

Université de Lille – Sciences et Technologies

Ecole doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lille

Discipline : Chimie théorique, physique, analytique

Par

Samantha SENG

Phototransformation de composés d'intérêt atmosphérique. Etudes spectroscopiques en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles.

Soutenue le 16 novembre 2017 devant la commission d'examen :

Rapporteurs

Dr Stéphane COUSSAN

Chargé de recherche CNRS, HDR, Université de Marseille

Pr Eric VILLENAVE

Professeur, Université de Bordeaux

Examineurs

Dr Guilhem SIMON

Maître de conférences, HDR, Université Pierre et Marie Curie

Pr Céline TOUBIN

Professeur, Université de Lille

Directrice de thèse

Dr Sophie SOBANSKA

Chargée de recherche CNRS, HDR, Université de Bordeaux

Co-encadrante de thèse

Dr Yeny TOBÓN

Maître de conférences, Université de Lille

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), à l'Université de Lille, Sciences et Technologies. Ainsi, je tiens à adresser mes premiers remerciements à Guy Buntinx et Hervé Vezin, directeurs successifs du laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de leur unité.

Je suis très reconnaissante envers Stéphane Coussan, Eric Villenave, Guilhem Simon et Céline Toubin pour avoir accepté de juger ce travail de recherche. En particulier, je remercie les deux premiers, rapporteurs de ma thèse, pour avoir pris le temps de lire en détails mon manuscrit.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à ma directrice de thèse Sophie Sobanska et mon encadrante Yeny Tobón pour avoir été présentes dans ma vie professionnelle, comme personnelle. Elles ont pleinement su m'aider, m'encourager, partager leurs connaissances et m'accompagner durant cette thèse. Je serai à tout jamais reconnaissante envers elles pour toute la confiance qu'elles m'ont accordée pendant plus de trois ans, même à des moments où je n'avais moi-même pas confiance en moi. Je ne réalise toujours pas l'immense chance qu'elles m'ont offerte d'avoir réalisé une thèse aussi riche en collaborations qui m'ont permis de m'initier et d'employer des techniques expérimentales originales et d'élargir mon savoir scientifique, mais également de voyager, de découvrir d'autres cultures et de faire d'inoubliables rencontres.

Je remercie le Pr. Rosana Romano, co-directrice du CEQUINOR, à l'Université de La Plata, pour m'avoir accueillie dans son équipe. Je tiens à la remercier, ainsi que Lorena Picone, pour avoir pris le temps de m'initier à la technique d'isolement en matrice, mais également d'avoir fait en sorte que mes trois séjours en Argentine se passent à merveille. Merci à leurs doctorantes et post-doctorante Yanina Ba., Luciana J., Eugenia et Yanina Be. pour leur chaleureux accueil, leur bonne humeur, leur disponibilité, et bien évidemment pour ce délicieux gâteau au *dulce de leche* pour mon 25ème anniversaire ! Je n'oublie évidemment pas Luciana T. et Bryan avec qui j'ai passé d'excellents moments au laboratoire et en dehors du laboratoire. *Muchas gracias.*

Dans le cadre de ma thèse, j'ai également eu la chance de me rendre au Japon. Pour cela, merci au Pr. Shoji Ishizaka pour son accueil au sein de son laboratoire à l'Université d'Hiroshima et pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir la technique de lévitation optique. Je tiens également à remercier ses étudiants, notamment Fangqin et Tomoki avec qui j'ai passé de très bons moments, que ce soit en France ou au Japon. Ce fût un plaisir de travailler et de découvrir l'intéressant, impressionnant et inoubliable pays qu'est le Japon avec eux. *Arigato.*

Je ne serais évidemment pas arrivée à bout de mes travaux expérimentaux au LASIR sans l'aide précieuse que j'ai eu la chance d'avoir au laboratoire. Pour cela, j'aimerais tout particulièrement remercier mes deux super-héros Myriam et Jean-Pierre mon préféré, notamment pour toutes les fois où ils sont venus à ma rescousse et m'ont aidé à réparer mes « bêtises », même si, comme me l'a très souvent dit Myriam, « il n'y a que ceux qui ne travaillent pas qui ne font pas des bêtises ».

Merci à toutes les autres personnes que j'ai côtoyées au laboratoire et qui m'ont accompagnée pendant ces trois années. Je pense notamment à Cécilia (qui a bien accepté de partager le bureau avec moi malgré son cœur coulant de cruauté), Vincent (dont l'amitié m'a bien *marquée*), Silvère 'Quick' et Thomas 'Bik' (*promenades* le temps d'un après-midi dans Lille ou d'un week-end à Paris, soirées *constructions*... j'ai très sûrement passé plus de temps avec eux en dehors du labo qu'au labo), Siewert (pour tous ses encouragements et surtout pour le *shiny Vulpix* en papier que je garde très précieusement), Lucie et Diksha (aussi folles l'une que l'autre, mais avec qui l'achat d'un sapin de Noël est bien plus drôle), Matthieu, Emilie, Gwen, Pascal, Piou Piou, Mattéo, Ismail, Maya, Julia, Raffa, Lucas, Danielle, Jovanny et Luc. J'ai également une pensée pour Chat-piteau, Chat-kira et Chat-pardeur qui ont bien animé la vie au laboratoire pendant quelques mois mais qui ont aujourd'hui, je l'espère, un bon petit foyer.

Je n'oublie pas mes anciens camarades du Master *Atmospheric Environment* et collègues du PC2A : Christopher qui m'a gentiment hébergée les premières semaines de ma thèse et avec qui j'ai passé de très bons moments hors de l'université, et Manu pour son aide, son soutien et ses encouragements, en particulier depuis qu'on est devenu voisins de bureau.

Je ne remercierai jamais assez Florian pour avoir été successivement mon coéquipier, mon fidèle allié, mon Méga Pote, mon soutien le plus précieux et maintenant mon compagnon. Il a incontestablement rendu cette période intense de « récolte d'écorces d'olivier » plus facile. Je n'aurais pas pu trouver un meilleur Méga Pote que lui. Merci pour ses encouragements sans fin et son incroyable patience.

Pour terminer, je tiens à remercier toute ma famille, mes oncles et tantes, cousins et cousines, où qu'ils soient en France ou dans le monde. En particulier, un grand merci à Om Chou qui m'a fait l'immense plaisir de s'être déplacée jusqu'à Lille pour ma soutenance de thèse. Mes plus importants remerciements sont destinés à mes parents qui ont sans cesse cru en moi et sans qui je n'aurais pas eu la chance de faire d'aussi longues études. Enfin, merci à ma sœur Sophanie et à mon frerot Adam avec qui j'ai ri, je ris et je continuerai à pleurer de rire encore très longtemps. Je les remercie pour avoir continué de partager avec moi toutes leurs histoires et aventures quand « je n'étais pas là, j'étais à Lille. » J'espère que vous êtes fiers de votre grande sœur !

Résumé

Phototransformation de composés d'intérêt atmosphérique. Etudes spectroscopiques en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles.

Les aérosols marins représentent près de la moitié des particules émises dans l'atmosphère. Par ailleurs, l'activité biologique dans les océans génère des composés organiques soufrés qui sont émis dans la troposphère sous forme gazeuse ou sont transportés avec les particules de sels de mer. Ces particules exposées aux gaz atmosphériques, au rayonnement solaire et à l'humidité sont sujettes aux modifications physicochimiques. L'étude de ces processus de transformations en laboratoire est indispensable à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans ces processus, et de l'impact des aérosols sur les propriétés physiques et chimiques de l'atmosphère.

Dans ce travail, les évolutions photochimiques de composés inorganiques et organiques soufrés, analogues de composés d'origine marine, ont été étudiées en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles par spectroscopie. Le dispositif de lévitation acoustique couplé à la microspectrométrie Raman se révèle être un outil pertinent pour étudier les mécanismes de photochimie à l'échelle de la particule. L'impact de la phototransformation des particules de NaNO_3 sur leurs propriétés d'hygroscopicité a été démontré. Les études menées en matrice cryogénique sont particulièrement intéressantes pour l'étude des processus unimoléculaires impliqués dans la photodégradation de composés organiques soufrés et complémentaires des études en phase gaz. Les composés formés par photolyse en phase gaz et en phase condensée sont d'intérêt atmosphérique et ont un impact potentiel sur le bilan du soufre atmosphérique. La présence de dioxygène et d'eau modifie les mécanismes et la nature des photoproduits.

Mots-clés : Aérosols atmosphériques, photochimie, hygroscopicité, lévitation acoustique, phase gaz, isolement en matrice cryogénique, sels marins, composés organiques soufrés.

Abstract

Phototransformation of compounds with atmospheric interest. Spectroscopic studies in gas phase, in cryogenic matrix and at the single particle scale.

Marine aerosols represent more than half of the global emission of particles into the atmosphere. Furthermore, sulfur organic compounds are generated by biological activities in the oceans and are emitted into the troposphere in the gaseous phase or are transported with sea-salt particles. These particles are subject to physicochemical changes due to atmospheric gases, sunlight and humidity exposure. The study of these transformation processes in the laboratory is essential for a better understanding of the mechanisms which are involved in these processes, and of the aerosols impact on the physical and chemical properties of the atmosphere.

In this work, the photochemical evolutions of inorganic and sulfur organic compounds, similar to compounds of marine origin, have been studied by spectroscopy in the gas phase, in cryogenic matrix and at the single particle scale. The acoustic levitation system coupled to micro-Raman spectrometry is a relevant tool for studying the photochemical mechanisms at the particle scale. The impact of the phototransformation of NaNO_3 particles on their hygroscopic properties has been demonstrated. The experiments carried out in cryogenic matrix are especially interesting for the study of unimolecular processes involved in the photodegradation of the sulfur organic compounds and are complementary to studies in gas phase. The compounds produced by photolysis in gas phase and condensed phase are of atmospheric interest and have a potential impact on the atmospheric sulfur balance. The presence of oxygen and water modified the mechanisms and the nature of the photoproducts.

Keywords: Atmospheric aerosols, photochemistry, hygroscopicity, acoustic levitation, gas phase, cryogenic matrix isolation, sea-salts, sulfur organic compounds.

Table des matières

Liste des abréviations	14
Introduction générale	18
Chapitre 1 Etat de l'art : Les aérosols d'origine marine et leur réactivité dans l'atmosphère	24
1. Sources de particules d'origine marine dans l'atmosphère	26
1.1. Formation des particules primaires dans la couche limite atmosphérique marine	26
1.2. Formation des particules secondaires dans la couche limite atmosphérique marine	28
2. Caractéristiques physiques et chimiques des aérosols marins	30
2.1. Taille des particules d'origine marine	30
2.2. Composition chimique des particules d'origine marine	32
3. Propriétés d'hygroscopicité des particules d'aérosols d'origine marine	35
3.1. Equation de Köhler	35
3.2. Facteur de croissance (GF)	37
3.3. Déliquescence	37
3.4. Efflorescence	40
3.5. Influence du recouvrement organique des sels marins sur leurs propriétés d'hygroscopicité	41
4. (Photo-)Réactivité des aérosols marins	42
5. Impact climatique et environnemental des aérosols marins	46
Chapitre 2 Matériels et méthodes	50
1. Dispositif de lévitation acoustique couplé à la microspectrométrie Raman	52
1.1. Principe de fonctionnement de la lévitation acoustique	53
1.2. Description du dispositif de lévitation couplé à la microspectrométrie Raman.....	55
1.3. Validation du dispositif pour l'étude de la photodégradation des particules	58
1.4. Validation du dispositif pour l'étude de l'hygroscopicité des particules	67

2. Dispositifs pour l'étude de la photolyse de composés organiques soufrés isolés en matrice de gaz inerte et en phase gaz	69
2.1. Etude de molécules isolées en matrice de gaz inerte	69
2.2. Photolyse de composés organiques soufrés en phase gaz	73
3. Calculs de chimie quantique (DFT)	73
Chapitre 3 Photodégradation et influence sur les propriétés d'hygroscopicité de particules de NaNO₃	76
1. Photodégradation de gouttelettes de NaNO₃	79
1.1. Préparation des gouttelettes de NaNO ₃ et irradiation	79
1.2. Photolyse d'une gouttelette de NaNO ₃ : Caractérisation des produits formés	80
1.3. Evolution de la photolyse de NO ₃ ⁻ en fonction de la longueur d'onde	84
2. Modification des propriétés de déliquescence de particules individuelles de NaNO₃ induite par l'irradiation au rayonnement UV	86
3. Influence de la présence de NaCl dans la gouttelette de NaNO₃ sur la photolyse et sur les propriétés de déliquescence de la particule	109
3.1. Préparation des particules de NaCl : NaNO ₃	109
3.2. Photolyse de particules composées de NaCl : NaNO ₃	109
3.3. Propriété de déliquescence de particules de NaCl : NaNO ₃ avant irradiation	111
3.4. Propriété de déliquescence de particules de NaCl : NaNO ₃ irradiées	113
4. Conclusion et discussion	115
Chapitre 4 Photolyse du methyl thioglycolate isolé en matrice cryogénique, en phase gaz et en phase condensée	118
1. Etude vibrationnelle du MTG	121
2. Photolyse du MTG en phase liquide	122
2.1. Photochimie de particules individuelles de MTG	122
2.2. Photochimie d'un volume de MTG	123
3. Photolyse de l'interface air-liquide	124

4. Photolyse du MTG isolé en matrice cryogénique et en phase gaz	146
4.1. Evolution photochimique du MTG isolé en matrice d'argon	146
4.2. Evolution photochimique du MTG en phase gaz	147
5. Conclusion et discussion	157
Chapitre 5 Photodégradation de composés organiques sulfurés	160
1. Etude de l'allyl methyl sulfide (AMS)	162
1.1. Equilibres conformationnels et spectres vibrationnels.....	162
1.2. Etude de la photolyse de l'AMS en l'absence d'O ₂ en phase gazeuse et en matrice de gaz rare	167
1.3. Etude de la photolyse de l'AMS en présence d'O ₂	167
2. Etude du S-allyl thiopropionate	176
2.1. Equilibres conformationnels et spectres vibrationnels.....	176
2.2. Etude de la photolyse du S-ATP en l'absence de dioxygène.....	180
2.3. Etude de la photolyse du S-ATP en la presence de dioxygène.....	187
3. Conclusion et discussion	196
3.1. Résumé des résultats	196
3.2. Influence de la présence de dioxygène.....	198
3.3. Influence des groupes fonctionnels	199
Conclusion et perspectives	200
Références bibliographiques	206
Annexes	226

Liste des abréviations

AIOMFAC	<i>Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficient</i>
AMS	Allyl Methyl Sulfide
B3LYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr</i>
BVOC	<i>Biogenic Volatile Organic Compound</i> Composé organique volatile biogénique
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> Dispositif à transfert de charges
CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei</i> Noyau de condensation de nuage
DFT	<i>Density Functional Theory</i> Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMS	<i>DiMethyl Sulfide</i> Sulfure de diméthyle
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSF	Diméthylsulfoniopropionate
DMTG	<i>Dimethyl dithiodiglycolate</i> Disulfure dithioglycolate de diméthyle
DOS	<i>Dissolved Organic Sulfur</i> Soufre organique dissous
DRH	<i>Deliquescence Relative Humidity</i> Humidité relative de déliquescence
DTGS	<i>Deuterated Triglycine Sulfate</i>
E-AIM	<i>Extended Atmospheric Inorganics Model</i>
EDB	<i>Electrodynamique Balance</i> Balance électrodynamique
ERH	<i>Efflorescence Relative Humidity</i> Humidité relative d'efflorescence
GF	<i>Growth Factor</i> Facteur de croissance
IPCC / GIEC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
IR	InfraRouge
IRTF	InfraRouge à Transformée de Fourier
MA	<i>Methyl Acetate</i> Acétate de méthyle
MCTB	<i>Mercuric Cadmium Telluride - B</i>

MDRH	<i>Mutual Deliquescence Relative Humidity</i> Humidité relative de déliquescence mutuelle
MERH	<i>Mutual Efflorescence Relative Humidity</i> Humidité relative d'efflorescence mutuelle
MMPA	<i>Methylmercaptopropionate</i>
MP2	Møller-Plesset du 2 nd ordre
MPA	3-mercaptopropionate
MSA	Acide méthylsulfonique
MSH	Méthanethiol
MTG	Methyl ThioGlycolate
[MTG] ₂	Dimère associé au MTG
NO _x	Oxyde d'azote
ON	Ouverture Numérique
POA	<i>Primary Organic Aerosol</i> Aérosol organique primaire
PM ₁	<i>Particulate Matter under 1 μm</i> Particules de tailles inférieures à 1 μm
PM _{2.5}	<i>Particulate Matter under 2.5 μm</i> Particules de tailles inférieures à 2,5 μm
RH	<i>Relative Humidity</i> Humidité relative
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMS	<i>Raman MicroSpectrometry</i> Microspectrométrie Raman
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
RX	Rayons X
S-ATP	S-allyl thiopropionate
SOA	<i>Secondary Organic Aerosol</i> Aérosol organique secondaire
SRI-PTR-ToF-MS	<i>Selective-Reagent-Ionization Proton-Transfert-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer</i>
UV	Ultraviolet

Introduction générale

L'atmosphère est un compartiment complexe de la géosphère. Située dans les 8 à 15 premiers kilomètres (selon la latitude), la troposphère contient 80% de la masse de l'atmosphère. Une multitude d'espèces chimiques coexistant en phases gaz, liquide et/ou solide, est présente dans l'atmosphère et est plus particulièrement concentrée dans la troposphère. Les espèces gazeuses (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , etc.) et condensées (sous forme de particules liquides et solides) jouent un rôle fondamental dans les processus de chimie et de physique atmosphériques qui impactent le climat et la qualité de l'air.

Les aérosols sont définis comme étant des particules liquides ou solides en suspension dans un flux gazeux (Seinfeld and Pandis, 2006). Dans la troposphère, les sources de particules d'aérosols sont variées. Elles peuvent être d'origine naturelle (sels marins, poussières terrigènes, volcans et émissions biogéniques, feux de forêt) ou d'origine anthropique (transport, chauffage, industrie, agriculture, feux de biomasse). A l'échelle planétaire, les émissions naturelles représentent environ 98% en masse de la totalité des émissions particulaires (Raes et al., 2000). Cette proportion varie considérablement lorsque les estimations sont réalisées selon les régions du globe, à une échelle régionale ou urbaine (Laj et al., 2009 ; Monks et al., 2009 ; Pöschl, 2005 ; Riffault et al., 2015 ; Viana et al., 2008). Les particules d'aérosols peuvent également être le résultat de processus physico-chimiques complexes de transformation de la phase gazeuse intervenant dans la troposphère. On parle alors d'aérosols secondaires (formation de particules organiques secondaires, formation des sulfates secondaires, etc.) (Al-Abadleh and Grassian, 2003 ; Andino and Vivier-Bunge, 2008 ; Carlton et al., 2009 ; Cwiertny et al., 2008 ; Finlayson-Pitts, 2009 ; Holmes, 2007 ; Usher et al., 2003 ; Ziemann and Atkinson, 2012).

Il est aujourd'hui admis que les aérosols peuvent jouer un rôle dans le processus de changement climatique en influençant le bilan énergétique de la planète (Fiore et al., 2012 ; IPCC, 2007 ; 2014 ; Isaksen et al., 2009 ; Monks et al., 2009 ; Pöschl, 2005 ; Unger, 2012), soit directement en absorbant et/ou diffusant les radiations solaires et/ou terrestres, mais également indirectement en servant de noyaux de condensation des nuages et en influant sur le cycle hydrogéologique global. En milieu anthropisé, leur influence sur la qualité de l'air et sur la santé humaine est indéniable même si des incertitudes subsistent quant aux mécanismes de formation et de vieillissement des aérosols (Fiore et al., 2012 ; Pöschl and Shiraiwa, 2015 ; Shiraiwa et al., 2012). Pour mieux comprendre ces impacts, il s'agit non seulement d'identifier leurs sources, leurs puits, de savoir mesurer leur concentration, leur taille et leur composition chimique (élémentaire et moléculaire), mais également de comprendre les mécanismes de formation et/ou de transformation physico-chimiques (vieillessement) des particules au cours de leur transport dans l'atmosphère. La variété de matières condensées et d'espèces gazeuses, ajoutée au mélange rapide des espèces dans la

troposphère et à l'effet du rayonnement solaire, rend difficile la compréhension des mécanismes physico-chimiques de formation et/ou de transformation des aérosols à partir uniquement de prélèvements, et nécessite souvent des études en laboratoire sur des systèmes simplifiés. En effet, les résultats d'études en laboratoire sur la chimie multiphasique des aérosols apportent une interprétation rationnelle des données complexes issues des analyses des aérosols prélevés dans la troposphère. Il existe de nombreux travaux de laboratoire réalisés en réacteurs ou en chambres de simulation qui déterminent les paramètres thermodynamiques ou cinétiques gouvernant la formation et la réactivité des particules d'aérosols. Ces données sont essentielles à la paramétrisation des modèles de prédiction atmosphérique. Des progrès considérables ont été réalisés sur la compréhension de la réactivité des constituants atmosphériques qui reposent sur l'étude des mécanismes chimiques se déroulant en phase homogène ou hétérogène.

Il a été récemment démontré que la compréhension des processus à l'échelle des particules est indispensable à une meilleure compréhension des processus (Bzdek et al., 2012 ; Finlayson-Pitts, 2009 ; Grassian, 2015 ; Li et al., 2016). En effet, la mise en évidence, par exemple de la réactivité hétérogène des sels de mer, montre indéniablement la nécessité des études de la microchimie des particules.

Couvrant deux tiers de la surface de la Terre, les océans représentent une source importante de particules atmosphériques. Les aérosols marins représentent 50% de la masse totale des aérosols atmosphériques et vont contribuer aux impacts sur le climat.

Notre travail s'inscrit dans ce contexte et a pour but principal de contribuer à une meilleure compréhension des processus hétérogènes se déroulant dans la troposphère marine. Les travaux présentés dans ce mémoire sont axés plus spécifiquement sur les processus photochimiques qui conduisent à la formation ou à la transformation de particules inorganiques dans la troposphère marine. L'influence de la photodégradation des particules sur leurs propriétés d'hygroscopicité a été évaluée. Les études ont été menées en laboratoire sur des composés analogues modèles des constituants et des particules d'origine marine. Le but de ces expériences est :

- d'identifier les produits formés lors des processus de photolyse.
- de caractériser les voies de formation et de proposer des mécanismes réactionnels.
- de comparer les processus se déroulant à l'échelle de la particule avec ceux étudiés à une échelle macroscopique.
- d'étudier l'influence de la présence d'oxygène, de dioxyde de carbone, d'humidité et de la composition des particules.

Ces expériences ont été conduites à l'échelle moléculaire par la technique d'isolement en matrice, à l'échelle microscopique sur des particules uniques en lévitation et à l'échelle macroscopique par l'étude des processus en solution ou en phase gaz. Les dispositifs expérimentaux utilisés sont couplés à des techniques de spectroscopie vibrationnelle.

Le mémoire est divisé en cinq chapitres :

La problématique et l'intérêt du travail sont abordés dans le premier chapitre.

Les techniques et méthodes expérimentales utilisées dans ce travail sont décrites dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la photochimie de particules de nitrates et de l'influence de l'irradiation sur les propriétés d'hygroscopicité des particules.

Le quatrième chapitre traitera de la photodégradation du methyl thioglycolate en matrice cryogénique, en phase gazeuse et en phase condensée.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la photodégradation de composés organiques soufrés en matrice de gaz rare et en phase gazeuse.

La conclusion inclura une synthèse mettant en valeur les résultats les plus marquants et proposera quelques perspectives à ce travail.

Cette thèse, financée par le Labex CaPPA (ANR-11-LABX-0005-01) et la Région Hauts-de-France, s'est déroulée au sein de l'équipe « Environnement » du Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge et Raman (LASIR UMR CNRS 8516), de l'Université de Lille – Sciences et Technologies.

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre des recherches menées par le groupe de travail « Aerosol microphysical, chemical and optical properties from fundamental heterogeneous processes to remote sensing » du Labex CaPPA, mais également des projets collaboratifs ECOS – Sud avec l'Université de La Plata (Argentine) et du PHC SAKURA n° 34196RC avec l'Université d'Hiroshima (Japon).

Chapitre 1

Etat de l'art : Les aérosols d'origine marine et leur réactivité dans l'atmosphère

La surface des mers et océans représentant 71% de la surface totale de la planète, une grande quantité d'aérosols est produite dans les zones océaniques. Le flux d'émission de particules provenant de l'océan est estimé entre 1400 et 6800 Tg.an⁻¹, ce qui constitue près de 50% en masse des aérosols atmosphériques produits naturellement chaque année à l'échelle de la planète (Tableau 1.1). Au regard des quantités émises, les aérosols marins jouent un rôle primordial dans la chimie atmosphérique, le bilan radiatif, la météorologie, la physique des nuages, le climat, l'océanographie et l'écologie côtière (IPCC, 2007 ; Laskin et al., 2003 ; Mulcahy et al., 2008).

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les sources de particules d'origine marine, leurs caractéristiques physiques et chimiques, leurs propriétés et leur réactivité et photoréactivité. Nous concluons sur l'impact des particules d'origine marine sur le changement climatique.

Tableau 1.1. Emissions naturelles mondiales d'aérosols et de leurs précurseurs. POA : Aérosols organiques primaires ; SOA : Aérosols organiques secondaires ; BVOC : Composés organiques volatiles biogéniques (IPCC, 2013).

Source	Emissions naturelles mondiales	
	Min	Max
Aérosols marins (Tg.an ⁻¹)	1400	6800
POA marins inclus (Tg.an ⁻¹)	2	2
Poussières minérales (Tg.an ⁻¹)	1000	4000
PBAP terrestres (Tg.an ⁻¹)	50	1000
Spores inclus (Tg.an ⁻¹)		28
Sulfure de diméthyle (DMS) (TgS.an ⁻¹)	10	40
Monoterpènes (TgC.an ⁻¹)	30	120
Isoprène (TgC.an ⁻¹)	410	600
Production de SOA à partir des BVOC (Tg.an ⁻¹)	20	380

1. Sources de particules d'origine marine dans l'atmosphère

Les particules d'origine marine dans l'atmosphère sont produites par deux phénomènes distincts : (i) l'action du vent sur la surface des mers et des océans et le déferlement des vagues et (ii) la conversion en particules des gaz d'origine biogénique émis en surface des océans.

1.1. Formation des particules primaires dans la couche limite atmosphérique marine

En plus d'être à l'origine de la formation et de la propagation des vagues, les vents marins jouent un rôle essentiel dans la formation des embruns marins (Lewis and Schwartz, 2004). Sous l'action du vent et du mouvement des vagues, des gouttelettes sont arrachées des crêtes des vagues et transportées dans l'atmosphère (*spume drops* et *sea spray*). Par ailleurs, le déferlement des vagues induit la formation de bulles d'air dans l'eau jusqu'à une profondeur pouvant atteindre une dizaine de mètres. Ces bulles d'air remontent en surface et terminent leur trajectoire à la surface en pulvérisant de fines gouttelettes dans les trois directions de l'espace, appelées gouttes de film (*film*

drops) (Figure 1.1) (Collins et al., 2014). Les cavités laissées par l'éclatement des bulles d'air vont conduire à la formation d'un jet vertical et à la production de gouttes de tailles légèrement plus importantes, appelées gouttes de jet (*jet drops*) (Blanchard and Woodcock, 1957 ; Fitzgerald, 1991). Les gouttes de film et de jet peuvent être produites à partir de vitesse de vent égale à 4 m.s^{-1} (O'Dowd and de Leeuw, 2007).

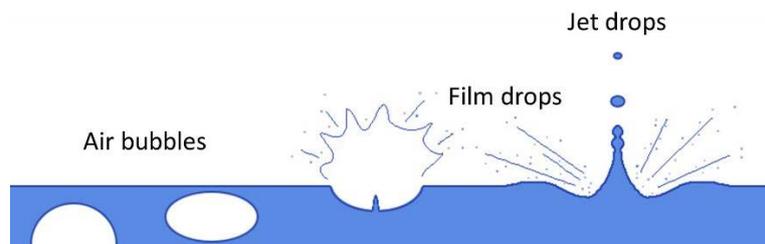


Figure 1.1. Schéma de la formation de gouttelettes marines issues de l'éclatement de bulles d'air (d'après (Warneck, 1988)).

La formation d'embruns marins est essentiellement dépendante de la vitesse du vent (O'Dowd and de Leeuw, 2007). L'ensemble de ces émissions est spatialement hétérogène et nécessite une vitesse de vent d'au moins 10 m.s^{-1} (Monahan, 1968). Lewis and Schwartz (2004) ont mesuré une concentration massique en particules de $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour des vitesses de vents de $15 \text{ à } 20 \text{ m.s}^{-1}$. Des modèles permettant de simuler les flux d'aérosols émis en fonction de la vitesse des vents marins ont été développés (Long et al., 2011) (Figure 1.2). Néanmoins, des écarts entre les mesures expérimentales de flux de particules et les simulations ont été mis en évidence (Gantt and Meskhidze, 2013 ; Raes et al., 2000). Ces écarts s'expliquent essentiellement par la mauvaise estimation des quantités d'aérosols mesurées lors des campagnes de terrain. En effet, ces estimations sont dépendantes des conditions de mesure des particules qui peuvent être variables d'une campagne à une autre. Lewis and Schwartz (2004) ont démontré qu'une mesure à une hauteur de référence de 10 mètres au-dessus de la mer, permettait d'estimer correctement la production d'aérosols marins.

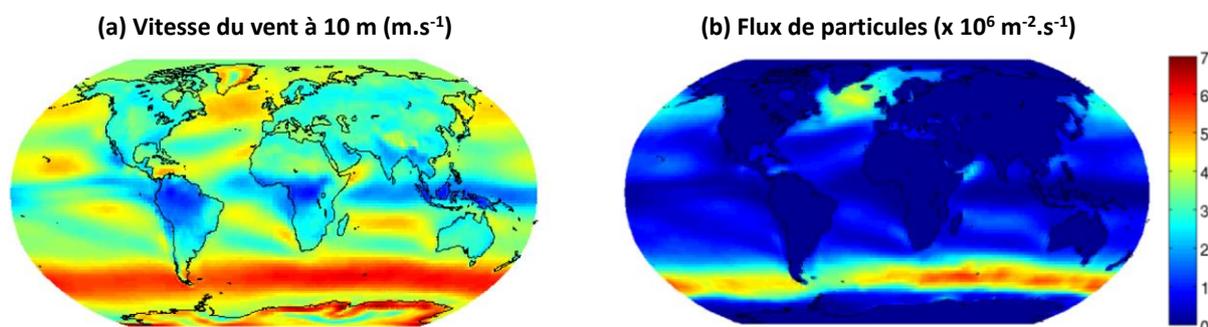


Figure 1.2. Distributions spatiales de (a) la vitesse du vent et (b) des flux de particules d'aérosols, sur une moyenne de 5 ans (d'après Long et al. (2011)).

1.2. Formation des particules secondaires dans la couche limite atmosphérique marine

Dans la couche limite atmosphérique marine, la formation de particules secondaires peut se produire par la conversion du gaz émis par les océans en particules. Les processus de transformation mis en jeu peuvent être homogènes ou hétérogènes. Les composés gazeux émis principalement dans l'atmosphère par les organismes marins (macroalgues et le phytoplancton) sont des espèces organiques halogénées et sulfurées.

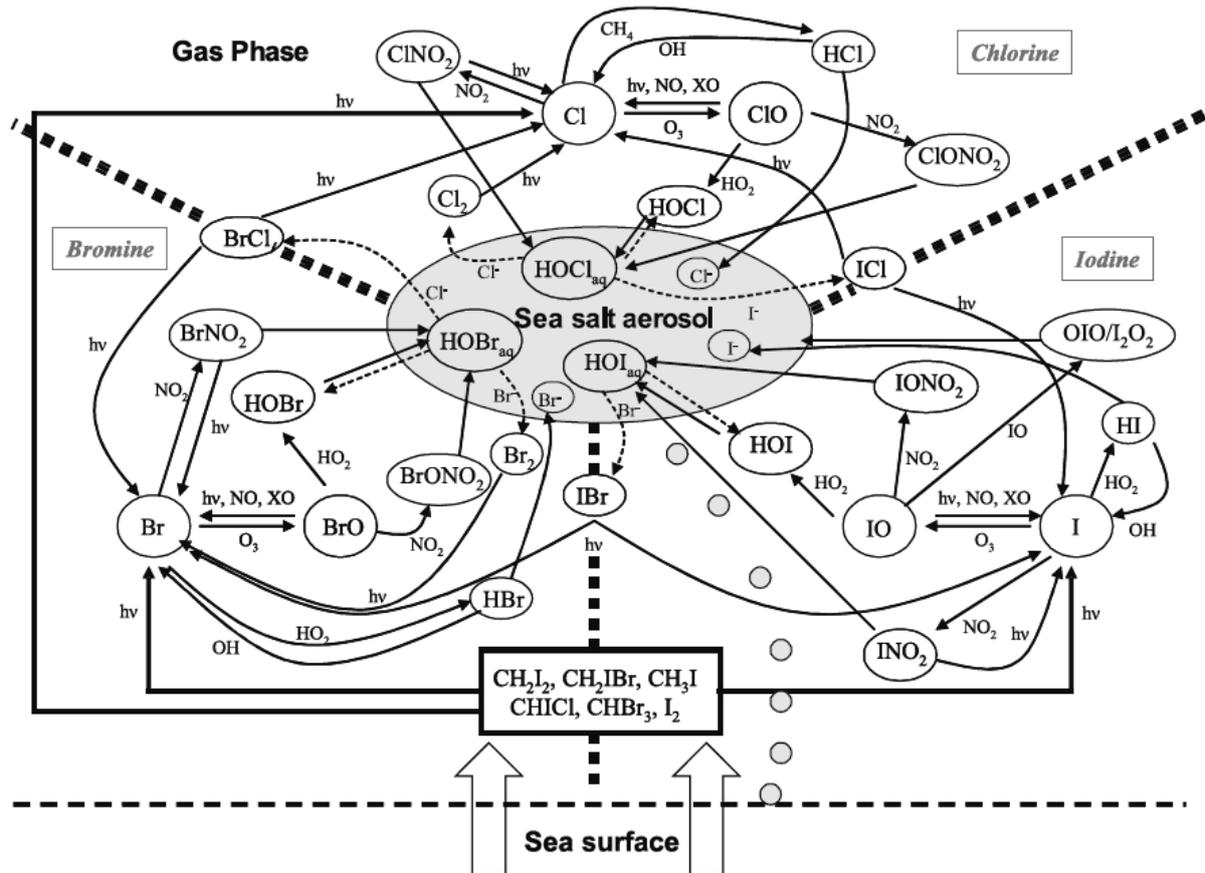


Figure 1.3. Dessin schématisé de la chimie des composés halogénés connus dans la couche limite atmosphérique marine montrant l'interaction entre la phase gaz et les particules marines (Saiz-Lopez and Plane, 2004).

Des mesures effectuées dans différentes régions du globe ont montré la présence d'une large gamme de composés organiques halogénés sous forme gazeuse dans l'atmosphère tels que CHBr_3 , CH_3Br , CH_3Cl , CHCl_3 , CHBr_2Cl , CHBrCl_2 , CH_2BrCl and CH_2Br_2 (Carpenter et al., 2000 ; Khalil and Rasmussen, 1999a, b ; Yvon-Lewis et al., 2004). Les espèces halogénées sont très réactives dans l'atmosphère et sont responsables de nombreuses réactions en phase gaz, mais également avec les aérosols marins. Les processus de chimie et photochimie homogènes et hétérogènes des composés halogénés dans l'atmosphère sont très complexes et très largement étudiés puisque responsables de phénomènes bien démontrés comme la diminution de la couche d'ozone atmosphérique par

exemple. Au cours de leur cycle atmosphérique, ces composés vont interagir avec les aérosols marins (Figure 1.3).

En effet, il a par exemple été démontré que les composés iodés conduisaient à la nucléation de particules secondaires composées principalement d'oxyde d'iode dont les mécanismes de formation sont aujourd'hui encore peu connus (Figure 1.4) (Saiz-Lopez et al., 2012 ; Sipilä et al., 2016).

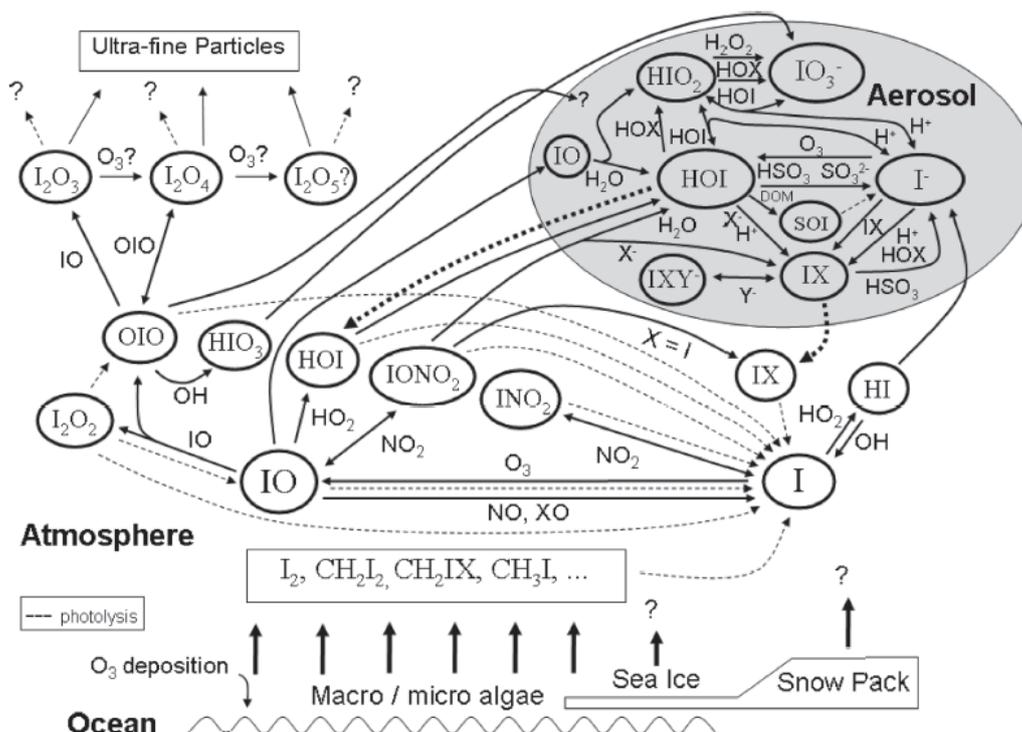


Figure 1.4. Schéma simplifié de la photochimie atmosphérique de composés iodés (Saiz-Lopez et al., 2012).

Par ailleurs, malgré une production de plus de 6700 TgS par an de composés organiques soufrés dissous dans les océans (Ksionzek et al., 2016), les connaissances concernant la chimie et la photochimie de ces composés en phase condensée ne sont, à l'heure actuelle, pas suffisantes (Finlayson-Pitts, 2017). Ces composés peuvent être entraînés dans les gouttes d'eau de mer lors de leur propulsion dans l'atmosphère. Un intérêt croissant est porté à la chimie du dimethylsulfoniopropionate (DMSP), du fait de son rôle de précurseur du sulfure de diméthyle (DMS). La production annuelle de DMSP par le phytoplancton a été estimée à $2,0 \text{ PgS}\cdot\text{an}^{-1}$ (Galí et al., 2015). Il est naturellement dégradé par les microorganismes selon deux mécanismes compétitifs (Figure 1.5). Le premier correspond à une déméthylation du DMSP produisant le 3-methylmercaptopropionate (MMPA) et le 3-mercaptopropionate (MPA) qui existent à l'état naturel (Mopper and Taylor, 1986), et qui sont susceptibles de subsister dans la couche de surface des océans. Le méthaneithiol CH_3SH est l'un des produits de dégradation du MMPA et est observé

naturellement. La formation de MPA peut également résulter d'une addition de sulfure d'hydrogène à l'acrylate, ou bien directement à partir des acides aminés issus des plantes (Kiene and Taylor, 1988). Le second mécanisme correspond à la rupture de la molécule de DMSP conduisant à la formation de DMS et d'acide acrylique. L'oxydation du DMS dans l'atmosphère conduit alors à la production du diméthylsulfoxyde (DMSO) et de sulfate mais également de l'acide méthylsulfonique (MSA). Le DMS contribue à la formation de pluies acides, mais également à la production d'aérosols secondaires sulfatés. Par conséquent, le bilan radiatif terrestre et les changements climatiques sont corrélés au taux d'émission de DMS dans l'atmosphère (Barnes et al., 2006 ; Lovelock et al., 1972). Les connaissances concernant la réactivité du MSA, ainsi que son rôle dans la production d'aérosols, sont encore insuffisantes (Finlayson-Pitts, 2017). Enfin, la quantité de sulfates produits à partir de composés organiques soufrés dissouts dans les océans a été estimée à $1,2 \cdot 10^{12}$ TgS (Ksionzek et al., 2016). Dans l'atmosphère, les sulfates proviennent essentiellement de la conversion de dioxyde de soufre, d'oxysulfure de carbone et de disulfure de carbone (Bufalini, 1971 ; Rich and Patel, 2015 ; Seinfeld and Pandis, 2006). Toutefois les bilans massiques quantitatifs de composés soufrés dans l'atmosphère établis à partir des observations, ne concordent pas avec les estimations, d'autres sources ou voies de formation serait donc à considérer (McLinden et al., 2016).

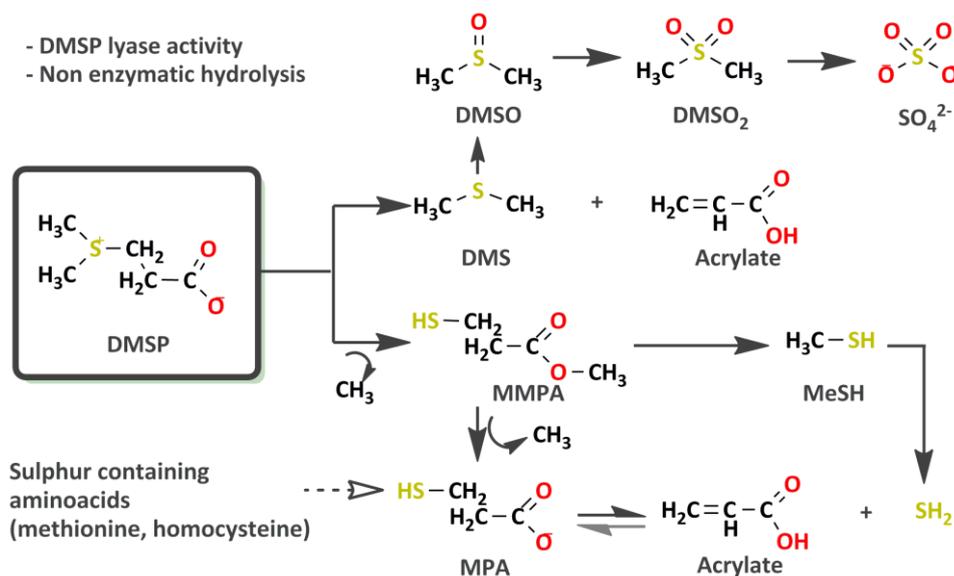


Figure 1.5. Dégradation naturelle du diméthylsulfoniopropionate (Juncal et al, in preparation).

2. Caractéristiques physiques et chimiques des aérosols marins

2.1. Taille des particules d'origine marine

Indépendamment de leurs sources d'émission, les particules d'aérosols sont catégorisées en fonction de leur taille. Selon leur nature, leur mécanisme de formation et leur évolution dans l'atmosphère, leur taille varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Trois

principaux modes se distinguent pour caractériser des particules d'aérosols (Figure 1.6) (Fitzgerald, 1991 ; Whitby, 1978) :

- Le mode "nucléation" correspond aux particules provenant des phénomènes de nucléations homogènes et hétérogènes. Leur taille est estimée à quelques nanomètres, et malgré leur faible contribution massique, ce sont les particules les plus nombreuses dans l'atmosphère.
- Les particules associées au mode "accumulation" possèdent un diamètre compris entre 0,1 et 1,0 μm . Elles sont produites par coagulation des particules du mode nucléation ou bien par condensation de vapeurs sur les particules existantes. Contrairement au mode nucléation, les particules du mode accumulation contribuent à la masse totale de particules atmosphériques.
- Le mode "grossier" se réfère aux particules de taille supérieure à 1,0 μm . Ces particules correspondent généralement aux aérosols primaires formés par des processus mécaniques (production de sels marins, envolées de particules de sols, émissions de poussières désertiques). Les particules de sels marins primaires possèdent des diamètres s'étendant de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres (O'Dowd and de Leeuw, 2007). Mészáros and Vissy (1974) ont en effet mesuré des diamètres de particules pouvant atteindre 100 μm . Ce type de particules constitue environ 95% de la masse totale, mais uniquement 5 à 10% des particules en nombre (Seinfeld and Pandis, 2006) et a une durée de vie limitée dans l'atmosphère.

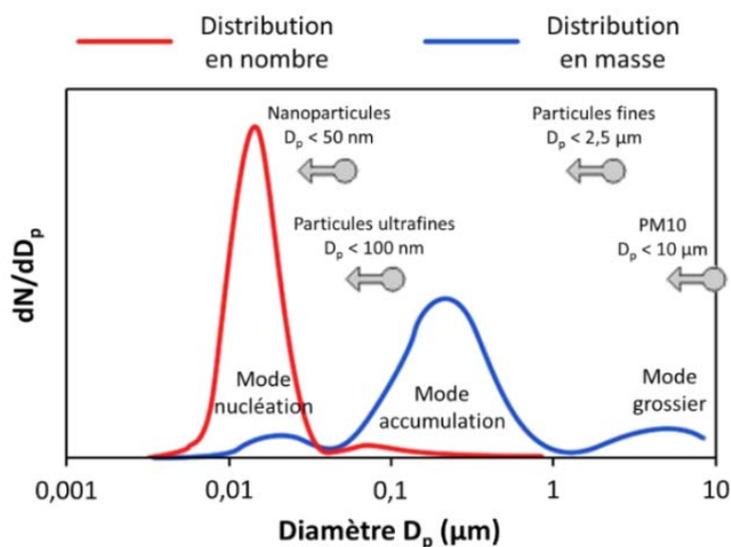


Figure 1.6. Modes de répartition des particules atmosphériques en taille (Demoisson, 2014).

Concernant les aérosols marins, en moyenne, les gouttes de film ont un diamètre inférieur à 1 μm alors que les gouttes de jet possèdent un diamètre supérieur à 1 μm . Enfin, les gouttes issues de l'écrêtage des vagues peuvent être d'une taille atteignant plus de 20 μm (Ghabache and Séon,

2016). Les particules secondaires se forment par nucléation et possèdent donc un diamètre aérodynamique moyen inférieur au micron.

La Figure 1.7 illustre la distribution granulométrique typique d'aérosols marins collectés durant une campagne de mesure.

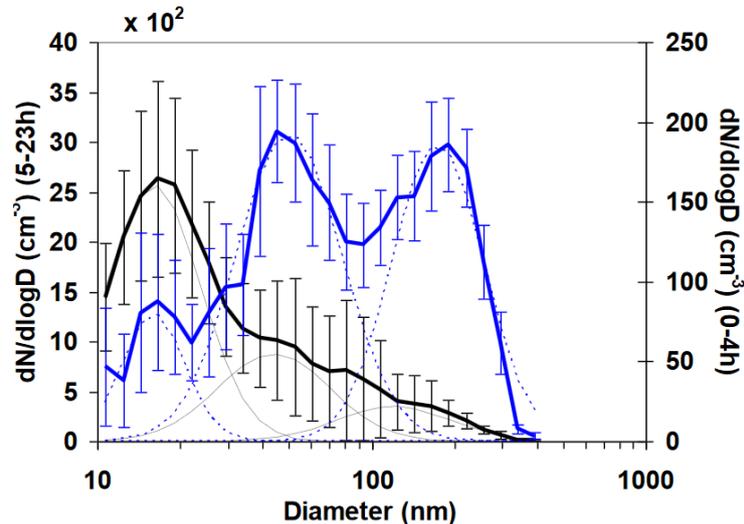


Figure 1.7. Distributions en nombre selon la taille de particules pour des masses d'air marines (en bleu) et pour des contributions marines, rurales et biogéniques (en noir) mesurées dans l'Est de l'Océan Pacifique (Sorribas et al., 2015).

2.2. Composition chimique des particules d'origine marine

Comme la plupart des aérosols produits à partir de processus mécaniques, au moment de leur formation, la composition chimique des particules marines primaires reflète celle du milieu dont elles proviennent, c'est-à-dire l'eau de mer. En zone exempte de toute influence anthropique, les aérosols marins contiennent majoritairement du chlorure de sodium avec en moyenne 50% en masse, mais la présence d'autres ions, notamment SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ , n'est pas négligeable (Tableau 1.2). Le pH des gouttelettes varie entre 7,0 et 8,7 (Keene et al., 1998).

Tableau 1.2. Composition moyenne d'un sel marin, à partir de la composition de l'eau de mer, sans tenir compte des transformations atmosphériques (Seinfeld and Pandis, 2006).

Espèces	Pourcentage massique
Cl	55,04
Na	30,61
SO_4^{2-}	7,68
Mg	3,69
Ca	1,16
K	1,10
Br	0,19
C (non-carbonaté)	$3,5 \cdot 10^{-3} - 8,7 \cdot 10^{-3}$

Espèces	Pourcentage massique
Al	$4,6 \cdot 10^{-4} - 5,5 \cdot 10^{-3}$
Ba	$1,4 \cdot 10^{-4}$
I	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Si	$1,4 \cdot 10^{-4} - 9,4 \cdot 10^{-3}$
NO ₃ ⁻	$3,0 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-3}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1,4 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1,2 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-5}$
NH ₄ ⁺	$1,4 \cdot 10^{-6} - 1,4 \cdot 10^{-5}$
Mn	$2,5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$
V	$9,0 \cdot 10^{-7}$

Les sulfates se trouvent principalement sous forme de sulfate d'ammonium, suite à la réaction de dioxyde de soufre et d'ammoniaque gazeux dans des conditions humides (Seinfeld and Pandis, 2006), ou d'acide sulfurique (Izumi et al., 1986).

Malgré la dominance des sels inorganiques, la proportion de matière organique présente dans l'aérosol marin n'est pas négligeable et peut représenter plus de 50% de sa masse totale (Cochran et al., 2017 ; Hoffman and Duce, 1974 ; Middlebrook et al., 1998 ; Putaud et al., 2000 ; Reinhardt et al., 2007). Les composés organiques sont omniprésents dans les eaux de surface des mers et océans et peuvent entrer dans la composition des sels marins. Les simulations (Long et al., 2011) montrent clairement une bonne corrélation entre les flux d'émission de particules marines et les flux de carbone organique dans les zones océaniques de vents forts (Figure 1.8).

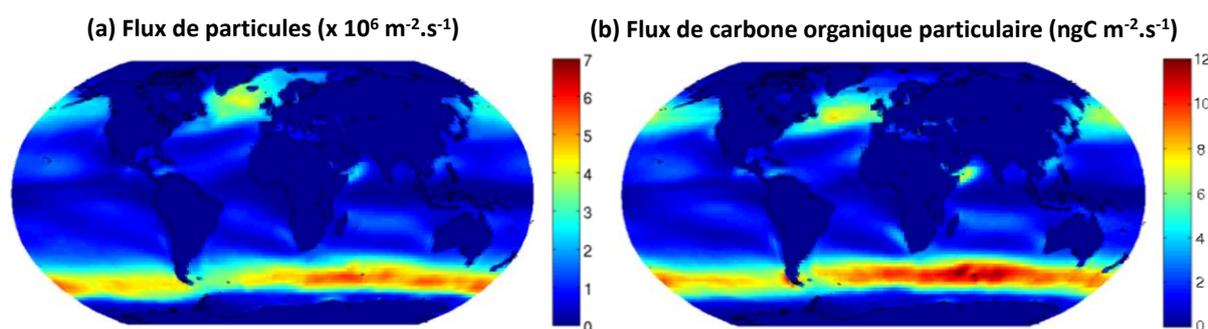


Figure 1.8. Distributions spatiales des (a) flux de particules d'aérosols et des (b) flux de carbone organique particulaire, sur une moyenne de 5 ans (d'après (Long et al., 2011)).

La présence de carbone est également corrélée avec la concentration en microorganismes (phytoplancton, des algues et des plantes marines) (Long et al., 2011) et par conséquent les teneurs en matière organique dans les particules dépendent également fortement de la latitude et des saisons. Par exemple, O'Dowd et al. (2004) ont analysé la composition chimique de particules

marines prélevées en Atlantique Nord, ils ont montré que durant de faibles activités biologiques (hiver), la proportion de composés inorganiques domine, avec un taux de 75% pour des particules de 0,125 à 0,5 μm de diamètre. Ce taux augmente jusqu'à plus de 95% pour des particules de taille supérieures à 0,5 μm . En revanche, lors de périodes de fortes activités biologiques (printemps à automne en atlantique Nord), la part d'espèces organiques augmente considérablement, notamment dans les fractions fines. Elle atteint une valeur de 65% pour le mode accumulation et est de l'ordre de 5% pour les particules de taille supérieure à 1 μm . En hiver, cette fraction organique diminue jusqu'à 15% pour les particules de taille inférieure à 0,5 μm .

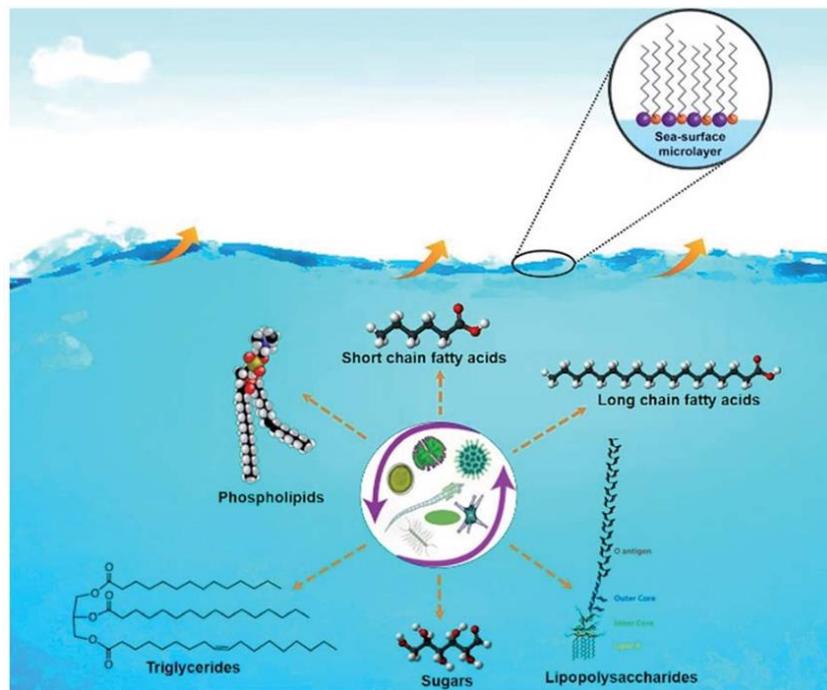


Figure 1.9. Origine de la matière organique présente dans les particules d'aérosols marins (Estillore et al., 2016).

La matière organique produites par les microorganismes marins, est essentiellement composée de dérivés stérols marins, d'alcools gras, d'acides gras, d'amines et de composés soufrés (Cochran et al., 2017 ; Estillore et al., 2016). Ces composés se répartissent dans une fine couche de 1 à 1000 μm d'épaisseur en surface de l'océan (micro couche de surface océanique). Ces espèces organiques vont alors être simultanément emportées avec les gouttelettes marines lors de leur propulsion dans l'atmosphère (Figure 1.9). Selon leur affinité avec l'eau, les composés organiques seront dissouts dans la gouttelette ou formeront un revêtement en surface de la particule (Donaldson and Vaida, 2006 ; O'Dowd et al., 2004). Un revêtement organique constitué principalement de molécules d'acides gras a été observé à l'échelle de particules individuelles par Ault et al. (2013) et Russell et al. (2010), pour des particules prélevées en milieux océaniques.

3. Propriétés d'hygroscopicité des particules d'aérosols d'origine marine

L'eau présente dans l'atmosphère ne constitue que 0,001% de l'eau totale présente sur Terre, mais n'en reste pas moins l'un des composés atmosphériques les plus importants. La quantité d'eau dans l'atmosphère est très variable selon la région et l'altitude. Elle est contrôlée par la variation de sa pression de vapeur avec la température. Pour une température T donnée, la pression de vapeur d'eau est caractérisée par l'humidité relative RH selon l'équation suivante :

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^0} \quad (1.1)$$

Où p_{H_2O} correspond à la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air et $p_{H_2O}^0$ est la pression de vapeur saturante de l'eau.

Dans l'atmosphère un équilibre existe entre la pression de vapeur d'eau et les particules qui selon leur composition chimique vont se trouver à l'état liquide ou solide lorsque la valeur du RH varie. Les aérosols marins étant essentiellement composés de sels inorganiques solubles, sont sensibles aux conditions d'humidité ambiante. Les propriétés d'hygroscopicité des sels marins ont été particulièrement étudiées de par leur importance sur le changement climatique. En effet, la croissance de la taille des particules par condensation d'eau augmente son coefficient d'extinction, et provoque une diminution de la visibilité du milieu concerné. Une particule hygroscopique participe au forçage radiatif négatif de l'atmosphère en raison de la variation de sa forme, sa taille et son indice de réfraction avec l'humidité relative du milieu (Freney et al., 2010). Enfin, selon son caractère hygroscopique, une particule d'aérosol sera plus ou moins favorable à servir de noyau de condensation de nuage et donc va participer de manière indirecte au forçage radiatif.

Les propriétés d'hygroscopicité d'une particule sont définies selon quelques notions théoriques que nous rappelons brièvement ici.

3.1. Equation de Köhler

Le processus de formation et de croissance de gouttelettes par condensation de vapeur d'eau repose sur un équilibre thermodynamique décrit par la théorie de Köhler (1936). Cette équation établie une relation entre la taille d'une gouttelette et l'humidité relative ambiante RH :

$$RH = a_{H_2O,s} \exp \left[\frac{4M_{H_2O}\sigma}{RTD_p\rho} \right] \quad (1.2)$$

Où $a_{H_2O,s}$ l'activité de l'eau dans une gouttelette de solution aqueuse, M_{H_2O} la masse molaire de l'eau, σ la tension superficielle de la solution, R la constante des gaz parfaits, T la température du milieu, D_p le diamètre de la gouttelette à l'équilibre et ρ la densité de la solution aqueuse. Cette

équation se base sur l'équation de Clausius-Clapeyron, en supposant que le volume molaire de la vapeur d'eau est très supérieur à celui de l'eau liquide.

La théorie de Köhler est fondée sur une combinaison de l'équation de Kelvin et de la loi de Raoult. La première décrit l'effet de la courbure d'une interface liquide-vapeur, comme la surface d'une gouttelette, sur la pression de vapeur saturante. Elle est liée au terme $\exp\left[\frac{4M_w\sigma}{RTD_p\rho}\right]$ de l'équation de Köhler, et établit une relation entre la taille de la gouttelette et le RH. La loi de Raoult est, quant à elle, exprimée à travers le terme $a_{w,s}$ de l'équation établit une relation entre la présence de soluté et la pression de vapeur saturante. Un soluté hydrophile diminue le RH nécessaire pour l'obtention d'une gouttelette et sa croissance.

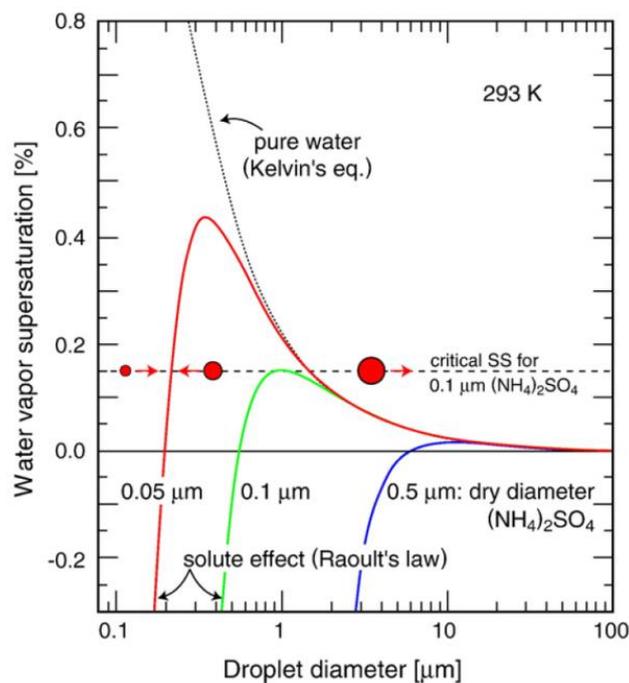


Figure 1.10. Courbes de Köhler pour des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sèches et parfaitement sphériques de diamètres égaux à 0,05 μm , 0,1 μm et 0,5 μm (Seinfeld and Pandis, 2006).

La Figure 1.10 représente les contributions de l'équation de Kelvin et de la loi de Raoult, ainsi que les courbes de Köhler pour des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solides, de diamètres de 0,05 μm , 0,1 μm et 0,5 μm . L'influence de la quantité de soluté est évidente, la taille de la particule augmente avec la valeur de RH. Chacune des courbes possède un maximum de supersaturation qui est associé à un diamètre de gouttelette critique. En deçà de ce diamètre critique, il existe une prédominance des effets du soluté. Cependant, à mesure que la taille de la gouttelette croît, l'effet Kelvin prédomine jusqu'à une valeur supérieure au diamètre critique. La gouttelette montre alors un comportement similaire à celui d'une gouttelette d'eau.

3.2. Facteur de croissance (GF)

Lorsque que la valeur de RH augmente, la capture progressive de l'eau par la particule induit une variation de volume de la particule. Ceci s'exprime par une variation du diamètre apparent initial D_0 , correspondant au diamètre de la particule sèche, jusqu'à un diamètre $D(RH)$ observé à une valeur de RH donnée. Les propriétés d'hygroscopicité d'une particule d'aérosol peuvent être caractérisées expérimentalement par son facteur de croissance hygroscopique (*growth factor, GF*), défini selon l'équation suivante :

$$GF(RH) = \frac{D(RH)}{D_0} \quad (1.3)$$

Ce paramètre est aisément déterminé expérimentalement par l'observation de l'évolution des tailles de particules lorsque l'humidité varie.

3.3. Déliquescence

La variation d'humidité relative RH, qui s'étend de 10% jusqu'à 150% en haute troposphère (Martin, 2000), peut permettre la capture de molécules d'eau par les particules et induire des transitions de phases liquide-solide réversibles.

Les phénomènes de déliquescence et d'efflorescence, correspondant respectivement à des transitions solide-liquide et liquide-solide, régis par l'équilibre thermodynamique présenté par l'équation (1.4), sont décrits dans cette partie. Les particules inorganiques présentent communément des cycles hystérésis d'hydratation et de déshydratation.

$$\mu_{H_2O}^0 + RT \ln(p_w) = \mu_{H_2O}^* + RT \ln(\alpha_w) \quad (1.4)$$

Avec $\mu_{H_2O}^0$ et p_w le potentiel chimique et la pression de vapeur d'eau, et $\mu_{H_2O}^*$ et α_w le potentiel chimique et l'activité de l'eau en solution.

Le processus de déliquescence d'une particule constitué d'une seule espèce chimique est caractérisé par son point de déliquescence DRH (*Deliquescence Relative Humidity*) qui correspond à la valeur de RH à partir de laquelle une particule solide commence à spontanément absorber de l'eau et forme une gouttelette aqueuse saturée. Une fois le DRH atteint, pour le maintien d'un équilibre thermodynamique, la particule continue d'absorber de l'eau et voit donc sa masse et son facteur de croissance GF augmentés. La concentration du sel au sein de la gouttelette diminue à mesure que le RH croît.

D'un point de vue thermodynamique, à de faibles valeurs de RH, pour une espèce inorganique donnée, son énergie libre à l'état solide étant inférieure à celle de la solution aqueuse correspondante, la particule reste solide. Cependant, à mesure que le RH augmente, l'énergie libre

du liquide diminue. La particule commence à spontanément absorber de l'eau lorsque les énergies libres du solide et du liquide atteignent une valeur égale, correspondante au DRH. Après ce DRH, l'état aqueux de la particule est favorisé.

Les points de déliquescence d'espèces communément présentes dans les aérosols sont répertoriés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3. Points de déliquescence d'espèces inorganiques à 298 K (Tang, 1980 ; Tang and Munkelwitz, 1993).

Sel	DRH (%)
KCl	84,2 ± 0,3
Na ₂ SO ₄	84,2 ± 0,4
NH ₄ Cl	80,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	79,9 ± 0,5
NaCl	75,3 ± 0,1
NaNO ₃	74,3 ± 0,4
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	69,0
NH ₄ NO ₃	61,8
NaHSO ₄	52,0
NH ₄ HSO ₄	40,0

Le comportement de déliquescence de sels en mélange sera différent et ne correspond pas à la somme des DRH des sels isolés. La courbe de déliquescence ne possède pas une seule transition mais plusieurs, et est caractérisée par plusieurs valeurs de DRH associées au mélange. Pour un mélange binaire d'électrolytes, deux valeurs de DRH sont observables. A mesure que le RH augmente, la particule reste solide jusqu'à un premier changement d'état appelée MDRH (*Mutual Deliquescence Relative Humidity*). A partir du MDRH, la particule absorbe de l'eau et deux phases coexistent : une phase solide et une phase aqueuse. La particule diphasique continue d'absorber de l'eau jusqu'à devenir liquide, cette seconde transition est caractérisée par une valeur de DRH. Ce phénomène se produit pour toutes les fractions molaires du mélange à l'exception d'une seule appelée composition eutonique pour laquelle le solide ne présente qu'une seule transition à la valeur du MDRH. Alors que le MDRH dépend uniquement de la nature des sels, le 2nd DRH varie en fonction de la fraction molaire du mélange. De plus, il est toujours inférieur à ceux des composés purs. Les données thermodynamiques régissant ces propriétés étant relativement connues pour les sels communs (H⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻), il est possible de simuler les diagrammes de déliquescence à l'aide d'outils de simulation de type E-AIM (Clegg et al., 1998) et AIOMFAC (Zuend et al., 2008).

Le diagramme de déliquescence d'un mélange de NaNO_3 et NH_4NO_3 , illustré par la Figure 1.11, représente les valeurs des deux DRH en fonction de la composition molaire de la particule. Sa composition eutonique correspond à une fraction molaire en NaNO_3 de 0,28.

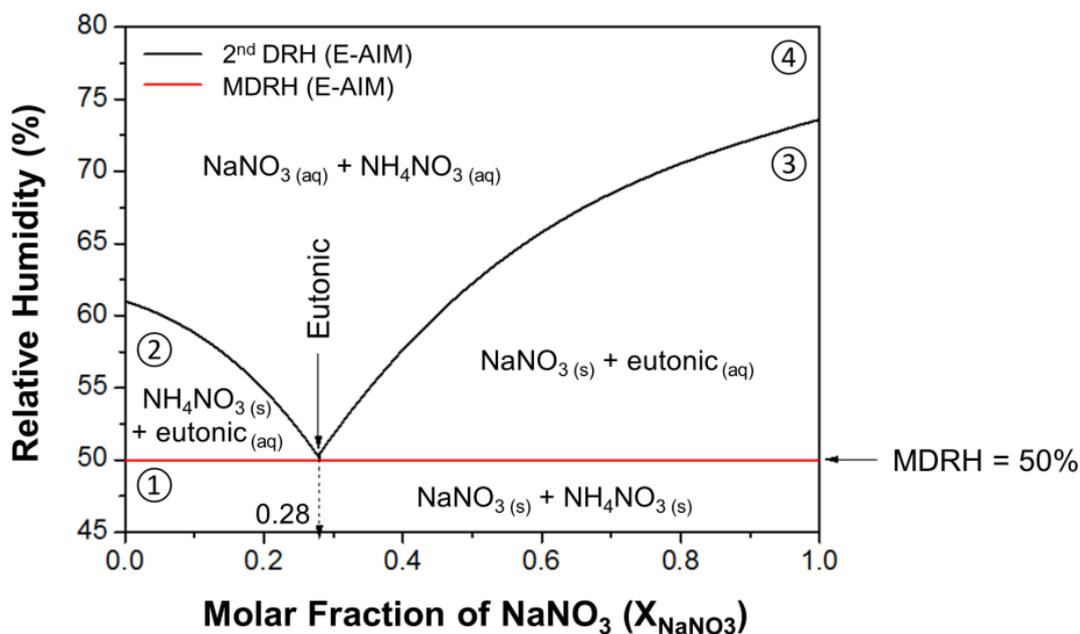


Figure 1.11. Diagramme de déliquescence de $\text{NaNO}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3$ construit à partir du modèle E-AIM (Clegg et al., 1998).

Ce diagramme est clairement divisé en quatre zones distinctes :

- ① NaNO_3 et NH_4NO_3 sont tous deux mélangés à l'état solide pour un RH inférieur au MDRH et toutes les fractions molaires.
- ② NH_4NO_3 solide est en équilibre avec une phase aqueuse à la composition eutonique, entre le MDRH et le 2nd DRH, pour X_{NaNO_3} inférieur à 0,28.
- ③ NaNO_3 solide est en équilibre avec une phase aqueuse à la composition eutonique, entre le MDRH et le 2nd DRH, pour X_{NaNO_3} supérieur à 0,28.
- ④ NaNO_3 et NH_4NO_3 sont tous deux mélangés sous forme aqueuse pour un RH supérieur aux 2nd DRH et toutes les fractions molaires.

Le comportement de particules contenant plus de trois sels a été étudié par (Potukuchi and Wexler (1995a), 1995b)) et Martin (2000) et a conduit à la construction de diagramme de déliquescence tridimensionnel.

La relation reliant le $\text{DRH}(T)$ à une température T et celui à 298 K, $\text{DRH}(298)$, est décrite par l'équation suivante (Seinfeld and Pandis, 2006) :

$$DRH(T) = DRH(298) \times \exp \left[\frac{\Delta H_s}{R} \left(A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - B \times \ln \left(\frac{T}{298} \right) - C(T - 298) \right) \right] \quad (1.5)$$

Avec ΔH_s l'enthalpie de la solution salée, R la constante des gaz parfaits, et A, B et C des constantes caractéristiques de l'espèce concernées dont les valeurs de certaines espèces minérales sont listées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4. Constantes A, B et C, et enthalpies de solution à 298 K, pour des espèces inorganiques communément présentes dans les aérosols (Seinfeld and Pandis, 2006).

Sel	A	B	C	ΔH_s (kJ.mol ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1149	-4,489.10 ⁻⁴	1,385.10 ⁻⁶	6,32
Na ₂ SO ₄	0,3754	-1,763.10 ⁻³	2,424.10 ⁻⁶	-9,76
NaNO ₃	0,1868	-1,677.10 ⁻³	5,714.10 ⁻⁶	13,24
NH ₄ NO ₃	4,2980	-3,623.10 ⁻²	7,853.10 ⁻⁵	16,27
KCl	-0,2368	1,453.10 ⁻²	-1,238.10 ⁻⁶	15,34
NaCl	0,1805	-5,310.10 ⁻⁴	9,965.10 ⁻⁷	1,88

La relation (1.5) découle de l'équation de Clausius-Clapeyron appliquée au DRH et intégrée d'une température de 298 K à T, en supposant que l'augmentation de température dans la gouttelette aqueuse est linéaire. Pour une diminution de la température de 25 à 20°C, une variation positive du DRH de 0,1 et 1,3% sont notables pour NaCl et NaNO₃ respectivement.

Alors que la valeur du DRH diminue avec l'augmentation de la température pour la plupart des sels inorganiques, ce comportement n'est pas une généralité. En effet, quelques rares minéraux comme Na₂SO₄ voient leur DRH augmenter avec la température.

3.4. Efflorescence

L'efflorescence est le processus de déshydratation d'une particule liquide qui va conduire à la formation d'une particule solide. Le point d'efflorescence correspond à la valeur de RH à laquelle le premier cristal apparait. Cette cristallisation se produit à une valeur de RH inférieure au DRH et correspond au point d'efflorescence ou ERH (*Efflorescence Relative Humidity*). A cette valeur d'ERH, la taille de la particule supersaturée, qui était alors dans un équilibre métastable (Rood et al., 1989), diminue brutalement jusqu'à une taille stable. Comme le DRH, l'ERH est une valeur caractéristique des composés.

Expérimentalement, il est difficile de déterminer les ERH du fait de la présence possible de germes de nucléation au sein des gouttelettes. Ces impuretés insolubles, dont il est expérimentalement difficile de s'affranchir, en particulier lors des études de particules de tailles supérieures 10 µm, peuvent perturber l'évaporation de la gouttelette et provoquer sa cristallisation hétérogène prématurée (Martin, 2000). Les déterminations des valeurs ERH sont également

dépendantes des dispositifs et des conditions expérimentales. C'est pourquoi, dans la littérature plusieurs valeurs d'ERH sont répertoriées pour une substance donnée.

L'efflorescence d'une particule constituée d'un mélange de sels inorganiques est un phénomène assez complexe. Pour un mélange donné, elle est caractérisée par un premier point d'efflorescence correspondant au MERH (Mutual Efflorescence Relative Humidity), caractéristique du mélange, pour lequel une coexistence de phases liquide et solide se trouve dans la particule, et par un deuxième point d'efflorescence où la particule est complètement aqueuse.

Par ailleurs, il a été observé que la température n'a qu'une faible influence sur l'efflorescence de particules pour une gamme de température allant de -63 à 25°C (Onasch et al., 2000).

Spann and Richardson (1985) ont montré que pour certains mélanges de sels inorganiques, la cristallisation de particules n'est pas possible dans les conditions atmosphériques, même à très faible RH. La diminution du RH conduit à la formation de gouttelettes supersaturées en sels, comme observée dans le cas de particules de NaCl (Shaw and Rood, 1990).

3.5. Influence du recouvrement organique des sels marins sur leurs propriétés d'hygroscopicité

Comme indiqué précédemment, les particules marines primaires ne sont pas uniquement composées de sels inorganiques, mais peuvent également contenir des espèces organiques, bien souvent hydrophobes qui peuvent modifier leurs propriétés d'hygroscopicité (Cochran et al., 2017). Le comportement d'hygroscopicité des particules va varier selon que le composé organique qui la constitue est soluble ou insoluble dans l'eau. Un film hydrophile en surface des particules ne semble pas altérer ses propriétés d'hygroscopicité, et pourrait même faciliter l'absorption des molécules d'eau dans certaines conditions. En revanche, un film hydrophobe peut agir comme une barrière, et ainsi ralentir la capture des molécules d'eau ou l'évaporation de la particule (Donaldson and Vaida, 2006). Cet effet est également dépendant de l'épaisseur du film (Barnes, 1997). Wagner et al. (1996) ont étudié des particules constituées de sels de tailles allant de 50 à 60 μm de diamètre, recouverts d'une couche d'acide octanoïque. Ils ont montré que le recouvrement n'empêche pas la déliquescence des particules, mais la retarde de 50 à 70%. Ces résultats sont corroborés par des études similaires concluant que le film organique en surface des particules organiques, même de quelques nanomètre, n'empêchait pas la capture des molécules d'eau (Estillore et al., 2017 ; Garland et al., 2005 ; Hämeri et al., 1992 ; Saxena et al., 1995). La distribution hétérogène du film organique en surface, pourrait être responsable des variations de DRH des particules (Mikhailov et al., 2009). Par ailleurs, Zdanowskii, Stokes et Robinson, ont émis l'hypothèse que les espèces organiques et inorganiques réagissent indépendamment les unes des autres à l'évaporation et la condensation

d'eau, en raison de leurs activités de l'eau différentes (Seinfeld and Pandis, 2006). La conséquence de la présence d'un film organique en surface des particules est la diminution du facteur de croissance GF et l'obtention de particules de plus petite taille pour une humidité relative donnée (Alshawa et al., 2009 ; Andrews and Larson, 1993 ; Hansson et al., 1998).

Dans certains cas de particules organiques (saccharose) ou inorganiques ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), la cristallisation ne se produit pas et un état amorphe comportant un recouvrement organique vitreux se forme (Zobrist et al., 2008). La diffusion des molécules d'eau au travers de cette couche amorphe étant lente, l'absorption et l'évaporation d'eau s'effectue uniquement au niveau de l'enveloppe extérieure de la particule (Koop et al., 2011).

4. (Photo-)Réactivité des aérosols marins

Au cours de leur séjour dans l'atmosphère, les particules d'aérosol d'origine marine vont subir des transformations physiques et chimiques dues aux interactions avec les autres espèces atmosphériques. Les mécanismes de transformations chimiques des particules d'origine marine sont connus. Ces transformations sont observées lors des campagnes de mesures et font l'objet de nombreuses d'études de laboratoire (Ault and Axson, 2017 ; Martin, 2000 par exemple).

De nombreuses observations de la composition atmosphérique ont permis de mettre en évidence la diminution des teneurs en ion chlorure dans les particules marines (Sarin et al., 2011 ; Yao and Zhang, 2012) au profit des ions sulfates et/ou nitrate. La libération d'espèces chlorées dans l'atmosphère a suscité un intérêt considérable puisque celles-ci entrent dans de nombreux processus réactionnels ayant un impact sur la capacité oxydante de la troposphère (Finlayson-Pitts, 2003 ; Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000). Le chlore atomique peut être l'oxydant le plus important de la couche limite marine à l'aube lorsque la concentration en radicaux OH est faible. Par ailleurs, la production de radicaux halogénés peut contribuer à l'oxydation d'espèces d'origine océanique comme le sulfure de diméthyle (DMS) et ses produits d'oxydation, tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et influencer sur la production de particules secondaires

La production d'espèces chlorées dans l'atmosphère provient soit de réactions en phase gaz, soit de réactions hétérogènes impliquant les aérosols marins et les oxydants atmosphériques. La réaction entre NaCl et les espèces gazeuses telles que les oxydes d'azotes (HNO_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5), les oxydes de soufre (H_2SO_4 , SO_2) et les sulfures organiques ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) sont bien décrites dans la littérature. Les mécanismes de réactions sont complexes et ces dernières sont favorisées quand l'humidité relative augmente.

La conversion du NaCl en NaNO₃ par des oxydes d'azote gazeux (NO_x) a été très étudiée et donne lieu à la formation de produits chlorés gazeux photochimiquement actifs (Finlayson-Pitts, 2003 ; Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000 ; Liu et al., 2007 ; Rossi, 2003 ; Stemmler et al., 2008) :



En particulier, en milieu humide, HNO₃ est formé à partir de N₂O₅, ClONO₂ ou NO₂ et participe à l'élimination de chlore dans les particules marines (Rossi, 2003) :



L'étude de la réaction à l'échelle de la surface des particules montre la formation hétérogène d'îlots de NaNO₃ avant de former, une couche homogène de NaNO₃ solide ou liquide selon la valeur de RH (Scolaro et al., 2009). La présence d'un recouvrement organique, généralement non-uniforme, peut impacter la réactivité de NaCl, sans pour autant l'empêcher (Stemmler et al., 2008 ; Thornton and Abbatt, 2005). Notamment, il a été observé que l'exposition à NO₂ d'une surface de NaCl recouverte d'acide stéarique donnait lieu à la formation d'une couche formée d'un mélange d'acide stéarique et de NaNO₃ sous forme de gel (Sobanska et al., 2015). La formation de cette couche mixte dépend également de l'humidité. De manière plus générale, le recouvrement organique abaisse la réactivité des sels marins, selon son épaisseur et sa capacité à laisser le gaz réactif s'immiscer vers le cœur salé (Ryder et al., 2015).

Des réactions similaires se produisent entre NaCl et les oxydes de soufre, donnant lieu à la formation de Na₂SO₄ accompagné d'acide chlorhydrique (Rossi, 2003) :



Les espèces organiques présentes à la surface des particules peuvent subir des transformations induites par la présence d'oxydants atmosphériques (O₃, NO₃, NO₂) et radicaux (OH) ou à la présence de lumière (Rudich, 2003). L'ozonolyse des acides gras insaturés est une des réactions se produisant à la surface des particules de sels marins (Moise and Rudich, 2000). L'ozonolyse d'alcènes conduit généralement à la libération d'espèces volatiles telles que CO, CO₂ et des aldéhydes, composés sujets à une photolyse et aux réactions avec des radicaux OH en phase gazeuse. Des carbonyles et acides sont également produits en surface des particules, provoquant une modification des propriétés physicochimiques des particules (Rudich, 2003). Une surface d'aérosol plus hydrophile est aussi obtenue par réaction de ces composés organiques avec des radicaux OH, réaction non-spécifique aux alcènes contrairement à l'ozonolyse (Bertram et al., 2001).

Le rayonnement solaire est la source principale d'énergie du système Terre-atmosphère et est à l'origine de réactions chimiques atmosphérique en phase gaz mais également à la surface des aérosols (George et al., 2015).

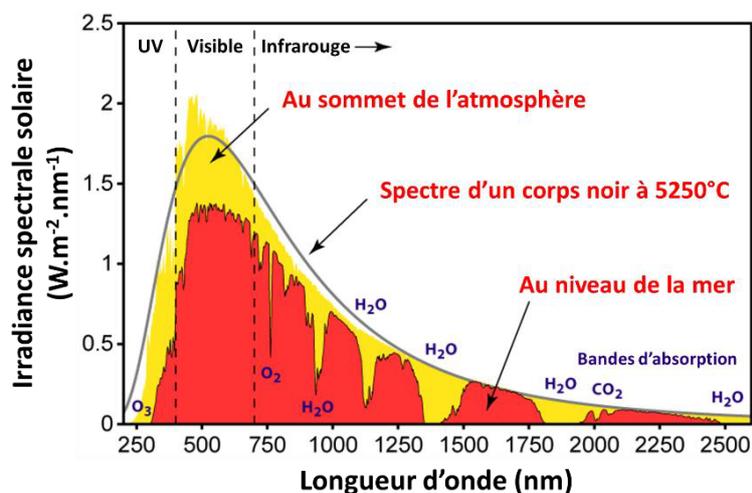


Figure 1.12. Irradiance spectrale solaire au-dessus de l'atmosphère et au niveau de la surface de l'océan, et molécules atmosphériques responsables de l'absorption de l'énergie solaire (Seinfeld and Pandis, 2006).

Le spectre d'irradiance solaire, au sommet de l'atmosphère et au niveau de la surface des océans, est illustré par la Figure 1.12. L'atténuation de l'énergie solaire est due aux molécules d' O_2 , O_3 , H_2O et CO_2 qui absorbent dans différentes régions du spectre. L'ozone O_3 absorbe jusqu'à 290 nm dans la haute atmosphère alors que H_2O et CO_2 absorbent la lumière pour des longueurs d'onde plus élevées. Certaines régions spectrales du rayonnement solaire n'atteignent pas la surface terrestre et 40% des émissions correspondent à des rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm (Seinfeld and Pandis, 2006).

Les travaux dédiés à l'étude de la photochimie des particules d'aérosol sont essentiellement consacré à l'étude de la phototransformation des particules organiques. Il existe peu de travaux concernant la photochimie de particules de sels marins. Une étude très récente a montré que l'exposition aux rayonnements UV de particules marines collectées conduisait à la formation de radicaux OH et d'acide nitreux (Ye et al., 2017).

La photochimie des nitrates en solution aqueuse a été détaillée dans la littérature (Goldstein and Rabani, 2007 ; Mack and Bolton, 1999). Elle présente des mécanismes de photolyse complexes et dépendants de nombreux paramètres dont le pH et la longueur d'onde d'irradiation (Figure 1.13).

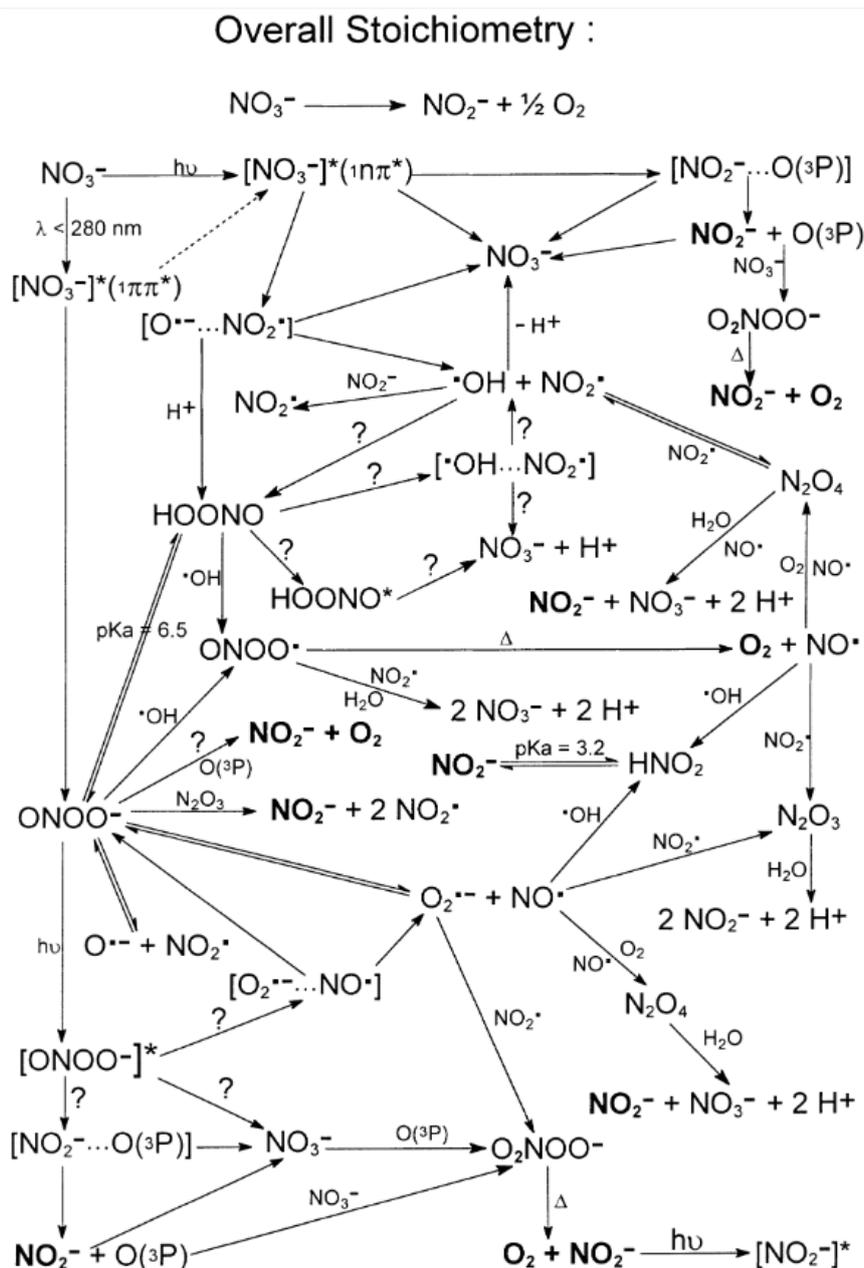


Figure 1.13. Photoprocessus primaires et réactions subséquentes se produisant lors de la photolyse d'ions NO_3^- (Mack and Bolton, 1999).

Les principales réactions mises en jeu sont décrites sur la Figure 1.14. Alors qu'une longueur d'onde d'irradiation inférieure à 280 nm favorise la formation de peroxyxynitrite ou de son acide associée selon le pH, le nitrite est formé majoritairement pour les longueurs d'onde plus élevées.

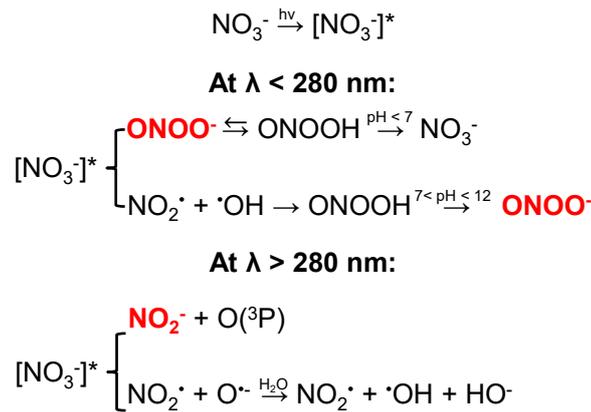


Figure 1.14. Conversion d'ions NO_3^- pour une longueur d'onde d'irradiation inférieure ou supérieure à 280 nm (d'après Mack and Bolton (1999)).

Par ailleurs, les travaux dédiés à la photochimie des espèces organiques soufrées d'origine marine sont, à l'heure actuellement, peu nombreux (Finlayson-Pitts, 2017). Les transformations photochimiques sont pourtant des composantes clés du cycle du soufre atmosphérique. Les principales études ont été réalisées pour le DMS dont la photolyse impacte directement le climat et l'environnement, notamment de par la formation d'acide méthylsulfonique et de dioxyde de soufre (Bentley et al., 1972). Néanmoins, les connaissances concernant l'évolution photochimique de sulfures organiques sont encore insuffisantes.

5. Impact climatique et environnemental des aérosols marins

Le bilan radiatif terrestre est déterminé par un équilibre entre les flux d'énergie provenant du soleil, de la surface terrestre et de l'atmosphère (Figure 1.15). Une partie du rayonnement solaire incident est réfléchi vers l'espace par le système incluant les milieux marins et terrestres et l'atmosphère. L'autre partie du rayonnement solaire est absorbée par ce système terre-atmosphère et constitue le moteur de la circulation atmosphérique et océanique dont l'effet principal est de redistribuer la chaleur des régions tropicales vers les pôles. Enfin, pour équilibrer ces apports, la surface terrestre réémet vers l'espace un rayonnement infrarouge essentiellement sous forme de flux de chaleur sensible (chaleur échangée par conduction) et de flux de chaleur latente (flux d'évaporation/condensation de l'eau). L'atmosphère, à l'interface espace-terre, joue un rôle essentiel dans la stabilité du système climatique. Certains gaz tels que le dioxyde de carbone, le méthane ou le protoxyde d'azote, présents naturellement dans l'atmosphère, participent à cet équilibre énergétique en conservant une partie de la chaleur réémise par la surface. Cet effet de serre naturel a permis le développement de la vie sur Terre en maintenant une température moyenne d'équilibre de +15°C.

Le concept de forçage radiatif est utilisé pour désigner et quantifier une perturbation d'origine extérieure imposée au bilan d'énergie radiative du système climatique. Par exemple, une telle

perturbation peut être associée à des variations séculaires de la concentration atmosphérique d'espèces radiativement actives telles que le dioxyde de carbone, le méthane ou les aérosols. Les rejets importants en polluants gazeux et particulaires par les activités humaines depuis l'ère pré-industrielle ont contribué à modifier de manière rapide la composition chimique initiale de l'atmosphère et ses forçages radiatifs associés. En effet, le dernier rapport de l'IPCC (2013) estime avec un degré de confiance très élevé que les activités humaines menées depuis 1750 ont eu globalement un effet de réchauffement net, avec un forçage radiatif compris entre + 0.6 et + 2.4 W/m^2 . En comparaison, on estime que les variations de l'activité du soleil ont provoqué, depuis 1750, un léger forçage radiatif compris entre + 0.06 et + 0.30 W/m^2 .

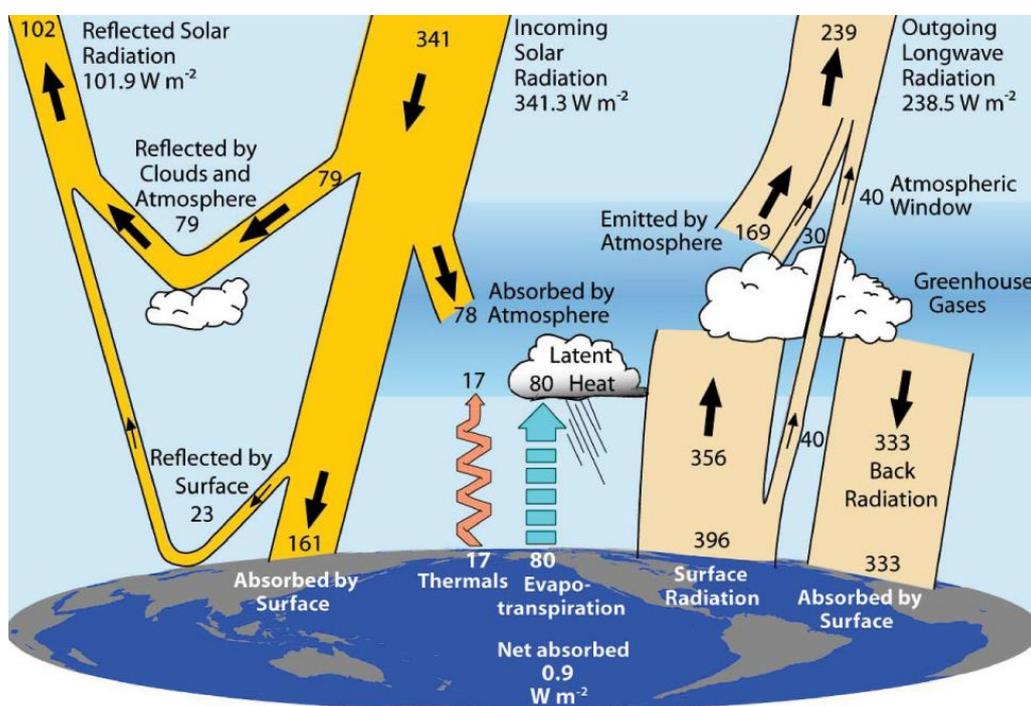


Figure 1.15. Bilan radiatif annuel moyen de la Terre. Les radiations sont exprimées en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (Kiehl and Trenberth, 1997).

Le rôle des particules d'aérosol sur le forçage radiatif peut se scinder en plusieurs effets. Les aérosols peuvent exercer un effet direct par diffusion et absorption du rayonnement électromagnétique solaire et tellurique, agissant ainsi sur les échanges d'énergie dans l'atmosphère (Charlson et al., 1991). Les fractions du rayonnement absorbée et diffusée dépendent de la taille et de la composition chimique des aérosols. Une conséquence de l'effet direct est l'impact sur la formation et/ou le maintien des nuages en réponse aux changements thermodynamiques de l'atmosphère (effet semi-direct). Les aérosols peuvent influencer le développement et le cycle des nuages au travers de la microphysique nuageuse (effet indirect). La problématique liée au forçage radiatif indirect des aérosols est parmi les plus complexes et représente aujourd'hui une majeure

partie de l'incertitude sur les prédictions climatiques générées par les modèles climatiques globaux (Figure 1.16). L'effet radiatif indirect des aérosols découle du fait qu'ils jouent le rôle de noyaux de condensation nuageuse (CCN). L'effet indirect est souvent associé à l'effet Twomey, qui décrit, pour un contenu en eau donné, l'augmentation du nombre de gouttelettes d'eau nuageuse et la diminution de leur rayon moyen en réponse à une augmentation du nombre de particules servant de CCN (Twomey, 1977).

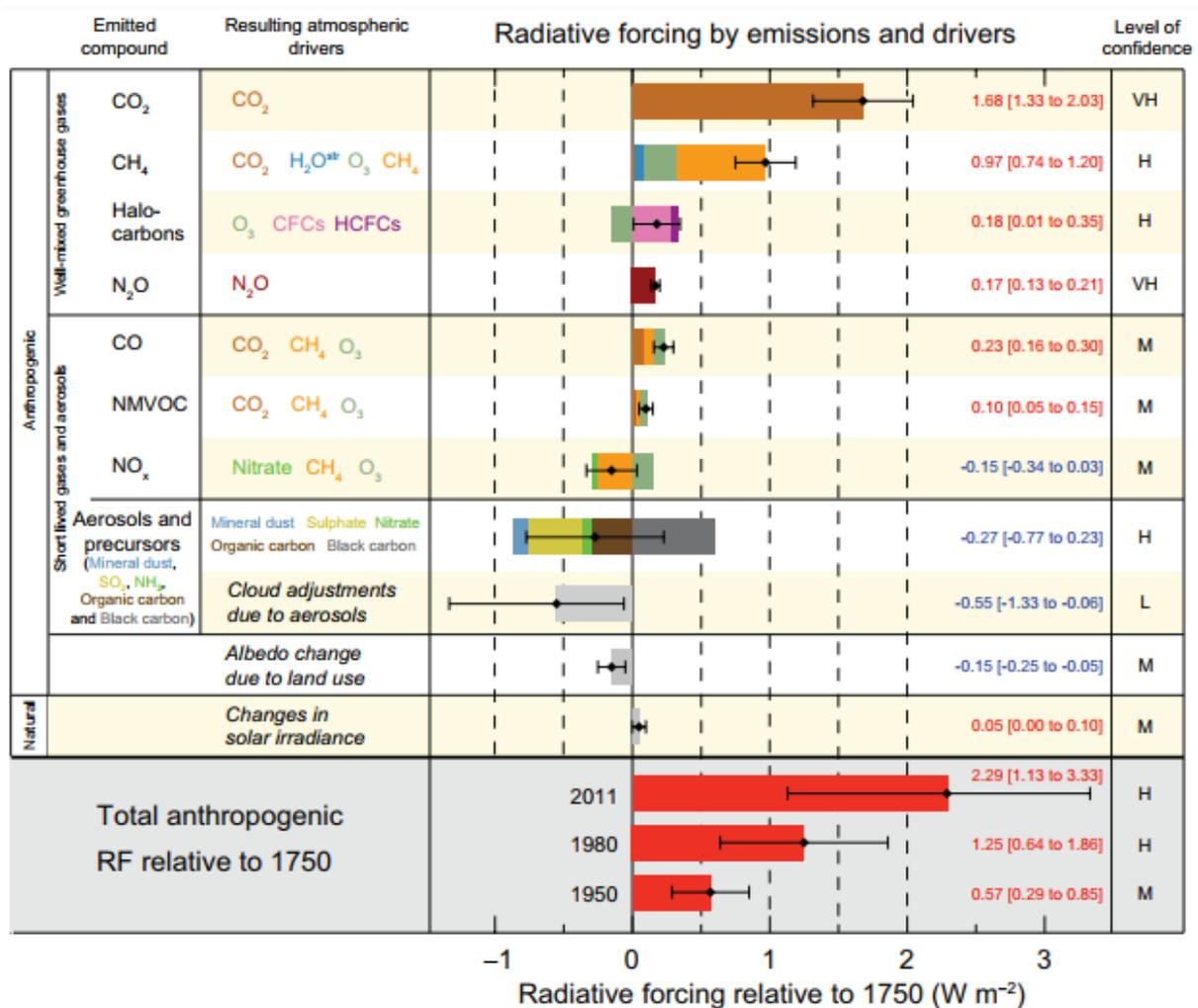


Figure 1.16. Forçages radiatifs moyens des principaux composants atmosphériques à l'échelle globale et le niveau de compréhension scientifique, en 2011 par rapport à 1750. VH : très élevé, H : élevé, m : moyen, l : faible (IPCC, 2013).

Les aérosols d'origine marine vont participer aux effets directs et indirects de par leur quantité importante émise dans l'atmosphère, leur taille et leur propriété d'hygroscopicité. Par ailleurs, avec un temps de vie d'environ une semaine, la formation de sulfates secondaires contribue fortement au bilan radiatif mondial par diffusion des rayonnements solaires, leur caractère hygroscopique et leur rôle de noyaux de condensation de nuages (IPCC, 2013).

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit les différents outils expérimentaux employés et les méthodes utilisées lors de ces travaux de thèse et est organisé en quatre parties.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la technique de lévitation acoustique. Son principe, ainsi que le dispositif utilisé, seront détaillés. Cet appareil, couplé à la microspectrométrie Raman, a été employé pour l'étude de particules individuelles inorganiques ou organiques soufrés.

Dans un deuxième temps, les expérimentations réalisées par emploi de la technique d'isolement en matrice de gaz inerte à température cryogénique, pour l'étude des mécanismes de photodégradation de composés organiques soufrés, sera décrite. La photolyse de ces mêmes composés a été également étudiée en phase gaz, avec utilisation de la spectroscopie IRTF pour l'analyse.

Pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux, des calculs de chimie théorique ont été effectués pour déterminer les conformations les plus stables des composés organiques soufrés étudiés et calculer leurs spectres vibrationnels. La réalisation de ces calculs est décrite dans une troisième partie.

1. Dispositif de lévitation acoustique couplé à la microspectrométrie Raman

Les études de particules d'intérêt atmosphérique utilisant les dispositifs de lévitation se sont développées ces 10 dernières années (Cotterell et al., 2015; Cotterell et al., 2016; Cremer et al., 2016; David et al., 2016; Ishizaka et al., 2011; Ishizaka et al., 2014; Lee and Chan, 2007a, b; Rory and Jonathan, 2014; Signorell and Reid, 2010; Zobrist et al., 2011). En effet, ces dispositifs permettent d'étudier les propriétés physicochimiques de particules uniques dont les tailles varient de quelques microns à plusieurs centaines de microns, en s'affranchissant de tout support. Lorsque ces dispositifs sont couplés à des méthodes d'analyses utilisant un rayonnement ou un faisceau de particules (photons, RX, Neutrons, etc.), il est possible d'obtenir en ligne et *in situ* les modifications chimiques des particules (Davis, 1997; Widmann et al., 1998). Il existe plusieurs dispositifs de lévitation (i) les balances électrodynamiques qui nécessitent de charger les particules, (ii) la lévitation par onde acoustique permettant de faire léviter des particules de tailles supérieures à 30 μm et la lévitation par faisceau optique permettant l'étude de particules de tailles inférieures à 20 μm .

Dans nos études, nous avons utilisé la lévitation acoustique qui présente l'avantage de générer des particules stables dans le temps et permet un couplage avec diverses sondes d'analyses. Le dispositif de lévitation acoustique couplé à la microspectrométrie Raman a été développé au sein du LASIR, situé à l'Université de Lille, Sciences et Technologies, à Villeneuve d'Ascq. Nous rappelons ici

brièvement le principe de fonctionnement de la lévitation acoustique avant de décrire le dispositif utilisé.

1.1. Principe de fonctionnement de la lévitation acoustique

Trois phénomènes sont à l'origine de la lévitation des particules dans l'air :

- L'onde de pression sonore déforme le milieu dans lequel elle se propage dans la même direction que sa propagation, comme toute onde longitudinale.
- L'onde sonore est réfléchiée par un réflecteur suivant un angle égal à son angle incident.
- Lorsque l'onde sonore est réfléchiée par le réflecteur, l'interaction entre ses compressions (zones de haute pression) et raréfactions (zones de basse pression) génère une interférence. La combinaison de cette interférence et de l'onde réfléchiée est à l'origine de la création d'une onde stationnaire.

Un dispositif de lévitation acoustique est constitué d'une surface vibrante (transducteur) permettant la génération d'une onde dans le domaine des ultrasons et d'un réflecteur (voir Figure 2.1 ci-dessous).

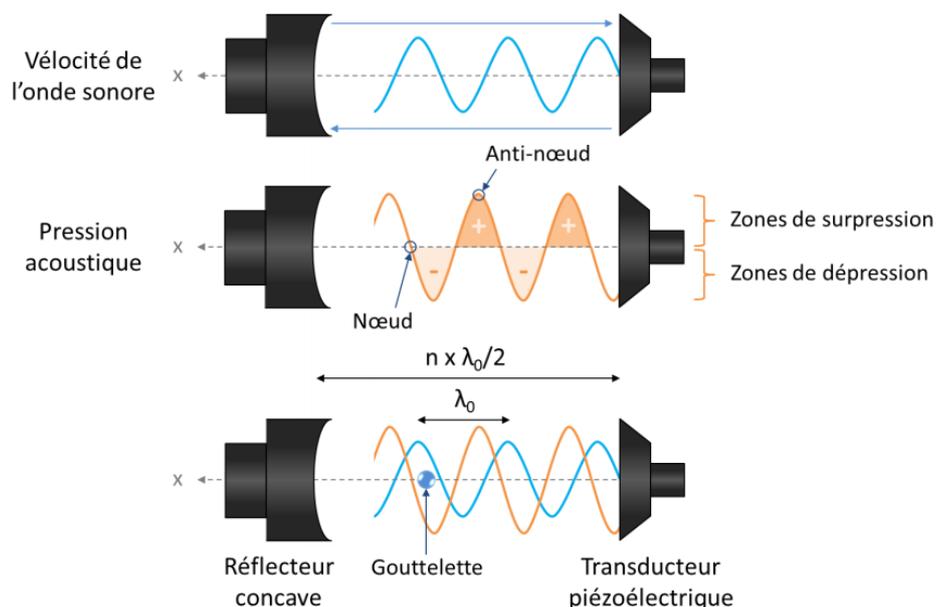


Figure 2.1. Rôle de la pression acoustique dans le phénomène de lévitation de particules dans une onde ultrasonique stationnaire.

Cette onde stationnaire est définie par des nœuds, positions où la pression est minimale, et des anti-nœuds, positions où la pression est maximale. Les particules sont piégées près des nœuds de pression où la pression acoustique, qui est la source principale des forces de lévitation (Brandt, 2001), compense la force de pesanteur par une dépression dans un milieu terrestre. En revanche, les zones où la pression est plus élevée ont une action répulsive sur les particules (Gor'kov, 1962). Dans

un système de lévitation acoustique, l'onde stationnaire est générée lorsque le réflecteur est placé à une distance de $n \times \lambda_0/2$ du transducteur, où n est le nombre de ventres dont est composée l'onde et λ_0 la distance séparant deux ventres, soit la longueur d'onde sonore (Figure 2.1) (Whymark, 1975).

La théorie de la lévitation acoustique est connue (Brandt, 1989; Lierke, 1996). La force de lévitation acoustique axiale F_{ac} compense le poids $\rho_e V_e g$ d'une particule dans un champ de gravité suivant l'équation :

$$F_{ac} = c_{m,ac} \times \frac{\rho_0}{2} \times \hat{v}_{max}^2 \times \frac{\pi}{4} \times d_e^2 = \frac{\pi}{6} \times \rho_e \times g \quad (2.1)$$

$$\hat{v} = \hat{v}_{max} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} z\right) \quad (2.2)$$

Où $c_{m,ac}$ est la vitesse du son dans le milieu, \hat{v}_{max} l'amplitude sonore maximale, d_e est le diamètre de l'échantillon, V_e son volume, ρ_e sa masse volumique et g la constante gravitationnelle.

En réalité, l'onde stationnaire n'est pas parfaitement plane, mais montre une légère divergence donnant naissance à une pression radiale (Vandaele et al., 2005; Whymark, 1975). Cette force radiale est plus faible que la force axiale d'environ un ordre de grandeur, mais peut atteindre jusqu'à 30% de la force axiale pour une distance transducteur-réflecteur optimale (Reinhart and Hoepfner, 2000).

La distance séparant le transducteur du réflecteur influe sur la taille des particules piégées. Des particules de diamètres d_e supérieurs à $2\lambda_0/3$ ne sont en effet pas suffisamment stables pour rester en suspension. Le diamètre optimal d'une particule est égal à $d_{e,opt} = \lambda_0/3$.

Le piégeage de particules par une onde acoustique n'est pas toujours sans effet. L'onde acoustique peut être à l'origine de principalement quatre phénomènes conduisant à une modification des particules et à leur déstabilisation, soient :

- (i) Le phénomène de déformation induit par une pression acoustique trop importante dépend de la taille et de la tension superficielle de la particule (Jackson et al., 1988; Trinh and Hsu, 1986). Esen et al. (2004) ont combiné les calculs théoriques à l'étude expérimentale par microspectroscopie Raman pour déterminer l'influence de la forme d'une gouttelette sur l'intensité des spectres enregistrés. Ils ont démontré que l'intensité Raman obtenue pour une gouttelette parfaitement sphérique est jusqu'à 50% inférieure à celle d'une gouttelette sphéroïdale, pour un même volume et un angle de 90° entre le faisceau laser du Raman incident et le rayon renvoyé au détecteur. Pour un angle de 180° , aucune différence n'a été observée par Tuckermann et al. (2009). Une normalisation des bandes Raman peut permettre d'éliminer tout doute sur la mesure.
- (ii) L'effet thermique, par absorption de l'onde acoustique est généralement négligeable.

(iii) La diffusion acoustique non linéaire peut conduire une rotation des particules piégées (Lighthill, 1978).

(iv) La présence des forces axiales et radiales lorsqu'elles ne sont pas à l'équilibre peut provoquer des oscillations des particules piégées. Ce déséquilibre peut être induit par la forme et la taille des particules mais est le plus souvent produit par une modification, même faible, de la fréquence de l'onde sonore (Rudnick and Barmatz, 1990).

Enfin une des raisons de la disparition des particules liquides dans le lévitateur est la déshydratation des particules dans l'air. Ce phénomène dépend essentiellement de la nature du liquide qui compose la goutte, de la pression de gaz et de la température.

1.2. Description du dispositif de lévitation couplé à la microspectrométrie Raman

La Figure 2.2 montre le système de lévitation utilisé lors de ces travaux de thèse. Il consiste en un lévitateur ultrasonique (APOS BA 10, Tec5, Allemagne) adapté, puis couplé à un microspectromètre Raman. Le système de lévitation acoustique utilisé fonctionne avec une fréquence de 100 kHz et une longueur d'onde sonore de 3,4 mm.

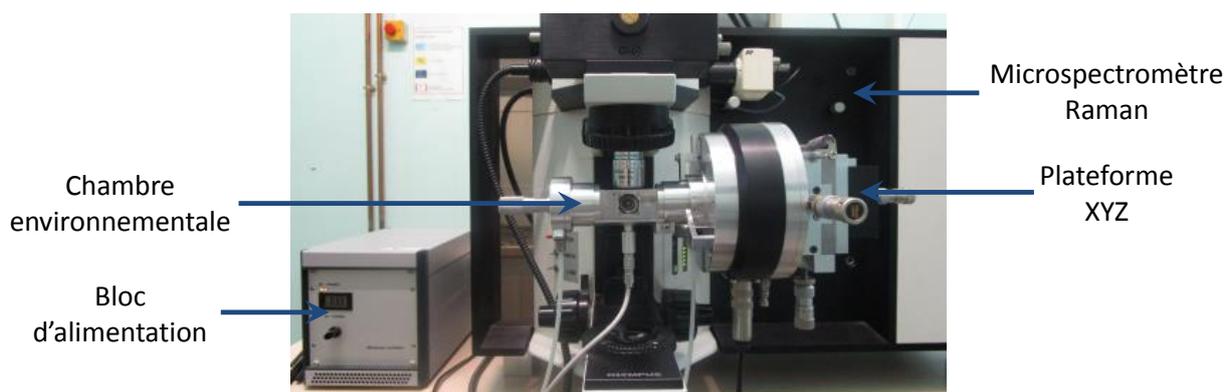


Figure 2.2. Photo du dispositif de lévitation expérimental.

La cellule de lévitation a été modifiée, afin d'insérer le transducteur à ultrasons et le réflecteur concave dans une cellule environnementale permettant ainsi d'effectuer des expériences de (photo-)réactivité en conditions contrôlées (Figure 2.3). La cellule est équipée de valves d'entrée et de sortie pour la circulation des gaz.

Les trois fenêtres en quartz installées sur la cellule environnementale (Figure 2.3) permettent (i) l'acquisition de spectres Raman en cours d'expérience, (ii) l'observation par microscopie optique d'une gouttelette piégée et (iii) l'irradiation d'une particule dans le domaine de l'UV-visible.

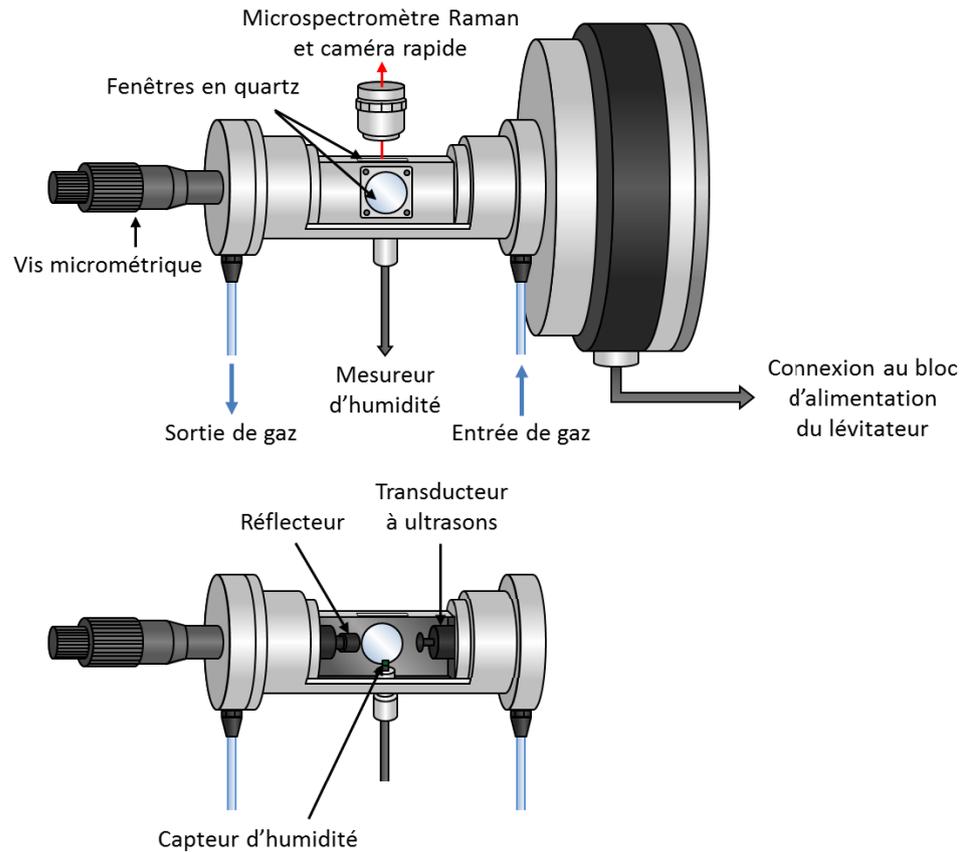


Figure 2.3. Schéma et coupe de la chambre de lévitation.

L'introduction des particules dans la cellule s'effectue grâce à une ouverture située dans la partie inférieure de la chambre. Un nébuliseur médical (OMRON MicroAIR U22) génère un nuage de gouttelettes de taille d'environ $5\ \mu\text{m}$ qui coalescent pour former des particules de taille plus importante. Des gouttelettes de 15 à $200\ \mu\text{m}$ peuvent être formées par coalescence et piégées près des nœuds de pression. Une gouttelette peut également être introduite directement dans la cellule à l'aide d'une seringue.

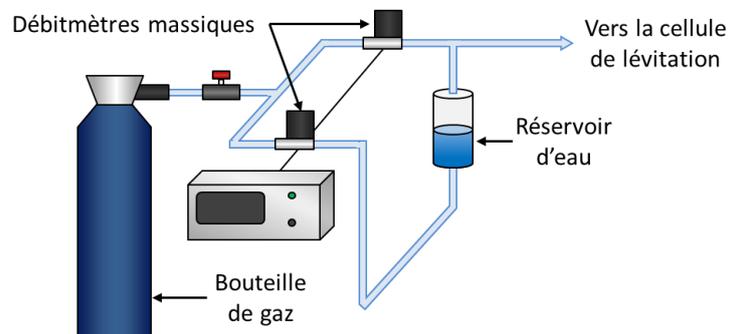


Figure 2.4. Schéma du système d'humidification.

Le maintien d'une humidité constante dans la cellule est requis afin d'éviter la déshydratation de la particule et d'assurer sa stabilité au cours des expériences. Le contrôle de l'humidité relative est

assuré par un humidificateur (Serv'Instrumentation) connecté à la cellule environnementale (Figure 2.4). La mesure de l'humidité est donnée en valeur de point de rosée T_d dont la relation avec l'humidité relative est (Lawrence, 2005; Tetens, 1930) :

$$T_d = \frac{B \times \alpha(T, RH)}{A - \alpha(T, RH)} \quad \text{avec} \quad \alpha(T, RH) = \frac{A \times T}{B + T} + \ln(RH) \quad (2.3)$$

Alduchov and Eskridge (1996) recommandent les valeurs suivantes : $A = 17,625$ et $B = 243,04^\circ\text{C}$., alors que Bolton (1980) propose : $A = 17,67$ et $B = 243,5^\circ\text{C}$.

L'humidité relative et la température sont mesurées grâce à un capteur Sensirion SHT75 placé dans la cellule environnementale à environ 6 mm des particules piégées. Typiquement, il permet de mesurer des valeurs d'humidité relative de 0,0 à 100,0% et de température de $-40,0$ à $123,8^\circ\text{C}$, avec des précisions de $\pm 0,9\%$ et $\pm 0,3^\circ\text{C}$ respectivement, aux conditions expérimentales de l'étude. Au sein de la cellule les valeurs de RH varient entre 10 et 90%.

La possibilité de couplage de plusieurs techniques d'analyse à un système de lévitation acoustique a été démontrée. Ainsi des cellules de lévitation ont été couplées à la spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence photons (Rohling et al., 2000; Welter and Neidhart, 1997), la diffraction aux rayons X (Cerenius et al., 2003), la fluorescence induite par laser (Omrane et al., 2004) ou encore la spectroscopie Raman (Biswas, 1995; Esen et al., 2004; Santesson et al., 2003; Tuckermann et al., 2009).

La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique non-destructive, qui fournit des informations sur la composition moléculaire des échantillons analysés avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Cette dernière a été choisie pour le suivi de la composition chimique des particules en cours de réaction.

L'analyse de la composition moléculaire des particules en lévitation a été effectuée avec un microspectromètre Raman confocal LabRAM de la société Horiba Jobin Yvon. La source laser d'excitation qui a été utilisée est un laser He-Ne délivrant une radiation monochromatique à $632,8 \text{ nm}$, avec une puissance en sortie du laser d'environ 18 mW . La puissance à l'échantillon est modulable sur une gamme de 4 à $8 \cdot 10^{-4} \text{ mW}$, grâce à un barillet muni de 7 filtres de densité optique. La puissance laser et le temps d'acquisition d'un spectre est un compromis entre le rapport signal sur bruit du spectre et la non-destruction de l'échantillon. Le spectromètre est couplé à un microscope Olympus BX40. Nous avons travaillé avec un objectif de grossissement $\times 50$ d'ouverture numérique ON de $0,45$ et de distance de travail $13,8 \text{ mm}$. Avec un objectif d'angle de demi-ouverture α (en radian), le diamètre d de la tâche de focalisation est donné par l'expression :

$$d = \frac{1,22\lambda}{\text{ON}} \quad (2.4)$$

Où λ est la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas d'un objectif x50 avec une ouverture numérique ON ($ON = n \times \sin \alpha$) de 0,45, le diamètre est d'environ 1,72 μm pour $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. La profondeur de champ $L = 4n\lambda/ON^2$ est de 16 μm ici. En accord avec le critère de Rayleigh, le disque d'Airy est égale à 0,61 $n\lambda/ON = 0,86 \mu\text{m}$.

Enfin, la distance de focalisation Δz , peut être approximativement estimée par l'expression suivante :

$$\Delta z \geq \pm \frac{4.4n\lambda}{2\pi(ON)^2} \quad (2.5)$$

Dans nos conditions d'analyse, $\Delta z \geq \pm 3 \mu\text{m}$ pour une goutte d'eau de taille égale à 100 μm .

Le spectromètre est équipé d'un réseau 1800 t/mm et possède une distance focale de 300 mm. Dans ces conditions, le domaine spectral obtenu est d'environ 1000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Enfin, le spectromètre est équipé d'un détecteur CCD Synapse de 1024 x 256 pixels refroidi à l'air.

Le contrôle du spectromètre, ainsi que l'acquisition et le traitement des spectres expérimentaux, s'effectuent grâce au logiciel LabSpec 6 développé par la société Horiba Jobin Yvon.

Une caméra rapide (Basler Ace NIR aA2040-180km), de résolution de 2048x2048 pixels, a été installée sur le microscope optique afin de suivre l'évolution morphologique des particules individuelles avec une résolution temporelle de 180 images par seconde. La caméra est connectée à un ordinateur permettant de visualiser l'image et d'enregistrer des photos et vidéos en temps réel, grâce aux logiciels HIRISx64 et Camera Tool.

1.3. Validation du dispositif pour l'étude de la photodégradation des particules

La photodégradation des particules en lévitation a été réalisée grâce à une lampe d'irradiation UV-Visible Hamamatsu LC8 (modèle L9588-02A), dont la gamme spectrale utilisée s'étend de 200 à 800 nm. L'intervalle de longueurs d'onde d'irradiation peut être sélectionné par l'utilisation de filtres optiques dichroïques. Lors de ces travaux de thèse, trois filtres externes Semrock BrightLine ont été employés : $\lambda = 254\text{-}25 \text{ nm}$, $260/16\text{-}25 \text{ nm}$ et $302/10\text{-}25 \text{ nm}$, délivrant un rayonnement de puissance de 115, 102 et 78 mW respectivement, pour une intensité de la lampe de 100% et une distance optimale de 4 cm entre le collimateur de la lampe et l'échantillon.

La validation du dispositif de lévitation couplé au microspectromètre Raman pour l'étude de la photochimie de particules a fait l'objet d'une publication :

Tobon, Y. A.; Seng, S.; Picone, L. A.; Bava, Y. B.; Juncal, L. C.; Moreau, M.; Romano, R. M.; Barbillat, J.; Sobanska, S., Photochemistry of single particles using acoustic levitation coupled with Raman microspectrometry. *Journal of Raman Spectroscopy* 2017, 48, (8), 1135-1137.

Photochemistry of single particles using acoustic levitation coupled with Raman microspectrometry

Yeny A. Tobon,^a Samantha Seng,^a Lorena A. Picone,^b Yanina B. Bava,^b Luciana C. Juncal,^{a,b} Myriam Moreau,^a Rosana M. Romano,^b Jacques Barbillat^a and Sophie Sobanska^{a,c,*}

The photoreactivity of single particles with atmospheric interest was studied by using an acoustic levitation system coupled with Raman microspectrometry. Both, inorganic and organic single particle phototransformation has been investigated without any surface contact. The Raman microspectrometry has suitably provided the identification, the chemical heterogeneity as well as the formation rates of products. Complex surface limited processes are demonstrated for photolysis of both nitrate-rich and sulfur-rich droplets. Copyright © 2017 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: photochemistry; acoustic levitation; Raman microspectrometry; single particles; chemical heterogeneity

Introduction

Manipulating micro-sized particles and determining their physicochemical properties in controlled environment have many interest in various areas of science and technology. So far, levitation-based setups, i.e. optical levitation,^[1,2] electrodynamic balance^[3,4] and ultrasonic trapping,^[5–8] have been shown to be suitable and powerful techniques for wall-less investigations. When coupled with micro-Raman scattering, the composition, size and phase partitioning of different chemical components within a liquid or solid droplet can be investigated, and then, many fundamental physical and chemical processes at the single particle scale with *in situ* conditions have been unravelled.^[9,10] Although photochemical processes are of prime importance in physical chemistry, the single particle studies were mainly dedicated to the photopolymerization of single optically levitated particles.^[11] Authors demonstrated the reaction in a single micrometer-sized monomer droplet initiated by UV radiation. To the best of our knowledge, there is no study dedicated to the photoreactivity of acoustically levitated particles with atmospheric relevance. This work demonstrates the feasibility of performing photochemical studies by using Raman spectroscopy on single ultrasonically levitated particles through *on line* and *in situ* characterization of the products and their distribution within the droplet.

Materials and methods

The experimental device consists in coupling an acoustic (ultrasonic) levitator equipped with an environmental cell to a Raman microspectrometer (RMS). The theory of acoustic levitation has been described in details.^[12,13] We have modified an ultrasonic levitator (APOS BA 10, Tec5, Germany) to be installed within an environmental levitation cell consisting of 4 quartz windows

allowing the exposure to UV-Vis light and the particle analysis. Two inlet/outlet valves are used for gas supplies to modify the environment inside the cell including the relative humidity (RH). A sensor (Sensirion, SHT75) was placed into the cell to control the RH and temperature values. The control of humidity and temperature allows for a limitation of droplet evaporation and for long-term monitoring of the particles. The levitation cell was designed and horizontally adapted to the Raman microscope as shown in Fig. S1 (Supporting Information). Raman microspectrometer measurements were performed with a LabRAM confocal spectrometer (Horiba Scientific, S.A). The instrument was equipped with a $\times 50$, 0.45 numerical aperture Olympus objective (WD = 13.8 mm) and a He-Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm – 6 mW) given a theoretical lateral resolution ~ 2 μm and a depth of the laser focus corresponding to 16 μm with a Δz limit $\geq \pm 3$ μm (see details in Supporting Information). The cell is mounted on a XYZ stage under the objective allowing adjustment of the droplet in the optimal position for measurement. Additionally, the droplet may be probed in various XYZ points for assessing the distribution of species. A high-speed high-resolution video camera CMOS monochrome (Basler Ace NIR, 2048 \times 2048 pixels) was also adapted to the Raman

* Correspondence to: Sophie Sobanska, Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.
E-mail: sophie.sobanska@u-bordeaux.fr

a Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Bât. C5, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

b CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina

c Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, 351 cours de la Libération, 33405, Talence, Cedex, France

microscope allowing the visualization of morphological changes of the particle with a resolution time of millisecond.

Results and discussion

A first experiment was conducted on levitated sodium nitrate (NaNO_3) containing particles. The photolysis of aqueous nitrate ions has been the subject of detailed investigations and constitutes a source of nitrite (NO_2^-) ions and radicals.^[14–17]

Microdroplets of a solution of NaNO_3 salt (3 mol l^{-1}), with sizes ranging between 40 and 100 μm and $\text{pH} = 6$, were trapped into the acoustic cavity (20 °C, 80%RH). After trapping and Raman analysis of the single levitated particle, the droplet was exposed to UV light from a Hg-Xe arc lamp (Hamamatsu, LC8 Lightningcure, 200 W) limited by a dichroic filter ($\lambda = 250 \pm 6 \text{ nm}$). The diameter of the UV spot from the lamp is larger than the droplet size resulting in the entire irradiation of the droplet. Irradiation of NO_3^- droplet produced NO_2^- and ONOO^- ions which were observed in the Raman spectrum at 815, 1278 and 1330 cm^{-1} for aqueous NO_2^- ^[17] and 980 cm^{-1} for ONOO^- ^[18] as shown in Fig. 1(a). The fundamental Raman bands of NO_3^- were observed at 719, 1051 and 1413 cm^{-1} which are in agreement with the reported values.^[19] It is well known that in bulk solution the photon absorption by NO_3^- at $\lambda < 280 \text{ nm}$ triggers two reactions leading to NO_2^- and ONOO^- ion formation, i.e. $\text{NO}_3^- + h\nu \rightarrow \text{}^1\text{NO}_2 + \text{O}^-$ ^[20,21] and

$\text{NO}_3^- + h\nu \rightarrow \text{ONOO}^-$. At the particle scale, the NO_3^- photolysis likely proceeds to similar photoprocesses because ONOO^- and NO_2^- were observed as the stable final products.

The nitrite and peroxyxynitrite photoproducts exhibited different behaviour in time (Fig. 1(b)), i.e. NO_2^- remained stable after 75 min of irradiation when the production of ONOO^- markedly increased after 20 min of irradiation. The mechanism of peroxyxynitrite decomposition and its reactions with reactive nitrogen and oxygen species are complex and produce NO_2^- and/or NO_3^- as stable products depending mainly on the pH as detailed elsewhere.^[22] The variation of pH likely occurs in the droplet together with the chemical composition during the irradiation time and explains the complex curve observed for ONOO^- rate (Fig. 1(b)). To explain the detailed mechanisms of ONOO^- photoconversion in a single droplet, further experiments including flash photolysis experiments are required.

At fixed %RH, the particle diameter was reduced by 10% (i.e. <30% in volume), and the particle colour changes (see Fig. S2 of the Supporting Information). These observations confirm the chemical composition modification within the droplet together with a mass loss of the droplet which can be explained by the formation of gaseous product during the photoreaction.^[16,21] Interestingly, by varying the laser beam focus from the droplet surface into the core, the composition of the droplet seems to evolve. Indeed, a plot of Raman intensity versus depth (with a $\Delta z \sim 100 \mu\text{m}$) presented in Fig. S3 (of the Supporting Information) indicates more NO_2^- and ONOO^- on the particle surface than on the core compared to NO_3^- which could be explained by the formation of photoproduct on the particle surface. However, according to the axial resolution, the surface concentration cannot be clearly demonstrated here. Moreover, although the radial oscillation is reduced in our system, the particle agitation may result in particle stirring and homogenization of photoproducts on the aqueous particle. After 2 h of irradiation, no further evolution either in chemical composition or in the optical aspect of the particle has been observed. The process is likely a self-inhibited surface process which would also explain the limited ion formation observed on kinetic curve (Fig. 1(b)).^[22] These results occurring at single particle scale are complementary to the photolysis results obtained from experiments achieved on bulk aqueous nitrate ions solutions.

A second experiment was performed using pure methyl thioglycolate (MTG) as photosensitive organic compound. Microdroplets ranging from 40 to 80 μm and composed of MTG- $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2\text{SH}$ (Alfa Aesar) were trapped into the cavity (20 °C, 40–50%RH). Raman spectra of the levitated droplets, collected immediately after injection, displayed mainly the Raman bands characteristic of liquid MTG.^[23] After 16 h of levitation in ambient air, a complete oxidation of MTG to their disulphide derivative [$\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2\text{S}_2$], dimethyl dithiodiglycolate (DTG), was evidenced before irradiation by the appearance of a band around 510 cm^{-1} , assigned to the S–S stretching mode of the disulphide compounds, accompanied by the disappearance of the band near to 2568 cm^{-1} , belonging to the S–H stretching mode of MTG. The full Raman spectra of MTG and DTG are shown in Fig. S4, and the main Raman bands are listed in Table S1 of the Supporting Information. The drop was subsequently exposed to a monochromatic radiation of 325 nm from a CW He–Cd laser (Kimmon – Koha). The power measured at the sample was 0.1 mW. The particle composition was probed perpendicularly to the UV-irradiation beam by RMS. The transformation of the Raman spectra was observed upon irradiation (Fig. 2(a)), with appearance of new bands attributed to sulphate (SO_4^{2-}) centred at 618 and 976 cm^{-1} ,^[24] in complement

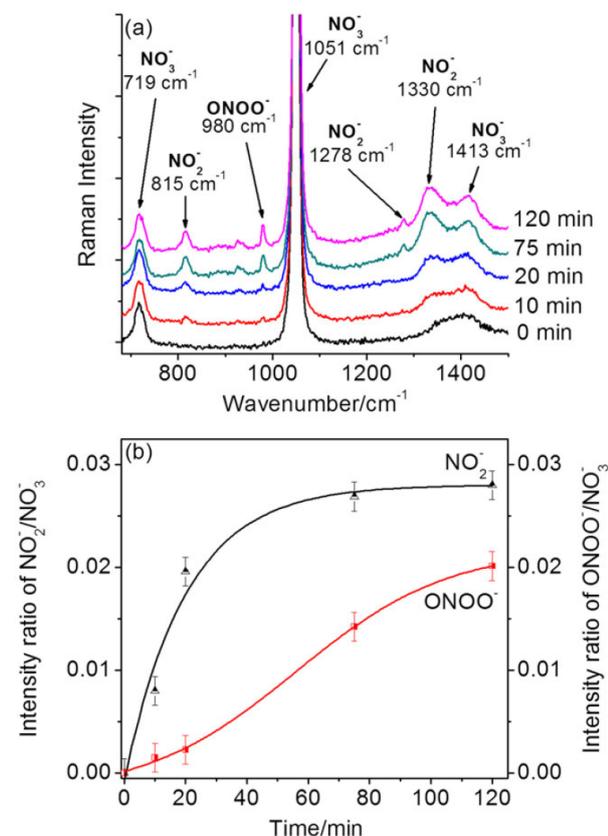


Figure 1. (a) Raman spectra of NaNO_3 for various irradiation times with UV-Vis light ($244 \leq \lambda \leq 256 \text{ nm}$) (spectra recorded on the particle surface). (b) Intensity ratio of $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ and $\text{ONOO}^-/\text{NO}_3^-$ as a function of the irradiation time. [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

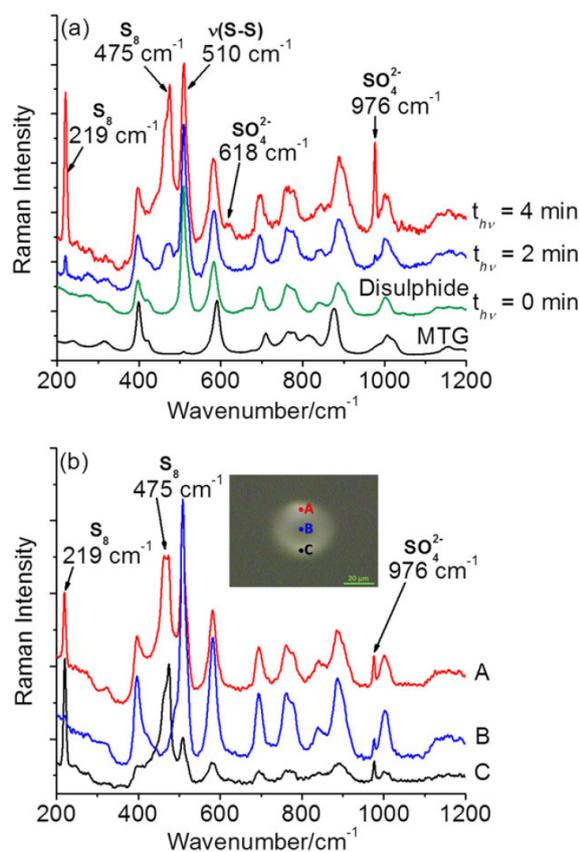


Figure 2. Raman spectra of a droplet initially containing pure MTG (a) immediately after injection, after 16 h of levitation in contact with air, and after 2 and 4 min of irradiation with 325-nm monochromatic light. (b) Heterogeneous distribution of the products onto the irradiated droplet. [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

to the bands attributed to elemental sulphur (α -S₈) at 219, 463 and 475 cm⁻¹.^[25] The UV-Vis absorption spectra of both MTG and DTG show intense bands for $\lambda < 260$ nm and $\lambda < 300$ nm, respectively (see Fig. S5 of the Supporting Information) confirming the photosensitivity of both species. The mechanisms of the photochemical degradation of MTG and DTG are not known yet and will be detailed elsewhere. Sulphate and sulphur were observed for the first time as final photoproducts of MTG and DTG degradation and displayed some heterogeneous distribution on the particle surface as depicted in Fig. 2(b). Because of using objective instead of lens as it is commonly used for system using acoustic levitator coupled with Raman,^[11] our experimental device allows for probing the single particle in various XYZ points. Indeed, the photoproducts are observed along the laser beam way (point A and C), whereas initial species, i.e. DTG, still remains on the particle area which is moderately affected by the UV-laser irradiation (point B). Obviously, the UV beam promotes the sulphate and sulphur formation within the droplet. The different viscosity and miscibility of MTG, DTG and final photoproducts may explain the heterogeneous distribution of species within the particle. The product formation depends on the irradiation power which is observed through the variation of the Raman spectra intensity of the photoproducts between A and C Raman spectra. Then, a surface phototransformation is expected by using a UV lamp; the α -S₈ can be observed at the particle surface by varying the z focus.

Conclusions

We have shown that photoreactivity of single particles, without the influence of a contacting surface, can be studied by using an acoustic levitation system coupled to Raman microspectrometry for application in atmospheric chemistry. The developed experimental device allowed monitoring the laser beam in XYZ positions; thus, surface versus bulk as well as distribution of the products can be assessed. Photochemistry of several systems (organic, inorganic and mixed samples) in condensed phase can be levitated and monitored by Raman microspectrometry providing a reliable configuration to study the photoevolution in systems with micrometric accuracy that are complementary to bulk experiments.

Acknowledgments

This work was supported by funds from the Agence Nationale de la Recherche through 'LABEX CaPPA PIA Program' (contract ANR-11-LABX-0005-01) and ECOS-MinCyT (N°A13E05).

References

- [1] S. Ishizaka, K. Yamauchi, N. Kitamura, *Anal. Sci.* **2013**, *29*, 1223.
- [2] J. B. Wills, K. J. Knox, J. P. Reid, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 153.
- [3] A. E. Haddrell, J. F. Davies, A. Yabushita, J. P. Reid, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9941.
- [4] L. P. Chan, A. K. Y. Lee, C. K. Chan, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 257.
- [5] S. Rehder, J. X. Wu, J. Laackmann, H.-U. Moritz, J. Rantanen, T. Rades, C. S. Leopold, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2013**, *48*, 97.
- [6] H. Schiffter, G. Lee, *J. Pharm. Sci.* **2007**, *96*, 2274.
- [7] S. Baer, C. Esen, A. Ostendorf, *J. Raman. Spectrosc.* **2014**, *45*, 680.
- [8] R. Tuckermann, L. Puskar, M. Zavabeti, R. Sekine, D. McNaughton, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *394*, 1433.
- [9] J. F. Widmann, C. L. Aardahl, E. J. Davis, *TrAC Trends Anal. Chem.* **1998**, *17*, 339.
- [10] E. J. Davis, *Aerosol Sci. Tech.* **1997**, *26*, 212.
- [11] C. Esen, T. Kaiser, G. Schweiger, *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 823.
- [12] M. Seaver, A. Galloway, T. J. Manuccia, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3452.
- [13] L. V. King, *Proc. R. Soc. A* **1934**, *147*, 212.
- [14] M. Roca, J. Zahardis, J. Bone, M. El-Maazawi, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13275.
- [15] S. A. Asher, D. D. Tuschel, T. A. Vargson, L. Wang, S. J. Geib, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4279.
- [16] J. Mack, J. R. Bolton, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *128*, 1.
- [17] M. U. Belyi, G. I. Gaididei, V. P. Sakun, M. G. Skryshevskaya, *J. Appl. Spectrosc.* **1995**, *62*, 76.
- [18] J.-H. M. Tsai, J. G. Harrison, J. C. Martin, T. P. Hamilton, M. van der Woerd, M. J. Jablonsky, J. S. Beckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4115.
- [19] J.-Y. Yu, Y. Zhang, S.-H. Tan, Y. Liu, Y.-H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12581.
- [20] G. Mark, H.-G. Korth, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *101*, 89.
- [21] S. Goldstein, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10597.
- [22] M. Daniels, R. V. Meyers, E. V. Belardo, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 389.
- [23] R. Das, S. Chattopadhyay, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1978**, *16*, 482.
- [24] B. Meyer, M. Ospina, L. B. Peter, *Anal. Chim. Acta* **1980**, *117*, 301.
- [25] B. Eckert, R. Steudel, in *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II* (Ed: R. Steudel), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin, **2003**, pp. 1–31.

Supporting information

Additional Supporting Information may be found online in the supporting information tab for this article.

Supporting Information

**Photochemistry of single particles using acoustic levitation coupled with Raman
microspectrometry**

Yeny A. Tobon,^a Samantha Seng,^a A. Lorena Picone,^b Yanina B. Bava,^b Luciana C. Juncal,^{a,b} Myriam Moreau,^a Rosana M. Romano,^b Jacques Barbillat,^a and Sophie Sobanska^{a*}

^aLaboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Bât, C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

^bCEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, CC 962, La Plata (CP 1900), Argentina.

*Corresponding author: Sophie Sobanska. E-mail: sophie.sobanska@univ-lille1.fr

Experimental section: defining resolution:

According to previous work^[1-3] the waist and depth of focus of the focus laser beam within material depend on the the numerical aperture (NA) of the objective and extent to which its entrance pupil is filled. A Gaussian beam that that just fills the focusing lens is focused to a minimum diameter d_0 :

$$d_0 = 1.22 \lambda / \text{NA} \quad \text{eq (1)}$$

and an approximate depth of field L:

$$L = 4n\lambda / \text{NA}^2 \quad (\text{with } n = 1.33 \text{ for water}) \quad \text{eq (2)}$$

This yields $d_0 = 1.72 \mu\text{m}$ and $L = 16 \mu\text{m}$ for $\text{NA} = 0.45$ and $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$.

According to the Rayleigh criterion, the radius of the Airy disk i.e. $0.61 n\lambda / \text{NA} = 0.86 \mu\text{m}$.

Additionally, to estimate the physical limit imposed in confocal microscopy, an approximate expression of the depth of the focus, Δz , has been proposed^[4]:

$$\Delta z \geq \pm \frac{4.4n\lambda}{2\pi(\text{NA})^2} \quad \text{eq (3)}$$

that gives $\Delta z \geq \pm 3 \mu\text{m}$ for water droplet of $100 \mu\text{m}$.

However, it has been demonstrated^[1-3] that resolution criteria that are perfectly adequate for optical imaging are not sufficient for micro-spectroscopy. Authors have proposed suitable corrections for layered polymers deposited on substrates that can be applied to predict the approximate apparent position of the laser beam assuming constant refractive index within the sample. Although, such corrections are not suitable for determination of the depth of focus onto a water droplet, the

theoretical values estimated for d_0 , L and Δz are consistent with those found by Tabaksblat^[5] for a pinhole diameter of 500 μm .

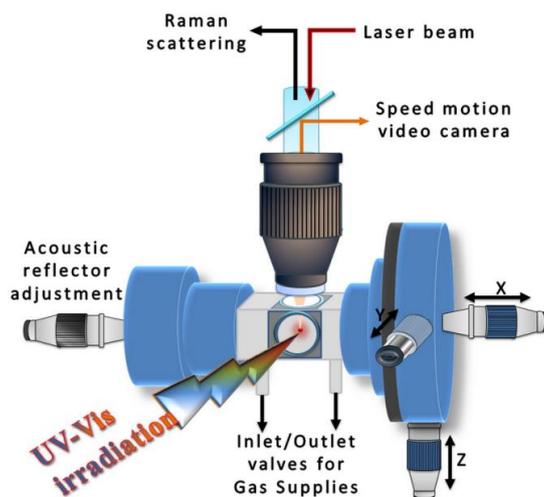


Figure S1. Schematic illustration of the environmental acoustic levitation cell coupled to the Raman microscope.

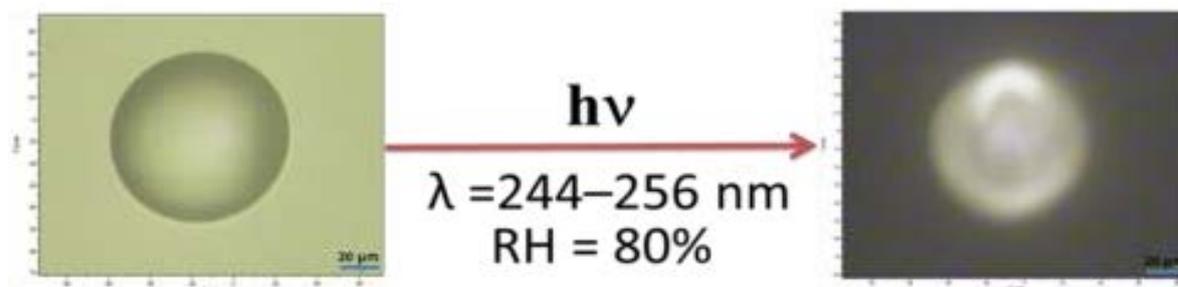


Figure S2. Optical images of the levitated particle NaNO_3 before and after 120 minutes of irradiation with UV-Vis light ($\lambda = 250 \pm 6 \text{ nm}$).

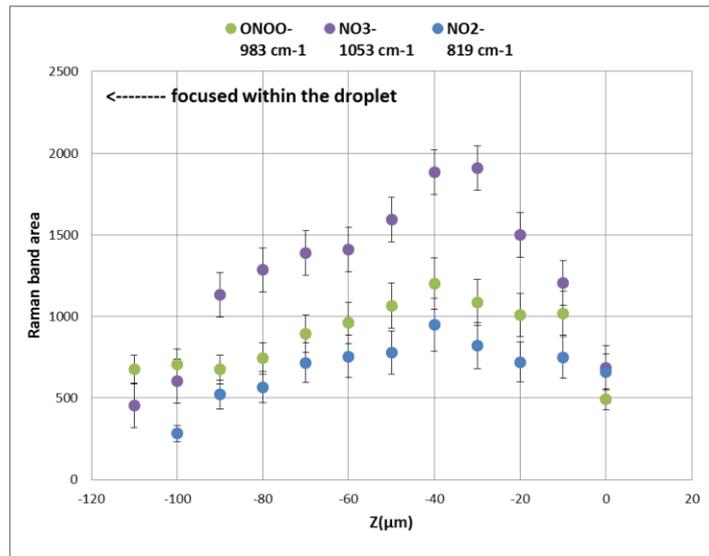


Figure S3. Raman depth profile of the irradiated particle after 120 minutes of irradiation with UV-Vis light ($\lambda = 250 \pm 6$ nm) - The size of the particle is 95 μm .

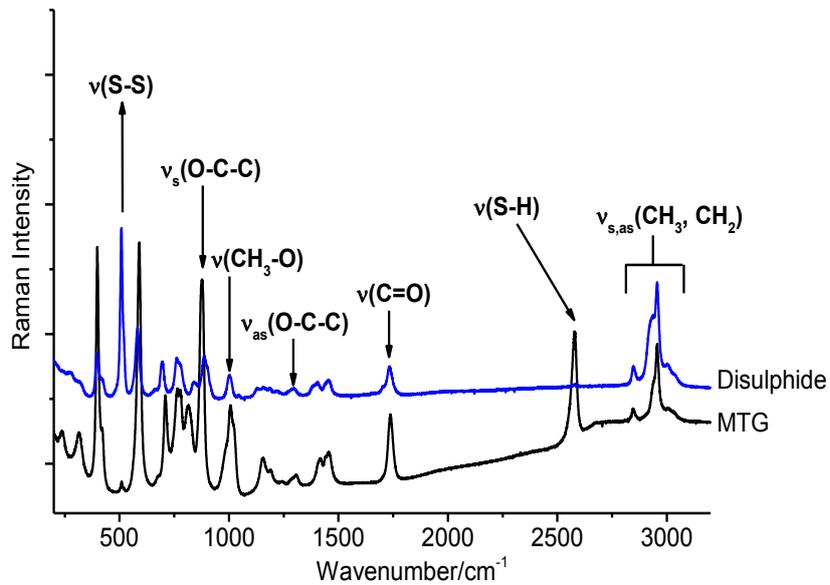


Figure S4. Raman spectra of MTG and DTG (Disulphide) in the 200-3200 cm^{-1} spectral region.

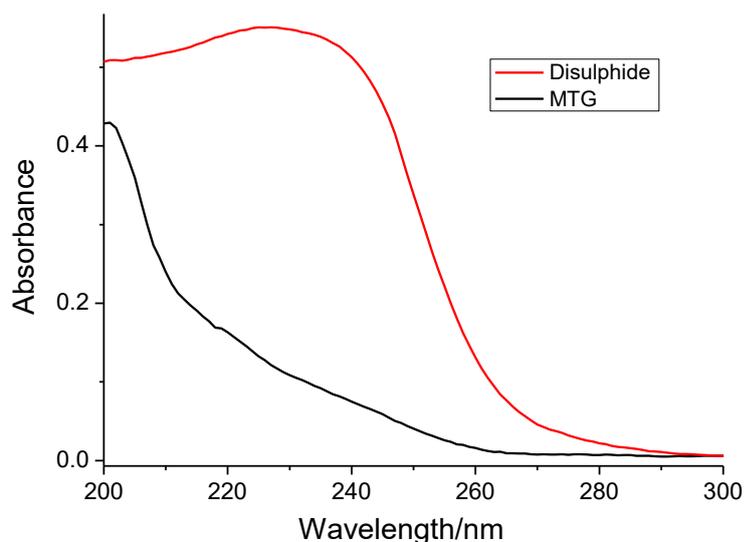


Figure S5. UV-Vis absorption spectra of MTG in water and DTG (Disulphide) in hexane.

Table S1. Main Raman bands (cm^{-1}) of methyl thioglycolate (MTG) and dimethyl dithioglycolate (DTG)

This work		Literature	
MTG	DTG	MTG ^[6]	Assignment
2575		2579	ν (S-H)
1738	1733	1730	ν (C=O)
1304	1294	1298	ν_{as} (O-C-C)
1005	1003	1009	ν (CH ₃ -O)
876	900		ν_s (O-C-C)
709	695	707	ν (C-S)
	507		ν (S-S)

References

- [1] N.J. Everall, Applied Spectroscopy, 2009, 63, 245A
- [2] N.J. Everall, Analyst, 2010, 135, 2512
- [3] N.J. Everall, Spectroscopy, 2004, 19, 22
- [4] J. Barbillat, P. Dhamelinourt, M. Delhay, E. Da Silva, J. Raman Spectrosc., 1994, 25, 3
- [5] R. Tabaksblat, R. J. Meier, B. J. Kip, Applied Spectroscopy, 1992, 46, 60
- [6] R. Das, S. Chattopadhyay, Indian J. Pure Appl. Phys. 1978; 16, 482.

1.4. Validation du dispositif pour l'étude de l'hygroscopicité des particules

Deux méthodes peuvent être employées pour déterminer les propriétés d'hygroscopicité des particules : le suivi de l'évolution des bandes Raman des espèces, et la modification de la taille des particules observées par microscopie optique.

Les spectres Raman et l'attribution des bandes des sels étudiés durant cette thèse sont bien décrits dans la littérature. Les positions et largeurs des bandes Raman caractéristiques des composés inorganiques varient selon le taux d'hydratation des particules, il est ainsi possible de suivre l'évolution de la transition solide – liquide. Aussi, des spectres Raman de particules en lévitation ont été collectés en fonction de l'évolution de l'humidité relative dans la cellule de lévitation. Le suivi de l'aire intégrée des bandes Raman d'intérêt en fonction des valeurs de RH permet de construire un cycle d'hystérésis et de déterminer les points de déliquescence et d'efflorescence de la particule concernée.

Cependant, il n'est pas toujours évident de visualiser l'apparition de nouvelles bandes Raman lorsque celles-ci sont masquées par d'autres bandes plus intenses. Aussi, lors de nos études, le suivi de l'évolution de la taille des particules par microscopie optique a été privilégié.

Le suivi de l'aire projetée des particules durant une évolution croissante ou décroissante de l'humidité relative est une méthode couramment appliquée pour la détermination des facteurs de croissance des particules et la détermination des points de déliquescence et d'efflorescence (Chan et al., 2005; Gupta et al., 2015; Hu et al., 2011; Li et al., 2014). Cette méthode est aisément mise en œuvre, à condition de pouvoir visualiser les particules avec une résolution satisfaisante. La caméra rapide installée sur notre dispositif expérimental permet d'enregistrer des images avec résolution de 2048x2048 pixels par images, soit 525x525 μm . L'aire projetée d'une particule est estimée à l'aide du logiciel ImageJ (Figure 2.5). Les niveaux de contraste et de luminosité sont ajustés pour une bonne sélection du contour de la particule. La conversion en μm pour la mesure de la taille est réalisée grâce à une photo de calibration préalablement enregistrée.

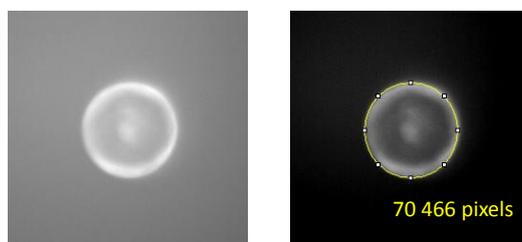


Figure 2.5. Image optique originale d'une particule en lévitation (à gauche) et mesure de son aire projetée en pixels (à droite).

Des images de la particule ont été enregistrées pour des pas d'environ 1% d'humidité relative.

La méthode a été validée par l'étude des propriétés de déliquescence d'une particule de NaCl bien connues dans la littérature (Cohen et al., 1987; Martin, 2000; Tang et al., 1997; Wise et al., 2007).

Une particule de NaCl solide de taille 61x74 μm a été piégée par nébulisation d'une solution de NaCl à 1 mol.L⁻¹ dans la cellule de lévitation. Des images ont été collectées durant l'humidification, puis l'assèchement progressif de la chambre expérimentale, provoqués par l'introduction de N₂ humidifié ou sec (Figure 2.6).

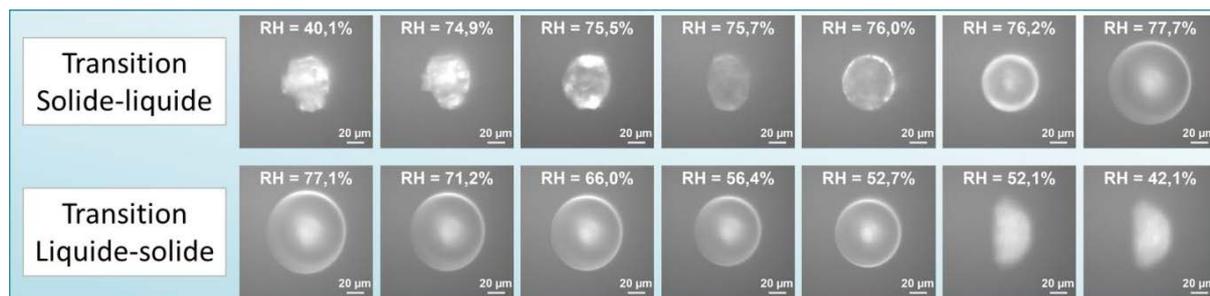


Figure 2.6. Evolution morphologique d'une particule de NaCl, provoquée par une augmentation ou une diminution de l'humidité relative.

Pour chaque valeur d'humidité relative, l'aire projetée (A) a été mesurée et le rapport A/A_0 (où A_0 est l'aire projetée de la particule sèche) déterminé afin de construire le cycle d'humidité illustré par la Figure 2.7. Ce cycle met en évidence deux points d'inflexion, caractéristiques des propriétés d'hygroscopicité de la particule de NaCl, soit le point de déliquescence $DRH = 75,5 \pm 0,9\%$ et le point d'efflorescence $ERH = 52,4 \pm 0,9\%$.

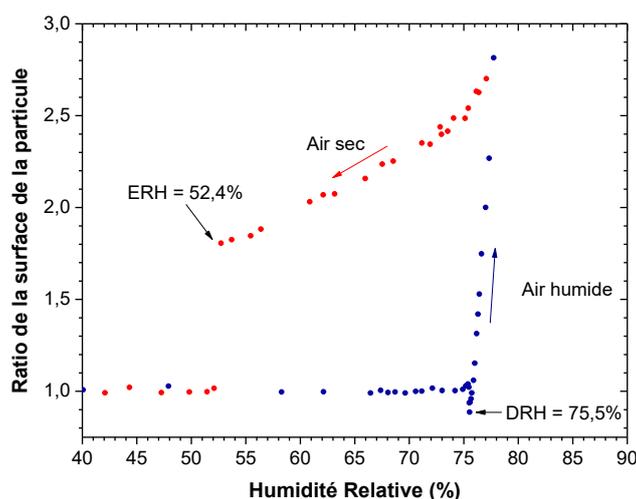


Figure 2.7. Cycle d'humidité d'une particule de NaCl

Les valeurs obtenues ont été comparées aux valeurs obtenues lors de travaux antérieurs dans le Tableau 2.1. Les écarts obtenus dépendent fortement des conditions expérimentales. La méthode employée par Wise et al. (2007) et Gupta et al. (2015) consiste en l'observation par microscopie

optique de l'évolution des particules de NaCl de 1 à 10 μm , et de 0,1 à 4,0 μm déposées sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'un film hydrophobe en Formvar. Tang et al. (1997) ont déterminé les DRH et ERH de particules de 6 à 8 μm de diamètre par un dispositif de lévitation électrodynamique. Enfin, Ebert et al. (2002) ont utilisé un microscope électronique à balayage et ont conclu qu'un décalage d'environ 20% de la valeur du ERH est observé lorsque la particule, de 0,1 à 20 μm , est déposée sur une surface.

Tableau 2.1. Points de déliquescence et d'efflorescence de particules de NaCl.

Référence	DRH	ERH	Expérience
Gupta et al. (2015)	75,5%	47,6-46,3%	Particule sur substrat /microscopie optique
Wise et al. (2007)	76%	44%	Particule sur substrat /microscopie optique
Tang et al. (1997)	75,3%	45-48%	EDB
Ebert et al. (2002)	77,5%	65%	Microscope électronique à balayage
Ce travail	75,5 %	52.4 %	Lévitation acoustique

La valeur de DRH obtenue pour des particules de NaCl lors de ces travaux de thèse est en bon accord avec les valeurs de la littérature. En revanche, la valeur de ERH est surestimée comme l'observe Ebert et al. (2002). La présence d'un germe de cristallisation est possible dans des gouttes de taille importante et favorise largement leur efflorescence. Aussi, le dispositif expérimental que nous utilisons permet de déterminer de valeurs de DRH correct mais ne sera pas utilisé pour déterminer des valeurs d'ERH.

2. Dispositifs pour l'étude de la photolyse de composés organiques soufrés isolés en matrice de gaz inerte et en phase gaz

Deux techniques complémentaires ont été employées pour comprendre la photolyse de composés organiques soufrés en phase gaz. La première est la technique d'isolement en matrice de gaz inerte à température cryogénique couplée à la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier qui donne la possibilité d'étudier des réactions unimoléculaires de photodégradation et d'en déterminer les mécanismes. La deuxième technique est la photolyse des composés volatils en phase gaz et le suivi *in-situ* par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

2.1. Etude de molécules isolées en matrice de gaz inerte

La technique d'isolement en matrice de gaz inerte à température cryogénique, développée au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle par George Pimentel (Whittle et al., 1954), consiste en l'emprisonnement d'atomes et/ou de molécules « invités » dans une matière solide « hôte » (Figure

2.8). Les différentes particularités de la technique d'isolement en matrice de gaz à température cryogénique et la possibilité de la coupler avec diverses techniques spectroscopiques font d'elle un outil pertinent permettant une multitude d'études et d'applications. L'étude vibrationnelle et structurale d'espèces réactives, la détection et la caractérisation d'intermédiaires réactionnels, la production et l'étude de nouvelles espèces réactives, la caractérisation de complexes moléculaires, l'étude de faibles interactions entre espèces et l'étude d'équilibres conformationnels (Dunkin, 1998), permettent de mieux comprendre la réactivité à l'échelle de la molécule pour de nombreuses applications dans le domaine de la chimie atmosphérique (Bava et al., 2017; Beccaceci et al., 2012; Tsuge et al., 2007; Viswanathan et al., 2006), l'astrochimie (Feldman et al., 2016; Zins and Krim, 2014) et du stockage d'énergie.

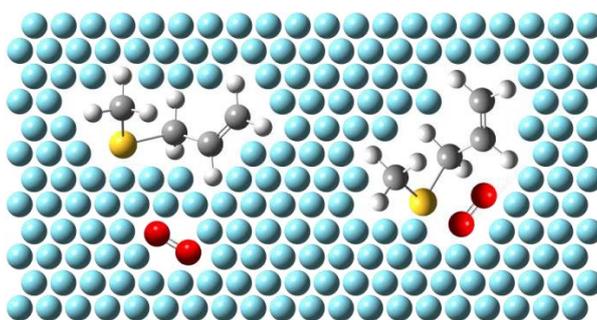


Figure 2.8. Isolement de molécules en matrice de gaz inerte.

Des taux de dilution de 1 : 200 à 1 : 1000 (espèce : gaz matriciel) sont usuellement utilisés lors des expériences en matrice à températures cryogéniques afin de favoriser le piégeage de molécule unique dans des cavités de la matrice hôte. Dans le cas d'un taux de dilution élevé, toute diffusion au sein de la matrice, ainsi que toute interaction, à l'exception avec le gaz hôte, sont évitées. Ainsi, l'étude de réactions unimoléculaires peut être favorisée.

Les produits utilisés lors de la préparation d'un échantillon destiné à une expérience d'isolement en matrice, c'est-à-dire l'espèce ou les espèces étudiées mais également le gaz hôte, nécessitent une haute valeur de pureté. En effet, en raison de la forte sensibilité de la technique, toute impureté peut être détectable par l'apparition de bandes spectrales dont l'absorbance est plus ou moins importante selon les proportions utilisées pour le mélange. Certains composés demandent alors une étape préliminaire de purification, notamment par procédé de distillation.

La technique d'isolement en matrice de gaz inerte est décrite plus en détails en annexe n°1.

2.1.1. Préparation des échantillons

La réalisation d'une matrice nécessite la préparation préalable d'un mélange gazeux. Le composé d'intérêt (ici le methyl thioglycolate, l'allyl methyl sulfide ou le S-allyl thiopropionate, Alfa Aesar, pureté : 98%, 98%, 99% respectivement), préalablement purifié, est introduit dans un tube de

Schlenk et connecté à une rampe à vide. Un ballon d'un litre est également branché à la rampe par une valve de type Young. Tout le système est vidé à l'aide d'une pompe mécanique et d'azote liquide qui piège le composé dans le tube de Schlenk pendant la purge du système. Une fois la rampe vidée, le mélange se prépare dans le ballon par des techniques manométriques standards par mesure des pressions partielles des composés et du gaz diluant. Le ballon contenant le mélange est ensuite connecté à la chambre contenant la matrice.

L'appareil utilisé lors des expériences d'isolement en matrice consiste en un système cryogénique à cycle fermé Displex (SHI-APD Cryogenics, modèle DE-202), équipé d'un compresseur à hélium HC-2D-1, d'une pompe rotative BOC Edwards, d'une pompe à diffusion Edwards et d'un piège à azote liquide. La première pompe permet d'atteindre une pression préliminaire de l'ordre de 10^{-2} Torr, avant la mise en marche de la pompe à diffusion qui permet quant à elle de travailler à une pression d'environ 10^{-6} Torr dans la chambre de la matrice.

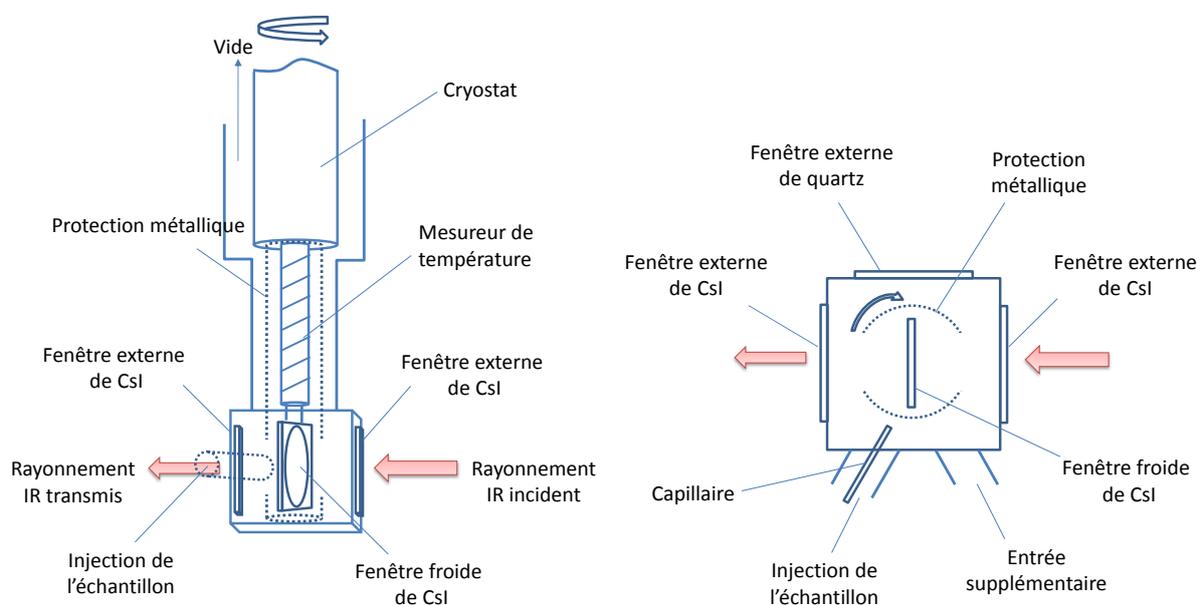


Figure 2.9. Chambre de la matrice vue de face (à gauche) et de haut (à droite) (d'après Gómez Castaño, 2009).

La chambre, de forme cubique, comporte deux fenêtres externes de CsI sur deux faces opposées, permettant l'enregistrement de spectres IR (Figure 2.9). Sur une autre des faces est placée une fenètre de quartz qui permet l'irradiation du dépôt par une lampe UV-Vis. Une entrée permet l'introduction du mélange gazeux préparé. Au centre de la chambre de la matrice se trouve une fenètre interne de CsI sur laquelle le dépôt s'effectue à une température de 10 K, au moyen de la méthode de dépôt pulsé (Figure 2.10). Cette dernière consiste en une série de condensations rapides de l'échantillon sur la fenètre froide. Un contrôleur de température LakeShore Cryotronics, Inc. modèle 331, permet de mesurer la température au niveau de la fenètre interne.

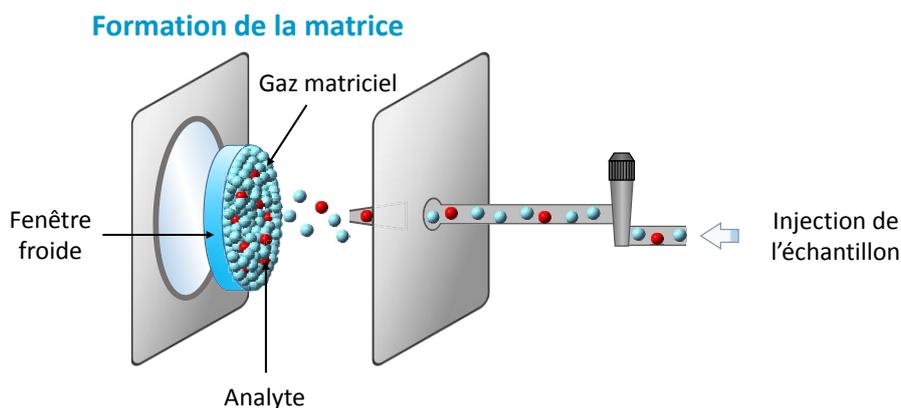


Figure 2.10. Introduction de l'échantillon gazeux par la méthode de dépôt pulsé et formation de la matrice sur la fenêtre froide (d'après Tobón Correa, 2008).

2.1.2. Spectromètre IRTF et traitement des données

Au cours des expériences, le suivi des modifications chimiques se produisant dans la matrice s'est effectué par l'utilisation d'un spectromètre IRTF NICOLET Nexus, équipé d'un détecteur MCTB cryogénique pour l'enregistrement de spectres de 4000 à 400 cm^{-1} , ainsi que d'un détecteur DTGS permettant cette-fois des analyses jusqu'à 180 cm^{-1} . Le spectromètre possède également deux séparatrices interchangeable, en KBr dopé au germanium ou en Mylar, couplées au détecteur MCTB ou DTGS respectivement.

Les spectres IRTF ont été enregistrés avant et à différents temps d'irradiation, avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$ et 1 cm^{-1} , et une accumulation de 64 et 128 scans respectivement. Les données sont récoltées et analysées grâce au logiciel OMNIC.

2.1.3. Irradiation de l'échantillon

La lampe d'irradiation Spectra-Physics au xénon-mercure utilisée s'étend de 200 à 800 nm et possède une puissance de 800 W . Un filtre d'eau est placé en sortie de lampe afin d'éliminer le rayonnement infrarouge et limiter le chauffage de la matrice.

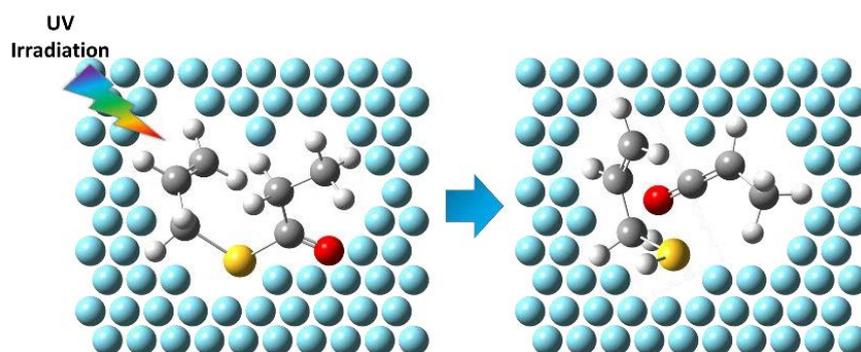


Figure 2.11. Génération de nouvelles espèces à partir d'une photolyse, dans une cage matricielle de gaz cryogénique.

2.2. Photolyse de composés organiques soufrés en phase gaz

Lors de ces travaux de thèse, des mélanges de composés organiques soufrés (methyl thioglycolate, allyl methyl sulfide et S-allyl thiopropionate) et de dioxygène ont été préparés par des techniques manométriques standards. Une succession d'expansions des différents composés chimiques sous forme gazeuse dans une rampe à vide de 166 mL permet d'obtenir le mélange souhaité. Les taux de dilution utilisés s'étendent de 1:1 à 1:41 entre les composés soufrés et le dioxygène pour les expériences de photo-oxydation. La haute pureté des produits utilisés est également un point essentiel afin d'éviter toute réaction secondaire.

Le mélange gazeux est introduit dans une cellule échantillon de 100 mL en verre en forme de croix (Figure 2.12). Cette cellule est équipée de deux fenêtres en CsI sur deux faces opposées permettant l'enregistrement des spectres IRTF. Elle comporte également deux fenêtres en quartz sur les deux autres faces, afin de pouvoir irradier l'échantillon gazeux grâce à une lampe émettant dans le domaine UV-Visible.

Les spectres IRTF de l'échantillon est enregistré en continu durant sa photolyse, avec une résolution de 1 cm^{-1} ou $0,5\text{ cm}^{-1}$ et une accumulation de 4 scans, grâce au spectromètre IRTF NICOLET Nexus. Les données sont enregistrées et analysées grâce au logiciel OMNIC.

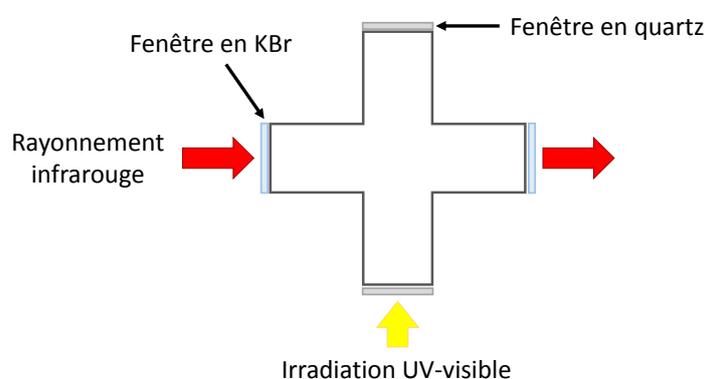


Figure 2.12. Schéma de la cellule d'échantillon gazeux.

La lampe UV-Vis utilisée pour la photolyse de l'échantillon gazeux a été décrite précédemment (cf. Partie 2.1.1.3).

3. Calculs de chimie quantique (DFT)

Les calculs de chimie théoriques sont une aide précieuse pour l'interprétation des résultats expérimentaux, notamment dans le cas d'étude des molécules isolées en matrice cryogénique ou en phase gaz.

Pour ces travaux de thèse, des calculs ont été effectués par utilisation du logiciel Gaussian09 (Frisch M. J. et al., 2016) sous Linux et application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT,

Density Functional Theory). La principale méthode de calcul utilisée est la B3LYP, avec les bases 6-31+G(d) et 6-311+G(2d,p).

Les calculs sont réalisés sur les composés pour lesquels les informations structurales et vibrationnelles sont incomplètes. La méthodologie d'étude consiste à explorer la surface d'énergie potentielle par rotation des angles dièdres par relaxation simultanée d'autres paramètres géométriques afin de mettre en évidence le minimum global et les minima locaux. La géométrie de chaque minimum d'énergie est optimisée et les propriétés vibrationnelles calculées par la méthode appropriée. Le calcul des propriétés vibrationnelles permet de confirmer l'inexistence de fréquences imaginaires (fréquences négatives), c'est-à-dire d'écarter les structures correspondantes aux points selles (états de transition). Les populations de l'équilibre conformationnel à une température quelconque sont calculées à partir des données de l'enthalpie libre G_n^0 (ou énergie libre de Gibbs) provenant de l'analyse thermochimique dérivée des calculs des propriétés vibrationnelles. Certaines structures peuvent être des formes énantiomères possédant la même énergie et le même spectre vibrationnel, et vont donc contribuer au calcul de population. En appliquant la loi de Maxwell-Boltzmann, il est possible de calculer le pourcentage de population P_n d'une conformation donnée à une température T (Tobón Correa, 2008) :

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^0}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^0}{RT}\right)}} \times 100 \quad (2.6)$$

Où A_n correspond à la dégénérescence de la conformation n et R à la constante des gaz parfaits.

Les fréquences sont corrigées par un facteur déterminé empiriquement pour chaque espèce afin d'ajuster au mieux les spectres expérimentaux et théoriques. L'attribution des modes vibrationnels est confirmée par la visualisation des vibrations fournies par le logiciel GaussianView.

Chapitre 3

Photodégradation et influence sur les propriétés d'hygroscopicité de particules de NaNO_3

Les particules contenant des nitrates sont omniprésentes dans la troposphère. Leur concentration est corrélée avec la concentration en oxydes d'azote d'origine anthropique. Les particules riches en nitrate résultent de la conversion gaz-particules des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) (formation de HNO_3 et NH_4NO_3) ou de la réaction entre ces oxydes d'azote et les aérosols atmosphériques existants (i.e. NaCl , CaCO_3 , etc.) (Dasgupta et al., 2007; Finlayson-Pitts, 2003; Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000; Rossi, 2003). Cette réaction est favorisée par la présence d'eau. Par conséquent, les aérosols riches en nitrate sont observés en concentration élevée dans les masses d'air provenant des zones urbaines et/ou industrielles (Harrison et al., 1996; Xu et al., 2014), principales sources de NO_x dans la troposphère. Par exemple, à Shanghai et Pékin, zones côtières urbano-industrielles présentant des concentrations particulaires très élevées, la concentration annuelle de nitrates dans les particules de tailles inférieure à $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) a été estimée à $6,6$ et $10,1 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement, représentant 18% et 25% de la masse ionique totale (Yao et al., 2002). Plus récemment, Xu et al. (2014) ont mesuré un taux moyen de 10% de nitrate dans les PM_{10} récoltés en zone urbaine.

Comme indiqué ci-dessus, NaNO_3 provient de la réaction entre des particules de NaCl marin et les NO_x atmosphériques. Les réactions mises en jeu sont bien décrites dans la littérature et rappelées dans le chapitre 1. Dans le cas d'une conversion incomplète de NaCl , une coexistence avec NaNO_3 est observée à l'échelle des particules (Scolaro et al., 2009). Cette réaction participe à la production d'espèces oxydantes et de chlore atomique dans l'atmosphère (George et al., 2015; Vaida, 2005).

Comme la plupart des sels inorganiques, NaNO_3 est soluble dans l'eau et possède la propriété d'adsorber l'humidité de l'air. Les propriétés d'hygroscopicité des particules dépendent de leur composition chimique (Wexler and Seinfeld, 1991). Ainsi, elles peuvent être altérées par des transformations physicochimiques subies lors de leur séjour dans l'atmosphère. Le changement des propriétés d'hygroscopicité des particules de NaNO_3 a été démontré lorsque celui est en mélange avec d'autres sels (Gupta et al., 2015; Wexler and Seinfeld, 1991) ou avec des composés organiques (Cruz and Pandis, 2000; Ghorai et al., 2014; Hansson et al., 1998). Dans les aérosols atmosphériques aqueux, l'ion nitrate est une espèce photochimique active. En effet, le maximum d'absorption de NO_3^- observé vers 300 nm permet sa photolyse par le rayonnement solaire (Mack and Bolton, 1999). Les ions nitrates sont des chromophores dans l'environnement et sont une source de NO_x , de radicaux OH et d'oxygène atomique ($\text{O}(^3\text{P})$), espèces très réactives en phase gaz et en phase aqueuse. Les mécanismes photochimiques de conversion des nitrates en phase aqueuse dans l'atmosphère sont complexes et conduisent principalement à la formation de NO_2 , HONO et de radicaux OH (Ye et al., 2017; Ye et al., 2016). Récemment, lors de campagnes menées en Atlantique Nord, Ye et al. (2016) ont montré la formation de HONO et NO_x via la photolyse rapide de particules riches en

nitrate. Par ailleurs, il a été démontré, dans certaines régions, que l'absorption des nitrates particulaires ne représentait que 1% de l'absorption du rayonnement total mais contribuait à la formation de 70% des radicaux OH (Kaur and Anastasio, 2017). Ces observations sont corroborées par des expérimentations réalisées en laboratoire, démontrant que le taux de photolyse de NO₃⁻ en phase particulaire est de deux ordres de grandeur supérieur à celui déterminé pour la phase gaz. Les mécanismes intervenant dans le processus de photolyse des particules ne sont pas clairement mis en évidence. A notre connaissance, les études de photolyse menées à l'échelle de la particule n'existent pas dans la littérature. Dans ce contexte, ce chapitre présente dans une première partie l'étude de la photochimie de gouttelettes individuelles de NaNO₃, réalisée au moyen d'un dispositif de lévitation couplé à la microspectrométrie Raman. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'impact de la formation de photoproduits sur les propriétés d'hygroscopicité des particules de NaNO₃. Enfin, dans une troisième partie, nous traitons de l'influence de la présence de NaCl dans des gouttes de NaNO₃ sur leur photochimie et leurs propriétés d'hygroscopicité.

Une partie de ce travail entre dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Shoji Ishizaka de l'Université de Hiroshima, Japon, soutenue par le Programme Hubert Curien SAKURA n° 34196RC.

1. Photodégradation de gouttelettes de NaNO₃

1.1. Préparation des gouttelettes de NaNO₃ et irradiation

Des solutions de NaNO₃ (3 mol.L⁻¹) ont été préparées par dissolution de NaNO₃ solide (Alfae aesar - 99.999% purity, metal basis) dans de l'eau déionisée (Milli-Q™, 18 MΩ). Le pH de la solution à température ambiante est égal à 6. Les particules ont été injectées dans la cellule de lévitation acoustique maintenue à une humidité d'environ 80%, selon le protocole décrit dans le Chapitre 2. Après stabilisation de la goutte, le volume de la particule varie entre 2,7.10⁻⁴ μL et 1,43.10⁻³ μL pour un diamètre apparent de 80 à 140 μm. Le spectre Raman des gouttelettes, enregistrés avant irradiation, montre des bandes à 718 et 1053 cm⁻¹ respectivement associées aux modes de déformation et d'élongation symétrique de l'ion NO₃⁻ en solution (Asher et al., 2011; Waterland and Kelley, 2000). L'intégration des bandes Raman permet d'estimer la concentration en ions NO₃⁻ dans la goutte, la méthodologie est présentée en Annexe n°2. Les concentrations en NO₃⁻ dans la goutte avant irradiation sont estimées entre 13,0 et 14,5 mol.L⁻¹ selon le volume de la goutte étudiée.

Les gouttes ont été irradiées à λ = 254, 260 et 302 nm comme décrit dans le chapitre 2. La longueur d'onde d'irradiation, λ = 254 nm, correspond à la transition π → π* de NO₃⁻, celle à λ = 302 nm au maximum de la bande d'absorption correspondant à la transition n → π*, et λ = 260 nm est située à l'intersection entre les deux bandes d'absorption (Figure 3.1).

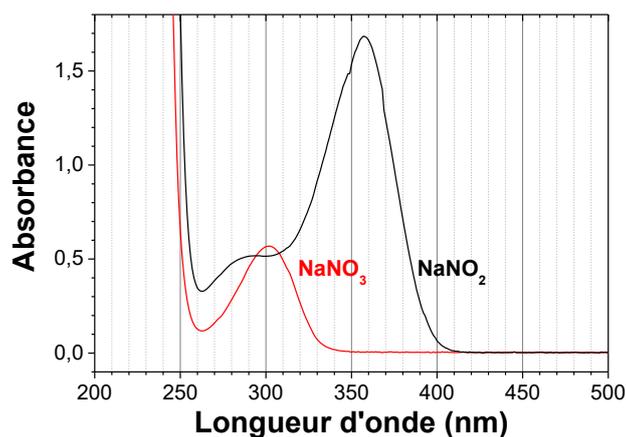


Figure 3.1. Spectres d'absorption UV-visible du nitrate de sodium (en rouge) et du nitrite de sodium (en noir) entre 200 et 500 nm.

Les expériences ont été réalisées à température et pression ambiante.

1.2. Photolyse d'une gouttelette de NaNO_3 : Caractérisation des produits formés

L'évolution de la composition chimique de la gouttelette individuelle de NaNO_3 soumise à irradiation a été analysée par spectroscopie Raman (Figure 3.2), l'évolution de sa taille pendant les expériences a été suivie grâce à la caméra rapide.

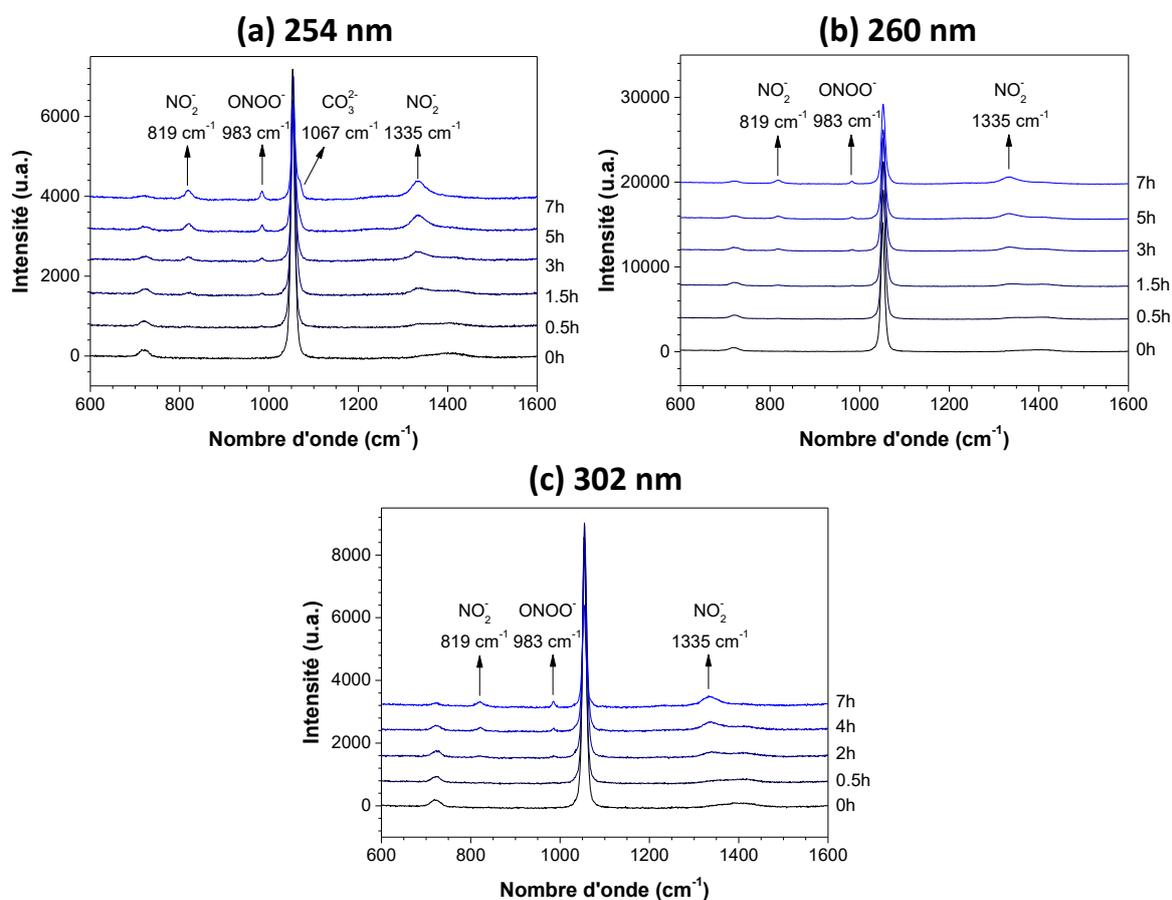


Figure 3.2. Spectres Raman de gouttelettes initiales de NaNO_3 avant et après irradiation à (a) 254 nm, (b) 260 nm et (c) 302 nm.

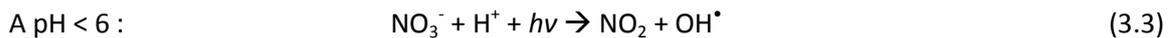
Avant 30 minutes d'irradiation, nous n'observons pas de modification des spectres Raman, et ce, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation. Ce résultat montre qu'aucun produit stable n'a pu être détecté dans nos conditions expérimentales.

A partir de 30 minutes d'irradiation, nous observons une diminution de l'intensité des bandes Raman correspondant aux modes de vibration de NO₃⁻ et l'apparition de nouvelles bandes à 819 et 1335 cm⁻¹ attribuées aux modes de déformation et d'élongation symétrique de l'ion NO₂⁻, et à 913 et 983 cm⁻¹ correspondant respectivement aux modes de déformation O-N-O et d'élongation N-O de l'ion ONOO⁻. Nous observons la formation du mélange de ces trois espèces pour les trois longueurs d'onde d'irradiation (Figure 3.2). La taille de particules ne varie pas pendant les 30 minutes d'irradiation.

Le mécanisme de photolyse des nitrates en solution aqueuse est largement décrit dans la littérature (Mack and Bolton, 1999) et conduit à la formation de nitrite et d'oxygène selon la réaction bilan (3.1) :



En réalité, la photolyse de NO₃⁻ s'effectue selon une succession de processus décrits par les réactions (3.2) à (3.12) (Goldstein and Rabani, 2007; Mack and Bolton, 1999) qui dépendent de la longueur d'onde d'irradiation, du pH du milieu et de la concentration initiale en NO₃⁻ (Benedict et al., 2017). Pour λ > 280 nm, la photolyse s'effectue selon les processus principaux suivants :



L'oxygène moléculaire peut alors réagir sous irradiation avec l'ion nitrate pour former l'ion nitrite et du dioxygène (Equation (3.5)).



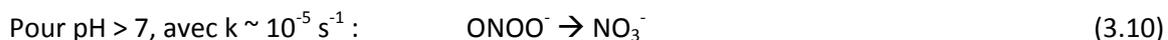
Les radicaux NO₂[•] et OH[•] générés par la réaction (3.2) peuvent se recombiner pour former ONOOH (Equation (3.6)) :



Pour λ < 280 nm, le nitrate se photolyse selon :



En solution, l'acide peroxy-nitrique et l'ion peroxy-nitrite s'isomérisent pour reformer l'ion nitrate (Equations (3.9) et (3.10)).



L'ion peroxy-nitrite est stable pour des pH basiques. Cependant, pour des pH supérieurs à 6, la réaction (3.9) entre en compétition avec les réactions de décomposition suivantes (Kissner and Koppenol, 2002) :



La réaction (3.12) se produirait pour des pH supérieurs à 8.

Selon les processus décrits ci-dessus, la présence des espèces stables NO_3^- , NO_2^- et ONOO^- est attendue pour une irradiation à $\lambda = 254$ et 260 nm et est en accord avec nos résultats expérimentaux. Les échelles de temps considérées dans nos expérimentations ne nous permettent pas de mettre en évidence les espèces intermédiaires de courte durée de vie.

Le rendement quantique de production de ONOO^- , ϕ_{ONOO^-} , est d'environ 10% d'après la littérature (Benedict et al., 2017; Goldstein and Rabani, 2007; Mack and Bolton, 1999). Pour un pH proche de 7, la formation de l'acide peroxy-nitrique est envisageable (Equation (3.7)) mais serait suivie par sa rapide décomposition en NO_3^- et NO_2^- selon les réactions (3.9) et (3.11). Le pH de la solution de NO_3^- (3 mol.L^{-1}) mesuré au moment de sa préparation, est égal à 6, indiquant qu'ONOOH serait préférentiellement formé ($\text{pKa} = 6,5$). Cependant, après stabilisation de la goutte dans le lévitateur, la concentration en NO_3^- est estimée à environ 14 mol.L^{-1} . Cette variation en concentration s'accompagne très certainement d'une variation du pH local. La formation et stabilisation de ONOO^- en solution nécessite un $\text{pH} > 8$.

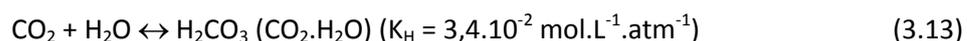
Lors de l'irradiation à 302 nm, la photolyse conduit à la formation de nitrite en solution suivant les réactions (3.4) et (3.5). Le rendement quantique de formation ϕ_{NO_2} dépend du pH et de la concentration initiale de la solution de nitrate (Benedict et al., 2017). Pour un pH proche de 7 et une concentration en NO_3^- initiale de 3 mol.L^{-1} , un ϕ_{NO_2} proche de 4% est attendu. Ce rendement est de 0,25 % pour un pH de 4 et une concentration initiale de 5 mol.L^{-1} (Finlayson-Pitts and Hemminger, 2000). Bien que le rendement de formation de l'ion peroxy-nitrite soit faible pour une irradiation à 302 nm (ϕ_{NO_2} d'environ 0,3 % d'après Benedict et al. (2017) et Goldstein and Rabani (2007)), nous observons cette espèce sans ambiguïté lors de nos expériences (Figure 3.2). L'hypothèse de la formation de ONOOH via la réaction (Equation (3.6)) suivie de la déprotonation de l'acide (Equation (3.7)) suppose que le pH de la goutte soit supérieur à 7, valeur proche du pKa. De plus, comme

mentionné ci-dessus, ONOO⁻ est stable dans des solutions basiques de pH > 8. L'apparition de ONOO⁻ non-attendue pour cette longueur d'onde d'irradiation, suivie par sa stabilisation, s'explique probablement par des changements de concentration et de pH à l'échelle de la particule.

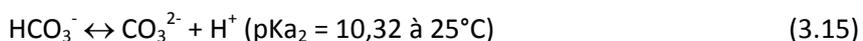
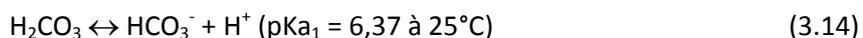
Enfin, l'ion nitrite possède deux bandes d'absorption dans la gamme de 200 à 400 nm (Figure 3.1). Cette réaction conduit à la formation d'oxydes d'azote gazeux (N₂O₃ ou N₂O₄), de radicaux et, en solution, de nitrate (Mack and Bolton, 1999). Dans nos conditions expérimentales, la photolyse de NO₂⁻ ne peut donc pas être exclue et peut intervenir dans le processus global de photolyse de la gouttelette.

Après un long temps d'irradiation, 5h pour λ = 254 nm, et 9h pour λ = 260 et 302 nm, nous observons l'apparition d'une nouvelle bande à 1067 cm⁻¹ (Figure 3.2) attribuée à la bande d'élongation symétrique de CO₃²⁻. La présence de HCO₃⁻ possédant une bande Raman caractéristique à environ 1015 cm⁻¹ (Davis and Oliver, 1972) n'a pas été observée lors de nos expériences.

Le CO₂ atmosphérique (280 ppmv) se dissout dans l'eau pure selon l'équilibre :

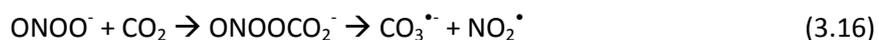


A son tour, l'acide faible H₂CO₃ se dissocie dans l'eau :



La détection de CO₃²⁻ dans les gouttes irradiées indique des conditions de pH local supérieur à 10 (d'après l'équation (3.15)). L'observation de la stabilisation d'ONOO⁻ dans nos expériences d'irradiation confirmerait ce pH basique.

Par ailleurs, l'ion peroxyxynitrite peut réagir en présence de CO₂ et conduire à la formation de CO₃²⁻ comme produit final de la réaction, via la formation d'un complexe ONOOCO₂⁻ et de radicaux CO₃^{•-} et NO₂[•] (Equation (3.16)) (Goldstein and Czapski, 1998).



Les radicaux peuvent alors réagir entre eux :



Ces réactions (3.16) et (3.17) impliquent la décomposition du peroxyxynitrite. Notons que le radical CO₃^{•-} possède une bande Raman caractéristique à 1062 cm⁻¹ (H. Bisby et al., 1998), qui ne peut être distinguée sur nos spectres puisqu'elle se superpose à la bande de CO₃²⁻ située à 1067 cm⁻¹.

La formation des ions carbonates n'est pas mentionnée dans la littérature traitant des processus de photolyse des nitrates en solution, ou dans des particules (Benedict et al., 2017; Ye et

al., 2017). En effet, dans les expériences de photolyse menées en solution, la quantité de CO_2 dissout est négligeable et ne nécessite pas la prise en compte de l'influence du CO_2 . A l'échelle de la particule, pour nos expériences, le rapport volume de la particule/volume de la cellule est d'environ $1,4 \cdot 10^{-8}$, ce qui favorise les interactions avec les composés gazeux du milieu ambiant. Enfin, le temps de contact dans nos expériences est suffisamment long pour envisager une dissolution du CO_2 et un équilibre conduisant à la formation de CO_3^{2-} . Une contribution du CO_2 atmosphérique dans le mécanisme de photodégradation de NO_3^- est donc plausible à l'échelle de la particule.

Enfin, l'observation de la variation des tailles des particules lors de l'irradiation montre qu'elle est de l'ordre de 10% et est de l'ordre de l'erreur de mesure.

1.3. Evolution de la photolyse de NO_3^- en fonction de la longueur d'onde

Les concentrations en NO_3^- , NO_2^- et CO_3^{2-} dans la goutte ont été estimées selon la méthode décrite en Annexe n°2, pour différents temps d'irradiation et pour les trois longueurs d'ondes d'irradiation (Figure 3.3.a, b et d). La quantité d' ONOO^- ne pouvant être estimée, son évolution a été suivie grâce à l'intensité de la bande Raman la plus intense à 983 cm^{-1} (Figure 3.3.c). Le comportement des espèces est similaire pour les irradiations à 260 et 302 nm et distinct de celui de l'irradiation à 254 nm. La quantité de nitrate décroît linéairement pour les trois longueurs d'ondes (Figure 3.3.a). Le calcul des pentes des droites correspondant au taux de dégradation apparent de NO_3^- sont de $1,21 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, $1,04 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et $1,08 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Il n'a pas été possible de déterminer des constantes de photolyse. En effet, le flux actinique n'a pu être déterminé. Dans nos conditions expérimentales, la consommation de NO_3^- est légèrement plus rapide pour une irradiation à 254 nm (+ 10%) qui peut s'expliquer par la différence d'énergie apportée au système. Le taux de production de NO_2^- suit une progression linéaire quasiment identique pour les trois longueurs d'onde d'irradiation jusqu'à 2,5h d'irradiation (Figure 3.3.b). Les taux de formation de NO_2^- sont de $1,01 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, $1,13 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et $1,08 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour des irradiations respectives à 254, 260 et 302 nm. Après 2,5h d'irradiation à 260 et 302 nm, le taux de production de NO_2^- est plus lent. Il se stabilise après 5h d'exposition, et diminue après 7h d'irradiation. La formation d' ONOO^- semble également suivre une évolution linéaire. Les pentes des droites (Figure 3.3.c) représentent le rapport d'intensité de la bande Raman de ONOO^- par rapport au temps d'irradiation. Les valeurs calculées sont de $0,001 \text{ h}^{-1}$ pour $\lambda = 254 \text{ nm}$ et $0,002 \text{ h}^{-1}$ pour $\lambda = 260$ et 302 nm . Après 9h d'irradiation, la formation d' ONOO^- se stabilise et commence à décroître légèrement. Les évolutions de la production d' ONOO^- pour les irradiations à 260 et 302 nm sont similaires.

Il est difficile de décrire l'évolution de la formation de CO_3^{2-} . En effet, il semblerait que l'espèce apparaisse brusquement après 5h ($\lambda = 254 \text{ nm}$) et 9h d'irradiation ($\lambda = 260$ et 302 nm) (Figure 3.3.d),

or ce n'est pas un comportement attendu. Cette observation s'explique probablement par la difficulté à décomposer la bande à 1067 cm^{-1} de celle du NO_3^- à 1053 cm^{-1} très intense, et donc à estimer correctement les concentrations en CO_3^{2-} . Il est donc difficile de corrélérer la formation du carbonate à celle de ONOO^- .

Nos résultats peuvent difficilement être comparés à ceux décrits dans la littérature. Par exemple, l'étude de la photolyse de solutions relativement concentrées en NO_3^- réalisées à 310 nm montre que les taux de formation de l'ion NO_2^- sont de l'ordre de 1.10^{-2} à $6.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour des concentrations respectives de 1 mol.L^{-1} et 6 mol.L^{-1} (Roca et al., 2008). Ces valeurs sont éloignées de deux ordres de grandeur des valeurs obtenues dans ce travail.

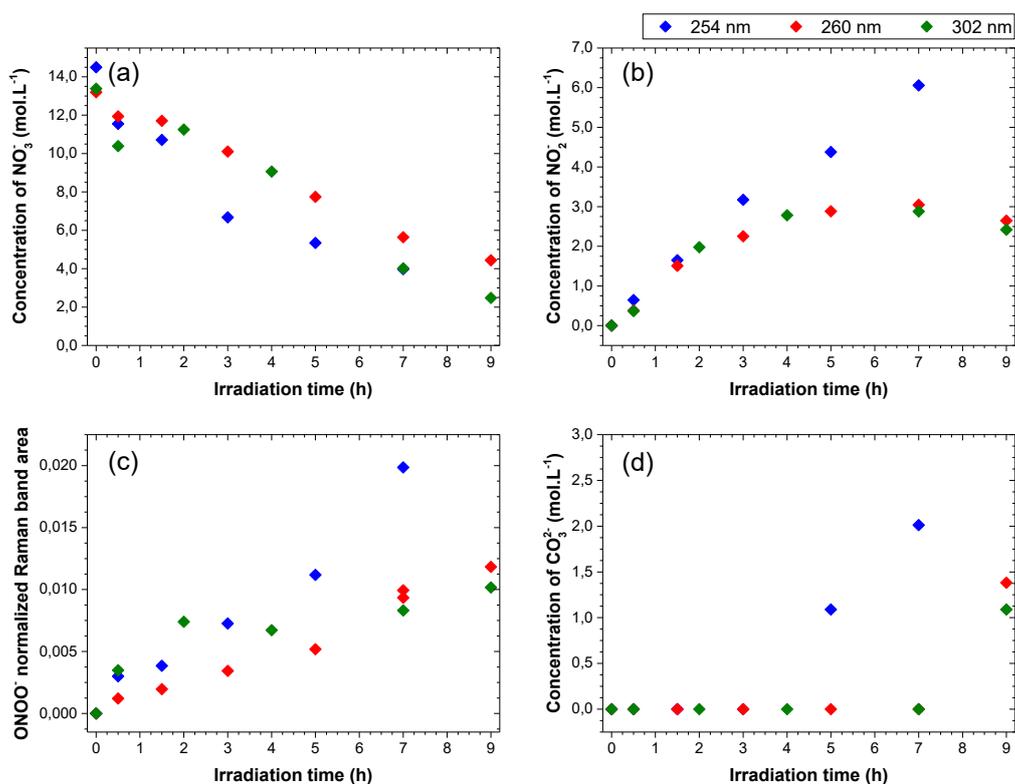


Figure 3.3. Evolution de la concentration en (a) NO_3^- , (b) NO_2^- et (d) CO_3^{2-} , et de (c) l'aire normalisée de la bande $\nu(\text{NO})$ de ONOO^- , en fonction du temps d'irradiation d'une solution de NaNO_3 à $\lambda = 254\text{ nm}$ (en bleu), 260 nm (en rouge) et 302 nm (en vert).

Des études expérimentales et théoriques antérieures mettent en évidence la modification des propriétés d'absorption du rayonnement UV-visibles lorsque la concentration de nitrate en solution aqueuse augmente (Hudson et al., 2007; Roca et al., 2008). Les coefficients d'extinction molaire de NO_3^- décroissent avec l'augmentation de la concentration, s'accompagnant d'un déplacement de la bande d'absorption UV-Visible, correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$, vers des valeurs de longueurs d'onde inférieures. Le changement des propriétés électroniques de NO_3^- en solution s'explique par la modification de la symétrie de l'anion induite par des interactions intermoléculaires plus importantes en solution concentrées (Hudson et al., 2007). Roca et al. (2008) montrent un déplacement de la

bande d'absorption de 300 nm à 289 nm pour une concentration en NO_3^- de 10 mol.L^{-1} . Cette modification des propriétés électroniques de NO_3^- implique une modification de la photoréactivité de la solution. Le taux de formation de NO_2^- décroît fortement pour des solutions dont la concentration en NO_3^- est supérieure à 1 mol.L^{-1} (Roca et al., 2008). D'après ces résultats, la photolyse de gouttes contenant des faibles concentrations en NO_3^- est plus probable dans l'atmosphère. Nos résultats montrent que même pour des concentrations en NO_3^- élevées, les photoproduits stables se forment sur des échelles de temps d'irradiation correspondant au temps de séjour des aérosols dans l'atmosphère.

A notre connaissance, ce travail est le seul traitant de la photolyse de gouttelettes individuelles. Les effets conjugués de surface et de confinement des ions nitrates induisent probablement des modifications des propriétés électroniques de NO_3^- ayant des conséquences sur les mécanismes et les cinétiques de photodégradation.

2. Modification des propriétés de déliquescence de particules individuelles de NaNO_3 induite par l'irradiation au rayonnement UV

L'étude des propriétés de déliquescence d'une particule de NaNO_3 en lévitation acoustique a été réalisée par suivi de l'évolution de sa taille pendant le processus d'humidification, avant et après 5, 10 et 15h d'irradiation à $\lambda = 254 \text{ nm}$, longueur d'onde pour laquelle la quantité de photoproduits est la plus importante (voir Partie 1). Cette partie a fait l'objet d'une publication soumise dans *Atmospheric Environment*. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

Comme attendu, avant exposition à la lumière UV, la particule de NaNO_3 montre une transition solide-liquide en une unique étape, avec un DRH à $75,0 \pm 0,9\%$.

Pour des temps d'irradiation allant jusqu'à 5h, la courbe de déliquescence montre clairement une transition en deux étapes, due à la production de NO_2^- au sein de la gouttelette. Ce résultat s'explique par la présence du double sel NaNO_3 et NaNO_2 au sein de la particule. En effet, en accord avec le diagramme de déliquescence expérimental du système binaire $\text{NaNO}_3 : \text{NaNO}_2$, cette transition est caractérisée par deux points de déliquescence : le MDRH (*Mutual Deliquescence Relative Humidity*) de $59,5 \pm 0,9\%$ et le DRH (*Deliquescence Relative Humidity*) dont la valeur dépend de la composition de la gouttelette. En revanche, ONOO^- pourtant détecté, ne semble affecter que faiblement les propriétés de déliquescence de la particule.

Pour des temps d'irradiation supérieurs à 5h, le comportement hygroscopique de la particule est nettement perturbé par l'augmentation des proportions en ONOO^- et la formation de CO_3^{2-} . Un décalage de la valeur du DRH en accord avec la proportion de NO_2^- formé est observé après 10h d'irradiation (DRH = 66,4%). Après 15h d'irradiation, la complexité de la transition solide-liquide de la

particule rend impossible son exploitation avec un simple diagramme de phase binaire. La courbe de déliquescence correspondante illustre plusieurs étapes de transition, certainement en accord avec le système quaternaire NO_3^- - NO_2^- - ONOO^- - CO_3^{2-} présent au sein de la particule.

Nous avons réalisé une étude similaire sur des gouttelettes déposées sur une surface hydrophobe afin d'évaluer l'effet de la taille des particules sur les propriétés de déliquescence des particules irradiées. En effet, la taille des particules étudiées en lévitation est élevée (80 - 100 μm) et s'éloigne des particules collectées dans l'atmosphère (< 10 μm). Il a été montré que la taille de la gouttelette (entre 10 et 120 μm), ainsi que la présence du support, n'ont pas d'influence sur le processus de déliquescence de ce système.

Manuscrit for Atmospheric Environment

Deliquescence behavior of photo-irradiated single NaNO₃ droplets

Samantha Seng¹, Fangqin Guo², Yeny A. Tobon¹, Tomoki Ishikawa², Myriam Moreau¹, Shoji Ishizaka²,
and Sophie Sobanska^{1,3*}

¹Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université de Lille, Sciences et Technologies, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

²Department of chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan.

³Institut des Sciences Moléculaires, CNRS UMR 5255, Université de Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

* Corresponding author. E-mail address: sophie.sobanska@u-bordeaux.fr

Abstract

Nitrate-containing particles are ubiquitous in the troposphere because NO₃⁻ ions in aerosol fraction ultimately derived from the anthropogenic emissions of NO_x. Nitrate ions are recognized as photoactive species in aqueous phase through complex photochemical process that may contribute to the formation of oxidant in the atmosphere. The chemical transformations of aerosol particles in the atmosphere often imply modification of particle hygroscopic properties. Although the photo-transformation of nitrate ions into nitrite within aerosol particles has been investigated, the influence of the photoproducts formation on the hygroscopic behavior of particles has not been reported. The hygroscopic properties of ultraviolet (UV) irradiated NaNO₃ single droplets were examined using Raman microspectrometry. We have demonstrated for the first time that the irradiation of NaNO₃ particle affects the hygroscopic behavior of particles. For short time exposure, the hygroscopic behavior of irradiated particles exhibited two-stage transitions and was well reproduced by the experimental NaNO₃-NaNO₂ phase diagram. The increase in the production of NO₂⁻ shifted the deliquescence relative humidity (DRH) values toward the NaNO₂ limit when the peroxyxynitrite ONOO⁻ ions did not affect the hygroscopic properties of particles. On the other hand, the hygroscopic behavior of long time irradiated particles cannot be explained with the NaNO₃-NaNO₂ deliquescence phase diagram. We have demonstrated that the influences of the droplet size and the substrate on the deliquescence are negligibly small in this system.

Keywords

Atmospheric aerosol, sodium nitrate, photochemistry, hygroscopicity, Raman spectroscopy, single particle.

1. Introduction

In the atmosphere, the interaction between water vapor and aerosol particles has a crucial influence on many relevant atmospheric processes such as (i) particle aerodynamic properties and then wet and dry depositions, (ii) cloud-droplet nucleation efficiency, (iii) optical properties of aerosols that contribute to the direct and indirect radiative forcing on climate change and (iv) chemical reactivity of aerosols and then atmospheric chemistry and oxidative capability of the atmosphere. The water uptake by aerosols mainly depends on their chemical composition which is generally a complex mixture containing numerous inorganic salts and organic materials. The hygroscopic properties of aerosols present in the atmosphere or inorganic salt particles as model aerosols have been extensively studied (Shaw and Rood, 1990; Tang and Munkelwitz, 1993; Wise et al., 2009). In addition, theoretical models from thermodynamic considerations have been used to predict the hygroscopic behavior of single and multi-component aerosol particles. It is well established that the hygroscopic properties of particles are drastically different for multi-components particles since it depends on the particles composition (Gupta et al., 2015; Li et al., 2014; Potukuchi and Wexler, 1995a, 1995b; Wexler and Seinfeld, 1991). The chemical composition of aerosols is source-dependent but aging processes in the atmosphere can significantly modify the chemical composition of particles. Aging of aerosol in the atmosphere includes complex heterogeneous chemical processes induced by the interaction between particles and/or gaseous phase but also implies the interaction with solar radiation. The light absorption by some atmospheric chemical compounds may lead either to a direct photolysis or undergo a transformation induced by photoactive species and then modify the chemical and physical properties of aerosol particles. Nitrate ions are recognized as photoactive species in aqueous phase which contribute to the formation of free OH radicals in the atmosphere. The photochemistry of nitrate ions (NO_3^-) has been widely investigated since nitrate is one of the most groundwater pollutants posing concern about photolytic nitrite production (Mark et al., 1996). The absorption spectrum of NO_3^- is dominated by a weak $n \rightarrow \pi^*$ band around 302 nm ($\epsilon = 7.2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and a much stronger $\pi \rightarrow \pi^*$ band at 200 nm ($\epsilon = 9900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) giving various complex photo-processes driven by the excitation wavelength (Goldstein and Rabani, 2007; Mack and Bolton, 1999). It is well-known that the overall stable products resulting from the photolysis of aqueous NO_3^- at $\lambda > 280 \text{ nm}$ are NO_2^- and ONOO^- following complex photo-processes which were widely scrutinized as previously mentioned (Mack and Bolton, 1999). Nitrates are also ubiquitous ions in all type of ambient particles. The amount of nitrate-containing particles is especially high in the urban area because NO_3^- in aerosol fraction ultimately derived from the anthropogenic emissions of NO_x (Vaida, 2005; George et al., 2014, 2015). Consequently, the comprehensive photochemistry of nitrate was extended to the atmospheric

photochemistry of aerosols (George et al., 2015). Actually, photo-transformation of nitrate ions into nitrite within aerosols particles has been recently reported (Gankanda and Grassian, 2014). The formation of photoproducts and/or intermediates in the particle might induce some changes in microphysical properties of particles such as hygroscopic behavior that is not questioned yet. Studying the processes of single aerosols is a benefit to a better understanding of the physicochemical mechanisms intervening in the atmosphere as recently demonstrated (Ault et al., 2013; Laskin et al., 2016; Steimer et al., 2015). The results obtained from levitation and deposited-single particle experiments strongly support the single particle investigation needs, especially for measuring hygroscopicity properties of particles (Cotterell et al., 2014; Krieger et al., 2012). The size evolution, chemical heterogeneity and microphysical states can be unambiguously identified with a high degree of spatial (lateral and axial) resolution, which are crucial parameters for recent aerosol research.

In this work, we have investigated the hygroscopic behavior of single nitrate-containing droplets after UV-Vis irradiation. The study was conducted on both levitated single particles and single particles deposited on hydrophobic substrate. In both cases, the composition of particles was probed by Raman microspectrometry. In order to fully understand the deliquescence behavior of irradiated particles, we have complementary described for the first time the hygroscopic behavior of NaNO_3 - NaNO_2 binary aerosol particles, which cannot currently be predicted by available thermodynamic simulation software (i.e. E-AIM). The potential application for hygroscopic properties of atmospheric particles is also discussed.

2. Experimental

2.1. Single particle reactors coupled with Raman microspectroscopy (RMS)

Two experimental setups are used for investigating the hygroscopic behavior of single particles consisting of size-reduced reactor chamber for single particle investigation coupled with Raman microspectrometer. First, an acoustic levitator is employed for coarse particles investigation with contactless conditions. Secondly, particles are deposited on hydrophobic substrate for experiments.

The levitation experimental setup has been described elsewhere (Tobon et al., 2017) and is briefly reported here. It consists in a modified ultrasonic levitator (APOS BA 10, Tec5, Germany) installed within a homemade small-dimension environmental cell which is adapted onto the microscope of a Raman microspectrometer. The environmental acoustic levitation cell is equipped with two inlet/outlet valves for flowing dry or humid N_2 air to vary and stabilize the relative humidity (RH) in the cell from 10% to 90% with an accuracy of $\pm 0.9\%$. The Relative Humidity (RH) and temperature are measured with a sensor (Sensirion, SHT75) which is placed close to the levitated

particle. The levitation cell contains three quartz windows, allowing *in situ* irradiation of the levitated particle. Aerosol droplets are introduced into the chamber using a nebulizer (OMRON MicroAIR U22) which generates droplets with a size of $\sim 5 \mu\text{m}$. Microdroplets with bigger size are formed by coalescence in the levitation cell. The experimental device allows trapping and stabilizing microdroplets with 2D-projected diameters ranging between 30 and 120 μm within the acoustic levitation cell for few days without any particle changes (i.e. in size or in composition).

Because the environmental cell dimensions are adapted onto the Raman microspectrometer, the chemical composition of levitated particles is probed online by Raman microspectroscopy with *in situ* conditions. Measurements are performed with a LabRam visible spectrometer (Horiba Scientific) equipped with a CW 633 nm laser, a 1800 gr.mm^{-1} grating and a Synapse 1024 x 256 CCD detector, coupled with an Olympus BX40 microscope using a Nikon 50 \times (N.A. = 0.45; WD = 13.8 mm) objective. A speed high resolution video camera (Basler Ace NIR, 2048x2048 pixels) adapted on the optical microscope provides the evolution of the physical appearance (size, shape) of the trapped particles with a millisecond time resolution.

A homemade static chamber mounted on the stage of an inverted optical microscope (Olympus, IX71) is used for investigating the deliquescence properties of single droplets with size ranging from 10 to 30 μm , deposited on a hydrophobic substrate. The upper and bottom surfaces of the static chamber are respectively equipped with a quartz glass and a glass coverslip treated with dichlorodimethylsilane. The particles are generated by an ultrasonic nebulizer (Omron, NE-U07) and deposited on the substrate. A focused laser beam from a DPSS laser (671 nm, Shanghai Dream Lasers, SDL-671-300T) through an objective lens ($\times 100$, N.A. = 1.30) is used as excitation light source for Raman spectroscopy. Raman scattering light from the single droplets is collected by the same objective lens. After passing through a long-pass edge filter (Semrock, LP02-671RU-25) to remove Rayleigh scattering by the droplet, Raman scattering light is focused onto the entrance slit of a polychromator (SOLAR TII, MS3504i, 1200 gr.mm^{-1}) and analyzed by a cooled EMCCD detector (ANDOR, Newton DU970N-BV). The RH in the chamber is controlled with a flow system described in a previous work (Ishizaka et al., 2014). The RH is measured by a humidity probe (A1-SDI-9130.52, Lufft). Bright-field images under the microscope are observed by using a CCD camera (TOSHIBA TELI, CS9301-03).

2.2. Preparation of mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles and UV irradiation of pure NaNO_3 droplets

First, the binary NaNO_3 - NaNO_2 diagram is established by measuring deliquescence properties of single particles which are composed of a mixture of both pure species. Commercial sodium nitrate (NaNO_3) and sodium nitrite (NaNO_2) powders (Alfa Aesar – 99.999% purity) and ultrapure deionized

water (Milli-Q™, 18 MΩ) are used to prepare pure aqueous solutions of 1.0 M. The NaNO₃ and NaNO₂ mixtures are prepared by volumetric mixing of pure solutions of NaNO₃ and NaNO₂ to obtain solutions with X_{NaNO_3} comprised between 0 and 1. After stabilization, microdroplets with size of $70 \pm 10 \mu\text{m}$ are typically trapped for experiments performed at $22.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and various RH.

Secondly, pure NaNO₃ single droplets in levitation or deposited on substrates are submitted to UV irradiation. The aerosol water droplets containing NaNO₃ (3.0 M) are injected in the levitation cell at 22°C and $\text{RH} = 80.0 \pm 0.9\%$. Typical droplet with a diameter of $70 \pm 2 \mu\text{m}$ is trapped in these experimental conditions. The irradiation of unique droplet is conducted using an UV-visible lamp (Hamamatsu LC8 Hg-Xe L8252) equipped with a filter for irradiation at $\lambda = 254 \pm 25 \text{ nm}$. The power of the lamp is measured before each experiment to insure the reproducibility of experiments ($P = 115 \text{ mW}$ at 254 nm for 100% transmission). The diameter of the lamp spot is about 6 mm and larger than the particle size. As mentioned previously, the photolysis of nitrate anion in dilute solution is well studied (Mack and Bolton, 1999) since the absorption spectrum of NO₃⁻ shows two maxima around 200 nm and 302 nm. At $\lambda < 280 \text{ nm}$, the formation of ONOO⁻ is favored when NO₂⁻ is expected for $\lambda > 280 \text{ nm}$. In our single-droplet irradiation experiments, several wavelengths are tested and both NO₂⁻ and ONOO⁻ photoproducts are observed whatever the λ , thus 254 nm is chosen to insure the fast photolysis of the droplet.

In the experiments on hydrophobic substrates, aerosol water droplets containing NaNO₃ (3.0 M) are deposited on the hydrophobic glass surface in the chamber. The droplet with a diameter of 10 or 30 μm was irradiated by emission from a low-pressure mercury lamp (Hamamatsu, L937-04, $\lambda > 253.7 \text{ nm}$) through the quartz window.

2.3. Determination of the chemical composition of aqueous single droplet

Since the size-reduced cells are coupled with Raman microspectrometry, the chemical composition of the single aqueous particle, can be measured during the experiments. A calibration curve is plotted by recording Raman spectra from known composition of NaNO₃-NaNO₂ solutions ($0.0 < X_{\text{NaNO}_3} < 0.8$). For each molar fraction X_{NaNO_3} , the integrated area of the typical Raman bands at $\sim 1053 \text{ cm}^{-1}$ and 819 cm^{-1} , assigned to the stretching and bending modes of NO₃⁻ and NO₂⁻ groups in solution, respectively, are processed using Labspec5 software. Similar bands ratios are obtained from levitated NaNO₃-NaNO₂ particles spectra. The calibration curve is presented in the Figure S1 of Supporting Information. The composition of the droplets during the hydration process is punctually verified.

3. Results and discussion

3.1 Deliquescence behavior of photo-irradiated single NaNO_3 droplets

The deliquescent behavior of NaNO_3 particles was investigated before UV irradiation. Figure 1(a) shows the typical changes in the optical images of a NaNO_3 particle levitated in air during humidifying process.

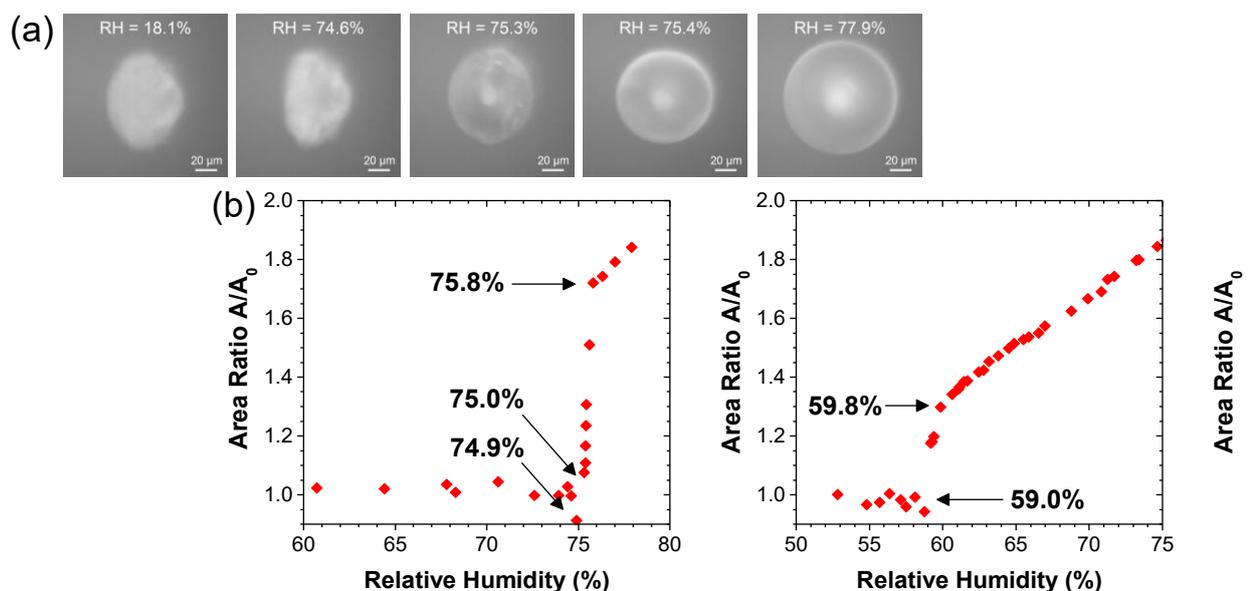


Figure 1. (a) Optical images and (b) the plots of the area ratio as a function of relative humidity of a NaNO_3 particle levitated in air during humidifying process.

As shown in Fig. 1(a), the diameter of the particle was constant at 95 μm until $\text{RH} = 74.9\%$, but when the RH was higher than 75.0%, the particle size increased with increasing the RH . The hygroscopic growth of the particles can be defined by the ratio of humidified particle surface area (A) measured on the optical image at specific RH to the initial particle surface area (A_0) at $\text{RH} \sim 10.0\%$. The area ratios (A/A_0) obtained for the particle during the humidifying process are plotted in Fig. 1(b). The plots of the area ratio as a function of relative humidity for the pure NaNO_3 ($X_{\text{NaNO}_3} = 1.0$) particle evidence a single-stage phase transition with DRH at 75.0% ($\pm 0.9\%$). Before the deliquescence transition, a slight decrease in size was observed due to the water adsorption in the lattice imperfections of the solid salts in the particle and structural rearrangement inside the crystal lattice (Gupta et al., 2015 and references herein). The DRH value measured for the levitated NaNO_3 particle is consistent with the reported values (Gupta et al., 2015; Hoffman et al., 2004; Tang and Fung, 1997).

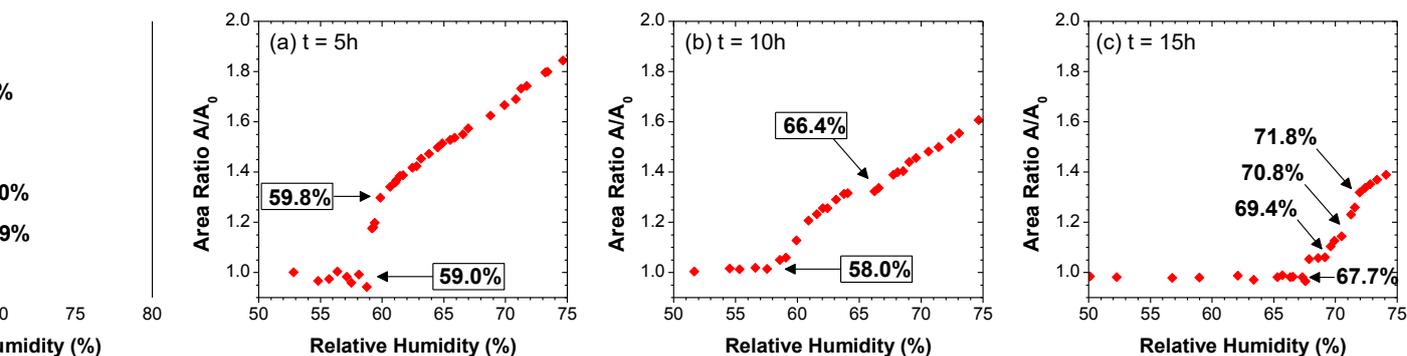


Figure 2. Deliquescence curves of levitated NaNO₃ particle as a function of growing relative humidity, for three irradiation times ($\lambda = 254 \pm 25$ nm): (a) 5h, (b) 10h and (c) 15h.

The hygroscopicity of the NaNO₃ particle after irradiation with UV light ($\lambda = 254 \pm 25$ nm) for 0.5, 1, 5, 10 and 15 hours was examined. The UV-irradiated droplet was dried and then, progressively exposed to humidity. Figure 2 shows the plots of the area ratio as a function of relative humidity for the UV-irradiated NaNO₃ particle at irradiation time of $t = 5, 10$ and 15 h. It is noteworthy that the deliquescence curves of the particle after light irradiation have multiple inflection points. The deliquescence curves of the UV-irradiated particle show the two-stage transitions, which are typical behavior of a binary mixture of salts. The present results clearly suggest that the hygroscopic properties of the NaNO₃ particle would be modified by the photochemical aging processes. It has been reported that the photolysis of aqueous NO₃⁻ at $\lambda > 200$ nm gives rise to the formation of NO₂⁻ and ONOO⁻ as the only stable products (George et al., 2015; Goldstein and Rabani, 2007; Mack and Bolton, 1999). In the present experiment, since ultraviolet light with a wavelength of 254 nm was used as an excitation light source, the formation of NO₂⁻ and ONOO⁻ might contribute to the change in hygroscopicity of the particles. To ascertain which of the chemical species primarily caused the two-stage transitions, Raman spectra of the particle were measured before and after UV irradiation, as shown in Figure 3.

Before UV irradiation, the Raman spectrum of NaNO₃ particle shows typical bands at 1053 and 718 cm⁻¹ assigned respectively to the symmetric stretch and in-plan bend of isolated NO₃⁻ ion. On the other hand, after UV-irradiation, the formation of nitrite ion NO₂⁻ and peroxyxynitrite ion ONOO⁻ within the aqueous droplet are evidenced with Raman bands at 819 and 1335 cm⁻¹ assigned to bending mode and symmetric stretching mode of NO₂⁻ ion, and Raman bands at 913 and 983 cm⁻¹, corresponding to the O-N-O bending mode and N-O stretching mode of ONOO⁻ ion, respectively. After a long time irradiation (> 5 h), an additional Raman band at 1067 cm⁻¹, assigned to the ν_1 stretching vibration mode of CO₃²⁻ was clearly observed (Figure 3). The carbonate species may arise through the interaction between individual aqueous droplet and atmospheric CO₂. Indeed, the formation of carbonate during the photolysis of bulk aqueous NaNO₃ is not reported in the literature

but the surface area of the single droplet likely promotes the interaction between the particle and the gaseous phase and may explain the formation of carbonate species at the single particle scale when a long exposure time to CO_2 occurs. It is worth mentioning that the relative intensity of NO_2^- in the aqueous droplet is greater than that of ONOO^- at the early stage of the reaction. Therefore, we assumed that the two-stage phase transitions were caused by NO_2^- .

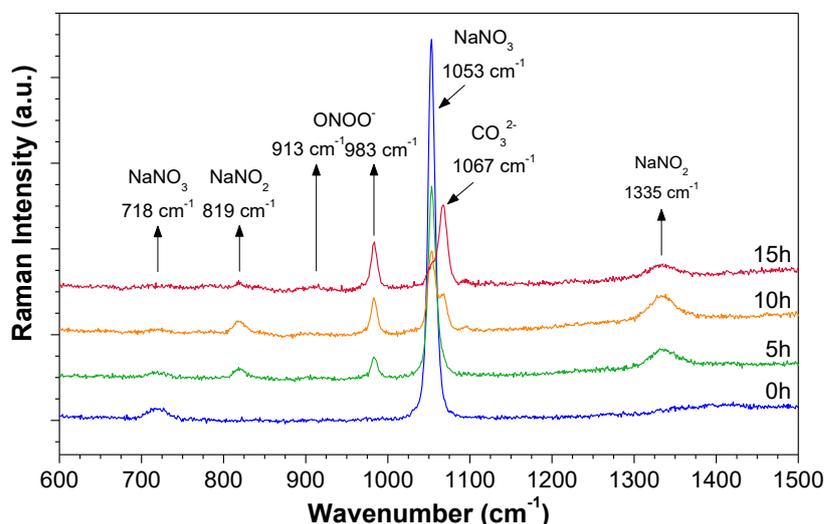


Figure 3. Raman spectra of a levitated NaNO_3 droplet before and after 5h, 10h and 15h of irradiation with UV-light ($\lambda = 254 \pm 25$ nm).

3.2. Deliquescence phase diagram of mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles

To confirm the above hypothesis, the deliquescence phase diagram of mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles is needed. As the humidifying processes of inorganic salts are governed by thermodynamics, a range of thermodynamic models have been developed to predict the deliquescence behavior or the ionic activity coefficients of two-component aerosol particles (Ansari and Pandis, 1999; Clegg et al., 1998; Tang, 1976; Wexler and Clegg, 2002; Zuend et al., 2008; Zuend et al., 2010). Unfortunately, models do not include NO_2^- as a potential product in aqueous phase of aerosols and the deliquescence diagram of binary NaNO_3 - NaNO_2 system cannot be predicted. Thus, we have complementarily described for the first time the hygroscopic behavior of NaNO_3 - NaNO_2 binary aerosol particles. NaNO_3 - NaNO_2 levitated particles, with mole fraction ranging from $X_{\text{NaNO}_3} = 0.0$ to 1.0, are progressively humidified. Raman spectra and optical images of particles were recorded when the relative humidity rises in the levitation cell (see experimental section) to derive experimental phase diagrams for deliquescence as shown in Figure 4 (details of experiments were described in the supporting information). As expected, the hygroscopic growth curves of pure NaNO_3 ($X_{\text{NaNO}_3} = 1.0$) and NaNO_2 ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.0$) particles evidence a single-stage phase transition with DRH at 75.0% (\pm

0.9%) and 67.3% ($\pm 1.5\%$). The DRH value observed for pure levitated NaNO_2 particle is reported in the present work for the first time.

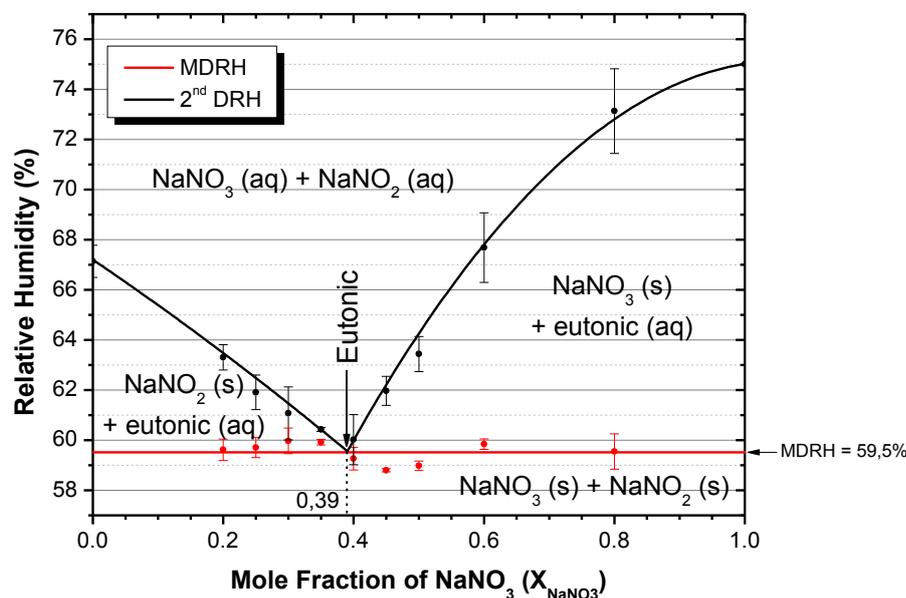


Figure 4. Deliquescence phase diagram of mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles, with MDRH (in red) and DRH (in black) experimental values.

The diagram evidenced four distinct domains. (i) For RH values below the mutual deliquescence relative humidity (MDRH) = 59.5%, particles consist of a mixed solid NaNO_3 and NaNO_2 for all mole fractions. (ii) In the area between the MDRH and DRH for $X_{\text{NaNO}_3} < 0.39$, a coexistence with solid NaNO_2 and an aqueous phase with the eutonic composition is found, when (iii) for $X_{\text{NaNO}_3} > 0.39$ solid NaNO_3 and aqueous phase with the eutonic composition are mixed. (iv) Finally, above the DRH values, both NaNO_3 and NaNO_2 are mixed in the aqueous phase for all mole fractions. All the mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles show the first phase transition at the MDRH regardless the initial particle composition. Thermodynamically, as the phase transition of mixed-salts is driven by the water activity at the eutonic point, the MDRH is then independent of the mixing ratio of the two salts. Similar results have been reported for many different combinations of inorganic salts (Gupta et al., 2015; Li et al., 2014; Wexler and Seinfeld, 1991). Interestingly, although the eutonic composition is similar for reported binary systems including NaNO_3 i.e. NaCl - NaNO_3 (Gupta et al., 2015), Na_2SO_4 - NaNO_3 (Tang and Munkelwitz, 1994) and NaNO_3 - NaNO_2 (this work), the MDRH values strongly differs from 67.9% to $\sim 60\%$ suggesting that NaNO_3 - NaNO_2 mixed particles are more hygroscopic than other atmospheric NaNO_3 -containing particles. For the NaNO_2 -rich particles of $X_{\text{NaNO}_3} < 0.39$, which contain more NaNO_2 than the eutonic composition, the DRH values approach the DRH of pure NaNO_2 as the NaNO_2 concentration is increased. For NaNO_3 -rich particles ($X_{\text{NaNO}_3} > 0.39$), the DRH values approach that of pure NaNO_3 as the NaNO_3 mole fraction is increased. As previously reported, this suggest that

the deliquescence second stage is purely driven by the solid salt remaining after the first deliquescence of the eutonic composition. Finally, the MDRH and DRH values are not affected by the initial size of the particles.

3.3. Relationship between $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ molar ratio and hygroscopicity of photo-irradiated particles

As shown in Figure 3, the NO_2^- and ONOO^- were observed in the Raman spectra. The photoproducts are observed on Raman spectra from 10 min exposure and a plateau is observed after 15h of irradiation. It is worth mentioning that the position of Raman peak for NO_3^- , NO_2^- and ONOO^- does not evolved with the irradiation time. The relative proportion of the integrated areas of the NO_3^- and NO_2^- bands (i.e. $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$) are measured in the aqueous droplets to estimate the NaNO_3 molar fractions from the calibration curve. The deduced X_{NaNO_3} are 0.92, 0.83, 0.38, 0.16, 0.14, for 0.5h, 1h, 5h, 10h and 15h of irradiation, respectively, corresponding to NaNO_3 -rich, eutonic-like and NaNO_2 -rich particle compositions. The deliquescence behavior of the particle irradiated by UV light for 1 hour (data are not shown) is represented by two-stage transitions at 59.5% and 73.5%, which is a typical behavior of a binary mixture of inorganic salts. This result is well explained by the NO_2^- formation, which occurs during irradiation process and detected by RMS. The two values found for the UV-irradiated particle match well with the MDRH and DRH values observed on our experimental $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ phase diagram (Figure 4) for particle with $X_{\text{NaNO}_3} = 0.85$. This result agrees with the NO_3^- molar fraction of 0.83 determined by RMS for the UV-irradiated droplets.

The deliquescence curve of the 5h-irradiated NaNO_3 particle (Figure 2(a)) shows two-stage transitions at 59.0 % and 59.8 %. The first deliquescent point, which is clearly observed on the diagram, agrees well with the MDRH value obtained in the $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ deliquescence diagram (Figure 3). The second inflection point observed on the curve at 59.8% is assigned to a second DRH transition. The DRH value at 59.8% corresponds to a NO_3^- conversion into NO_2^- of about 62% ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.38$) according to the experimental $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ deliquescence phase diagram (Figure 4). The composition found close to the eutonic point explains the close values found for MDRH and DRH after 5h of UV irradiation.

Actually, ONOO^- anion formation is also observed on Raman spectrum (see Figure 3) but seems to have low influence on the deliquescence behavior. This is likely due to the low proportion of ONOO^- after 5h of UV irradiation.

For 10h of UV irradiation, two-stage transitions are observed at 58.0% and 66.4% (Figure 2b). The increase of the DRH value agrees with the NO_2^- aqueous phase enrichment. The NO_3^- molar fraction in the droplets is estimated to be 0.16 from RMS measurements. However, the MDRH and

DRH values are slightly shifted from the values expected from the deliquescence diagram i.e. 59.5% and 64.5%, respectively. The discrepancy may be explained by an increasing formation of additional ONOO^- and CO_3^{2-} photoproducts with the UV irradiation which are detected on Raman spectra. The formation of secondary ions induces some complexity into the system that cannot be described with a simple binary diagram. Since theoretical models predicting the chemical composition and physical states of aerosols containing ionic species do not consider ionic activity of NO_2^- , the prediction of MDRH and DRH values for ternary and quaternary systems observed in our work is complicated.

Finally, after 15h of UV irradiation, a more complex solid-liquid transition curve is observed (Figure 2(c)) together with an increase of ONOO^- and CO_3^{2-} ions observed on Raman spectra. Three-stage transitions are observed at 67.7%, 69.4%, and 71.8%, which strongly deviate from the expected hygroscopic behavior from the NaNO_2 - NaNO_3 binary system. The several step transitions are typical of multicomponent deliquescence behavior (Martin, 2000). A multi-step solid-liquid phase transition and a droplet size decreasing by $\sim 20\%$ at $\text{RH} = 75\%$ clearly highlighted a less hygroscopic character of the levitated NaNO_3 particle after 15h of UV irradiation.

The hygroscopic properties of complex mixtures have been reported for sulfate-nitrate containing particles (Martin, 2000), however to the best of our knowledge the hygroscopic behavior of ternary and/or quaternary mixture of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-/\text{ONOO}^-/\text{CO}_3^{2-}$ salts have not been reported. Moreover, contrary to the observation at 5h of UV irradiation, ONOO^- ion might play a part in the hygroscopic properties changes.

3.4. Influences of the droplet size and the substrate on the hygroscopic behavior of photo-irradiated NaNO_3 particles

Since acoustic levitation experiments allow to study only particles larger than $30\ \mu\text{m}$, the same measurements were conducted for NaNO_3 particles deposited on a substrate to examine size dependences of hygroscopic behavior. The deliquescence curves of NaNO_3 particles, whose diameters of $1\ \mu\text{m}$ and $5\ \mu\text{m}$, irradiated with UV light for 7 hours are shown in Figure 5. Both particles showed two-step phase transitions: the first transition at $\text{RH} = 59.3 \sim 60.8\%$ and the second transition at $\text{RH} = 70.3\%$. Based on the Raman spectra of the particles, the $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ratio was estimated to be 0.68, which is related to NaNO_3 -rich domain in the phase diagram (Figure 4). The above experimental results were in good agreement with the MDRH (59.5%) and DRH (70.0%) values at the molar ratio of 0.68 as expected from the phase diagram (Figure 4). These results clearly suggest that the influences of the droplet size and the substrate on the deliquescence are negligibly small in this system, and agree with previous studies, which were achieved in similar experimental conditions for other chemical systems (Gupta et al., 2015; Li et al., 2014).

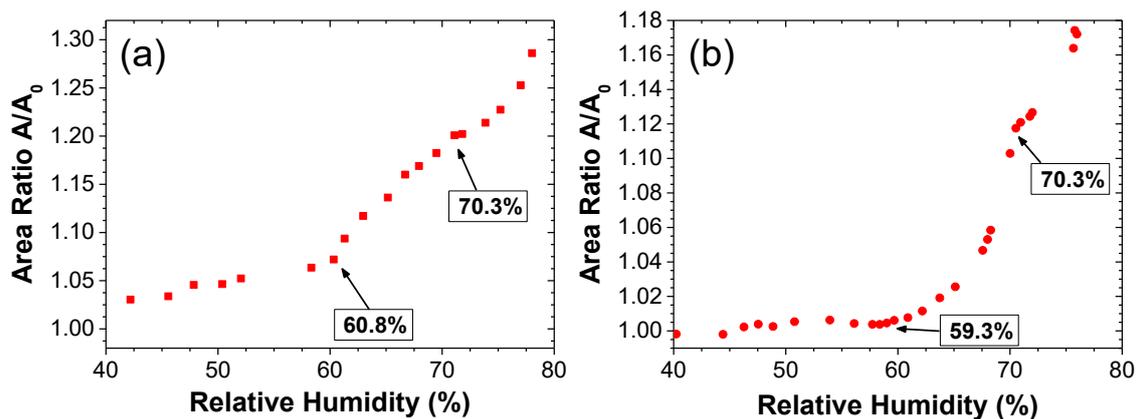


Figure 5. Deliquescence curves of (a) 10 μm and (b) 30 μm droplets initially containing NaNO_3 , irradiated with UV-Vis light ($\lambda > 253.7 \text{ nm}$) for 7h.

4. Conclusion

Nitrate containing particles are ubiquitous in the atmosphere. Nitrate ions are an important chromophore in atmospheric chemistry, which leads to the production of nitrogen oxides. Although the particulate nitrate conversion is well demonstrated, the influence of the photoproducts on the water uptake is not known. The hygroscopic behavior of NaNO_3 droplets subjected to UV-irradiation was investigated for both single-levitated and substrate-deposited particles. The factor growth during the hydration process was determined by monitoring the change in particle area in 2D optical images with the RH variation of $\sim 10\text{-}90\%$ when the chemical composition was achieved online with *in situ* conditions by Raman microspectrometry. In order to better interpret the hygroscopic behavior of irradiated nitrate droplet, the experimental phase diagram for deliquescence of the mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles was achieved. The MDRHs and DRHs of levitated particles containing NaNO_3 and NaNO_2 mixture (with $X_{\text{NaNO}_3} = 1.0\text{-}0.0$) were systematically determined. Hygroscopic behavior of pure NaNO_3 -rich droplets evidenced an expected single-stage phase transition with DRH at $75.0\% (\pm 0.9\%)$. The deliquescence value for pure NaNO_2 at $67.3\% (\pm 1.5\%)$ is reported for the first time. During the humidifying process, the particle with eutonic composition ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.39$) exhibited a single-stage deliquescence at MDRH = $59.5 (\pm 0.9\%)$. The mixed NaNO_3 - NaNO_2 particles deviated from eutonic composition showed two-stage phase transitions: the first at MDRH is independent of the initial chemical compositions, and the second at the DRHs depends on the mixing ratio of the two salts. For NaNO_3 -rich particle, the increase in the mole fraction of NaNO_3 shifted the DRH toward NaNO_3 limit (DRH = 75%). For NaNO_2 -rich particles, the increase in the mole fraction of NaNO_2 shifted the DRH toward NaNO_2 limit (DRH = 67%). The irradiation of pure NaNO_3 droplet by UV lamp at $\lambda = 254 \text{ nm}$ for time less than 5 hours, yields to the formation of mixed NaNO_3 - NaNO_2 droplet with a composition $X_{\text{NaNO}_3} < 0.39$. The hygroscopic behavior of UV-irradiated particles exhibited two-stage transitions and was well reproduced by the experimental phase diagram. For time exposure superior to 5 hours, the

increase in the production of NO_2^- shifted the DRH values toward the NaNO_2 limit. The peroxyxynitrite ONOO^- ions, which were produced during the photo-chemical process, did not affect the hygroscopic properties of particles. At time exposure of 10h, MRDH and DRH derived from the values expected regarding the composition of the droplet ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.16$). This result was explained by the increase of ONOO^- formation together with the production of carbonate ions into the droplet, which modify the hygroscopic behavior of particle. Indeed for long time exposure, the increase of CO_3^{2-} ions was observed and particles exhibited additional deliquescence transitions during humidifying process. The hygroscopic behavior of long time irradiated particles cannot be explained with the $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ deliquescence phase diagram. We have demonstrated that the influences of the droplet size and the substrate on the deliquescence are negligibly small in this system. In the atmosphere, the formation of mixed NaNO_3 and NaNO_2 particles through irradiation of droplet or semi liquid NaNO_3 particles can be considered. Regarding the lifetime of the particle and irradiation time in the atmosphere, mainly NO_2^- ions can be expected. Our results showed that the hygroscopic behavior of such dried NaNO_2 -containing particles can be described with the deliquescence NaNO_3 - NaNO_2 phase diagram, and then, even formed in low amount, higher uptake of water is expected for these NaNO_2 -containing particles compared to pure NaNO_3 particles.

Acknowledgments

This work is financially supported by the Labex CaPPA, the IRENI program and PHC Sakura (Project n°34196RC). The CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) is funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissement d'Avenir) under contract "ANR-11-LABX-0005-01" and by the Regional Council "Hauts de France" and the "European Funds for Regional Economic Development" (FEDER).

References

- Ansari, A.S., Pandis, S.N., 1999. Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment* 33, 745-757.
- Ault, A.P., Zhao, D., Ebben, C.J., Tauber, M.J., Geiger, F.M., Prather, K.A., Grassian, V.H., 2013. Raman microspectroscopy and vibrational sum frequency generation spectroscopy as probes of the bulk and surface compositions of size-resolved sea spray aerosol particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 6206-6214.
- Carena, L., Vione, D., 2016. Photochemical reaction of peroxyxynitrite and carbon dioxide could account for up to 15 % of carbonate radicals generation in surface waters. *Environmental Chemistry Letters* 14, 183-187.

- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler, A.S., 1998. Thermodynamic Model of the System H⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O at 298.15 K. *The Journal of Physical Chemistry A* 102, 2155-2171.
- Cotterell, M.I., Mason, B.J., Carruthers, A.E., Walker, J.S., Orr-Ewing, A.J., Reid, J.P., 2014. Measurements of the evaporation and hygroscopic response of single fine-mode aerosol particles using a Bessel beam optical trap. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 2118-2128.
- Gankanda, A., Grassian, V.H., 2014. Nitrate Photochemistry on Laboratory Proxies of Mineral Dust Aerosol: Wavelength Dependence and Action Spectra. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 29117-29125.
- George, C.; D'Anna, B.; Herrmann, H.; Weller, C.; Vaida, V.; Donaldson, D. J.; Bartels-Rausch, T.; Ammann, M., 2014, Emerging Areas in Atmospheric Photochemistry. In *Atmospheric and Aerosol Chemistry*, McNeill, V. F.; Ariya, P. A., Eds. 2014; Vol. 339, pp 1-53.
- George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S.A., 2015. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews* 115, 4218-4258.
- Goldstein, S., Rabani, J., 2007. Mechanism of Nitrite Formation by Nitrate Photolysis in Aqueous Solutions: The Role of Peroxynitrite, Nitrogen Dioxide, and Hydroxyl Radical. *Journal of the American Chemical Society* 129, 10597-10601.
- Gupta, D., Kim, H., Park, G., Li, X., Eom, H.J., Ro, C.U., 2015. Hygroscopic properties of NaCl and NaNO₃ mixture particles as reacted inorganic sea-salt aerosol surrogates. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 3379-3393.
- Hoffman, R.C., Laskin, A., Finlayson-Pitts, B.J., 2004. Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols. *Journal of Aerosol Science* 35, 869-887.
- Ishizaka, S., Yamauchi, K., Kitamura, N., 2014. Reversible Control of the Equilibrium Size of a Single Aerosol Droplet by Change in Relative Humidity. *Analytical Sciences* 30, 1075-1079.
- Krieger, U.K., Marcolli, C., Reid, J.P., 2012. Exploring the complexity of aerosol particle properties and processes using single particle techniques. *Chemical Society Reviews* 41, 6631-6662.
- Laskin, A., Gilles, M.K., Knopf, D.A., Wang, B., China, S., 2016. Progress in the Analysis of Complex Atmospheric Particles. *Annual Review of Analytical Chemistry* 9, 117-143.
- Li, X., Gupta, D., Eom, H.-J., Kim, H., Ro, C.-U., 2014. Deliquescence and efflorescence behavior of individual NaCl and KCl mixture aerosol particles. *Atmospheric Environment* 82, 36-43.

- Mack, J., Bolton, J.R., 1999. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 128, 1-13.
- Mark, G., Korth, H.-G., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C., 1996. The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 101, 89-103.
- Martin, S.T., 2000. Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles. *Chemical Reviews* 100, 3403-3454.
- Potukuchi, S., Wexler, A.S., 1995a. Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols. II. Acidic solutions. *Atmospheric Environment* 29, 3357-3364.
- Potukuchi, S., Wexler, A.S., 1995b. Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols—I. Neutral-acidity solutions. *Atmospheric Environment* 29, 1663-1676.
- Shaw, M.A., Rood, M.J., 1990. Measurement of the crystallization humidities of ambient aerosol particles. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1837-1841.
- Steimer, S.S., Krieger, U.K., Te, Y.F., Lienhard, D.M., Huisman, A.J., Luo, B.P., Ammann, M., Peter, T., 2015. Electrodynamic balance measurements of thermodynamic, kinetic, and optical aerosol properties inaccessible to bulk methods. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 2397-2408.
- Tang, I.N., 1976. Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts. *Journal of Aerosol Science* 7, 361-371.
- Tang, I.N., Fung, K.H., 1997. Hydration and Raman scattering studies of levitated microparticles: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. *The Journal of Chemical Physics* 106, 1653-1660.
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1993. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 467-473.
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1994. Aerosol Phase Transformation and Growth in the Atmosphere. *Journal of Applied Meteorology* 33, 791-796.
- Tobon, Y.A., Seng, S., Picone, L.A., Bava, Y.B., Juncal, L.C., Moreau, M., Romano, R.M., Barbillat, J., Sobanska, S., 2017. Photochemistry of single particles using acoustic levitation coupled with Raman microspectrometry. *Journal of Raman Spectroscopy* 48, 1135-1137.
- Uppu, R.M., Squadrito, G.L., Pryor, W.A., 1996. Acceleration of Peroxynitrite Oxidations by Carbon Dioxide. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 327, 335-343.
- Vaida, V., 2005. Review article: Sunlight initiated atmospheric photochemical reactions. *International Journal of Photoenergy* 7, (2), 61-70.

Wexler, A.S., Clegg, S.L., 2002. Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , and H_2O . *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, D14, 4207.

Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1991. Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25, 2731-2748.

Wise, M.E., Freney, E.J., Tyree, C.A., Allen, J.O., Martin, S.T., Russell, L.M., Buseck, P.R., 2009. Hygroscopic behavior and liquid-layer composition of aerosol particles generated from natural and artificial seawater. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114, D03201.

Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B.P., Peter, T., 2008. A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4559-4593.

Zuend, A., Marcolli, C., Peter, T., Seinfeld, J.H., 2010. Computation of liquid-liquid equilibria and phase stabilities: implications for RH-dependent gas/particle partitioning of organic-inorganic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7795-7820.

Supplementary Information

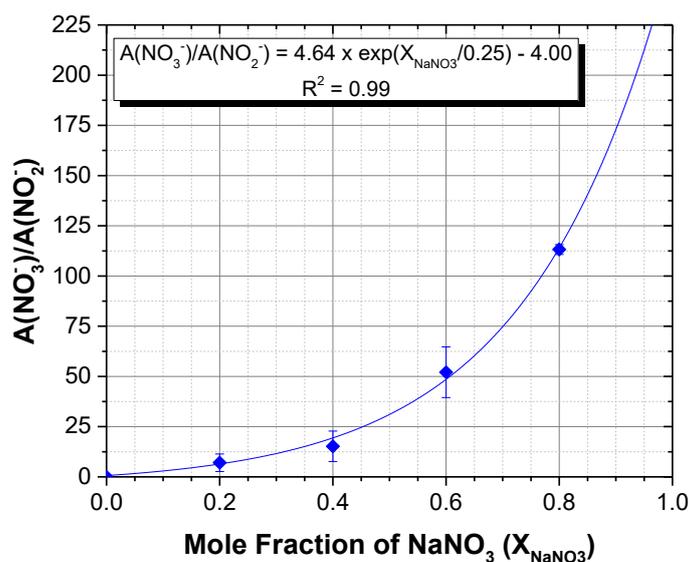


Figure S1: Calibration curve of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ratio into the levitated droplets as function of X_{NaNO_3} determined from Raman spectra.

$A(\text{NO}_3^-)$ and $A(\text{NO}_2^-)$ correspond to the $\nu(\text{NO}_3^-)$ and the $\delta(\text{NO}_2^-)$ integrated band area of NaNO_3 and NaNO_2 respectively.

Experimental details for hygroscopic behavior of mixed NaNO_3 - NaNO_2 single particles

NaNO_3 - NaNO_2 levitated particles, with mole fractions ranging from $X_{\text{NaNO}_3} = 0.0$ to 1.0, are progressively humidified. Raman spectra and optical images of particles were recorded when the relative humidity rises in the levitation cell for determining hygroscopic growth curves and NO_3^- molar fraction inside the droplet.

Figure S2 illustrates typical changes observed during the humidifying process of a levitated NaNO_3 - NaNO_2 binary particle for $X_{\text{NaNO}_3} = 0.6$. Until $\text{RH} = 59.5\%$, the size of the solid particle remains unmodified with a 2D-diameter of 57 μm . Nonetheless, starting from $\text{RH} = 59.6\%$, the particle adsorbs water and keeps growing with further increases in RH. At $\text{RH} = 74.8\%$, the aqueous droplet exhibits a diameter of 83 μm .

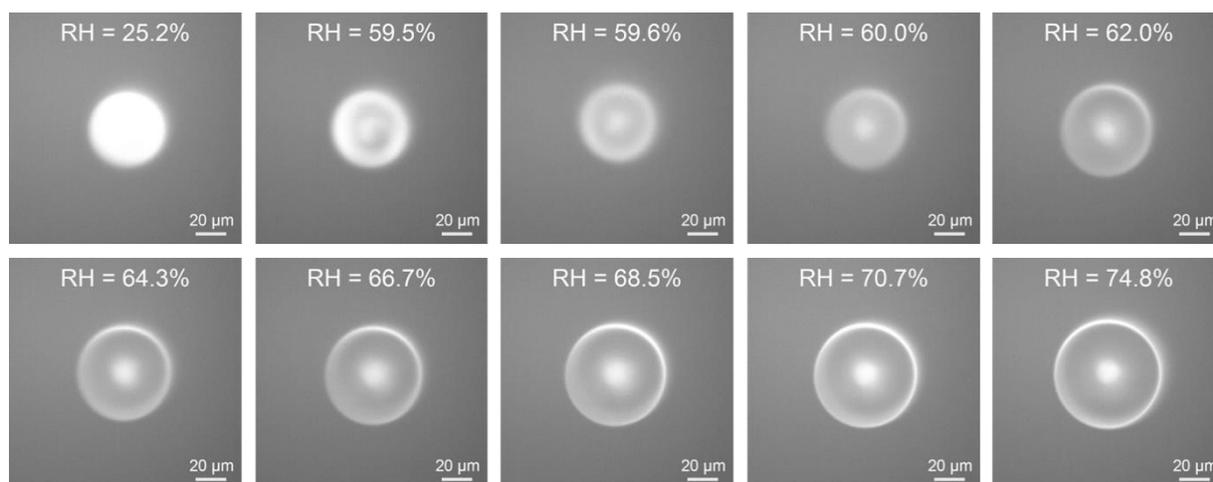


Figure S2. Optical images of a levitated NaNO_3 - NaNO_2 ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.6$) particle during humidifying process.

The hygroscopic growth curves for selected compositions of particles (i.e. $X_{\text{NaNO}_3} = 0.0$; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6 and 1.0) are presented in Figure S3.

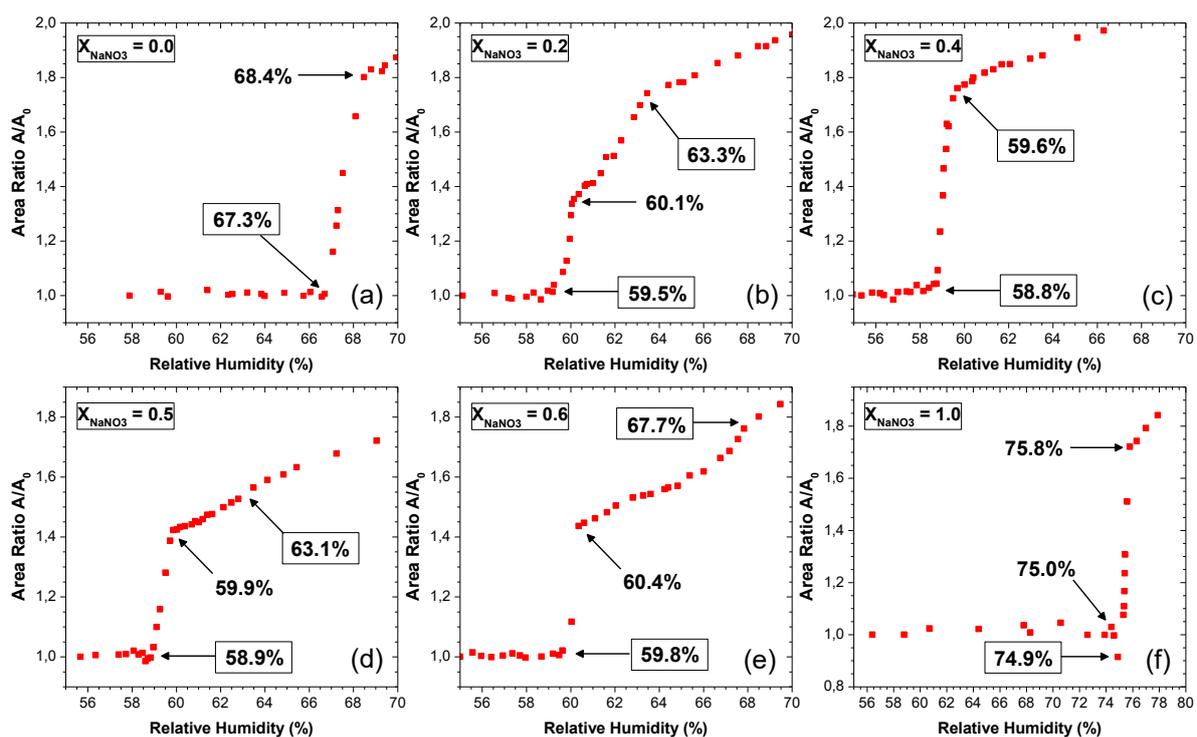


Figure S3. Hygroscopic growth curves for various mole fractions X_{NaNO_3} : (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.5, (e) 0.6 and (f) 1.0.

As expected, the hygroscopic growth curves of pure NaNO_3 ($X_{\text{NaNO}_3} = 1.0$) and NaNO_2 ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.0$) particles evidence a single-phase transition with DRH at 75.0% ($\pm 0.9\%$) (Figure S3f) and 67.3% ($\pm 1.5\%$) (Figure S3a), respectively. Before the humidifying process, the Raman spectrum of solid NaNO_3 particle shows typical bands at 1069, 1386 and 726 cm^{-1} assigned respectively to the symmetric

stretch, antisymmetric stretch and in-plan bend of isolated NO_3^- ion in NaNO_3 crystalline structure with D_{3d}^6 ($R\bar{3}c$) space group (Asher et al., 2011). The NaNO_2 crystalline structure belongs to D_{2h}^{25} ($Im2m$) space group and displays two active fundamental modes of NO_2^- at 1325 cm^{-1} and 830 cm^{-1} observed on the Raman spectrum. During the humidifying process, the typical Raman bands of isolated NO_3^- ion shift to 1053 , 1366 and 720 cm^{-1} when the fundamental vibrations of NO_2^- are found at 1335 and 819 cm^{-1} which evidence the solid-liquid transitions.

The mixed NaNO_2 - NaNO_3 particles showed different hygroscopic behavior according to the initial composition of the particle i.e. eutonic ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.39$), NaNO_3 -rich ($X_{\text{NaNO}_3} > 0.39$) and NaNO_2 -rich ($X_{\text{NaNO}_3} < 0.39$) compositions. For particles with a composition of $X_{\text{NaNO}_3} = 0.39$, only one phase transition from solid particle to liquid droplet at $\text{RH} = 58.8 - 59.6\%$ ($\pm 1.4\%$) is observed (Figure S3c), which is consistent with the behavior of particles with eutonic composition. At low RH ($\sim 10.0\%$), the Raman spectrum of solid particle with eutonic composition shows a mixture of the two distinct solid compounds although the optical image exhibits apparent homogeneous crystalline particle. During the humidification process, the particle size remains constant until $\text{RH} \sim 58.8\%$ and the size increases noticeably till 59.6% . This transition is assigned to the mutual deliquescence relative humidity (MDRH) given a homogeneous aqueous droplet with eutonic composition ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.39$) as confirmed by RMS measurements. After deliquescence, the size of the particle gradually increases with further rise in RH.

The deliquescent behavior of NaNO_2 -rich particles ($X_{\text{NaNO}_3} < 0.39$) shows two distinct deliquescent transitions as expected for binary electrolytic mixture of particles (Wexler and Seinfeld, 1991). An example of hygroscopic behavior of particles with $X_{\text{NaNO}_3} = 0.2$ is shown on Figure S3b. The first deliquescent transition occurs at $\text{RH} = 59.5\%$ where the particle size increases sharply. At $\text{RH} = 63.3\%$, a second transition occurs leading to the complete dissolution of the particle. Thereafter, the particle size continuously increases with the humidity. At low humidity, the optical image shows a solid homogeneous crystalline particle composed of distinct solid NaNO_3 and NaNO_2 in mixture as seen on Raman spectrum. The first deliquescence transition is assigned to the MDRH of the NaNO_3 - NaNO_2 system where the particle consists of a mixed phase of liquid droplet with the eutonic composition and NaNO_2 solid inclusion as verified by RMS measurements and optical images, respectively (Figures S4).

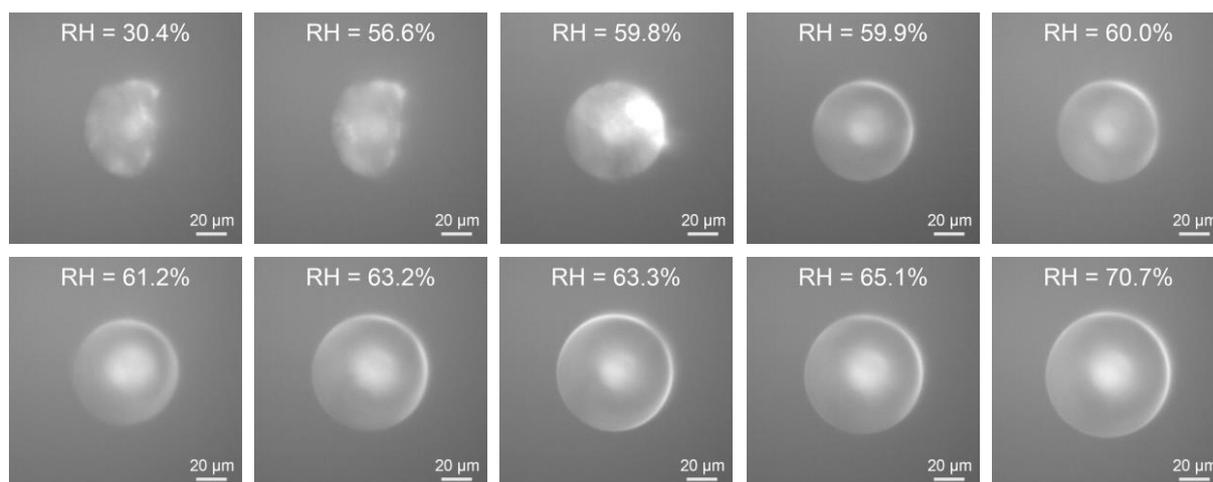


Figure S4. Optical images and Raman spectra of a mixed $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.2$) recorded during humidifying process.

The second deliquescent transition at RH varying between 60.0% and 67.0 % for particle composition of $X_{\text{NaNO}_3} < 0.39$, corresponds to the aqueous droplet formation observed on optical image and confirmed by Raman spectrum. The DRH values are consistent with the DRH of 67.3% observed for pure NaNO_2 particle.

Similarly, NaNO_3 -rich particles ($X_{\text{NaNO}_3} > 0.39$) show two-stage transitions during the humidification process. Examples for $X_{\text{NaNO}_3} = 0.5$ and 0.6 are presented on Figure S3d and S3e, respectively. The first deliquescent transition occurs at RH = 58.9-60.4% to form a droplet with the eutonic composition with an un-deliquesced NaNO_3 inclusion as observed on Raman spectra (Figure S3 in SI). Above MDRH, the particle absorbs water continuously with a further increase in the RH, and it deliquesces completely at RH = 63.1% and RH = 67.7% for particles with the composition of $X_{\text{NaNO}_3} = 0.5$ and 0.6, respectively. Thus, typical bands of aqueous NO_3^- and NO_2^- are observed on the Raman spectrum after the DRH point (Figure S5).

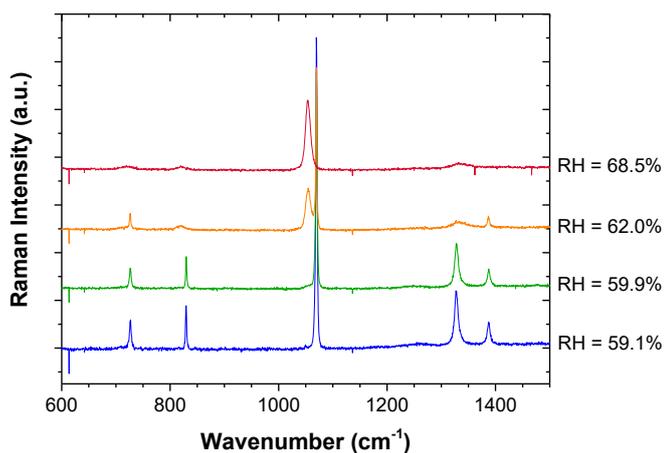


Figure S5. Raman spectra of a mixed $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ ($X_{\text{NaNO}_3} = 0.6$) recorded during humidifying process at RH = 59.1%, RH = 59.9%, RH = 62.1% and RH = 68.5%.

For all the NaNO_3 -rich particles, the second DRH is dependent on the mixing ratio of the initial particles and shifts toward the pure NaNO_3 limit (i.e. DRH of NaNO_3 is 75.0% ($\pm 0.9\%$)) with increasing NaNO_3 mole fraction. These results agreed with stepwise phase transitions which generally occur for particles composed of two inorganic salts during the humidifying process (Wexler and Seinfeld, 1991). The process occurs in two steps, (i) the first transition generally arises at their mutual deliquescence relative humidity (MDRH), and the aqueous phase resulting from the partial deliquescence has the eutonic composition (ii) the partially dissolved particles keep absorbing water with further increases in the RH and the residual solid component completely dissolves when the RH reaches their DRH, which depends on the initial composition of the particle.

References cited:

Asher, S.A., Tuschel, D.D., Vargson, T.A., Wang, L., Geib, S.J., 2011. Solid State and Solution Nitrate Photochemistry: Photochemical Evolution of the Solid State Lattice. *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 4279-4287.

Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1991. Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25, 2731-2748.

3. Influence de la présence de NaCl dans la gouttelette de NaNO_3 sur la photolyse et sur les propriétés de déliquescence de la particule

3.1. Préparation des particules de $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$

Une solution contenant NaNO_3 et de NaCl dans une proportion de $X_{\text{NaCl}} = 0,50$ a été préparée par mélange volumétrique de solutions de NaCl et NaNO_3 à 3 mol.L^{-1} . Les particules ont été injectées dans la cellule de lévitation acoustique maintenue à une humidité de 80%, selon le protocole décrit en Chapitre 2. Après stabilisation dans le lévitateur le diamètre des gouttes piégées est d'environ $100 \mu\text{m}$. Le spectre Raman des gouttelettes, enregistré après stabilisation de la goutte, montre des bandes à 718 et 1053 cm^{-1} attribuée aux modes de vibration de l'ion NO_3^- en solution (Asher et al., 2011; Waterland and Kelley, 2000). NaCl ne possède pas de section efficace Raman. Il est à noter que la présence de NaCl n'affecte ni les positions, ni les largeurs des bandes Raman de NO_3^- . Les concentrations en NO_3^- dans la goutte sont estimées entre $4,0$ et $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ selon le volume de la goutte étudiée.

3.2. Photolyse de particules composées de $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$

Les gouttes ont été irradiées à $\lambda = 254, 260$ et 302 nm comme décrit dans la Partie 1 de ce chapitre. Les évolutions des spectres Raman obtenus en fonction du temps d'irradiation sont présentées sur la Figure 3.4 pour les trois longueurs d'onde d'irradiation.

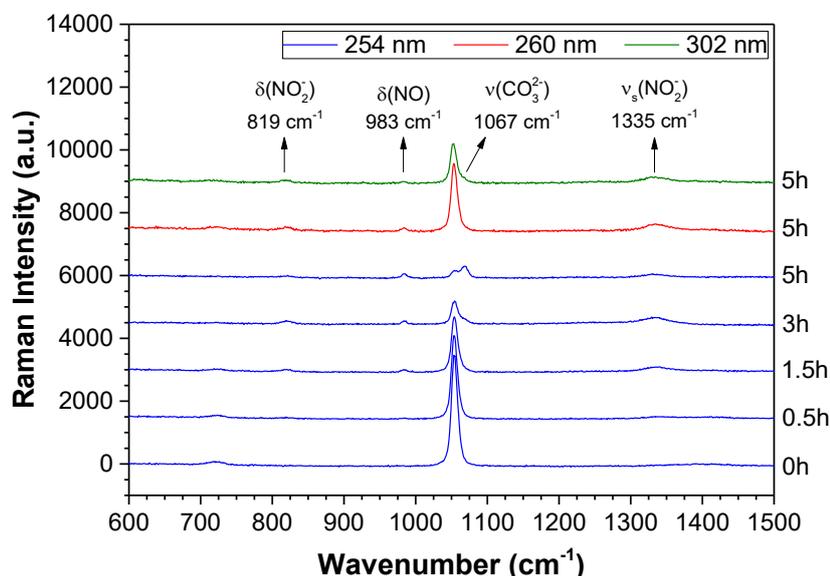


Figure 3.4. Spectres Raman de gouttelettes de $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$ (50 : 50) avant et après 0,5h, 1,5h, 3h et 5h d'irradiation à 254 nm (en bleu), 5h d'irradiation à 260 nm (en rouge) et 5h d'irradiation à 302 nm (en vert).

Les espèces NO_2^- et ONOO^- apparaissent après 30 minutes et 1h30 d'irradiation respectivement à 254 nm, et 260 et 302 nm. L'ion carbonate est observé après 3h d'irradiation pour $\lambda = 254 \text{ nm}$ et 5h

lors des irradiations à 260 et 302 nm. Après 5h d'irradiation, il est intéressant de noter que le spectre Raman de la goutte irradiée à 254 nm montre une nette diminution de l'intensité de la bande de NO_3^- à 1053 cm^{-1} au profit de l'augmentation de l'intensité des bandes de ONOO^- , NO_2^- et CO_3^{2-} , par comparaison avec les spectres obtenus après irradiation des gouttes de NaNO_3 seul. La présence de NaCl ne semble pas influencer la nature des espèces stables formées suggérant que les processus de photolyse du mélange et de NaNO_3 sont probablement similaires, et ce, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation. En revanche, les vitesses de formation des photoproduits sont plus rapides lors de l'irradiation à 254 nm et semblent plus lentes dans le cas des irradiations à 260 et 302 nm. Les évolutions des concentrations en NO_3^- , NO_2^- et CO_3^{2-} en fonction du temps d'irradiation sont présentées sur la Figure 3.5. La décomposition de NO_3^- suit une évolution linéaire pour les trois longueurs avec des taux de disparition calculés de $1,81$, $1,72$ et $1,53 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectivement pour 254, 260 et 302 nm. Ces valeurs sont supérieures à celles calculées lors des expériences d'irradiation de NaNO_3 seul : $1,21$, $1,04$ et $1,08 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Partie 1 de ce chapitre). La dispersion des points observés sur les graphes obtenus pour NO_2^- et ONOO^- de la Figure 3.5 ne nous permet pas de déterminer des taux de production de NO_2^- . Toutefois, le calcul des concentrations en NO_3^- et NO_2^- dans la goutte après 5h d'irradiation indique des valeurs de $0,32$ et $2,21 \text{ mol.L}^{-1}$ pour $\lambda = 254 \text{ nm}$, $2,56$ et $2,21 \text{ mol.L}^{-1}$ pour $\lambda = 260 \text{ nm}$ et $0,15$ et $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ pour $\lambda = 302 \text{ nm}$.

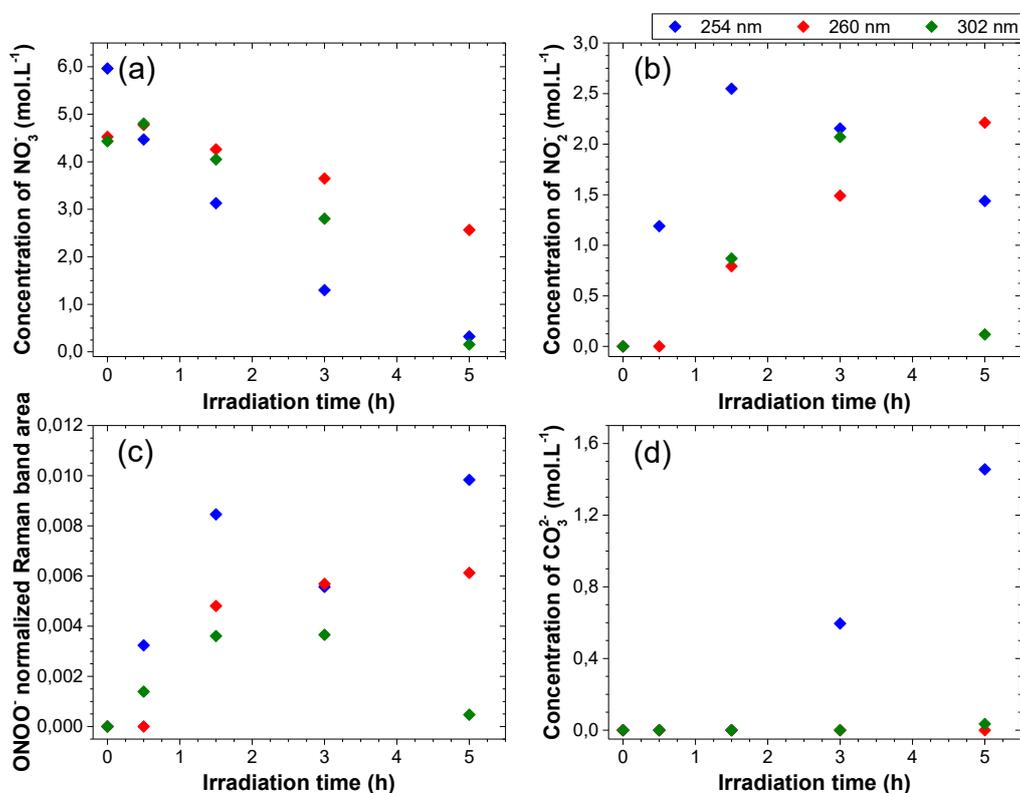


Figure 3.5. Evolution de la concentration en (a) NO_3^- , (b) NO_2^- et (d) CO_3^{2-} , et de (c) l'aire normalisée de la bande $\nu(\text{NO})$ de ONOO^- , en fonction du temps d'irradiation d'un mélange de $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$ (50 : 50) à $\lambda = 254 \text{ nm}$ (en bleu), 260 nm (en rouge) et 302 nm (en vert).

La présence de NaCl dans le mélange semble sensiblement favoriser la photolyse NO_3^- et probablement la production NO_2^- . Ces résultats concordent avec ceux reportés dans la littérature (Hong et al., 2013; Wingen et al., 2008). En effet, les travaux antérieurs montrent que la présence d'ions halogénures favorise la production de NO_2^- lors de la photolyse de NO_3^- . Le rendement quantique de production de NO_2^- augmente avec le rapport $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$. La présence d'ions halogénures en solution réduit l'effet de cage provoqué par le solvant et favorise la proximité de NO_3^- à l'interface air-liquide (Hong et al., 2013) et donc sa photolyse. Ce phénomène de surface est également décrit lors de la photolyse de films minces de NO_3^- (Bartels-Rausch and Donaldson, 2006; Dubowski et al., 2002; Thomas et al., 2007) ou de l'adsorption de NO_3^- en surface de particules (Rubasinghege et al., 2010; Rubasinghege and Grassian, 2009).

Dans nos expériences, la présence de NaCl additionné à l'effet induit par la surface importante de la particule individuelle, favorise la photodégradation.

3.3. Propriété de déliquescence de particules de NaCl : NaNO_3 avant irradiation

Le comportement hygroscopique de particules de NaCl : NaNO_3 en lévitation, au cours du processus d'humidification, a été examiné pour différentes fractions molaires de NaCl : 0, 0,25, 0,50, 0,75 et 1. La méthode employée est expliquée dans le Chapitre 2. Comme attendu, la déliquescence de particules pures de NaCl et de NaNO_3 s'effectue en une unique étape définie par une valeur de DRH, respectivement de 75,5% et de 75,0% ($\pm 0,9\%$). En revanche, les courbes de déliquescence de mélanges de NaCl et NaNO_3 montrent deux transitions caractérisées par une valeur de MDRH à 67,9% ($\pm 0,9\%$) et une valeur de DRH de 70,5%, 70,7% et 73,0% ($\pm 0,9\%$) respectivement pour les fractions molaires $X_{\text{NaCl}} = 0,25, 0,50$ et $0,75$. Alors que le MDRH dépend uniquement de la nature des sels constituant le mélange, le DRH varie en fonction de la fraction molaire de NaCl (X_{NaCl}). Les valeurs de MDRH et DRH obtenues dans ce travail sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (Gupta et al., 2015; Wexler and Seinfeld, 1991).

Les valeurs expérimentales de MDRH et de DRH, ont été comparées aux valeurs calculées par le modèle thermodynamique E-AIM (*Extended Atmospheric Inorganics Model*, <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php> développé par S. Clegg et A. Wexley). Ce modèle permet de prédire l'état physique (solide ou liquide) et les compositions chimiques des aérosols contenant des espèces ioniques inorganiques et/ou des composés organiques d'intérêt atmosphérique. Cet outil permet de simuler le diagramme de déliquescence du système NaCl - NaNO_3 représenté par la Figure 3.6 (Clegg et al., 1998). Ce diagramme de phase permet de décrire la composition et l'état liquide ou solide d'un mélange binaire NaCl - NaNO_3 en fonction de l'humidité relative. Ainsi, le diagramme de la Figure 3.6 peut être décrit comme suit : (i) Pour toute valeur de RH

inférieure au MDRH de 67,9%, la particule est composée d'un mélange solide de NaCl et NaNO₃ quel que soit le taux de mélange. (ii) Pour un RH compris entre le MDRH et le DRH, et $X_{\text{NaCl}} < 0,38$, la particule se trouve sous forme biphasique avec un cristal solide de NaNO₃ et une solution aqueuse de fraction molaire $X_{\text{NaCl}} = 0,38$ correspondant à la composition eutonique. (iii) lorsque $X_{\text{NaCl}} > 0,38$, un solide de NaCl et une solution aqueuse avec la composition eutonique coexiste. (iv) Enfin, pour toute valeur de RH supérieure au DRH, quel que soit X_{NaCl} , un mélange aqueux de NaCl et NaNO₃ forme une particule liquide.

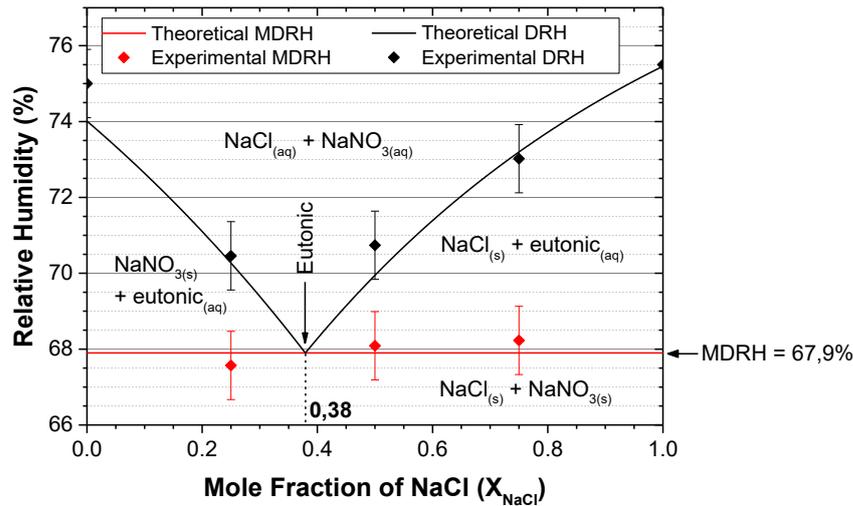


Figure 3.6. Diagramme de déliquescence pour des particules de NaCl : NaNO₃, avec les valeurs théoriques et expérimentales de MDRH (en rouge) et de DRH (en noir).

L'influence de la taille des particules sur les propriétés de déliquescence des particules a été vérifiée par des expériences menées sur des particules de tailles d'environ 10 μm déposées sur un substrat. Ces expérimentations ont été réalisées à l'Université de Hiroshima dans le cadre de la collaboration avec le Professeur Shoji Ishizaka.

Les gouttes composées du mélange NaCl : NaNO₃ dans une proportion de 50 : 50 ont été déposées sur un substrat hydrophobe et exposées à l'humidité. La mesure de la variation de la taille des particules en fonction de l'humidité est présentée sur la Figure 3.7. Les MDRH et DRH sont respectivement mesurés à 67,9% et 69,7% et sont en bon accord avec les valeurs mesurées pour les particules en lévitation de composition similaire mais de taille de 80 μm , soit $67,9 \pm 0,9\%$ et $70,7 \pm 0,9\%$. Les propriétés de déliquescence ne semblent pas être affectées par la taille des particules. En revanche, les propriétés d'efflorescence le sont. En effet, les expériences de déshydratation menées sur des particules en lévitation montrent des valeurs d'efflorescence à $44,3 \pm 0,9\%$, valeurs éloignées de celles mesurées sur des particules de tailles inférieures (Figure 3.7) ou reportées dans la littérature (Gupta et al., 2015).

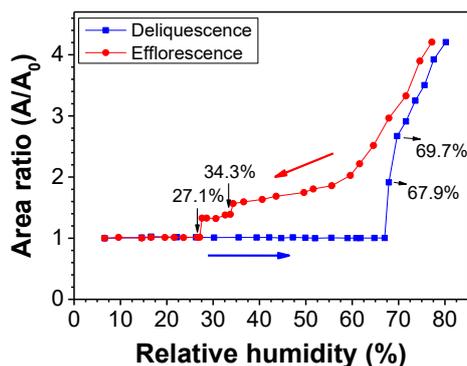


Figure 3.7. Courbes de déliquescence et d'efflorescence d'une particule de $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$ (50 : 50) déposée sur un substrat hydrophobe.

3.4. Propriété de déliquescence de particules de $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$ irradiées

La déliquescence des particules constituées d'un mélange de NaCl et NaNO_3 a été mesurée après 5h d'irradiation à $\lambda = 254, 260$ et 302 nm . Une goutte de solution de $X_{\text{NaCl}} = 0,50$ est injectée dans le lévitateur puis irradiée pendant 5h. Après irradiation, la particule est séchée pour obtenir une particule solide, le RH mesuré dans la cellule est inférieur à 10%. La déshydratation provoque la cristallisation de la gouttelette. Le spectre Raman de la particule solide montre la présence des bandes typiques de NaNO_3 et NaNO_2 solides présentant des bandes caractéristiques respectivement à 1069 et 726 cm^{-1} pour NaNO_3 et à 1328 et 830 cm^{-1} pour NaNO_2 (Masamichi et al., 1969; Singh and Chaplot, 1982), et ce, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation (Figure 3.8). Lorsque l'humidité augmente, les bandes caractéristiques de NO_3^- , NO_2^- et ONOO^- en solution apparaissent sur le spectre respectivement à 1053 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} et 983 cm^{-1} , montrant la coexistence des phases liquide et solide avant la déliquescence de la particule. Pour un RH supérieure à 70%, la particule est liquide et seules les bandes caractéristiques des ions en solution sont présentes sur le spectre (Figure 3.8).

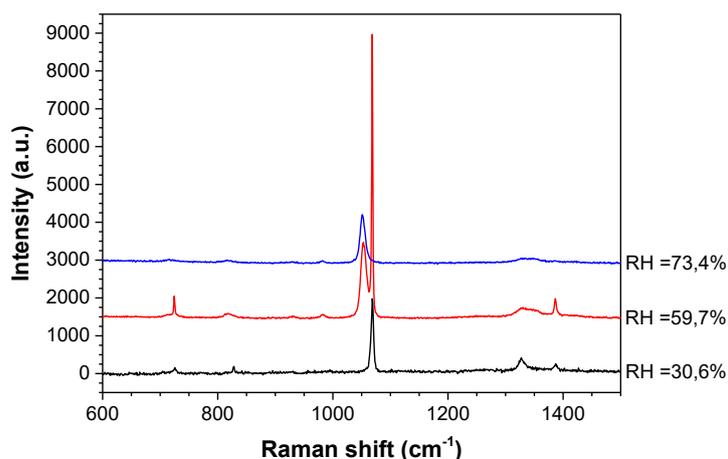


Figure 3.8. Spectres Raman d'une particule de $\text{NaNO}_3\text{-NaCl}$ irradiée pendant 5h à 260 nm pour RH = 30,6% (en noir), 59,7% (en rouge) et 73,4% (en bleu).

La méthodologie d'obtention des courbes de déliquescence est décrite dans le Chapitre 2. La Figure 3.9 illustre l'évolution du rapport de l'aire projetée de la particule mesurée à un RH donné (A) sur l'aire projetée de la particule solide (A_0) en fonction de l'humidité relative.

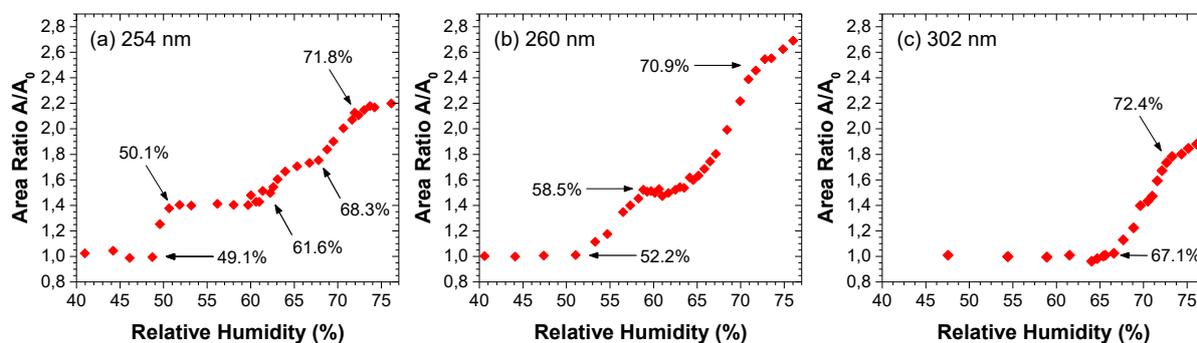


Figure 3.9. Courbes de déliquescence de particules de NaCl : NaNO₃ ($X_{\text{NaCl}} = 0,5$, après 5h d'irradiation à (a) $\lambda = 254$ nm, (b) 260 nm et (c) 302 nm.

Selon la longueur d'onde d'irradiation, les courbes de déliquescence présentent un nombre et des positions de points d'inflexion différents traduisant la complexité du mélange. Pour la particule irradiée à 302 nm deux transitions à 67,1% et 72,4% sont observées (Figure 3.9.c). La première transition est proche de la valeur de MDRH de NaCl-NaNO₃ à 67,9%. Comme montré précédemment, l'irradiation à 302 nm produit peu de produits secondaires, et NaNO₃ et NaCl sont majoritaires dans le mélange. La particule suit alors le comportement d'un mélange binaire de NaCl-NaNO₃. Le DRH observé à 72,4% correspond, d'après le diagramme de la Figure 3.6, au DRH d'une particule de composition $X_{\text{NaCl}} = 0,68$. L'écart à la composition initiale de 18% s'explique par la formation de NO₂⁻ et ONOO⁻. La particule irradiée à 260 nm présente 3 transitions à 52,2%, 58,5% et à 70,9% (Figure 3.9.b). Pour cette longueur d'onde d'irradiation, la proportion de NO₂⁻ et de ONOO⁻ dans le mélange est certainement plus importante et explique le comportement plus complexe d'absorption d'eau par la particule. Une première dissolution de la particule intervient à 52,2%, valeur inférieure aux MDRH des mélanges NaNO₃-NaCl et NaNO₃-NaNO₂. La valeur de DRH observée à 58,5% est proche de celle du MDRH du mélange NaNO₃-NaNO₂ ($59,5 \pm 0,9$ %) et correspond probablement à la déliquescence d'un solide dont la composition est proche du point eutonique NaNO₃-NaNO₂ ($X_{\text{NaNO}_3} = 0,38$). Le RH à 70,9% pour lequel la particule devient complètement liquide n'est pas éloigné du DRH de NaCl et NaNO₃ (respectivement à 75,5 et 75,0%), composés majoritaires dans le mélange. Une transition à un RH proche du MDRH du mélange NaCl-NaNO₃ ($67,9 \pm 0,9$ %) serait attendue. Il est difficile sur la courbe expérimentale de déceler un point d'inflexion pour cette valeur de RH (Figure 3.9.b).

La transition solide-liquide de la particule irradiée à 254 nm mène à une série de transitions plus complexe (Figure 3.9.a) faisant intervenir le mélange des espèces Na⁺-Cl⁻-NO₃⁻-NO₂⁻-ONOO⁻-CO₃²⁻.

Une première transition solide-liquide se produit pour $\text{RH} = 49,1$ jusqu'à $50,1\%$. La taille de la particule ne varie pas entre $50,1\%$ et $61,6\%$. La valeur de RH pour cette deuxième transition à $61,6\%$ est proche de celle du MDRH du mélange $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$, et comme précédemment, elle correspond à la déliquescence d'un solide de composition proche du point eutonique du mélange $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$. A $\text{RH} = 68,3\%$ un changement de pente est observé. Cette valeur est proche de celle du MDRH de NaCl-NaNO_3 ($67,9 \pm 0,9 \%$) et se rapporte à la déliquescence du solide dont la composition est proche de celle du point eutonique $X_{\text{NaNO}_3} = 0,62$. La particule est liquide à $\text{RH} = 71,8\%$, valeur proche de celles observées pour les particules irradiées à 260 et 302 nm. Les valeurs des transitions observées lors de l'hydratation d'une particule de NaCl-NaNO_3 irradiée à 254 nm sont différentes de celles mesurées pour une particule de NaNO_3 irradiée dans les mêmes conditions (voir Partie 2 de ce chapitre), même pour des temps d'irradiation importants (10 ou 15 h). Une première transition solide-liquide est observée à $49,1\%$ d'humidité relative pour la particule contenant NaCl alors qu'elle apparaît à $59,0\%$ pour la particule composée de NaNO_3 après 5 h irradiation. La présence de NaCl semble abaisser le point de première déliquescence.

Enfin, notons que la présence de CO_3^{2-} n'est pas considérée dans les interprétations précédentes. En effet, les diagrammes de déliquescence multi-composés ne peuvent être simulés par les outils thermodynamiques utilisés dans la littérature. Par ailleurs, les ions carbonates ne sont pas considérés dans les modèles proposés et nécessiteraient de constituer expérimentalement ces diagrammes de déliquescence.

4. Conclusion et discussion

Les travaux présentés dans ce chapitre concernaient l'étude de la photochimie de particules contenant des nitrates et l'impact de l'irradiation sur les propriétés de déliquescence des particules. Les études ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de lévitation acoustique couplé à la microspectrométrie Raman.

Des particules liquides de taille environ égale à $100 \mu\text{m}$ contenant NaNO_3 ont été irradiées à $\lambda = 254, 260$ et 302 nm dans une atmosphère contenant 80% d'humidité relative. L'influence de la longueur d'onde d'irradiation a été évaluée.

Nous avons montré que les produits stables nitrite, peroxyxynitrite et carbonate se forment en solution sur des temps d'irradiation relativement longs, et ce, quelle que soit la longueur d'onde utilisée. La formation et la stabilisation en solution de ONOO^- non-attendues dès 30 minutes d'irradiation à 302 nm s'expliqueraient par un pH et concentrations locales en NO_3^- élevés qu'il est difficile de mesurer dans nos conditions expérimentales. Même si les produits finaux formés en solution sont conformes à ceux attendus, les mécanismes mis en jeu lors de la photolyse sont

proposés par analogie avec ceux proposés dans la littérature pour les expériences réalisées en solution. Cependant, l'effet de confinement lié au faible volume irradié et la grande surface d'échange particule – gaz ambiant est ardue à évaluer et peut être responsable de la modification des chemins réactionnels. Les échelles de temps imposées par le dispositif expérimental ne sont pas adaptées pour observer des espèces intermédiaires permettant de mettre en lumière ces mécanismes réactionnels. L'observation de la formation des ions carbonates met en évidence le rôle du CO_2 atmosphérique. En effet, la grande surface d'échange offerte par une particule de $100 \mu\text{m}$ permet d'envisager la dissolution du CO_2 et la formation de carbonate impliquant un $\text{pH} > 10$ dans la particule. Alternativement, la production de radicaux carbonate à partir de l'interaction photochimique entre ONOO^- et CO_2 , et de la formation de l'intermédiaire réactionnel ONOCO_2^- , a été le sujet d'études dans les domaines des eaux de surface ou de la biochimie (Carena and Vione, 2016; Mack and Bolton, 1999; Uppu et al., 1996) et semble être une piste intéressante pouvant expliquer l'observation de carbonates dans la présente étude.

Nous avons étudié l'effet de la photodégradation de la particule sur ses propriétés de déliquescence. Nos résultats montrent que la formation de nouvelles espèces induites par l'exposition de particules d'aérosols à la lumière UV modifie leurs propriétés d'hygroscopicité. Pour de courts temps d'irradiation, pour lesquels la présence d'ions ONOO^- reste négligeable, la déliquescence peut être décrite par le diagramme de phase expérimental du système binaire NaNO_3 - NaNO_2 . Ce diagramme est défini par un MDRH de 67,9% et par la composition eutonique correspondant à une fraction molaire en NaNO_3 de 0,38. Pour de plus longs temps d'irradiation, l'augmentation des concentrations en NO_2^- et ONOO^- , et l'apparition de CO_3^{2-} mènent à une transition solide-liquide plus complexe qui ne peut être décrite par les modèles thermodynamiques actuels et qui nécessiterait un diagramme de phase plus complet pour son explication.

Nous avons étudié l'influence de NaCl sur la photodégradation et les propriétés de déliquescence des particules de NaNO_3 . La présence de NaCl modifie sensiblement la photolyse de NaNO_3 comme mentionné dans les travaux précédents. Une différence significative de la déliquescence, en raison de la présence de NaCl , est observée en comparaison avec celle d'une gouttelette initiale de NaNO_3 pur irradié. En effet, après 5h d'irradiation à 254 nm, la particule de NaNO_3 présente un comportement type d'un mélange de deux sels avec deux étapes pour la transition solide-liquide. En présence de NaCl , la transition se réalise en trois étapes et s'explique par la présence des photoproduits en quantités plus ou moins importantes selon la longueur d'onde d'irradiation. Le premier point de déliquescence de la particule a été mesuré pour un RH d'environ 50%, valeur nettement inférieure aux valeurs des MDRH et DRH des particules NaNO_3 - NaCl non-irradiées. Les modèles thermodynamiques actuels, permettent de calculer les diagrammes de déliquescence de

systèmes binaires ou plus complexes. Néanmoins, ni les nitrite, ni les carbonates ne sont pris en compte dans ces modèles.

Il est important de noter que l'hygroscopicité d'un nitrate dépend de façon significative du cation associé. Un nitrate peut également exister sous forme de nitrate d'ammonium, couramment détecté lors de l'analyse de particules (Lin et al., 2013; Yao et al., 2002) et possède alors un DRH observé entre 59,4 et 61,8% (Lightstone et al., 2000; Wexler and Seinfeld, 1991), bien inférieur à celle de NaNO_3 . Des travaux ont également été menés sur des mélanges entre NaNO_3 et NH_4NO_3 . Comme les systèmes binaires précédemment étudiés, la déliquescence de ce mélange est décrite grâce à un diagramme de phase défini par un MDRH, égale à 42,2% (Wexler and Seinfeld, 1991), et une composition eutonique à une fraction molaire de NaNO_3 de 0,28 d'après le modèle E-AIM (Clegg et al., 1998).

Il a été nécessaire de travailler dans des conditions de température constante ou que très faiblement variable. En effet, les phénomènes d'hygroscopicité, et notamment les valeurs de DRH, sont grandement liés à la température ambiante. L'impact de la variation de température sur les valeurs de DRH dépend de la nature du sel concerné. En particulier, pour une augmentation d' 1°C de la température, une diminution de 0,3%, < 0,1% et 0,6% du DRH est observée pour NaNO_3 , NaCl et NH_4NO_3 réciproquement. Pour cette raison, certains modèles théoriques prennent en compte la valeur de la température dans leurs données (Friese and Ebel, 2010). L'influence de la température sur la déliquescence a été évaluée par Tang and Munkelwitz (1994) au moyen d'une balance électrodynamique et par Carroll et al. (2005) pour des sels déposés sur une surface.

Enfin, il aurait été intéressant d'analyser l'influence de la photolyse de particules sur leur efflorescence. Malheureusement, le dispositif de lévitation acoustique ne permet pas d'étudier des particules de taille plus petite que $20\ \mu\text{m}$, or à ces tailles de particules, la présence de germes provoquant une cristallisation prématurée des particules est très probable.

Chapitre 4

Photolyse du methyl thioglycolate isolé en matrice cryogénique, en phase gaz et en phase condensée

Emis naturellement ou par des activités anthropiques, les composés soufrés sont réactifs dans l'atmosphère et jouent un rôle important dans la formation de pluies acides et dans la production d'aérosols atmosphériques. Le dioxyde de soufre est le composé soufré le plus abondant en phase gaz dans la troposphère. Il est responsable de la formation de particules de sulfate (Finlayson-Pitts, 2017) qui jouent un rôle sur le climat, mais peut également avoir un impact sur la santé humaine. Récemment, il a été mis en évidence que le bilan du SO₂ atmosphérique était incomplet et que toutes les sources ne sont pas clairement identifiées (McLinden et al., 2016). Le SO₂ provient essentiellement de la combustion de combustibles fossiles et de l'oxydation de composés soufrés réduits. Le sulfure de diméthyle (DMS) est le principal composé de soufre réduit trouvé dans l'environnement marin (Charlson et al., 1987). Il est généré par la dégradation du diméthylsulfoniopropionate ((CH₃)₂S⁺CH₂CH₂C(O)O⁻, DMSP), produit métabolique des algues (Dickschat et al., 2015). D'autres composés organiques soufrés de plus faible volatilité tels que le méthaneithiol (MSH), le 3-méthylmercaptopropionate (MMPA) et le 3-mercaptopropionate (MPA) sont également produits par des plantes marines et peuvent être émis dans l'atmosphère avec les particules de sels marins. Ces particules peuvent être transformées sous l'effet du rayonnement solaire pendant leur transport dans l'atmosphère et conduire à la formation d'espèces chimiques secondaires. A notre connaissance, les travaux s'intéressant à la photoréactivité d'espèces organiques soufrées contenues dans les particules d'aérosols sont peu nombreux.

Ce chapitre est consacré à la photochimie du methyl thioglycolate (MTG), CH₃OC(O)CH₂SH, choisi en tant que modèle de composé organique soufré peu volatile, en raison de ses similarités structurales avec le MMPA et le MPA. Une étude vibrationnelle expérimentale et théorique du MTG en phase gaz a d'abord été réalisée par spectroscopie IR et par des approches théoriques à l'aide des méthodes quantiques. L'étude de la photoréactivité du MTG a été abordée par différentes techniques et méthodes. Une première partie est consacrée à l'étude de la photochimie du MTG en phase liquide, dans une gouttelette individuelle, puis à l'interface liquide-gaz. Une deuxième partie est dédiée à la compréhension de la photochimie du composé à l'état gazeux en absence et présence d'O₂ par deux techniques complémentaires : la photochimie des molécules isolées en matrices de gaz inerte à température cryogénique et la photochimie en phase gaz. Enfin, une comparaison des résultats obtenus est présentée en fin de chapitre.

Les études des gouttelettes en lévitation et en solution ont été réalisées au LASIR.

Les expériences concernant l'étude de la photochimie à l'interface gaz-liquide ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Ciuraru R. et le Dr. George C. du laboratoire IRCELYON.

Article 1. Samantha Seng, A. Lorena Picone, Yanina B. Bava, Luciana C. Juncal, Myriam Moreau, Raluca Ciuraru, Christian George, Rosana M. Romano, Sophie Sobanska, Yeny A. Tobon. Formation of Elemental Sulphur and Sulphate Particles by Photochemistry of Organosulphur containing droplets. (En préparation pour *PCCP*).

Les études photochimiques en matrice de gaz inerte et en phase gaz ont été réalisées au Laboratoire CEQUINOR de l'Université de La Plata dans le cadre d'un projet ECOS-SUD et de la thèse de Yanina Bava en collaboration avec le Pr. Romano R.M. Ces travaux ont fait l'objet de trois articles récemment publiés :

Article 2. Bava, Y.B., Tamone, L.M., Juncal, L.C., Seng, S., Tobón, Y.A., Sobanska, S., Picone, A.L., Romano, R.M., 2017. Experimental and theoretical IR study of methyl thioglycolate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$, in different phases: Evidence of a dimer formation. *Journal of Molecular Structure* 1139, 160-165.

Article 3. Juncal, L.C., Bava, Y.B., Tamone, L.M., Seng, S., Tobón, Y.A., Sobanska, S., Picone, A.L., Romano, R.M., 2017. Experimental and theoretical investigation on conformational and spectroscopic properties of dimethyl dithiodiglycolate, $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$. *Journal of Molecular Structure* 1137, 524-529.

Article 4. Bava, Y.B., Tamone, L.M., Juncal, L.C., Seng, S., Tobón, Y.A., Sobanska, S., Picone, A.L., Romano, R.M., 2017. Gas-phase and matrix-isolation photochemistry of methyl thioglycolate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$: Influence of the presence of molecular oxygen in the photochemical mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 344, 101-107.

1. Etude vibrationnelle du MTG

Des études spectroscopiques expérimentales et théoriques réalisées pour différentes phases du MTG ont fait l'objet de l'article 2 et l'article 3 (Voir annexes n°3 et 4). Les principaux résultats sont résumés ci-dessous.

Six conformations stables sont prédites par les calculs théoriques. Parmi elles, deux sont susceptibles d'être observées expérimentalement. Seule la conformation la plus stable (conformation 1) a été observée en phase gaz par spectroscopie IR. Le spectre IR en phase liquide a montré de fortes interactions intermoléculaires interprétées par la présence de la forme du dimère $[\text{MTG}]_2$. Le spectre du MTG isolé en matrice d'argon a révélé la présence de la conformation 2 et a confirmé la présence du dimère dans les matrices contenant une forte proportion de MTG. Les calculs théoriques ont permis d'interpréter le spectre IR du dimère et de proposer sa structure.

Par ailleurs, une étude vibrationnelle expérimentale et théorique a été menée sur le dimethyl dithiodiglycolate se formant par oxydation du MTG à l'air (Article 2).

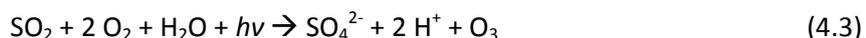
2. Photolyse du MTG en phase liquide

Les résultats de cette partie ont fait l'objet d'une publication en préparation (Article 1). Les principaux résultats sont présentés ci-dessous.

2.1. Photochimie de particules individuelles de MTG

MTG pur. Des gouttelettes de MTG pur d'environ 80 μm ont été mises en lévitation dans l'air. Le spectre Raman de la goutte en lévitation, enregistré immédiatement après l'injection, montre les bandes caractéristiques du MTG et une petite raie à 510 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation S-S de son produit d'oxydation, le disulfure dithioglycolate de diméthyle (DMTG). L'oxydation totale du MTG en DMTG a été observée après 16 heures de lévitation sans exposition à la lumière, et se traduit principalement par la disparition du mode d'élongation S-H du MTG et l'augmentation de la bande à 510 cm^{-1} . Les gouttelettes ont été irradiées avec la lumière UV-Visible ($300 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) ou avec un laser à 325 nm. Après 90 minutes d'irradiation avec la lampe, la décomposition du DMTG et la formation de soufre élémentaire ($\alpha\text{-S}_8$) sur la surface de la particule sont mis en évidence. Le spectre Raman obtenu par focalisation du faisceau à l'intérieur de la gouttelette révèle quelques bandes du DMTG. Le S_8 semble former un film protecteur à la surface qui semble prévenir la dégradation du cœur de la particule. La photodécomposition du DMTG pur en lévitation correspond à une cinétique de premier ordre ($k = 4,0 \cdot 10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$). L'irradiation de la goutte avec le laser à 325 nm conduit à la formation sur la surface du S_8 accompagné de SO_4^{2-} , identifié grâce à ses bandes Raman situées à 618 et 976 cm^{-1} . La dégradation du DMTG est très rapide ($k = 2,8 \cdot 10^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et les deux produits, qui restent en phase condensée, S_8 et SO_4^{2-} se distribuent de façon aléatoire sur la surface. Une réduction de taille et une modification de la transparence de la particule, après exposition à la lumière, sont également observées.

Les réactions conduisant à la formation de sulfate se produisent à l'interface gaz-liquide via une série de réactions photochimiques et chimiques comme décrite par les équations (4.1) à (4.3). Le mécanisme proposé implique la photo-excitation du soufre, suivie d'une série de réactions d'oxydation favorisées par la lumière à 325 nm, pour former SO_2 et SO_4^{2-} .



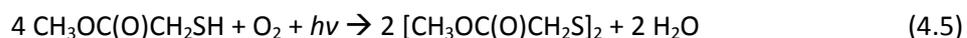
MTG/H₂O. Une gouttelette de 35 μm contenant du MTG à 0,3 M a été mise en lévitation dans l'air. Le spectre Raman de la goutte en lévitation, enregistré immédiatement après l'injection, montre une bande intense à 510 cm^{-1} , caractéristique du DMTG, et la disparition totale du mode

d'élongation S-H caractéristique du MTG. Les spectres Raman de la solution de MTG juste avant la mise en lévitation, montrent seulement les bandes caractéristiques du MTG. Par conséquent, l'oxydation s'est produite en lévitation en un temps très court. La gouttelette a été irradiée avec la lumière UV-Visible ($300 \leq \lambda \leq 800$ nm). La formation S_8 a été observée après 70 minutes d'irradiation. L'apparence et la taille de la particule ont été également modifiées. Le soufre élémentaire S_8 semble être distribué de façon homogène sur la surface de la goutte. La formation de sulfate n'a pas été mise en évidence dans cette expérience.

2.2. Photochimie d'un volume de MTG

MTG pur. Un volume de 1 mL de MTG pur, placé dans une cellule en quartz fermée, a été oxygéné pendant 4,5 heures. Aucune évidence de la formation de DMTG n'est observée sur le spectre Raman après oxygénation. L'échantillon est ensuite irradié à la lumière UV-Visible ($300 \leq \lambda \leq 800$ nm) pendant 48 heures sous atmosphère d' O_2 et la formation du DMTG est observée dès les premières minutes d'irradiation. S_8 et $CH_3OC(O)CH_3$ ont été identifiés grâce à leurs bandes Raman caractéristiques respectivement à $220/470$ cm^{-1} et $645/859$ cm^{-1} . La photodégradation du MTG pur correspond à une cinétique de premier ordre ($k = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Une expérience sans oxygénation a également été réalisée et montre la formation des trois produits : DMTG, S_8 et $CH_3OC(O)CH_3$. Néanmoins, la vitesse de photodégradation du MTG est moins importante ($k = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) et les vitesses de formation des produits sont ralenties.

La désulfuration du MTG explique la formation du S_8 et $CH_3OC(O)CH_3$ (Equation (4.4)). L'oxydation du MTG est favorisée par la lumière (Equation (4.5)). Cependant, il peut aussi être formé sans intervention de dioxygène (Equation (4.6)).



MTG/H₂O. Un volume de 1 mL d'une solution aqueuse de MTG à 0,3 M, placé dans une cellule en quartz fermée, a été irradié à la lumière UV-Visible ($300 \leq \lambda \leq 800$ nm) pendant 32 heures. Le DMTG, S_8 et $CH_3OC(O)CH_3$ ont été observés. L'eau semble favoriser la photodégradation du MTG ($k = 6,92 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$). La formation de $CH_3OC(O)CH_3$ semble être particulièrement favorisée.

3. Photolyse de l'interface air-liquide

L'interface entre une solution aqueuse de MTG à 0,3 M et l'air a été irradiée avec la lumière UV-Visible ($300 \leq \lambda \leq 800$ nm) dans une cellule en quartz dédiée. Les produits en phase gaz ont été mesurés par PTR-ToF-MS de la société IONICON Analytik GmbH (Innsbruck, Austria). Avant la

photolyse, le MTG et son dimer $[\text{MTG}]_2$ sont détectés en phase gaz. La pression de vapeur saturante du MTG permet un équilibre entre la phase liquide et la phase gaz dans nos conditions expérimentales. Pendant l'irradiation le thioformaldehyde est identifié comme le principal produit de photodégradation, suivi par d'autres espèces comme l'acétate de méthyle, le butanethiol, le propanethiol, le méthaneithiol, le sulfure de diméthyle (DMS), le butèn-2-thiol, le thiocétène, l'acide acétique et le thiométhanol.

Formation of Elemental Sulphur and Sulphate Particles by Photochemistry of Organosulphur containing particles

Samantha Seng,^a A. Lorena Picone,^b Yanina B. Bava,^b Luciana C. Juncal,^{a,b} Myriam Moreau,^a Raluca Ciuraru,^{c†} Christian George,^c Rosana M. Romano,^b Sophie Sobanska,^{a†} and Yeny A. Tobon^{a*}

^aLaboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Bât, C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. E-mail: yeny.tobon-correa@univ-lille1.fr.

^bCEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, CC 962, La Plata (CP 1900), Argentina.

^cIRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, CNRS, UMR5256, Université de Lyon 1, Lyon 69626 Villeurbanne (France).

[†]Present address: Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France.

[‡]Present address: INRA, UMR INRA-AgroParisTech ECOSYS, 78850 Thiverval-Grignon, France.

Abstract

Understanding the sulphur-rich particle formation and transformation is of prime importance since they contribute to the global atmospheric sulphur budget. In this work, we performed a serie of experiments on an photoactive organosulphur compound, the methyl thioglycolate, as model of an organosulfur species of marine origin. We showed that elemental sulphur and sulphate can be photochemically generated at the gas-liquid interface by heterogeneous interaction with gaseous O₂ and H₂O. Results demonstrated that the surface of the levitated droplets active the oxidation of methyl thioglycolate in the dark, while illumination is necessary to produce the oxidation in bulk experiments.

1. Introduction

Sulphur is an abundant element in the environment and sulphur cycle is one of Earth's fundamental geochemical cycles. In the atmosphere, sulphur is present in both gas and condensed phase in various oxidation states. The most abundant gaseous sulphur species is sulphur dioxide (SO₂) which occurs from a variety of natural and anthropogenic sources. The oxidation of SO₂ in air leads to the formation of sulphate containing particles (mainly sulphuric acid primary aerosols) through a combination of gas and aqueous processes, with some contribution from heterogeneous chemistry.¹ Sulphate-containing particles contribute significantly to the global mass fraction of atmospheric micrometre aerosols² and have recognized adverse effects on human health, the

environment through acid rains and the climate change since H_2SO_4 is responsible for atmospheric nucleation. Recently, missing sulphur dioxide sources of global air pollution are questioned and implies consequences on atmospheric sulphate particulate budget.³ Although fossil fuel combustion account for the major source of SO_2 in urban and industrial local scale, oxidation of reduced sulphur compounds (i.e. OCS , H_2S , CS_2 and DMS) account for much of the SO_2 observed in the remote troposphere and stratosphere.⁴ Dimethyl sulphide (DMS) is of particulate interest since it is the main reduced sulphur-rich compound produced in oceanic areas.⁵ The major source of DMS in marine environment is the dimethylsulfoniopropionate ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, DMSP), which is naturally produced by algae and aquatic plants. However, other organosulphur compounds such as methanethiol, 3-methylmercaptopropionate and 3-mercaptopropionate⁶⁻⁹ are also produced by related degradation pathways of DMSP and have a sufficiently low vapour pressure that likely contribute to the global dissolved organic sulphur (DOS) budget in ocean.¹⁰ Then, DOS species may be emitted into the atmosphere as a sea salt particle through bubble bursting and wind action on waves. Once in the atmosphere organosulphur droplets are subject to atmospheric chemical and photochemical aging processes. Although the (photo)reactivity of sulphur compounds in the atmosphere is complex and has been widely explored in the gaseous phase,^{11,12} (photo)transformation of particles containing dissolved organosulphur compounds has been neglected.^{13,14}

In this work, we have studied the photoreactivity of pure and aqueous methyl thioglycolate – MTG , $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$ –, an photoactive organosulphur compound used as model of an DOS of marine origin. We have investigated the photoreactivity, on single droplets, using an acoustic levitation system.¹⁵ Indeed, studying the processes in aerosols, at the single particle scale, is an added value to better understand the physicochemical mechanisms intervening in complex heterogeneous atmospheric processes.¹⁶⁻²⁰ Complementary, experiments in bulk and at air-solution interface are conducted using quartz reactors to highlight single particle-only process. We showed that elemental sulphur and sulphate can be formed on the droplet surface by photolysis of the organosulphur compound in presence of gaseous oxygen and water. In addition, droplet surface played an important role in the reactivity of MTG and trigger its oxidation, which alters the progress of the reaction and the final products.

2. Experimental methods

2.1. Chemical reagents

Commercial samples of methyl thyoglycolate –MTG, $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_2\text{SH}$ – (Alfa Aesar) were used without further purification. Ultrapure deionized water (Milli-Q™, 18 M Ω) was used to prepare aqueous solutions of MTG (0.3 M).

2.2. Single levitated particle experiments

The levitation system was described previously.¹⁵ It consists in an acoustic levitator (APOS BA 10, Tec5, Germany) equipped with a homemade environmental cell coupled horizontally to a confocal Raman microspectrometer. The cell consists of four optics accesses and transparent quartz windows allowing exposure to UV-visible light and particle analysis. Two inlet/outlet valves for gas supplies can modify environment inside the cell, including relative humidity (RH).

Raman microspectrometry measurements of the levitated particles were performed with a LabRAM confocal spectrometer (Horiba Scientific, S.A). Spectra were recorded at a resolution of 4 cm^{-1} . The instrument was equipped with an Olympus BX40 microscope using a Nikon x50 objective (NA = 0.45; WD = 13.8 mm), and a He-Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, 6 mW) with a lateral resolution $\sim 2 \mu\text{m}$ and a depth of the laser focus corresponding to 16 μm with a Δz limit $\geq \pm 3 \mu\text{m}$. A high-speed high-resolution video camera CMOS monochrome (Basler Ace NIR, 2048 x 2048 pixels) was also adapted to the Raman microscope allowing the visualisation of morphological changes on the surface of the particle before, during and after the irradiation of the particle with a resolution time of millisecond.

Microdroplets ranging from 35 to 80 μm were trapped by direct injection of a drop into the acoustic cavity under environmental conditions (20°C, 40-50 %RH). After trapping and Raman analysis of the single levitated particle, droplets were exposed to broadband UV-light from a Hg-Xe arc lamp, Hamamatsu, LC8 Lightningcure, 200 W ($300 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) equipped with a water filter to absorb infrared radiation and minimize any heating effect, or to a monochromatic radiation of 325 nm from a CW He-Cd laser. Raman spectra of the levitated particle were recorded at different time of irradiation, with close attention to the decay of Raman bands of the initial compounds and to the appearance and subsequent behaviour of any new features.

2.3. Bulk experiments

Pure MTG and aqueous solutions of MTG (0.3 M) were placed into a quartz reactor under constant stirring. Samples were exposed to broadband UV-light from a Hg-Xe arc lamp, Hamamatsu, LC8 Lightningcure, 200 W ($300 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$). The output from the lamp was limited by a water filter

to absorb infrared radiation and minimize any heating effect. Changes were followed by Raman microspectrometry.

2.4. Air/aqueous interface experiments

Air/aqueous interface photochemistry was performed in a quartz cell (2 cm diameter and 5 cm length) filled with 7 mL of mixtures. The experiments were performed using aqueous solutions of MTG, (0.3 M). The solution have been irradiated using a Xenon lamp operating at 150 W ($300 \leq \lambda \leq 800$ nm) and a 400 sccm of purified air was flowing through the quartz cell. The output from the lamp was limited by a water filter to absorb infrared radiation and minimize any heating effects. The gas-phase products were investigated by proton transfer reaction mass spectrometry using a commercial SRI-PTR-ToF-MS 8000 (Selective Reagent Ionization Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer) instrument from Ionicon Analytik GmbH (Innsbruck, Austria). The PTR-MS sampled continuously 50 sccm through 1.5 m of 6 mm i.d. polyether ether ketone (PEEK) tubing. Measurements were performed in H_3O^+ ionization mode at a drift voltage of 600 V, drift temperature of 60°C and a drift pressure of 2.25 mbar resulting in an E/N of about 130 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$), the spectra being collected at a time resolution of 2 min. The compounds concentrations have been calculated according to Cappellin *et al.*²¹ and the same value of $k = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ for all masses has been used.

3. Results and discussion

3.1. Single levitated particle experiments

Pure MTG. Levitated droplets of pure MTG, of around 80 μm of diameter, were obtained by direct injection into the acoustic cavity. Raman spectra of the levitated droplets, collected immediately after injection, mainly displayed the Raman bands characteristic of liquid MTG^{22,23} and a very small peak around 510 cm^{-1} attributed to the S-S stretching mode of the disulfide derivative ($[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$ Dimethyl dithiodiglycolate –DMTG-)²⁴ that was already present in the bulk sample. As shown in figure 1, before irradiation, oxidation of MTG to its disulphide derivative was evidenced by the growth of the S-S stretching mode around 510 cm^{-1} , accompanied by the disappearance of the band near to 2568 cm^{-1} , belonging to the S-H stretching mode of the MTG. The chemical transformation occurred simultaneously with the size reduction of the droplet of ~46% (from 70 μm to 38 μm) revealed by the optical images (figure 2). Some evaporation of MTG from the droplet surely causes the size reduction of the particle diameter (MTG vapour pressure = 10 mbar at 25 °C). However, the relative humidity inside the cell was observed to increase from 45 to 55 %RH due to the water formation in the MTG oxidation reaction by oxygen according to Equation 1.



As evidenced by Raman spectroscopy, oxidation of MTG into DMTG occurred in few minutes as soon as exposure to O_2 and was assumed complete after 16 hours. In our experimental conditions, after 16 hours, no MTG was detected in the core of the drop.

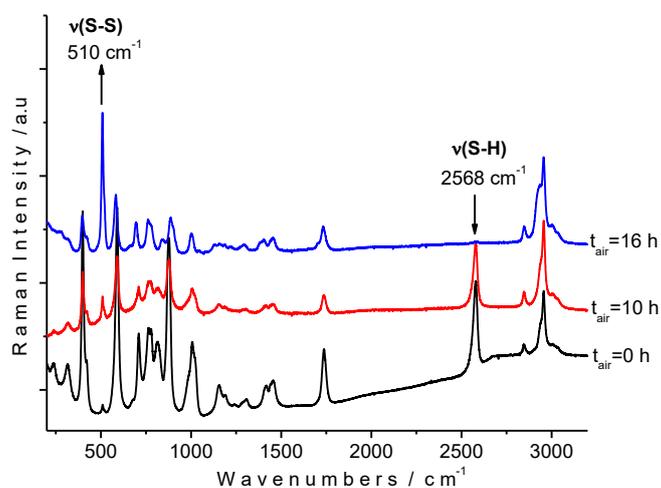


Fig. 1. Raman spectra of a levitated droplet initially containing methyl thioglycolate in the region of $200\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ before irradiation, immediately after injection (0h), and after 10 and 16 hours exposed to air.

Thus, single particle irradiation experiments were performed after complete oxidation of MTG into DMTG. In a first experiment, droplet was irradiated with broadband UV-vis light ($300 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$) from a Hg-Xe lamp (Power = $3.9 \cdot 10^{-3}\text{ mW}/\mu\text{m}^2$). Second experiment consisting in irradiating the droplet with a 325-nm monochromatic light emitted by a CW He-Cd laser (Power = $2.6 \cdot 10^{-3}\text{ mW}/\mu\text{m}^2$) was carried out. Changes in the Raman spectrum were followed as a function of irradiation time. Decay of the bands from DMTG was accompanied by the appearance and growth of new bands in the two experiments.

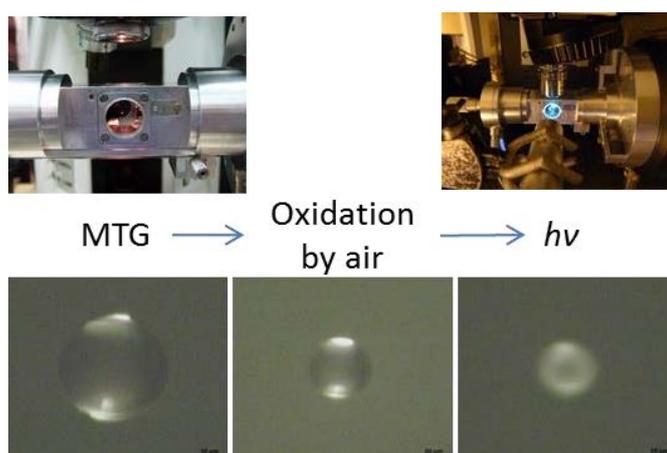


Fig. 2. Optical images of a levitated droplet initially containing methyl thioglycolate before and after oxidation and photolysis.

As shown in figure 3, when irradiating with broadband UV-Vis light, new bands around 219, 463 and 475 cm^{-1} , attributed to the vibrational fundamental modes of elemental sulphur, $\alpha\text{-S}_8^{25,26}$ were

observed to appear after 10 minutes of irradiation. Only the bands of elemental sulphur dominated the Raman spectrum with almost total extinction of the disulphide bands after 90 minutes of photoprocess accompanied with a size reduction of the particle of around 22%. For longer exposure time we did not observed any further changes on the Raman spectrum suggesting that phototransformation is likely ended. However, when laser beam probe was focalised deeper in the particle core, on the Z direction, some disulphide bands appears on the spectra. Therefore, we hypothesized that phototransformation likely occurred on the droplet surface and elemental sulphur passivated the surface that stopped further photodegradation process.

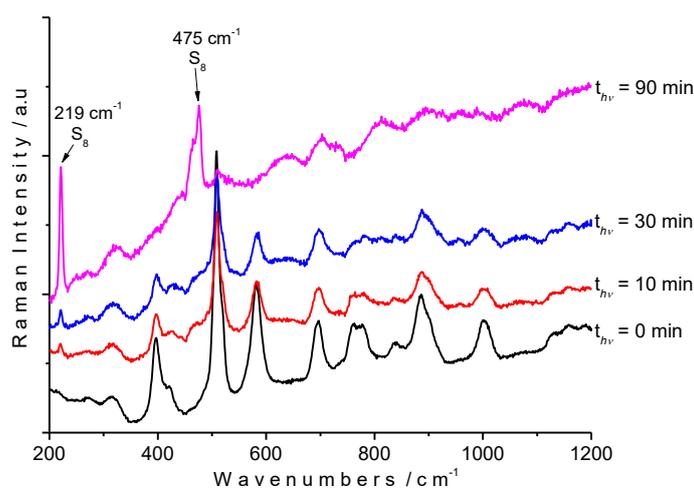


Fig. 3. Raman spectra of a levitated droplet initially containing dimethyl dithioglycolate (Disulphide) in the region of 200-1200 cm^{-1} after 0, 10, 30 and 90 minutes of irradiation with broadband UV-Vis light (300-800 nm).

Reaction rate coefficient of DMTG was deduced from the Raman spectra by measuring the integrated area of the S-S stretching mode. Normalisation was carried out by performing the ratio between integrated area of the band for each irradiation time (A) and the integrated area before irradiation (A_0). Consequently, by plotting the $\ln(A/A_0)$ as a function of the irradiation time, we have determined that disulfide photodegradation corresponds to a first order kinetics with a reaction rate coefficient (k_d) near to $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and a half-life ($t_{1/2}$) of around 17.3 min (Figure 4).

In this experiment, surface of the particle was homogeneously irradiated and elemental sulphur was found regularly distributed on the particle surface. Evidently, other products were formed in the photoprocess but they have not been detected by the Raman spectra on the particle surface. In fact, they probably were emitted into the gas phase.

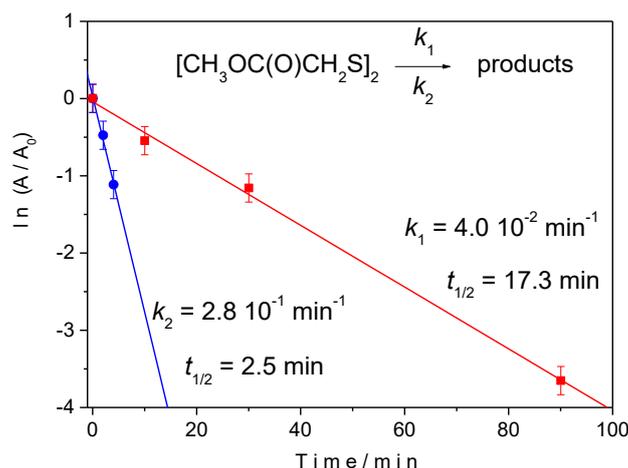


Fig. 4. First order kinetic of photodegradation of dimethyl dithiodiglycolate (DMTG) when irradiated with a with broadband UV-Vis lamp (red) or with a 325-nm laser (blue).

Conversely, when a particle is irradiated with a 325-nm laser (Figure 5a), it was observed a very quick transformation of the Raman spectrum with simultaneously appearance of bands attributed to sulphate (SO_4^{2-}) centred at 618 and 976 cm^{-1} ,²⁷(Meyer et al., 1980)(Meyer et al., 1980) and bands attributed to elemental sulphur (219, 463 and 475 cm^{-1}). DMTG photodegradation was faster than broadband experiments with k_2 near to 0.28 min^{-1} and $t_{1/2}$ of 2.5 min (Figure 4). Moreover, disulphide bands were not completely disappeared on the surface. The 325-nm laser provided higher energy and local photon density from a unique wavenumber than broadband UV-lamp, which produced local transformation on the droplet surface. By recording Raman spectra on various points on particle surface perpendicularly to the laser beam irradiation, we observed sulphate ions and elemental sulphur products heterogeneously distributed on the particle surface as depicted in figure 5(c). $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_8$ ratios were roughly estimated for each focal point by measuring the integrated area of the 976 and 219 cm^{-1} Raman signatures of SO_4^{2-} and S_8 respectively, and reported on Figure 5(b). Sulphur and sulphate were scarce in the core of the particle (point E in figure 5(b)) but appeared to be randomly dispersed on the surface. However, we have not observed any correlation in the production of both products on each point. Finally, optical images revealed the size and the appearance of the particle as a function of irradiation time. Particle, initially looking transparent, turned opaque with the photolysis, and size was reduced of around 20%.

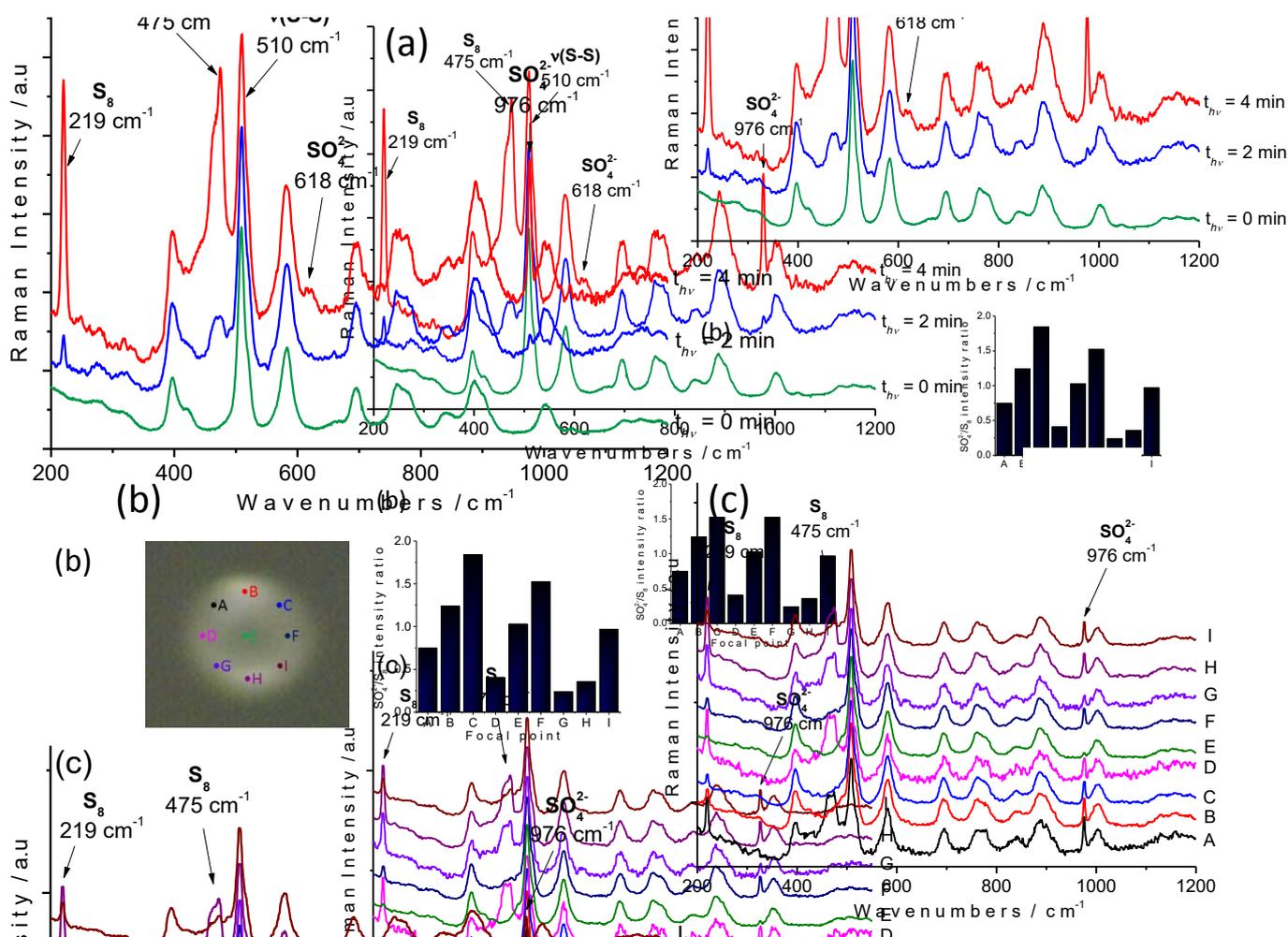


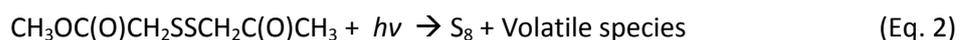
Fig. 5. Raman spectra of a levitated droplet initially containing dimethyl dithiodiglycolate (Disulphide) in the region of 200-1200 cm^{-1} (a) before and after 0, 2 and 4 minutes of irradiation with a 325-nm laser. (b) Raman spectra recorded at different location on the irradiated surface droplet. Letters refer to the position of focal points seen on (c). (c) Focal point of the Raman excitation beam on the particle surface and SO_4^{2-}/S_8 Raman band integrated intensity ratio on each focal point.

As summarised, elemental sulphur was formed in both irradiation experiments and no other product was detected in condensed phase when single droplet was irradiated. The formation of sulphate ions occurred only when irradiating with 325-nm laser beam i.e. when higher energy was provided to particle surface.

The formation mechanism of elemental sulphur within aerosols is still not well described. Photochemical generation of S_8 has been previously attributed to the photolysis of sulphur gases (SO_2 , SO , H_2S) with UV light ($\lambda < 220$ nm) in anoxic environments.²⁸⁻²⁹ Recently, Bava et al.³⁰ demonstrated that the UV-vis broad-band photolysis of MTG in gas phase originates $CH_3OC(O)CH_3$ and S_8 in absence of O_2 . In condensed phase, the formation of reduced elemental sulphur has been reported occurring in anaerobic conditions promoted by microorganisms in natural environments.³¹ To the best of our knowledge, the production of elemental sulphur through photolysis of disulphide species has not been reported. The present work has shown elemental sulphur can be formed by

photolysis of organic sulphur compound at $\lambda > 300$ nm, in presence of oxygen with a general equation (2).

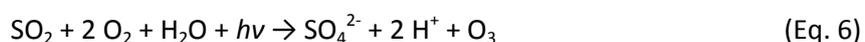
We hypothesised that disulphide derivative was broken down to yield elemental sulphur and secondary volatile species that were quickly released into gas phase. Identification of volatile photoproducts would requested further experimental investigations for analysis of gaseous phase in single droplet environment.



In the atmosphere, sulphate is mainly formed from oxidation of SO_2 by OH radicals.^{32,33} Nonetheless, the importance of photochemical reaction, in the SO_2 -to- SO_4^{2-} conversion, has already been pointed out by Cheng et al.³⁴ when studied the conversion rates of SO_2 to particulate sulphate. Alternatively, aqueous oxidation of natural and synthetic sulphides have been investigated from years due to the industrial application.^{35,36} Sulphate may be produced through the general equation 3. This reaction is greatly dependent on temperature and oxygen partial pressure.



In our experiments, the formation of sulphate mainly occurred through photolysis since long-term exposure of S_8 -containing droplet to the humid atmosphere did not result to the formation of sulphate ions. Thus, we propose that sulphate was formed through the photoexcitation (with the 325-nm laser) of sulphur to $\text{S}(^1\text{D})$ state followed by a quick oxidation reaction series. First, $\text{S}(^1\text{D})$ reacts with oxygen to form SO_2 .³⁷ Then, SO_2 , promoted by the 325-nm laser beam, reacts with oxygen and water present in ambient atmosphere of the cell, to form sulphate,³⁸ probably mediated by SO_3 and H_2SO_4 (Equations 4-6). All these reactions occurring on the surface of the droplet, at the gas-liquid interface (Figure 6).



Differences in the observed products in both irradiation experiments was explained by the higher energy and photon density providing by the laser source in comparison to the lamp. However, we cannot discard the possibility that sulphate be formed with longer broadband light exposition under ambient atmosphere.

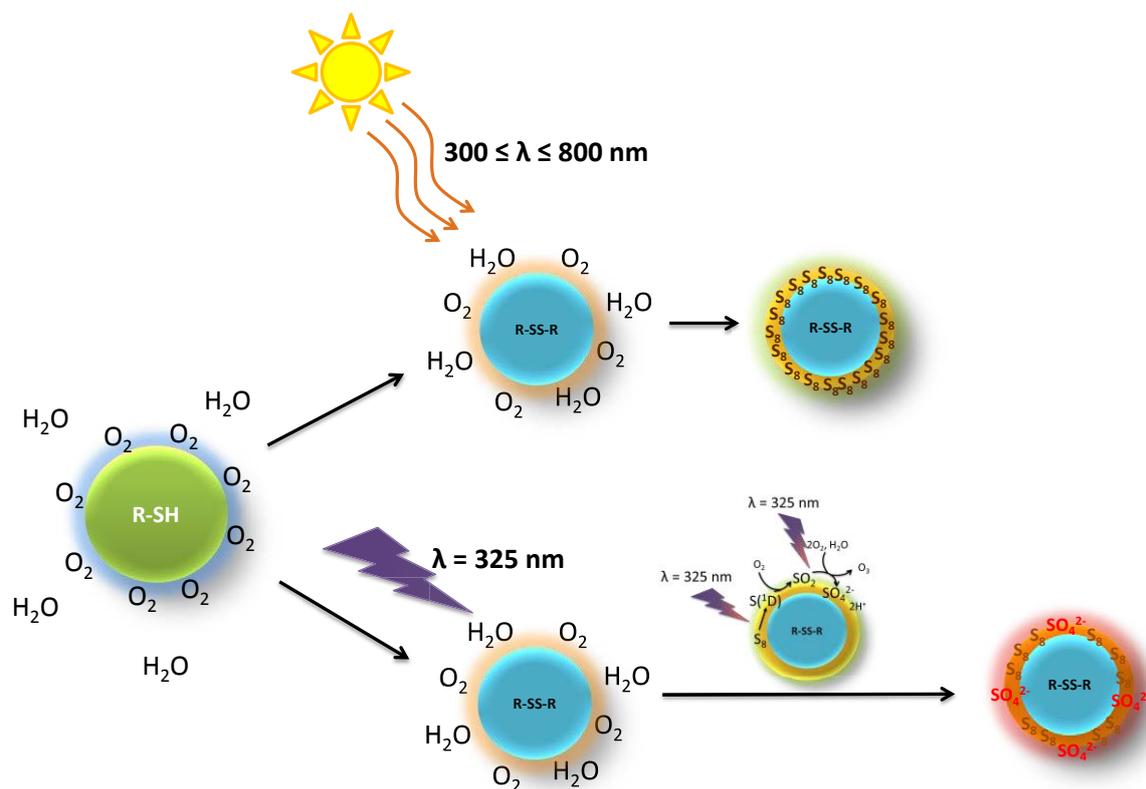


Fig. 6. General representation of the photolysis of droplets containing dimethyl dithioglycolate (disulphide) and the proposed mechanism for sulphate formation.

MTG aqueous droplets. In order to evaluate the process on water-containing droplet, a fresh 0.3 M aqueous solution of MTG was injected in the acoustic cavity. A droplet of around 35 μm of diameter was trapped and a constant relative humidity (RH = 80%) kept in the levitation cell during the whole experimental time. Before irradiation, Raman spectra showed only the presence of DMTG. Disulphide was subsequently formed in a very short time in levitation compared to the pure MTG experiment. Water seemed to promote the disulphide formation in levitation.

As previously, the droplet was illuminated by a Hg-Xe lamp ($300 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) through a quartz windows. As shown in Figure 7, after 70 minutes of irradiation, only elemental sulphur (S₈) was evidenced on Raman spectra. As observed previously, S₈ seemed to be distributed on the particle surface. This result agreed with hydrophobic properties of S₈ that resulted in unmixed phases. Sulphate ions were not observed during the experiment. It seemed that water slowed down the photodegradation of the DMTG (reaction rate coefficient k_2 near to $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) but did not prevent elemental sulphur formation. The size of the particle decreased 22% as observed previously and particle was observed opaque. A long exposure to UV-Vis light up to 90 minutes produced strong fluorescence background in the Raman spectra that prevents the detection of products.

The aqueous-DMTG and pure DMTG photodegradation processes appeared to be similar in primary irradiation time with the formation of S₈ in condensed phase. However, long exposure time

to the UV-light lead in the formation of additional secondary species that have induced fluorescence effect hindering the secondary products detection.

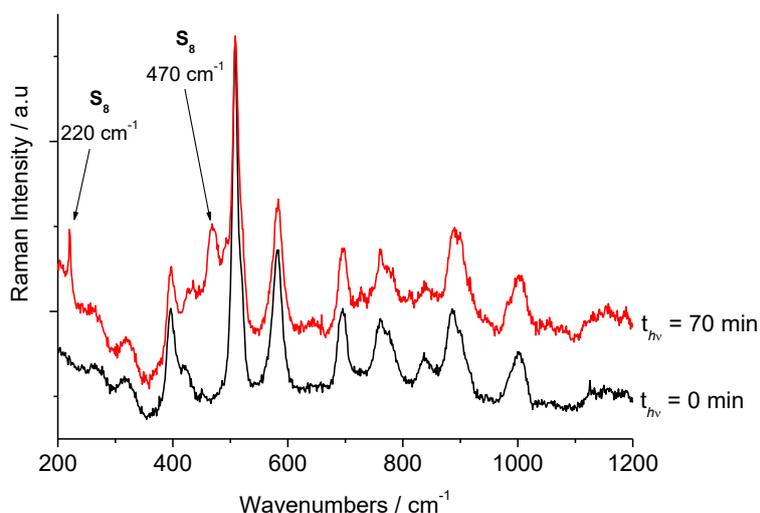


Fig. 7. Raman spectra of a levitated droplet initially containing aqueous dimethyl dithiodiglycolate (disulphide) in the region of 200-1200 cm^{-1} before and after 70 minutes of irradiation with broadband UV-Vis light (300-800 nm).

3.2. Bulk experiments

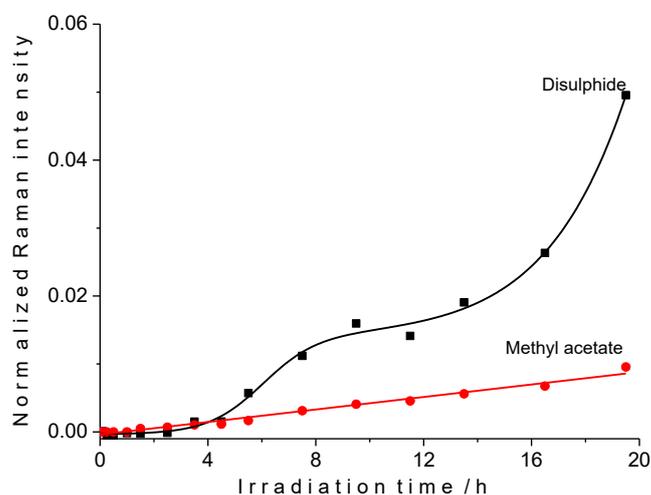
Pure MTG. 1 mL of pure MTG, placed into a closed quartz cell, was first saturated with O_2 by bubbling it into the sample for 4.5 hours. Raman spectra of the sample did not show any change during exposition to O_2 in bulk. A mixture of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ was also bubbled by 2 hours without evidence of disulphide derivative formation. Then, sample was illuminated with a broadband UV-Vis light ($300 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) for 48 h under constant stirring and under O_2 atmosphere. DMTG (disulphide derivative) was formed from the first minutes of irradiation, identified for the S-S stretching mode near to 510 cm^{-1} . After two hours in the irradiation processes, the band attributed to elemental sulphur (S_8) appeared on the spectra accompanied by two new bands centred to 645 and 859 cm^{-1} . These two signatures were identified respectively as the OCO bending mode and the CC stretching mode of methyl acetate, MA, $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$.³⁹ The other characteristic bands of MA were overlapped by MTG bands (figure S1 of the Supporting Information).

We have performed the same experiments without bubbling O_2 into the sample. The three products i.e. DMTG, MA and S_8 were formed from the first minutes of irradiation. Additionally, formation of DMTG and MA were more than four times slower than experiments in presence of O_2 (see figure S2 and table S1 in the Supporting information section). Obviously, O_2 favours the phototransformation of MTG into DMTG, MA and S_8 in bulk conditions (Table 1).

Table 1. Reaction rate coefficients (k) and half-lives ($t_{1/2}$) in the photodegradation of MTG with broadband UV-Vis light (300-800 nm) in bulk.

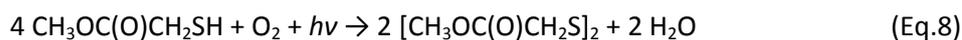
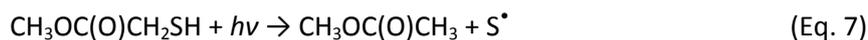
Bulk experiment	k (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
MTG/ H_2O solution	$6.92 \cdot 10^{-2}$	10.0
Pure MTG + O_2	$4.95 \cdot 10^{-2}$	14.0
Pure MTG	$3.40 \cdot 10^{-2}$	20.4

The normalised Raman intensities of MA and DMTG were plotted versus irradiation time on Figure 8. Unlike to the linear formation of MA with the irradiation time, DMTG showed a multistep curve that could be associated to different formation channels as well as a simultaneous formation-degradation process of the disulphide. Photodegradation of MTG corresponds to a first order kinetics. Table 1 gives the reaction rate coefficients and the half-lives obtained in the photodegradation of MTG in bulk conditions.


Fig. 8. Plots as a function of irradiation time of the Raman intensities of the bands assigned to dimethyl dithiodiglycolate (disulphide) and methyl acetate produced after irradiation of methyl thioglycolate in bulk without presence of O_2 .

Accordingly, sulphur and methyl acetate were directly formed by desulphuration of MTG (Equation 7). Concurrently, formation of disulphide in this experiment seemed to be stimulated by light, contrary to the levitation experiments where it is formed by exposition to ambient air in dark conditions. Thus, surface of the drop could have played an important role in the reactivity of MTG, promoting its oxidation and formation of the disulphide derivative. Controversely, methyl acetate was not detected into the droplet when this was the main product detected into the bulk. We assumed that MA is formed from MTG and not from DMTG that is the starting species in levitation.

Transformation of MTG into DMTG could proceed via two channels. One in presence of oxygen and stimulated by light (equation 8), and the other without participation of O_2 (Equation 9). Our results did not distinguish between one of the two channels.



MTG aqueous solution. A 0.3 M solution of MTG, placed into a closed quartz cell, was illuminated with a broadband UV-Vis light by a Hg-Xe lamp ($300 \leq \lambda \leq 800$ nm) for 32 h. Raman signatures of MTG were observed to disappear while new bands were growing with irradiation time. Products were the same that observed in the previous pure MTG experiments i.e. DMTG, MA, and S_8 (see figure S3 of the Supporting Information). The photodegradation was promoted by water (Table 1). Indeed, the formation of methyl acetate is twice faster in aqueous medium than pure MTG in presence of O_2 and nine times faster than in absence of O_2 (see table S1 in the Supporting information section). MA and DMTG were photodegraded after 32h of irradiation. Only S_8 and some MA dominated the Raman spectrum after 32h of irradiation.

Accordingly, in bulk conditions, MTG was not oxidised in the dark even when exposed to oxygen. However, exposition to the light produced the disulphure derivative, methyl acetate and S_8 . Water and oxygen promoted the photodegradation process and increased the yields of the products. Methyl acetate was specially favoured in aqueous solution, while disulphide formation was increased with the presence of oxygen.

3.3. Air/aqueous interface experiments

Finally, the air aqueous interface experiments was conducted. The gas-liquid interface of a 0.3 M aqueous solution of MTG, contained in a quartz cell, was irradiated with a 150 W xenon lamp ($\lambda > 300$ nm) and the gas phase products were followed by PTR-ToF-MS.

Before irradiation, PTR-MS spectra showed only the presence of gaseous MTG and dimeric form of methyl thioglicolate $-\text{[MTG]}_2$. The Dimer was formed in the gas phase as recently described by Bava et al.³⁰ In fact, due to its volatility, MTG (and $-\text{[MTG]}_2$) coexists in aqueous and gas phases and photoproducts could be formed from both gas phase photolysis and interface photolysis. Upon 30 minutes of irradiation, several products appeared and were identified by their masses (m/z) as listed in Table 2. MTG and $-\text{[MTG]}_2$ were detected after irradiation although the background content detected before irradiation was subtracted. This was mainly explained by slight heating of the surface during irradiation process. The main secondary product was identified as thioformaldehyde (CH_2S). The formation of thioformaldehyde may likely have proceeded through fragmentation of MTG and $-\text{[MTG]}_2$ molecules using PTR-MS. However, regarding the total amount detected after irradiation, formation of CH_2S through irradiation of the surface cannot be totally excluded. Both condensed and gas phase MTG photochemistry have contributed to the formation of methyl acetate

as demonstrated in this work and in previous reported work.³⁰ Thus, we have ascertained the formation of MA also from the interface. The formation of S-rich molecules i.e. butanethiol, propanethiol, methanethiol, dimethyl sulphide -DMS-, buten-2-thiol, and thioketene were likely due to the fragmentation of MTG and -[MTG]₂ molecules within PTR-MS. Acetic acid resulted from both photodegradation in the gas phase in agreement with recent work³⁰ and fragmentation of methyl acetate. Finally, thiomethanol (CH₂OS) would be the only secondary product originated from the interface irradiation since it was not detected neither in phase gas nor in condensed phase.

Table 2. Main species formed in the gas phase during irradiation with broadband UV-Vis light (300-800 nm) of the interface of an aqueous solution 0.3 M of MTG.

Molecular weight / Species	Concentration / ppb
46.995 (CH ₂ S) Thioformaldehyde	88.0
74.08 (C ₃ H ₆ O ₂) Methyl acetate	8.0
211.027 (C ₆ H ₁₂ O ₄ S ₂) MTG dimer	8.0
91.057 (C ₄ H ₁₀ S) Butanethiol	6.0
61.011 (C ₂ H ₄ O ₂) Acetic Acid	4.5
62.989 (CH ₂ OS) Thiomethanol	2.2
77.042 (C ₃ H ₈ S) Propanethiol	1.0
49.011 (CH ₄ S) Methanethiol	0.7
63.026 (C ₂ H ₆ S) DMS	0.7
89.042 (C ₄ H ₈ S) buten-2-thiol	0.6
58.995 (C ₂ H ₂ S) Thioketene	0.5

4. Conclusion

Photochemistry of pure and aqueous solutions of MTG was carried out by means of complementary approaches: on acoustically levitated single droplets, in bulk and air-aqueous interface conditions. Reactivity of MTG was significantly different in all experiments. In levitation, droplet surface showed to play an important role in the activation of the oxidation reaction of MTG to form the disulphide derivative –DMTG–, which is produced without irradiation. This dark oxidation is promoted in water solution. More generally, reactions occurring on levitated droplets were faster than in bulk experiments. In bulk conditions, oxidation of MTG was not spontaneous and stimulation by light was needed. Hence, photochemistry on levitated droplets were started from DMTG, whereas

bulk photochemical experiments were initiated from MTG, which produced an additional species, the methyl acetate that was not observed in levitation.

Irradiation of levitated single droplets containing DMTG produced mainly S_8 distributed over the droplet surface when irradiating with a broadband UV-Vis light. Formation S_8 and SO_4^{2-} heterogeneously distributed on the droplet surface occurred with 325-nm monochromatic irradiation. Additional energy is thus required for the formation of sulphate. We propose that sulphate is formed at the surface of the droplet, as consequence of $S(^1D)$ excited state atom generation, through photoexcitation of S_8 (at 325 nm) and quick oxidation reactions promoted by the light, in the gas-liquid interface, of $S(^1D)$ with oxygen to form SO_2 , and SO_2 with oxygen and water to form sulphate. Irradiation with broadband light of aqueous droplets of DMTG formed a S_8 layer, which passivated the droplet surface and stopped further photodegradation of the DMTG in the core.

Broadband irradiation of pure and aqueous MTG in bulk produced DMTG, S_8 and MA. Photodegradation of MTG is favoured in aqueous solution. Presence of O_2 enhanced the formation of DMTG and MA. In addition, MA yield strongly increased in aqueous solution.

Gas-liquid interface photochemistry allowed to know the gas phase photochemical products from irradiation of liquid MTG, that could be comparable to the bulk experiments where oxidation did not happen in dark. Thus, thioformaldehyde, methyl acetate, butanethiol, acetic acid, thiomethanol, propanethiol, methanethiol, dimethyl sulphide, buten-2-thiol, and thioketene were formed in the photoprocess and release to the gas phase. Thiomethanol is the only identified product that likely result from the irradiation of interface. Despite levitation photochemical experiments started from DMTG, gas phase products should be similar, except for methyl acetate and thiols, which are probably formed only from MTG.

The results obtained in this work show that elemental sulphur and in a lesser extent sulphate can be formed directly on the droplet surface by photolysis ($\lambda > 300$ nm) of organosulphur containing aerosols in presence of gaseous oxygen and water. This could be an underestimated source of sulphur-rich particles in the atmosphere.

This work confirms that single particle investigation is a valuable tool to perform aerosol (photo)reactivity studies in laboratory and delivers more realistic results. In addition, we have demonstrated that surface plays an important role in the reactivity of the species and can modify the progress of the reaction.

Acknowledgments

This work was supported by funds from the "Laboratoire d'Excellence, Labex CaPPA "Chemical & Physical Properties of the Atmosphere" (WP-2), IRENI program, ECOS-MinCyT (N°A13E05) and the CPER research project CLIMIBIO. The CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) is funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Programme d'Investissement d'Avenir) under contract "ANR-11-LABX-0005-01.

References

- 1 B. J. Finlayson-Pitts. *Farad. Disc.*, 2017, 200, 11–58.
- 2 J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E., J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger, D. R. Worsnop. *Science*, 2009, 326, 1525-1529.
- 3 C. A. McLinden, V. Fioletov, M. W. Shephard, N. Krotkov, C. Li, R. V. Martin, M. D. Moran, J. Joiner. *Nature Geosci.*, 2016, 9, 496–500.
- 4 M. O. Andreae, *Marine Chemistry* 1990, 30, 1–29.
- 5 R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, and S. G. Warren, *Nature* 1987, 6114, 655–661.
- 6 C. R. Reisch, M. A. Moran and W. B. Whitman, *Front. Microbiol.*, 2011, 2, 172.
- 7 J. S. Dickschat, P. Rabe and C. A. Citron, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 1954-1968.
- 8 M. J. E. C. van der Maarel, M. Jansen and Theo A. Hansen, *Appl. Environ. Microb.*, 1995, 61, 48-51.
- 9 P. T. Visscher and B. F. Taylor, *Appl. Environ. Microb.*, 1994, 60, 4617-4619.
- 10 K. B. Ksionzek, O. J. Lechtenfeld, S. L. McCallister, P. Schmitt-Kopplin, J. K. Geuer, W. Geibert, B. P. Koch, *Science* 2016, 28, 456-459.
- 11 L. Qiao, J. Chen and X. Yang, *J. Environ. Sci.*, 2011, 23, 51-59.
- 12 N. D. Sze and M. K.W. Ko, *Atm. Environ.*, 1980, 14, 1223-1239.
- 13 F. Cozzi, I. Pellegrini, G. Adami, E. Reisenhofer, M. Bovenzi, and P. Barbieri, *Central Eur. J. Chem.* 2009, 7, 395-401.
- 14 A. F Longo, D. J. Vine, L. E. King, M. Oakes, R. J. Weber, L. G. Huey, A. G. Russell, and E. D. Ingall. *Atmos. Chem. Phys.*, 2016, 16, 13389-13398.

-
- 15 Y. A. Tobon, S. Seng, L. A. Picone, Y. B. Bava, L. C. Juncal, M. Moreau, R. M. Romano, J. Barbillat, and S. Sobanska. *J. Raman Spectr.* 2017, 48, 1135–1137.
 - 16 H. Chen, J. G. Navea, M. A. Young and V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 490-499.
 - 17 A. Gankanda and V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 29117-29125.
 - 18 A. P. Ault, R. C. Moffet, J. Baltrusaitis, D. B. Collins, M. J. Ruppel, L. A. Cuadra-Rodriguez, D. Zhao, T. L. Guasco, C. J. Ebben, F. M. Geiger, T. H. Bertram, K. A. Prather and V. H. Grassian, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 5603-5612.
 - 19 A. P. Ault, T. L. Guasco, J. Baltrusaitis, O. S. Ryder, J. V. Trueblood, D. B. Collins, M. J. Ruppel, L. A. Cuadra-Rodriguez, K. A. Prather and V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2493-2500.
 - 20 A. P. Ault, T. L. Guasco, O. S. Ryder, J. Baltrusaitis, L. A. Cuadra-Rodriguez, D. B. Collins, M. J. Ruppel, T. H. Bertram, K. A. Prather and V. H. Grassian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 14528-14531.
 - 21 L. Cappellin, T. Karl, M. Probst, O. Ismailova, P. M. Winkler, C. Soukoulis, E. Aprea, T. D. Märk, F. Gasperi, and F. Biasioli. *Environ. Sci. Tech.*, 2012, 46, 2283-2290.
 - 22 R. Das and S. Chattopadhyay, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1978, 16, 482-485.
 - 23 Y. B. Bava, L. M. Tamone, L. C. Juncal, S. Seng, Y. A. Tobón, S. Sobanska, A. L. Picone and R. M. Romano, *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1139, 160-165.
 - 24 L. C. Juncal, Y. B. Bava, L. M. Tamone, S. Seng, Y. A. Tobón, S. Sobanska, A. L. Picone and R. M. Romano, *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1137, 524-529.
 - 25 B. Meyer, *Chemical Reviews*, 1976, 76, 367-388.
 - 26 B. Eckert and R. Steudel, in *Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II*, ed. R. Steudel, *Springer Berlin Heidelberg*, 2003, vol. 231, ch. 2, pp. 31-98.
 - 27 B. Meyer, M. Ospina and L. B. Peter, *Anal. Chim. Acta*, 1980, 117, 301-311
 - 28 J. Farquhar, J. Savarino, S. Airieau, and M. H. Thiemens. *J. Geophys. Res.: Planets* 2001, 106, 32829-32839.
 - 29 R. Hu, S. Seager, and W. Bains. *Astrophys. J.* 2013, 769, 6.
 - 30 Y. B. Bava, L. M. Tamone, L. C. Juncal, S. Seng, Y. A. Tobón, S. Sobanska, A. L. Picone, and R. M. Romano. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2017, 344, 101–107.
 - 31 A. Jasińska, D. Burska, J. Bolałek. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 2012. 41, 72-82.
 - 32 W. R. Stockwell, and J. G. Calvert, *Atm. Environ.* 1983, 17, 2231–2235.
 - 33 M. A. Blitz, K. J. Hughes, and M. J. Pilling. *J. Phys. Chem. A* , 2003, 107, 1971–1978.
 - 34 L. Cheng, E. Peake, and A. Davis. *JAPCA* 1987, 37, 163–167.
 - 35 J.P. Corriou, T. Kikindai. *Bull. Soc. chim. Fr. Partie I*, 1979, 7–8, 247–53.
 - 36 F. Habashi, E. L. Bauer, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1969, 5, 469-471.
 - 37 P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* 1976, 3, 73–76.
 - 38 M. Bufalini, *Environ. Sci. Tech.* 1971, 5, 685-700.
-

39 J. K. Wilmshurst. *J. Molec. Spectr.*, 1957, 1, 201-215.

Supporting Information

Formation of Elemental Sulphur and Sulphate Particles by Photochemistry of Organosulphur containing particles

Samantha Seng,^a A. Lorena Picone,^b Yanina B. Bava,^b Luciana C. Juncal,^{a,b} Myriam Moreau,^a Raluca Ciuraru,^{c†} Christian George,^c Rosana M. Romano,^b Sophie Sobanska,^{a†} and Yeny A. Tobon^{a*}

^aLaboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Bât, C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

^bCEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, CC 962, La Plata (CP 1900), Argentina.

^cIRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, CNRS, UMR5256, Université de Lyon 1, Lyon 69626 Villeurbanne (France).

[†]Present address: Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France.

[‡]Present address: INRA, UMR INRA-AgroParisTech ECOSYS, 78850 Thiverval-Grignon, France.

* Corresponding author: Yeny A. Tobon. E-mail: yeny.tobon-correa@univ-lille1.fr

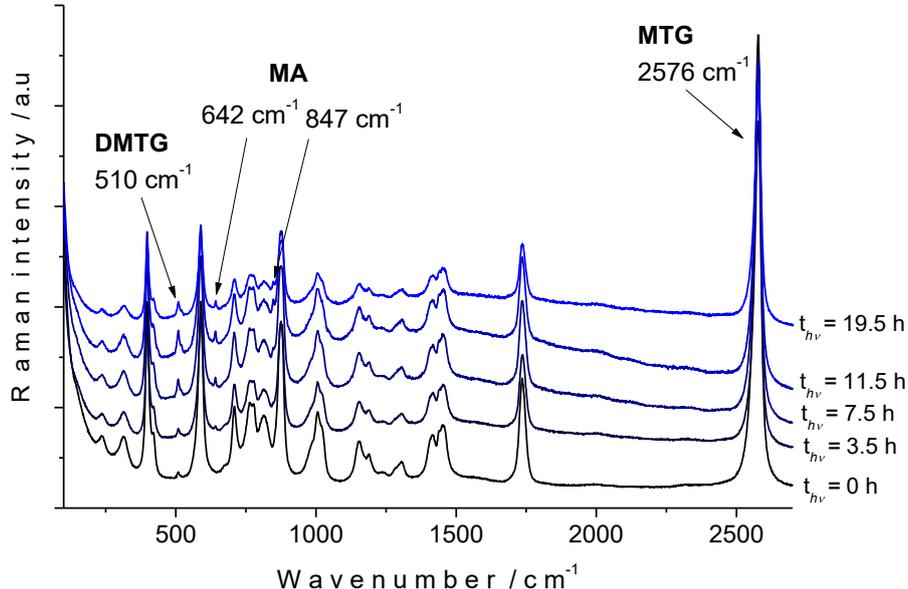


Fig. S1. Raman spectra of Methyl thioglycolate (MTG) in the region of 100-2700 cm⁻¹ before and after 3.5, 7.5, 11.5 and 19.5 hours of irradiation with broadband UV-Vis light (300-800 nm).

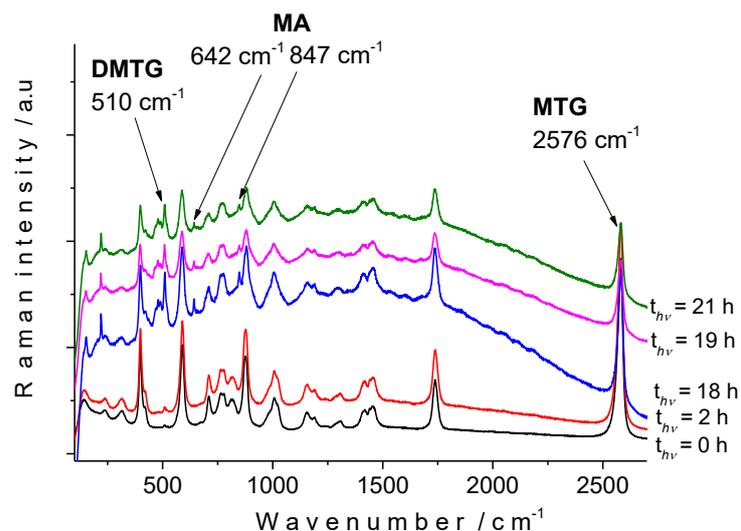


Fig. S2. Raman spectra of Methyl thioglycolate (MTG) in the region of 100-2700 cm^{-1} before and after 3.5, 7.5, 11.5 and 19.5 hours of irradiation with broadband UV-Vis light (300-800 nm) in presence of O_2 .

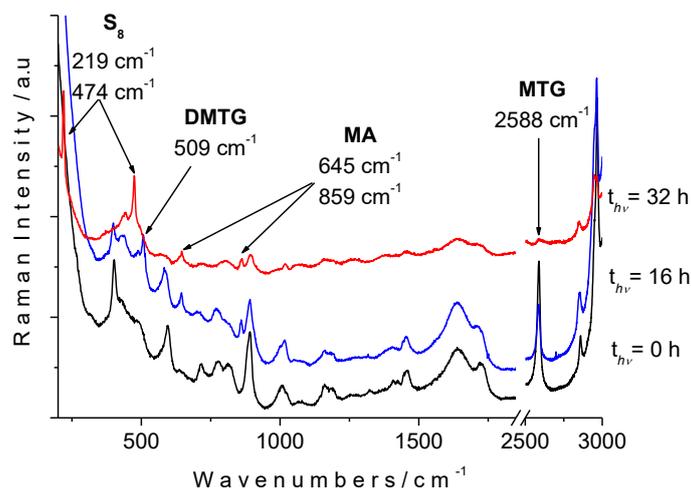


Fig. S3. Raman spectra of an aqueous solution of methyl thioglycolate (MTG) in the region of 200-3000 cm^{-1} before and after 0, 16 and 32 hours of irradiation with broadband UV-Vis light (300-800 nm).

Table S1. Comparison of the slopes obtained by extrapolation of Raman intensities of DMTG and MA as a function of the irradiation time formed by photodegradation of MTG in bulk conditions.

	Slope*	
	DMTG	MA
MTG without O_2	1594.3	366.28
MTG with O_2	7739.9	1511.2
MTG/ H_2O	4284.6	3381.0

* The relative intensity of the products was calculated by normalisation of the spectra according the SH stretching mode of MTG.

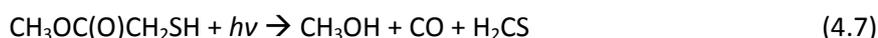
4. Photolyse du MTG isolé en matrice cryogénique et en phase gaz

Cette partie résume les études photochimiques réalisées sur le MTG isolé en matrice d'argon et en phase gaz (Article 4). L'influence du dioxygène sur les processus et les mécanismes photochimiques a été discutée.

4.1. Evolution photochimique du MTG isolé en matrice d'argon

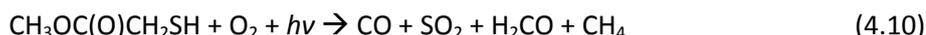
Des matrices d'argon comportant du MTG dans des proportions en MTG : Ar de 1 : 1000, 1 : 750 et 1 : 200, ont été exposées à un rayonnement UV-visible ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm). Le spectre IR des matrices a été enregistré avant et pour différents temps d'irradiation. Comme attendu, la décroissance en intensité des bandes IR du MTG est accompagnée de la croissance de nouvelles bandes associées aux espèces formées par la photolyse. Les produits ont été identifiés grâce aux bandes d'absorption IR caractéristiques. Le CO_2 , le CO et l'OCS ont été caractérisés par leur mode de vibration C=O centré respectivement à 2343, 2138, 2051 cm^{-1} . Le CH_3OH a été identifié grâce à ses bandes spécifiques situées à 3530/2832/1373/1053 cm^{-1} . Le CH_4 et le H_2CS par leurs bandes d'absorption les plus intenses, respectivement à 3066 et 997 cm^{-1} . Finalement, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ and $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{SH}$ ont également été identifiés par leurs modes de vibration $\delta(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{C-S})$ pour $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ et $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{O-CH}_3)$ et $\omega(\text{CH}_2)$ pour $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{SH}$. Après 140 minutes d'irradiation, les bandes d'absorption IR du CO, CO_2 , CS_2 et OCS dominent le spectre.

Le regroupement des bandes possédant le même comportement cinétique a aidé à l'identification des photoproduits et à la détermination de trois chemins photochimiques. Le principal mécanisme identifié, décrit par l'équation (4.7), consiste en la formation simultanée de monoxyde de carbone, de méthanol et de thioformaldéhyde, favorisés par les groupements $\text{CH}_3\text{O-}$ et $-\text{CH}_2\text{S-}$ du MTG. Le produit intermédiaire $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{SH}$ a été observé. Il se forme rapidement par décarboxylation du MTG, et se dégrade avec le temps d'irradiation en méthanol et thioformaldéhyde. L'apparition tardive du méthanol conforte cette hypothèse. Un second mécanisme explique, quant à lui, la formation de dioxyde de carbone et d'éthanethiol (équation (4.8)) dans une même cage de matrice. La faible production d'oxysulfure de carbone est potentiellement accompagnée de celle de méthoxyméthane selon l'équation (4.9). Malheureusement, en raison de la superposition des bandes IR du présumé méthoxyméthane avec d'autres bandes, sa formation n'a pas pu être confirmée.



L'augmentation de la proportion de MTG dans la matrice a pour effet de favoriser la formation du dimère [MTG]₂. Les produits photochimiques sont inchangés.

L'effet de l'O₂ sur la photochimie du MTG en matrice a été également étudié. Des matrices d'argon comportant du MTG : O₂ en proportion de 1 : 1 : 200, 1 : 2 : 200 et 1 : 20 : 200 (MTG : O₂ : Ar), ont été exposées à un rayonnement UV-visible (200 ≤ λ ≤ 800 nm). La présence d'O₂ dans la matrice conduit à la formation de deux produits additionnels, sous l'effet de l'irradiation : le SO₂ et le H₂CO. Ils sont formés par le mécanisme présenté dans l'équation (4.10) :

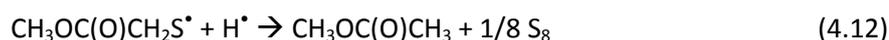
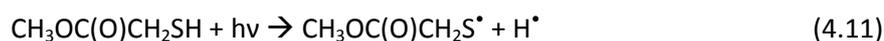


L'augmentation de la proportion d'O₂ dans la matrice a pour unique effet d'accroître la production de CO₂, associée à la diminution de celle de CO.

4.2. Evolution photochimique du MTG en phase gaz

La réaction photochimique d'un échantillon gazeux de MTG a été étudiée. L'échantillon a été exposé à un rayonnement UV-visible (200 ≤ λ ≤ 800 nm) et le spectre IR du MTG a été enregistré avant, pendant et après l'irradiation. Les bandes caractéristiques de l'acétate de méthyle dominant rapidement le spectre après la photolyse. La formation éphémère du dimère [MTG]₂, caractérisé par ses bandes ν(S-H) et ν(C=O) à 2570 et 1738 cm⁻¹ et la présence d'épaulement sur les bandes du MTG, a été confirmée lors de l'étude vibrationnelle et conformationnelle (Article 2). De fortes interactions intermoléculaires sont en effet illustrées sur le spectre IR du MTG en phase liquide, révélant la présence du dimère. Les bandes IR de cette espèce ont été décrites en détails en phase liquide, gazeuse et dans les conditions de matrice d'argon. D'autres produits, tels que CO, CH₄ et OCS, identifiés grâce à leurs bandes d'absorption IR caractéristiques, ont été formés.

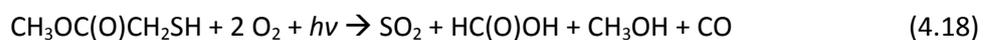
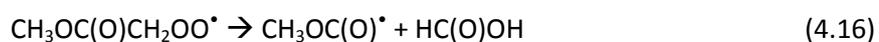
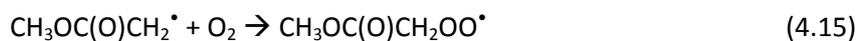
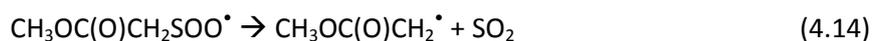
La désulfuration du MTG conduit à la formation de l'acétate de méthyle CH₃OC(O)CH₃, favorisée par l'affaiblissement de la liaison S-H par la forme dimère du MTG et accompagnée de la formation du S₈ responsable du jaunissement des fenêtres de la cellule pendant les irradiations. Le mécanisme est décrit par les équations (4.11) et (4.12) :



Des mécanismes alternatifs de photolyse du MTG, malheureusement non-identifiés, sont quant à eux responsables de la production de monoxyde de carbone CO, de méthane CH₄ et d'oxysulfure de carbone OCS.

Enfin, l'évolution photochimique du MTG en présence d'O₂ a été réalisée (proportion en MTG : O₂ de 1 : 2). Aucune réaction chimique n'a été observée entre MTG et O₂ avant irradiation. En

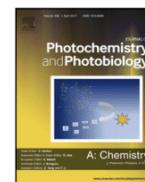
revanche, 42 minutes d'exposition du mélange gazeux à la lumière UV-visible a conduit à la transformation de 90% du MTG. La photolyse du MTG en présence d'O₂ conduit à la formation de trois produits additionnels. Le SO₂, le HC(O)OH et le CH₃OH, identifiés grâce à leurs bandes d'absorption IR caractéristiques. La présence d'O₂ met en évidence un nouveau mécanisme radicalaire expliquant la formation de ces produits. Les équations (4.11) et (4.13) à (4.17) décrivent les étapes du mécanisme proposé et l'équation (4.18) résume l'ensemble de la réaction.





Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Invited feature article

Gas-phase and matrix-isolation photochemistry of methyl thioglycolate, CH₃OC(O)CH₂SH: Influence of the presence of molecular oxygen in the photochemical mechanisms



Yanina B. Bava^a, Luciana M. Tamone^a, Luciana C. Juncal^a, Samantha Seng^b,
Yeny A. Tobón^b, Sophie Sobanska^{b,c}, A. Lorena Picone^a, Rosana M. Romano^{a,*}

^a CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Blvd. 120 N° 1465, CC 962, La Plata, CP 1900, Argentina

^b Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université de Lille 1 Sciences et Technologies, Bât. C5, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^c Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2016

Received in revised form 3 May 2017

Accepted 3 May 2017

Available online 6 May 2017

Keywords:

Photochemistry

IR Spectroscopy

Matrix Isolation

ABSTRACT

The photochemistry of methyl thioglycolate (MTG), CH₃OC(O)CH₂SH, in gas phase and in matrix isolation conditions was studied by means of FTIR spectroscopy, and the influence of the presence of molecular oxygen on the photochemical mechanisms was investigated. The UV–vis broad-band photolysis of MTG in gas phase originates CH₃OC(O)CH₃ and S₈, while in matrix conditions the photoproducts are CH₃OH, H₂CS, and CO, interacting inside the matrix cage. The photolysis of MTG in the presence of O₂ conducts to the formation of SO₂, independent of the experimental conditions, being CH₃OH, HC(O)OH, and CO the other photoproducts for the gas-phase photolysis, and H₂CO, CH₄, and CO₂ for the experiments performed in Ar matrix conditions.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thiols are widely used in free-radical photoinitiated polymerization reactions. Several reviews on this subject were published, dedicated to understand the role of the structure of the thiols and the presence of molecular oxygen on the kinetic and mechanistic aspects of the polymerization process [1,2]. In particular, it was reported that the use of methyl thioglycolate (MTG), CH₃OC(O)CH₂SH, results in greater photopolymerization reaction rates, attributed to a weakening of the sulfur–hydrogen bond by hydrogen bonding of the thiol group [1]. As far as we know, there are no reports on photochemical studies of MTG, which are of fundamental importance for a complete understanding of the mentioned photoinitiated mechanism.

On the other hand, MTG constitutes the smaller exponent of the series of CH₃OC(O)(CH₂)_nSH compounds, reported as intermediated in the organic sulfur cycle in marine environments, produced by marine phytoplankton [3,4]. Sulfur-containing volatile organic compounds are highly reactive and play an important role in

atmospheric chemistry, particularly in the acid rain production and the formation of secondary aerosols [5,6]. Although the atmospheric reactivity of sulfur-rich species in gaseous phase is well known, their photoreactivity is still sparsely investigated. In this context, the study of the photolysis of MTG, and also its photochemical evolution in the presence of molecular oxygen, becomes significant for a deep comprehension of the atmospheric cycle of sulfur.

In this paper, and as part of a general project dealing with photochemical studies of sulfur-containing compounds with atmospheric interest, we present the gas-phase photolysis of MTG, in absence and in presence of molecular oxygen, followed by FTIR spectroscopy. The gas-phase studies are compared with the photochemistry in matrix-isolation conditions, which allow the detection of reactive intermediates of mainly unimolecular mechanisms, constituting a very useful technique for the complete elucidation of photochemical mechanisms. The photoproducts and intermediate species were detected by their IR spectra, and the photochemical mechanisms were proposed.

In a recent investigation, the IR spectra of gaseous and matrix-isolated MTG were studied [7]. The gas phase IR spectrum was interpreted by the presence of the most stable conformer only, which structure was determined by Fantoni et al. by means of

* Corresponding author.

E-mail address: romano@quimica.unlp.edu.ar (R.M. Romano).

microwave spectroscopy [8–10]. On the other hand, the matrix-isolated spectra present evidences of the presence of a high energy conformer. Additionally, the MTG dimer was also isolated by increasing the proportion of MTG in the matrix. According with DFT calculations, (MTG)₂ presents two hydrogen-bond interactions, each of them between the oxygen atom of the C—O group of one of the subunit with the hydrogen of the S—H group of the other one [7].

2. Experimental

A commercial sample of methyl thioglycolate (MTG, Aldrich 95%) was purified by repeated trap-to-trap distillation in vacuum. Its purity was checked by means of gas phase FTIR spectrum. The molecular oxygen and Ar (both from AGA) were passed through a trap cooled to -100°C to retain possible traces of impurities.

The gaseous samples were prepared by standard manometric methods. The gas phase experiments were performed in a cross-shaped glass cell, equipped with quartz and CsI windows, which allows the measurement of FTIR spectra during the UV–vis irradiation. The IR spectra of the gas phase mixtures were recorded with a resolution of 0.5 cm^{-1} and 1 cm^{-1} , with 64 and 4 scans, respectively, on a Nexus Nicolet instrument equipped with either an MCTB or a DTGS detector (for the ranges $4000\text{--}400$ or $600\text{--}180\text{ cm}^{-1}$, respectively).

The matrices were prepared by pulsed depositions [11,12] of the gaseous mixtures onto a cold CsI window ($\sim 10\text{ K}$) of a Displex closed-cycle refrigerator (SHI-APD Cryogenics, model DE-202). In our experimental conditions, the IR spectra of the matrices were measured with a resolution of 0.125 and 0.5 cm^{-1} , with 256 and 64 scans, respectively.

The gas phase samples and the matrices were exposed to broad-band UV–vis radiation ($200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$) from Spectra-Physics Hg–Xe lamp operating at 800 W in order to study the photolysis processes. The output of the lamp was limited by a water filter to absorb infrared radiation for minimizing any heating effect. For the gas phase experiments the FTIR spectra were collected before, during and after the irradiation. For the matrix experiments the FTIR spectra were recorded before and after various times of irradiation.

3. Results and discussion

3.1. Photolysis of MTG in gas phase

A gas phase sample of MTG was exposed to broad-band UV–vis radiation ($200 \leq \lambda \leq 800\text{ nm}$) and FTIR spectra were collected before, during (more than 100 spectra with only 4 scans each were taken in every experiment to closely monitor the changes occurring during the photolysis) and after irradiation. Fig. 1 shows the IR spectra of a vapor sample of MTG before and during the photolysis at different irradiation times. Several changes were observed on IR spectra as a consequence of the photolysis. The intensity of all the absorptions previously assigned to MTG decreases following the same kinetic behavior. Besides of the decay of the IR bands corresponding to MTG, the appearance of new absorptions can be observed in the spectra. To help in the interpretation of the spectra and the assignment of the new signals to the different photoproducts, the IR bands were grouped together, according to their kinetic behavior. Although some of the IR absorptions of MTG and the photoproducts developed on photolysis partially overlap, making difficult the integration of the area of the bands, plots of the IR intensities of the absorptions against the irradiation time are presented in Fig. 2.

An intermediate species, mainly characterized by two broad absorptions, about 2570 and 1738 cm^{-1} , first grows on photolysis

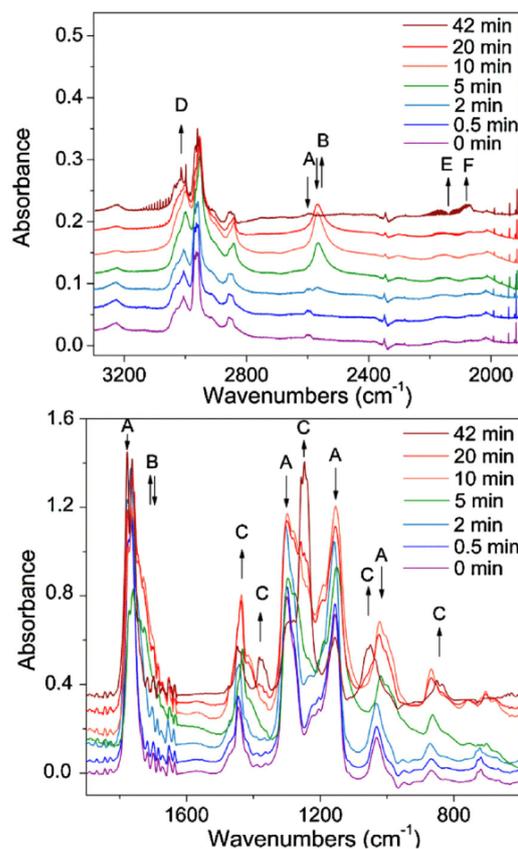


Fig. 1. FTIR spectra of MTG in gas phase before and after 0.5, 2, 5, 10, 20 and 42 min of UV–vis broad-band irradiation in the $1900\text{--}3300$ (top) and $600\text{--}1900$ (bottom) cm^{-1} regions. The absorptions assigned to the different species are indicated: A, MTG; B, dimer of MTG; C, $\text{CH}_3\text{OC(O)CH}_3$; D, CH_4 ; E, CO and F, OCS.

reaching a maximum at approximately 10 min of irradiation, and then completely disappears at the end of the experiences. Any attempt to associate these signals with a known compound, by comparison with literature values, failed. Considering that the shifts, and also their relative intensities, of these bands with respect to the corresponding absorptions of MTG in gas phase, of -27 cm^{-1} for $\nu(\text{S—H})$ and -32 cm^{-1} for $\nu(\text{C=O})$, coincide with the bands observed for the MTG dimer isolated in Ar-matrix [7], the intermediate photoproduct was assigned to a dimer of MTG. Moreover, several bands presented as shoulders of the MTG IR absorptions, that accompanied the kinetic behavior of these two signals, can also be identified as arising from the dimeric form of MTG. Table 1 presents the comparison of the IR bands assigned to (MTG)₂ formed by photolysis of gas phase MTG with the ones corresponding to the IR spectrum of the liquid, interpreted by the presence of a dimeric form, and the matrix-isolated MTG dimer [7]. As can be observed in the table, there is a very good agreement of the wavenumbers of the intermediate species formed by gas-phase photolysis of MTG and its dimer. At this point, and trying to understand this unexpected result, it is important to reiterate that the FTIR spectra were taken simultaneously with the irradiation of the sample.

The main photoproduct, that continuously growth on photolysis starting from approximately 5 min of irradiation and remains as a stable species after photolysis, recognized by the IR absorptions centered at 1060 , 1248 , 1375 , 1771 and 2966 cm^{-1} , among others,

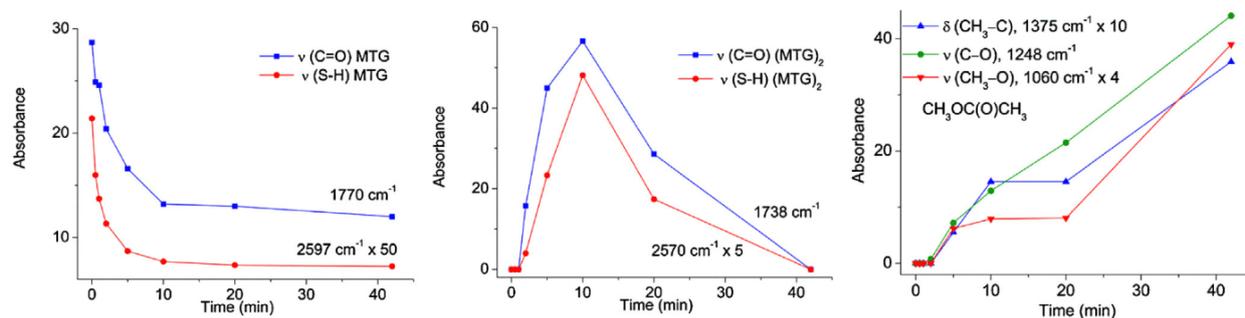


Fig. 2. Plots of the selected IR intensities against the irradiation times assigned to MTG (left), $(\text{MTG})_2$ (middle), and $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (right) in the photolysis of MTG in gas-phase.

Table 1

Comparison of the vibrational wavenumbers (in cm^{-1}) of the gas phase IR absorptions assigned to methyl thioglycolate dimer, $(\text{MTG})_2$, produced by photolysis of MTG, with $(\text{MTG})_2$ in liquid and isolated in solid Ar.

Gas phase	Liquid phase ^a	Ar-matrix ^a	Tentative assignment ^b
2954	2954	2959	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2570	2570	2566	$\nu(\text{S-H})_{o-p}$, $\nu(\text{S-H})_{i-p}$
1738	1740	1747	$\nu(\text{C=O})_{o-p}$, $\nu(\text{C=O})_{i-p}$
1435	1437	–	$\delta(\text{CH}_3)$; $\delta(\text{CH}_2)_{i-p}$
1414	1414	–	$\delta(\text{CH}_3)$; $\delta(\text{CH}_2)_{i-p}$
1279	1281	1286	$\nu_{as}(\text{C-C-O})_{i-p}$, $\nu_{as}(\text{C-C-O})_{o-p}$
1197	1192	1198	$\delta(\text{CH}_2)_{i-p}$, $\delta(\text{CH}_2)_{o-p}$
		1033	$\delta(\text{C-C-O})_{i-p}$, $\delta(\text{C-C-O})_{o-p}$
1004	1004	1012	$\delta(\text{C-S-H})$; $\nu(\text{C-C-O})$
988	986	992	$\nu_s(\text{C-C-O})$; $\delta(\text{C-S-H})$
705	706	709	$\nu(\text{C-S})$
584	585	598	$\delta(\text{C-C=O})$; $\nu_s(\text{C-C-S})$
565	564	564	$\delta(\text{C-C=O})$; $\nu_s(\text{C-C-S})$
418	419	419	$\tau(\text{C-C-S-H})$

^a Taken from reference [7].

^b ν_{as} , antisymmetric stretching; ν_s , symmetric stretching; δ , deformation; τ , torsion; *i-p.*, in phase; *o-p.*, out of phase.

with their characteristic band-shapes, was methyl acetate ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) [13]. The S_8 formation was also corroborated by its typical yellowish deposit on the windows of the photochemical cell. The mechanism probably initiates by the formation of free radicals through the rupture of one chemical bond. As it is well known, the photochemistry of thiol compounds, RSH, generally starts through the breaking of the S–H single bond, forming RS^\bullet radicals and hydrogen atoms [14]. In the present case, the intermediacy of MTG dimer would favor the free radical mechanism, since the S–H bond is weakened in the dimeric structure by the intramolecular hydrogen bond with the carbonylic oxygen. In coincidence with this explanation, it has been previously reported that the photo-initiated thiol-ene polymerization using glycolate esters results in greater reaction rates compared with the reactions performed with other thiols. This difference was attributed to the debilitation of the S–H bond by hydrogen bonding interactions [15]. The formation of methyl acetate can be interpreted as a desulfurization of MTG, probably mediated by $(\text{MTG})_2$, according to Eqs. (1) and (2):



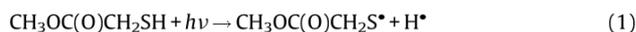
This mechanism constitutes a very interesting result, since desulfurization of thiols is a very important process, particularly

for the petrochemical industry. Several different methods were reported, including for example the oxidation [16], or the reaction with coordination complexes [17]. A photochemical desulfurization of some thiols using triethylphosphite and triethylborane was also reported [18].

Alternative photochemical channels of gaseous MTG, although in much less extent, produced carbon monoxide, methane and carbonyl sulfide, undoubtedly identified by their characteristic gas-phase IR spectra (see Fig. 1). The low intensity of these absorptions, and also the partial overlapping with other bands in the spectra, prevents a clear determination of their kinetic behavior. However, from a qualitative inspection of the spectra we can conclude that these photoproducts were most probably simultaneously formed in, at least, two or three different photochemical channels.

3.2. Photolysis of MTG in gas phase in presence of O_2

The photochemical reaction in gas phase between MTG and molecular oxygen was also studied. Mixtures of $\text{MTG}:\text{O}_2$ in 1:2 proportion were prepared using standard manometric methods. The fresh mixtures were exposed to broad-band UV–vis radiation. The spectra were collected before, during and after irradiation, as explained previously. No chemical reaction between MTG and molecular oxygen was observed in the time previous to the irradiation. Fig. 3 shows typical IR spectra of a mixture of $\text{MTG}:\text{O}_2$ in proportion 1:2 before and during the photolysis for various irradiation times. The decay of the IR bands corresponding to MTG can be observed together with the appearance of new absorption in the spectra. After 42 min of irradiation ca. 90% of MTG was consumed. Two main photochannels are discerned, according to the kinetic behavior of the IR new bands. The first one leads to the formation of sulfur dioxide, carbon monoxide, methanol, and formic acid, detected in its dimeric form. The photochemical mechanisms, starting by the formation of the thiyl radical (Eq. (1)), can be tentatively described by Eqs. (3)–(7) (the detected photoproducts are indicated in bold). Eq. (8) represents the whole photochemical process.



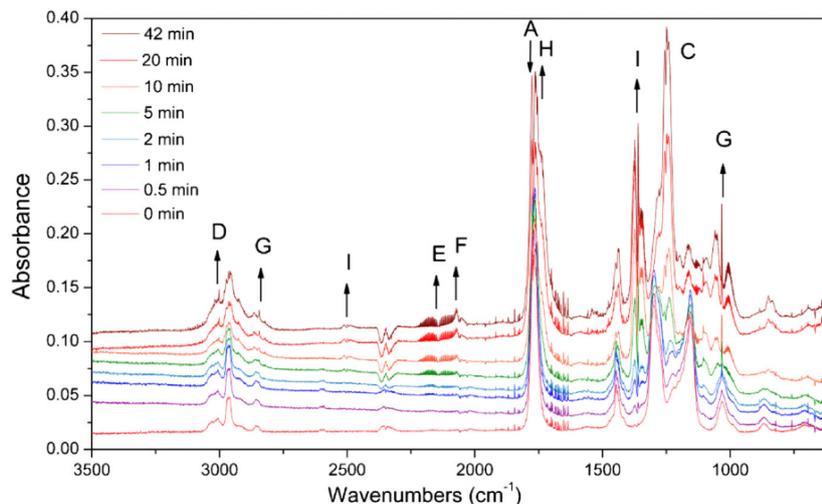


Fig. 3. FTIR spectra of a gaseous mixture of MTG:O₂ in a proportion 1:2 before and after 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 and 42 min of UV-vis broad-band irradiation in the 600–3500 cm⁻¹ region. The absorptions assigned to the different species are indicated: A, MTG; D, CH₄; E, CO; F, OCS; G, CH₃OH; H, HC(O)OH and I, SO₂.



The second mechanisms, with a slower kinetic evolution with respect to the first one, conducts to the formation of methyl acetate, and can be attributed to the photolysis of MTG without intervention of molecular oxygen, as previously described by Eq. (1)-(2). Small amount of OCS and CH₄ are also formed by alternative mechanisms or by secondary channels.

3.3. Photolysis of MTG isolated in solid Ar

The matrix isolated MTG (proportion 1:1000, 1:750 and 1:200) was exposed to broad-band UV-vis radiation ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) and IR spectra of the matrix were taken after different irradiation times (see Fig. 4). Several new absorptions, listed in Table 2, appeared in the FTIR spectra after photolysis. To help in the interpretation of the experiments and the identification of the photoproducts, the intensity of the bands were plotted as a function of the irradiation time, and grouped together according with their kinetic behavior. This strategy for the analysis of the results allowed the determination of three different alternative photochemical channels. The plots of the intensities of some of the absorptions against the irradiation times are presents in Fig. 5.

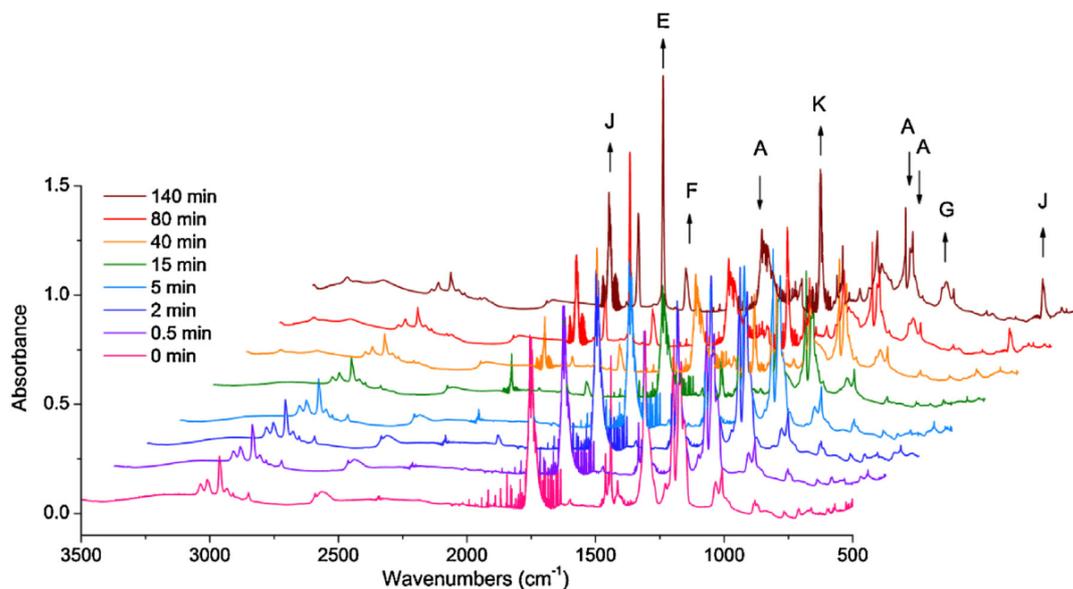


Fig. 4. FTIR spectra of an Ar matrix initially containing MTG in a 1:1000 proportion before and after 0.5, 2, 5, 15, 40, 80 and 140 min of UV-vis broad-band irradiation in the 600–3300 cm⁻¹ region. The absorptions assigned to the different species are indicated: A, MTG; G, CH₃OH; E, CO; F, OCS; J, CO₂ and K, CS₂.

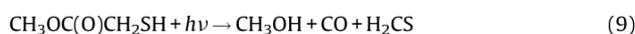
Table 2

Wavenumbers and assignments of the IR absorptions appearing after broadband UV–vis photolysis of an Ar matrix containing MTG.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibrational mode ^a	Molecule
3500 } 3530 }	ν (O–H)	CH ₃ OH
2832 } 2801 }	ν (C–H)	CH ₃ OH
	$\nu_{as}(\text{C–S})$	CH ₃ OCH ₂ SH
2346 } 2343 }	ν (CO)	CO ₂
2340 }		
2138 } 2136 }		CO
2133 }	ν (C=O)	
2130 }		
2058 } 2055 }		OCS
2053 }		
2051 }		
2049 }		
2045 }		
1373	δ (COH)	CH ₃ OH
1252	δ (CH ₂)	CH ₃ CH ₂ SH
1129	ν (O–CH ₃)	CH ₃ OCH ₂ SH?
1064	ω (CH ₂)	CH ₃ OCH ₂ SH?
1053	ν (C=O)	CH ₃ OH
	ω (CH ₂)	H ₂ CS
997 } 992 }		
661 }	δ (CO ₂)	CO ₂
653 }		
589	ν (C–S)	CH ₃ CH ₂ SH

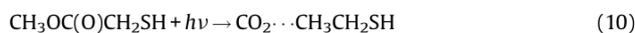
^a ν_s , stretching; ν_{as} , antisymmetric stretching; δ , deformation; ω , wagging.

The main mechanism, described by Eq. (9), conducts to the extrusion of the CO molecule, and the concomitant formation of methanol and thioformaldehyde. A similar mechanism was previously observed after the fragmentation of MTG upon electron impact, investigated by means of mass analyzed ion kinetic energy (MIKE). The initial loss of methanol from MTG⁺ was followed by the loss of CO and the concomitant formation of SCH₂⁺ [19].



The wavenumbers of the absorptions assigned to CO and CH₃OH were compared with the ones of FTIR Ar-matrix spectra of these molecules measured by our research group. H₂CS was identified by its most intense absorption on the basis of the monomeric [20] and complexed [21] reported matrix-isolated spectra. The three species, CO, CH₃OH and H₂CS, were formed inside a matrix cage, without possibility to escape from it. For this reason, and as a consequence of intermolecular interactions, the IR spectra show visible signs of molecular complexation, evidenced by the wavenumber shifts with respect to the pure isolated compounds. The formation of methanol and thioformaldehyde was previously observed after UV light irradiation of dimethyl sulfoxide (DMSO) in low temperature solid argon matrix [22]. In the first step of the photolysis DMSO isomerizes to sulfenic ester, CH₃SOCH₃, which further dissociates to form both CH₃SH ··· OCH₂ and CH₃OH ··· SCH₂ complexes. None IR band observed after photolysis of MTG could be identified as belonging either to CH₃SOCH₃ intermediate or to CH₃SH ··· OCH₂ complex. The groups originally present in the MTG molecule, CH₃O– and –CH₂S–, that clearly favor the formation of CH₃OH and H₂CS, explain the lack of the CH₃SH ··· OCH₂ products in the photolysis of MTG.

A second photochemical mechanism produces carbon dioxide and ethanethiol, according to Eq. (10).



The products were again identified by the comparison with the IR spectra of the pure isolated compounds in Ar matrices (Table 2). The interaction between the two molecules is evidenced not only by the shift of the absorptions, but also by the splitting of the

bending mode of CO₂, as a consequence of the loss of degeneration of these fundamentals, typical of CO₂ complexation [23]. Small amounts of OCS are also produced in a third mechanism, that presumably leads also to the formation of dimethyl ether (Eq. (11)). Although the bands of CH₃OCH₃ could not be discarded in the spectra of the irradiated matrices, due to the expected overlapping with the absorptions of other photoproducts produced in greater amount, their presence was not confirmed.



Three other IR absorptions, at 2801, 1129 and 1064 cm⁻¹, present a clear intermediate behavior, as can be observed in Fig. 5.

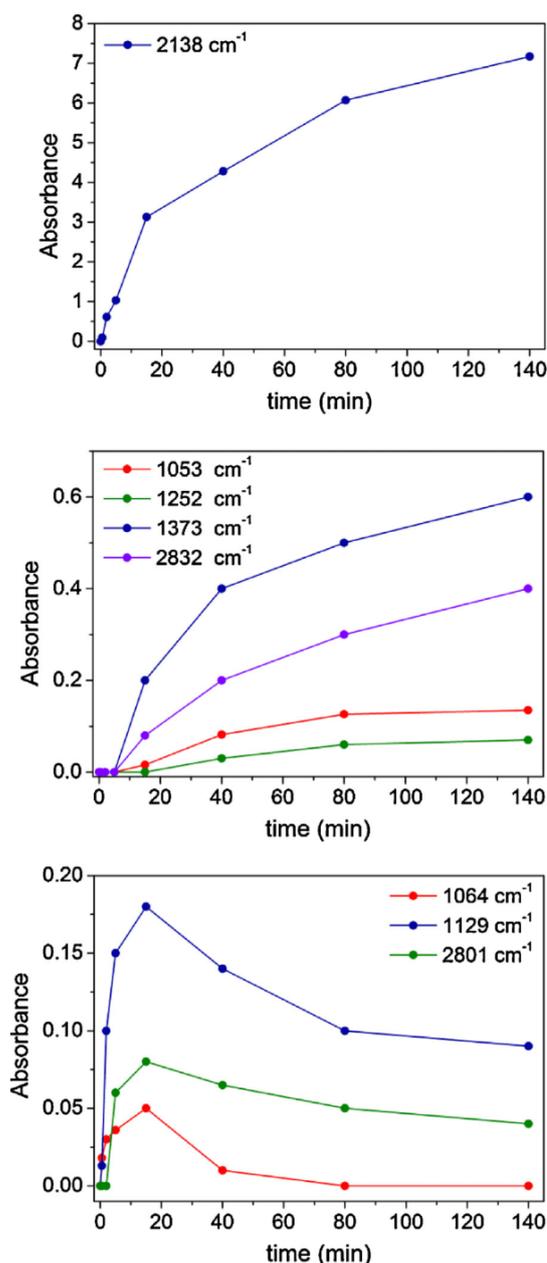


Fig. 5. Plots of the IR intensities against the irradiation times assigned to CO (top), CH₃OH (middle) and to an intermediate product (bottom) in the photolysis of an Ar matrix initially containing MTG in a 1:1000 proportion.

Table 3

 Wavenumbers and assignment of the IR absorptions appearing after broadband UV–vis photolysis of an Ar matrix containing MTG and O₂.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibrational mode ^a	Molecule
3703	$\nu_s + \nu_{as}$	CO ₂
3598	$\delta_{as}^{\perp}(\text{O}=\text{C}-\text{H})$	CO ₂
3066		CH ₄
3038		
3018		
2880	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	H ₂ CO
2837	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
2343	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$	CO ₂
2342		
2278	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$	¹³ CO ₂
2277	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
2157		CO
2142		
2138		
2130		
2047	$\nu(\text{C}=\text{O})$	OCS
1714	$\nu(\text{C}=\text{O})$	H ₂ CO
1500	$\delta(\text{CH}_2)$	H ₂ CO
1340	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	SO ₂
1265	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{O})$	H ₂ CO
1152	$\nu_s(\text{SO}_2)$	SO ₂
	$\delta_{oop}(\text{CO})$	H ₂ CO
1096		CO ₂
1085		
662		
656		
525	$\delta(\text{SO}_2)$	SO ₂

^a ν_{as} , antisymmetric stretching; ν_s , symmetric stretching; δ , deformation; δ_{oop} , out-of-plane deformation.

The assignment of these bands to one or more species is not trivial, due on one hand for the possible hiding of some of the absorptions by other photoproducts and on the other for the expected shift of the wavenumbers on complexation with the other molecules hosted in the same matrix cage. One plausible explanation is the formation of CH₃OCH₂SH complexed with CO, as an intermediate product of Eq. (9). The synthesis of methoxymethanethiol was performed from the reaction of thioacetic acid S-methoxymethyl ester with NaOH [24]. Although some IR (ATR) absorptions of a benzene solution of the compound were reported, no IR spectrum of the pure sample was found in the literature. A close inspection of the irradiated spectra in the region of the CO molecule seems to support this hypothesis, since initially an absorption centered at 2130 cm⁻¹ is formed, while bands at 2133, 2136 and 2138 cm⁻¹ are developed as the irradiation times increases. These experimental findings indicate that CO is interacting with different

photoproducts, first with the intermediate and at longer times with methanol and thioformaldehyde.

3.4. Photolysis of MTG isolated in solid Ar in presence of O₂

Irradiation experiments of MTG with O₂ in solid Ar matrices were conducted with MTG:O₂:Ar proportions of 1:1:200, 1:2:200 and 1:20:200. According to the interpretation of the new IR absorptions appearing after photolysis compiled in Table 3, the main photochemical reaction mechanism of a 1:1:200 MTG:O₂:Ar matrix can be represented by Eq. (12):



The only effect observed in the irradiated spectra as the proportion of O₂ in the matrix increases was the growth of the production of CO₂, and the concomitant decrease of the signal assigned to CO (see Fig. 6). The IR absorptions are shifted with respect to the values of the isolated compounds, as expected from intermolecular interactions. In this particular case, the final production of four different species in the same matrix cage, SO₂, H₂CO, CH₄ and CO (or CO₂), makes the interpretation of the interactions with a theoretical model very difficult. Additionally, the formation of molecular complexes between the photoproducts and oxygen molecules present in the matrix cannot be ruled out. However, the comparison with related molecular complexes can help in the interpretation of the IR matrix spectra. SO₂ molecule can form molecular complexes acting either as electron density donor or acceptor, giving place to different molecular geometries (see for example reference [25] and references cited therein). In the photolysis of MTG in an Ar matrix doped with O₂, the $\nu_{as}\text{SO}_2$ fundamental mode is -15 cm⁻¹ shifted with respect to the same mode in the SO₂ isolated in the stable (S) Ar matrix site [26,27], while the deformation vibrational mode is +5 cm⁻¹ shifted. According to previous studies [25] this trend in the direction of the wavenumber shift might be indicative of a complexation through the lone pair of one of the oxygen atom of the SO₂ molecule, acting as the electron donor. A complex between sulfur dioxide and formaldehyde in O₂ matrices was previously reported [28]. Although the bands of the SO₂ moiety were not informed, the authors observed a red shift in the carbonyl absorption of H₂CO, coincident with our findings.

Other photochemical channels give rise to small amounts of CO and OCS. The wavenumbers of the bands indicate that the other species hosted in the same matrix cage were different than in the

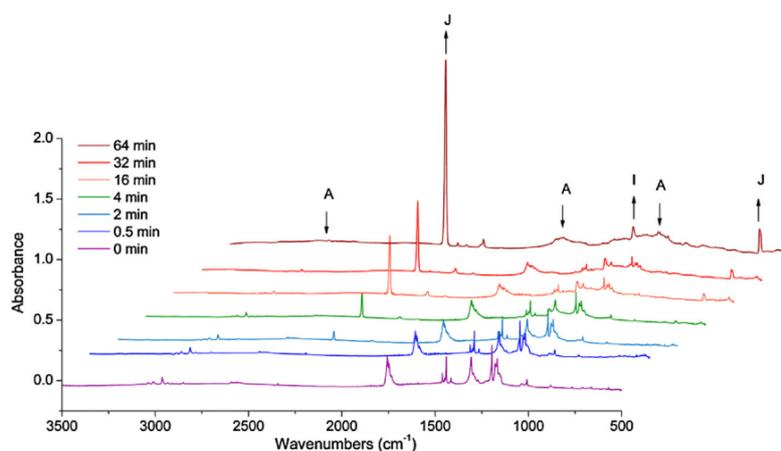
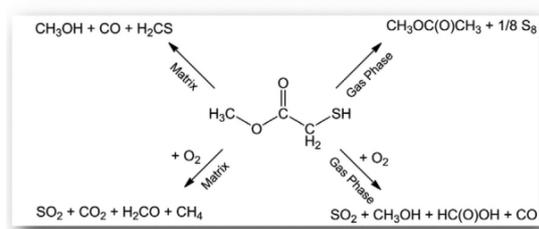


Fig. 6. FTIR spectra of an Ar matrix initially containing MTG and O₂ in a 1:20:200 MTG:O₂:Ar proportion before and after 0.5, 2, 4, 16, 32 and 64 min of UV–vis broad-band irradiation in the 50–3500 cm⁻¹ region. The absorptions assigned to the different species are indicated: A, MTG; I, SO₂ and J, CO₂.



Scheme 1. Schematic outline of the MTG photochemistry in gas phase and isolated in solid Ar matrix, alone and in presence of molecular oxygen.

photolysis of an Ar matrix of MTG without molecular oxygen. The absorptions of CO and OCS has been shown to be very sensitive to the complexation, the direction of the shift with respect to free CO depending on the complex geometry (see references [29,30], respectively, and reference cited therein).

4. Conclusions

The photochemical reaction mechanisms of MTG in gas-phase and in matrix conditions, alone and in presence of molecular oxygen, were determined by the FTIR detection of the photoproducts. The formation of numerous intermediate species and/or possible molecular complexes transforms the photochemical process description difficult and several photochannels can be considered. Scheme 1 summarizes the main final products identified for each of these experiences.

The photolysis of MTG in gas phase conducts to its desulfurization, mediated by the dimeric form, and the concomitant formation of methyl acetate ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) and sulfur (S_8). On the other hand, the photolysis in matrix conditions, restricted mainly to unimolecular mechanisms and dominated by low temperatures, that allow the isolation of species that are not stable at normal conditions, originates methanol, thioformaldehyde, and carbon monoxide, interacting inside the matrix cage. If molecular oxygen is present during the photolysis, sulfur dioxide is formed in both conditions. While in gas phase the other products are methanol, formic acid and carbon monoxide, in matrix conditions formaldehyde, methane, and carbon dioxide are the photoproducts formed together with SO_2 . It is worth noting that these photoproducts are of high relevance for chemical processes occurring in the atmosphere.

Acknowledgements

This work was supported by funds from the international cooperation program ECOS-MinCyT (A13E05), Agencia Nacional Científica y Tecnológica ANPCyT (PICT11-0647 and PICT14-3266), Facultad de Ciencias Exactas of the Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X684), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET (PIP-0352), and the “LABEXCaPPA PIA Program (contract “ANR-11-LABX-0005-01).

References

- [1] C.E. Hoyle, T.A.I.Y. Lee, T. Roper, Thiol-enes. Chemistry of the past with promise for the future, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 5301–5338.
- [2] A.F. Jacobine, in: J.D. Fouassier, J.F. Rabek (Eds.), *Radiation Curing in Polymer Science and Technology III*, Elsevier, London, 1993, pp. 219–268 Chapter 7.
- [3] C.R. Reisch, M.A. Moran, W.B. Whitman, Bacterial catabolism of dimethylsulfoniopropionate (DMSP), *Front. Microbiol.* 2 (2011) 172.

- [4] J.S. Dickschat, P. Rabe, C.A. Citron, The chemical biology of dimethylsulfoniopropionate, *Org. Biomol. Chem.* 13 (2015) 1954–1968.
- [5] D.E. Canfield, J. Farquhar, *The Global Sulfur Cycle in Fundamentals of Geobiology*, John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [6] C. George, M. Ammann, B. D’Anna, D.J. Donaldson, S.A. Nizkorodov, Heterogeneous photochemistry in the atmosphere, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4218–4258.
- [7] Y.B. Bava, L.M. Tamone, L.C. Juncal, S. Seng, Y.A. Tobón, S. Sobanska, A.L. Picone, R.M. Romano, Experimental and theoretical IR study of methyl thioglycolate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$, in different phases: evidences of a dimer formation, *J. Mol. Struct.* 1139 (2017) 160–165.
- [8] A.C. Fantoni, W. Caminati, A double minimum motion and $-\text{S}-\text{H}\cdots\text{OC}$ hydrogen bond in methylthioglycolate, *J. Mol. Spectrosc.* 143 (1990) 389–391.
- [9] A.C. Fantoni, W. Caminati, P.G. Favero, The SH torsion double minimum potential in methylthioglycolate as studied by millimeterwave free jet absorption spectroscopy and ab initio investigations, *J. Mol. Spectrosc.* 176 (1996) 364–368.
- [10] G. Maccaferri, W. Caminati, P.G. Favero, A.C. Fantoni, Millimeter-wave free jet absorption spectrum of SD methylthioglycolate: description of the SH torsion double minimum potential, *J. Mol. Spectrosc.* 186 (1997) 171–176.
- [11] M.J. Almond, A.J. Downs, Spectroscopy of matrix isolated species, *Adv. Spectrosc.* 17 (1989) 1–511; I.R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [12] R.N. Perutz, J.J. Turner, Pulsed matrix Isolation a comparative study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (69) (1973) 452–461.
- [13] J.K. Wilmschurst, A vibrational assignment for methyl formate and methyl acetate, *J. Mol. Spectrosc.* 1 (1957) 201–215.
- [14] A.R. Knight, *Photochemistry of Thiols in The Chemistry of the Thiol Group*, Wiley, 1974.
- [15] M.C. Cole, *Photopolymerization of Vinyl Donor/vinyl Acceptor Systems and Thiol-ene Systems*, Dissertation, University of Southern Mississippi, 2002.
- [16] H. Alper, S. Ripley, T.L. Prince, Desulfurization of thiols and thioketones by sodium triethylborohydride and iron (II) chloride on alumina, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 250–252.
- [17] S. Jang, L.M. Atagi, J.M. Mayer, Deoxygenation of alcohols and desulfurization of thiols by $\text{WCl}_2(\text{PMePh}_2)_4$, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6413–6414.
- [18] J. Cuesta, G. Arsequell, G. Valencia, A. González, Photochemical desulfurization of thiols and disulfides, *Tetrahedron: Asymmetry* 10 (1999) 2643–2646.
- [19] O. Sekiguchi, S. Tajima, Fragmentation of organosulfur compounds upon electron impact. Part III. Metastable decomposition of the molecular ions of methyl thioglycolate and ethyl thioglycolate, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 8 (1997) 801–808.
- [20] E. Suzuki, M. Yamazaki, K. Shimizu, Infrared spectra of monomeric thioformaldehyde in Ar, N_2 and Xe matrices, *Vib. Spectrosc.* 43 (2007) 269–273.
- [21] R.M. Romano, C.O. Della Védova, A.J. Downs, Matrix Photochemistry of the chlorocarbonyl sulfonyl compounds $\text{Cl}(\text{O})\text{SY}$, with $\text{Y} = \text{Cl}$ or CH_3 , *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 7179–7187.
- [22] M. Chen, R. Yang, R. Ma, M. Zhou, Infrared spectra of the sulfenic ester CH_3SOCH_3 and its photodissociation products in solid argon, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 7157–7161.
- [23] J.A. Gómez Castaño, A. Fantoni, R.M. Romano, Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: reinvestigation of the CO_2 dimer and $\text{CO}_2\cdots\text{N}_2$ complex, *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 68–75.
- [24] R. Hartung, G. Golz, S. Schlaf, G. Silvennoinen, K. Polborn, P. Mayer, H.R. Pfaendler, A simple and efficient preparation of novel formaldehyde derivatives, *Synthesis* 3 (2009) 495–501.
- [25] N.L. Robles, A. Flores Antognini, R.M. Romano, Formation of XNCO species ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) through matrix-isolation photochemistry of XSO_2NCO molecules, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 223 (2011) 194–201.
- [26] L. Schriver-Mazzuoli, A. Schriver, M. Wierzejewska-Hnat, Fourier transform infrared study of sulfur dioxide dimer. II. Argon matrix, *Chem. Phys.* 199 (1995) 227–243.
- [27] H. Chaabouni, L. Schriver-Mazzuoli, A. Schriver, Conversion of SO_2 to SO_3 by in situ photolysis of SO_2 and O_3 mixtures isolated in argon matrices: isotopic effects, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 3498–3507.
- [28] M. Green, E.K.C. Lee, Conversion of SO_2 to SO_3 facilitated by in situ UV photolysis of H_2CO and SO_2 , in an O_2 matrix at 12 K, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6470–6475.
- [29] R.M. Romano, A.J. Downs, Matrix-isolated van der Waals complexes formed between CO and dihalogen molecules, XY with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, or I , *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5298–5305.
- [30] Y.A. Tobón, L.I. Nieto, R.M. Romano, C.O. Della Védova, A.J. Downs, Photochemical reaction channels of OCS with Cl_2 , ICl , or IBr isolated together in an argon matrix: isolation of syn-iodocarbonylsulfonyl bromide, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2674–2681.

5. Conclusion et discussion

La photodégradation du methyl thioglycolate (MTG) soumis à l'effet de la lumière UV-visible a été étudiée pour des formes variées du composé (i) dans des gouttelettes individuelles en suspension dans l'air, (ii) pour du MTG liquide, (iii) en phase gazeuse, (iv) isolé en matrice de gaz rare et (v) à l'interface air-liquide. L'influence de la présence de l'oxygène sur les mécanismes de photolyse a été étudiée.

Les résultats obtenus montrent des différences notables de la photoréactivité entre ces différentes expériences. Les principaux phénomènes photochimiques mis en évidence, ainsi que les produits formés, sont représentés sur la Figure 4.1.

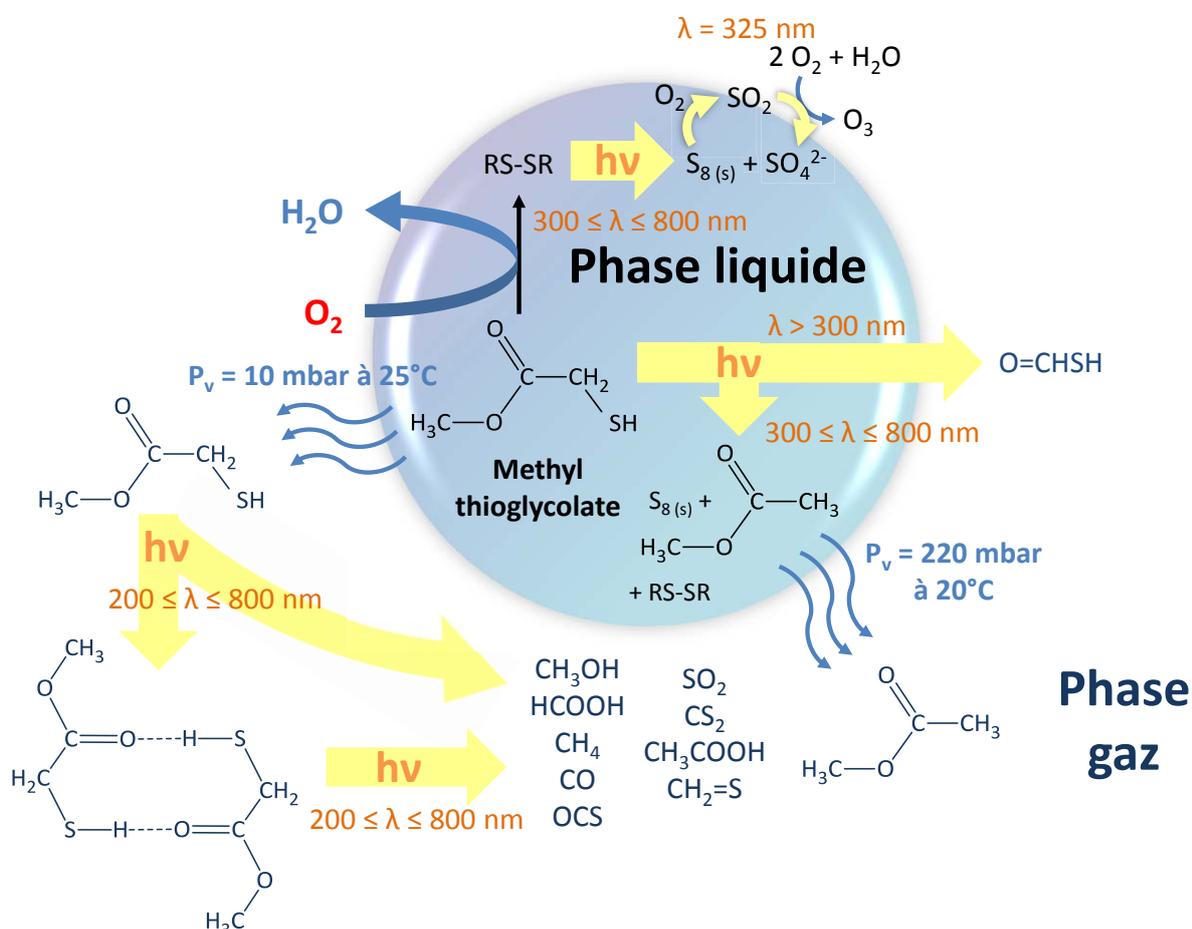


Figure 4.1. Schéma récapitulatif des produits formés en phase liquide (en noir) et en phase gaz (en bleu) lors de la photolyse d'une gouttelette de methyl thioglycolate et de sa vapeur.

La surface d'une gouttelette joue un rôle crucial dans l'évolution chimique et photochimique des espèces la composant. En effet, contrairement à l'étude réalisée pour un échantillon de MTG liquide, une oxydation complète du MTG en DMTG est observée dans le cas d'une gouttelette, avant irradiation. Cette oxydation nécessite une irradiation lorsque l'expérience est menée pour un volume plus important de MTG. La formation de DMTG est favorisée en présence d'eau. La photolyse de la

gouttelette de DMTG dans la gamme UV-Visible ($300 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$) conduit à la formation d'un film composé de soufre élémentaire réparti à la surface de la particule. L'irradiation par un laser à 325 nm conduit à la production de S_8 et SO_4^{2-} , répartis sur la surface de façon hétérogène. La formation de l'acétate de méthyle n'a pas été observée dans les gouttelettes alors que c'est un des photoproduits du MTG liquide. Nous avons également montré que la photodégradation du DMTG est plus importante en milieu aqueux et que la présence d' O_2 favorise la formation des photoproduits.

Les espèces produites lors de la photolyse du MTG isolé en matrice d'argon et en phase gaz ont été déterminées à l'aide de la spectroscopie IR et plusieurs chemins réactionnels peuvent être considérés. Les conditions de matrice ont permis de détecter des composés normalement instables, et de déterminer les réactions unimoléculaires se produisant lors de la photolyse du MTG. Trois mécanismes ont été mis en évidence, dont le principal explique la formation du méthanol, du monoxyde de carbone et du thioformaldéhyde, par l'intermédiaire réactionnel CH_3OCH_2SH . Une désulfurisation du MTG en phase gaz, conduisant à la formation majoritaire d'acétate de méthyle et de S_8 , a été observée lors de l'irradiation. Comme attendu, la présence de dioxygène modifie les mécanismes de photolyse dans les deux conditions expérimentales, ainsi que la nature des espèces formées. Notamment, en phase gaz et en conditions de matrice le dioxygène joue un rôle indispensable dans la formation du dioxyde de soufre, composé d'intérêt atmosphérique.

Des travaux supplémentaires ont été réalisés afin d'identifier les espèces volatiles formées par la photolyse d'une surface de MTG liquide. Cependant, en raison de la volatilité du MTG, les produits volatils détectés proviennent de la photolyse simultanée du MTG en phase condensée et en phase gazeuse. Dans le but de discriminer chacune des espèces selon leur origine, une comparaison avec les résultats obtenus par la photolyse du MTG en phase gaz seule est nécessaire. Le dimère du MTG, CO, OCS, SO_2 , CS_2 , CH_4 , CH_3OH et $HCOOH$ sont produits à partir de la photodégradation de la phase gazeuse de MTG. Par ailleurs, des mécanismes unimoléculaires menant à la production de CO, OCS et CH_3OH ont été mis en évidence par les études réalisées en matrice cryogénique. Des voies photochimiques similaires sont probablement attendues en phase gaz. De la même façon, CO, SO_2 et CH_4 peuvent être produits à partir de la réaction bimoléculaire entre le MTG et O_2 . Seul le thiométhanol, non-observé dans les expériences précédentes, semble être généré par l'irradiation de l'interface air-liquide. L'acétate de méthyle est quant à lui formé à partir de l'irradiation des phases liquide et gazeuse, certainement par désulfurisation du MTG. Des mécanismes de formation proches ont été proposés pour les deux phases.

Par ailleurs, l'ensemble des études réalisées en phases liquide et gazeuse concerne le MTG alors qu'il a été observé que celui-ci était rapidement oxydé en son dérivé disulfure DMTG dans le cas d'une gouttelette. Ainsi, les photoproduits volatils formés à partir d'une gouttelette de DMTG ne

sont pas nécessairement identiques à ceux détectés depuis l'irradiation de la phase liquide du MTG. En effet, la conversion du groupement thiol du MTG en fonction disulfure devrait empêcher la formation de thiols volatils tels le butanethiol, le propanethiol, le méthane-thiol et le butèn-2-thiol. La formation de l'acétate de méthyle à partir du DMTG n'est également pas attendue et n'a effectivement pas été observée lors des expérimentations réalisées sur des gouttelettes.

Une complémentarité a été montrée entre les travaux effectués en phase liquide, en phase gaz et à l'interface gaz-liquide. En effet, sous exposition à la lumière UV-visible, non-seulement la particule d'aérosol est soumise à des transformations, mais également la phase gazeuse l'entourant selon la volatilité des espèces la composant. Ainsi, les travaux réalisés dans le cadre de cette étude ont permis d'identifier les produits formés en phases liquide et gazeuse à partir de l'irradiation d'une particule du DMTG, ainsi que les espèces volatiles générées à partir de la phase gazeuse du MTG.

La photolyse du MMPA et du MPA, dont les structures moléculaires sont très proches de celle du MTG, devrait conduire à la génération d'espèces similaires. En particulier, CO, CO₂, OCS, SO₂, CH₄ et CS₂ sont attendus en phase gaz.

Enfin, cette étude confirme l'intérêt porté à l'analyse de particules individuelles. Cette dernière offre la possibilité de réaliser des études bien plus réalistes que celles réalisées en solution. En particulier, la contribution des gaz oxydants (ici, le dioxygène) est une évidence à l'échelle de la particule. Par ailleurs, les réactions chimiques et photochimiques mises en jeu se réalisent plus rapidement au sein du petit volume que constitue une particule. Une telle étude donne la possibilité d'obtenir des informations inédites, telles que la dispersion hétérogène de nouvelles espèces formées à la surface et au cœur des particules.

Chapitre 5

**Photodégradation de composés
organiques soufrés**

Ce chapitre présente les travaux concernant la photodégradation de l'allyl methyl thioéther (ou *allyl methyl sulfide*, AMS), $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, et le S-allyl thiopropionate (S-ATP), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, isolés en matrice de gaz inerte et en phase gaz, sélectionnés en tant que molécules modèles analogues d'espèces organiques soufrées d'origine marine. De par leurs groupements allyle et thioéther, et allyle et thioester respectivement, ces molécules sont intéressantes pour l'étude de la photochimie des composés organiques soufrés afin de comprendre l'influence des groupes fonctionnels sur les mécanismes photoréactionnels.

Pour chacune des molécules, nous présentons dans un premier temps l'étude structurale réalisée au moyen de calculs théoriques. Ces calculs, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent d'identifier les conformations les plus stables à température ambiante. Après l'optimisation des conformères, les propriétés vibrationnelles ont été calculées pour aider à l'interprétation des spectres d'absorption IR expérimentaux et comprendre leur évolution au cours de l'irradiation.

Dans un second temps, les résultats de l'étude expérimentale de la photolyse de l'AMS et du S-ATP par la technique d'isolement en matrice de gaz inerte à température cryogénique sont présentés. En effet, cette technique se révèle être un outil avantageux permettant d'éclaircir les mécanismes de photolyse pour une espèce isolée ou un système chimique. L'impact de la présence de dioxygène sur les mécanismes de photodégradation de ces deux composés et la nature des produits formés a également été évalué.

Enfin, la photolyse de l'AMS et du S-ATP a été étudiée en phase gaz par spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF). Les expériences ont été réalisées pour différentes proportions de dioxygène dans le but d'estimer l'impact d' O_2 sur la photodégradation des espèces et sur la nature des photoproduits. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus en matrice, pour les molécules isolées, afin de proposer des mécanismes d'évolution photochimique.

Les expérimentations ont été réalisées au Laboratoire CEQUINOR de l'Université de La Plata dans le cadre d'un projet ECOS-SUD en collaboration avec le professeur R. M. Romano.

1. Etude de l'allyl methyl sulfide (AMS)

1.1. Equilibres conformationnels et spectres vibrationnels

Le spectre vibrationnel de l'AMS n'est pas reporté dans la littérature. Afin d'aider à l'interprétation de spectres IRTF expérimentaux, une étude théorique incluant le calcul des équilibres conformationnels, l'optimisation de la géométrie des conformères et le calcul des spectres vibrationnels a été entreprise.

L'AMS peut adopter plusieurs conformations selon les angles dièdres τ_1 et τ_2 respectivement formés par les liaisons C-S-C-C et S-C-C=C de la molécule, comme montré sur la Figure 5.1. Dans un premier temps, la surface d'énergie potentielle a été explorée par rotation simultanée des angles dièdres τ_1 et τ_2 (Figure 5.1). Ainsi, la géométrie des conformations correspondant aux valeurs minimales de l'énergie potentielle ont été optimisées et finalement, les fréquences vibrationnelles de chacune des structures obtenues ont été calculées. Ces calculs ont été réalisés par la méthode B3LYP combinée à la base 6-31+G*.

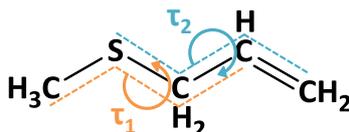


Figure 5.1. Représentation schématique de l'allyl methyl sulfide, montrant les angles dièdres τ_1 et τ_2 considérés pour l'optimisation de la géométrie de la molécule.

Les calculs montrent cinq minima en énergie qui correspondent chacun à une conformation stable de l'AMS (Figure 5.2). Des formes énantiomères existent également et présentent les mêmes énergies et spectres vibrationnels. Ils contribuent à l'estimation de la population de chaque conformation pour une température donnée. Le Tableau 5.1 résume les caractéristiques géométriques et énergétiques des structures stables de l'AMS. Les pourcentages de population à température ambiante sont calculés à partir de l'équation (5.1).

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^0}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^0}{RT}\right)}} \times 100 \quad (5.1)$$

Avec A la dégénérescence de chaque structure (nombre d'énantiomères), G^0 l'énergie libre de Gibbs en $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtenue par l'analyse thermochimique lors du calcul de fréquences, R la constante universelle des gaz parfaits ($1,9872 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température absolue.

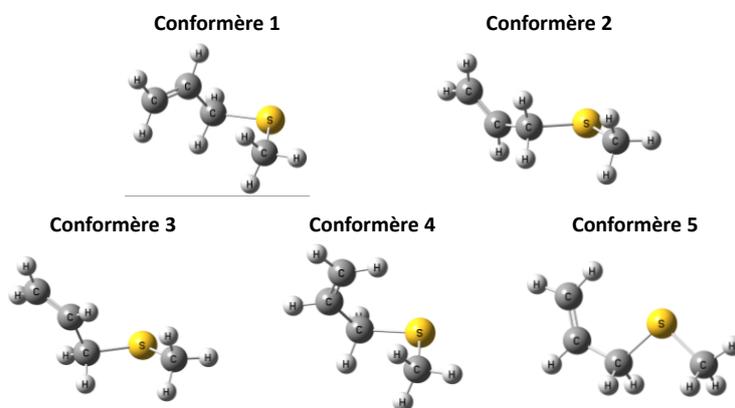


Figure 5.2. Géométrie des structures les plus stables de l'AMS calculées par la méthode B3LYP/6-31+G*.

L'approximation théorique prédit une proportion de 77,5% pour le conformère le plus stable à 25 °C (Conformère 1, Figure 5.2). Sa structure géométrique est en accord avec celle proposée par Fantoni (1991). Néanmoins, au regard des pourcentages de population des trois conformations stables 2,3 et 4 (Tableau 5.1), leurs bandes IR les plus caractéristiques peuvent également être observées si la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels est supérieure à la résolution du spectre expérimental. La bande correspondant au mode de vibration $\omega(=CH_2)$ est attendue comme la plus intense pour toutes les conformations. Par comparaison avec la position calculée pour le mode $\omega(=CH_2)$ de la conformation 1, les calculs prédisent un décalage de + 6,8, - 0,1 et + 12,9 cm^{-1} respectivement pour les conformations 2, 3 et 4. Le mode $\gamma(=CH_2)$ est attendu avec un décalage proche de - 3,5, - 6,2 et - 3,2 cm^{-1} respectivement pour les conformations 2, 3 et 4. Quant à la cinquième conformation, son énergie étant plus élevée, sa contribution est considérée comme négligeable.

Tableau 5.1. Angles dièdres (°), énergies et énergies libres de Gibbs relatives ($kcal.mol^{-1}$), nombre de formes énantiomères et populations estimées à 25°C des structures stables de l'allyl methyl sulfide (AMS) calculées par la méthode B3LYP/6-31+G*.

Conformation	Angles dièdres (°)		ΔE ($kcal.mol^{-1}$)	ΔG ($kcal.mol^{-1}$)	Nombre d'énantiomères	Population à 25°C (%)
	τ_1^*	τ_2^*				
1	67,3	-117,0	0,00	0,00	2	77,5
2	166,7	114,5	1,15	1,15	2	11,1
3	75,9	117,4	1,52	1,33	2	8,3
4	73,6	11,1	2,06	2,06	2	2,4
5	180,0	0,0	2,77	2,29	1	0,8

* $\tau_1 = C-S-C-C$, $\tau_2 = S-C-C-C$

Le spectre IRTF expérimental en phase gaz de l'AMS a été enregistré avec une résolution de 1 cm^{-1} . Le spectre IR théorique reproduit de manière satisfaisante l'intensité et les nombres d'onde du spectre expérimental en phase gaz. Néanmoins, les nombres d'onde théoriques ont été corrigés par un facteur de 0,965 afin de rectifier la faible surestimation de la position des bandes. La bonne corrélation entre les spectres expérimental et théorique (Figure 5.3) a permis l'attribution des bandes IR expérimentales. La bande expérimentale la plus intense, centrée à 915 cm^{-1} , est identifiée comme le mode de vibration $\omega(=CH_2)$ proche du nombre d'onde théorique de 909,0 cm^{-1} . Les bandes d'absorption infrarouge expérimentales à 993, 1229, 1443 cm^{-1} sont attribuées aux modes $\gamma(=CH_2)$, $\omega(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$, et respectivement prédites à 992,0, 1231,3 et 1439,8 cm^{-1} . Les spectres IR de molécules similaires reportés dans la littérature ont été utilisés comme support pour l'attribution

proposée (Devlin et al., 1990 ; Devlin et al., 1989 ; Price and Gillis, 1953). L'attribution du spectre expérimental de l'AMS est résumée dans le Tableau 5.2.

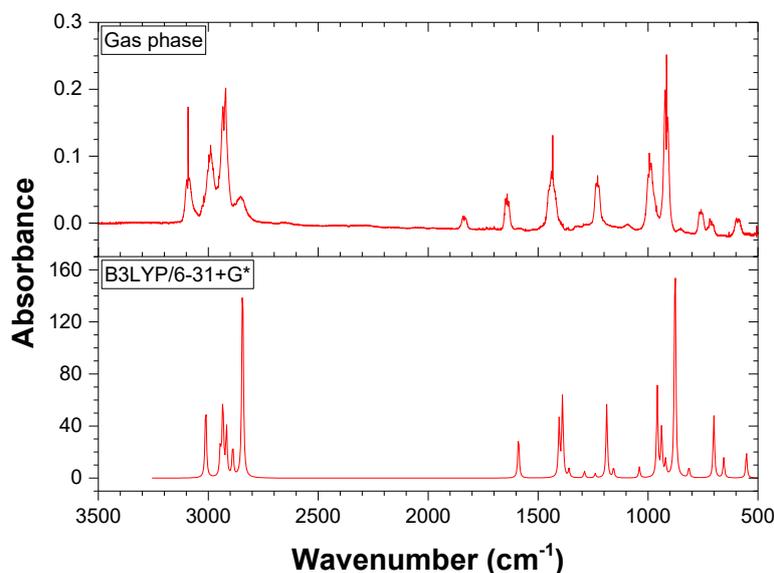


Figure 5.3. Spectre infrarouge expérimental de l'allyl méthyl sulfide en phase gaz et spectre calculé avec l'approximation théorique B3LYP/6-31+G* du conformère le plus stable (conformère 1) corrigé par un facteur de 0,965.

La comparaison du spectre expérimental en phase gaz avec les spectres calculés pour les différentes conformations suggère une contribution majoritaire des deux conformères les plus stables 1 et 2. En effet, la bande la plus intense du conformère 1, correspondant au mode de vibration $\omega(=CH_2)$, présente un épaulement pour lequel le déplacement positif en nombre d'onde de 1 cm^{-1} et le rapport d'intensité entre les deux bandes sont en accord avec les calculs théoriques. La résolution spectrale obtenue pour le spectre expérimental ne permet cependant pas la détection des autres conformères.

La présence majoritaire des conformères 1 et 2 est confirmée par le spectre IR de l'AMS isolé avec O_2 en matrice d'argon. Le déplacement positif en fréquence entre les bandes $\omega(=CH_2)$ des deux conformères est cette fois de $13,5\text{ cm}^{-1}$. Cependant, contrairement au cas de la phase gaz, la résolution spectrale permet d'observer la présence du conformère 3 grâce à une bande de faible intensité située à 908 cm^{-1} . Le déplacement négatif en nombre d'onde de $6,5\text{ cm}^{-1}$ de la bande $\omega(=CH_2)$, par rapport à celle du conformère 1, et le rapport d'intensité des deux bandes sont en accord avec les calculs. Néanmoins, cette bande peut également être attribuée à une interaction moléculaire de l'AMS avec l' O_2 présent dans la même cage de la matrice ou à un effet de la matrice d'argon. Afin d'exclure ces possibilités, il aurait été nécessaire d'enregistrer un spectre IR de l'AMS isolé seul en matrice, et de modifier la composition de la matrice (avec N_2 par exemple). Ces spectres n'ont pas été enregistrés dans le cadre de ce travail.

Tableau 5.2. Nombres d'onde expérimentaux obtenus en phase gaz et calculés (B3LYP/6-31+G*), intensités relatives et proposition d'attributions pour l'allyl méthyl sulfide.

ν (cm ⁻¹)	Gaz		B3LYP/6-31+G*		Attribution proposée
	I_{rel}	$\Delta\nu$ (P-R)	ν (cm ⁻¹)	I_{rel}	
3098 3091 3085	52	14	3120,6	33	$\nu_{as}(=CH_2)$
3021			3052,3	12	$\nu(CH)$
2997			3040,7	26	$\nu_s(=CH_2)$
2990			3038,7	9	$\nu_{as}(CH_3)$
2976			3023,0	21	$\nu_{as}(CH_3)$
2951			2993,4	14	$\nu_{as}(CH_2)$
2933			2948,0	62	$\nu_s(CH_3)$
2921			2945,9	34	$\nu_s(CH_2)$
2853	24		/	/	2 $\delta(CH_3)$
1841 1834 1829	10	12	/	/	2 $\omega(=CH_2)$
1646 1641 1634	<1	12	1646,5	19	$\nu(C=C)$
1453	13		1455,5	25	$\delta(CH_3)$
1439 1433 1431	23	8	1439,8	33	$\delta(CH_3)$
1423	10		1435,0	4	$\delta(CH_2)$
1365	1		1408,9	4	$\delta(=CH_2)$
1327	2		1336,5	3	$\delta(CH_3)$
1291	1		1285,4	2	$\delta(C-H)$ in-plane
1236 1229 1224	30	12	1231,3	32	$\omega(CH_2)$
1208 ?	< 1		1198,5	5	$\gamma(CH_2)$
1092	2		1076,9	5	$\rho(=CH_2)$
998 993 987	43	11	992,0	40	$\gamma(=CH_2)$
983 978 974	12	9	971,8	22	$\rho(CH_3)$
968 960 956	1	12	953,4	7	$\rho(CH_3)$
?			911,0	4	$\nu(C-C)$

Gaz			B3LYP/6-31+G*		Attribution proposée
ν (cm ⁻¹)	I_{rel}	$\Delta\nu$ (P-R)	ν (cm ⁻¹)	I_{rel}	
929 916	100	12	915,8	100	$\omega(=CH_2)$ Conformère n°2
922 915 910			909,0		$\omega(=CH_2)$ Conformère n°1
853	1		843,4	5	ρ (CH ₂)
765 756	18	9	725,7	27	$\nu(CH_2-S)$
719 708	13	9	679,4	9	$\nu(CH_3-S)$
597 586	16	11	572,2	11	$\delta_{oop}(C-H)$

1.2. Etude de la photolyse de l'AMS en l'absence d'O₂ en phase gazeuse et en matrice de gaz rare

L'étude de la photolyse de l'AMS en phase gazeuse a été réalisée selon le protocole décrit dans le chapitre 2.

En l'absence de dioxygène, l'AMS en phase gazeuse est insensible à un rayonnement s'étendant de 200 à 800 nm. En effet, après une heure d'exposition au rayonnement large bande UV-visible, aucune modification de son spectre infrarouge n'a été observée. Un résultat similaire étant attendu pour l'AMS isolé en matrice de gaz à température cryogénique, aucune étude n'a été réalisée dans ces conditions.

1.3. Etude de la photolyse de l'AMS en présence d'O₂

1.3.1. Photolyse de l'AMS isolé en matrice d'argon

Une étude de la photolyse de l'AMS en présence d'O₂, isolés en matrice d'argon a été menée selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Les proportions en AMS : O₂ : Ar préparées sont 1 : 10 : 200. Les spectres IRTF de la matrice enregistrés avant la photolyse et pour plusieurs temps d'irradiation sont présentés sur la Figure 5.4.

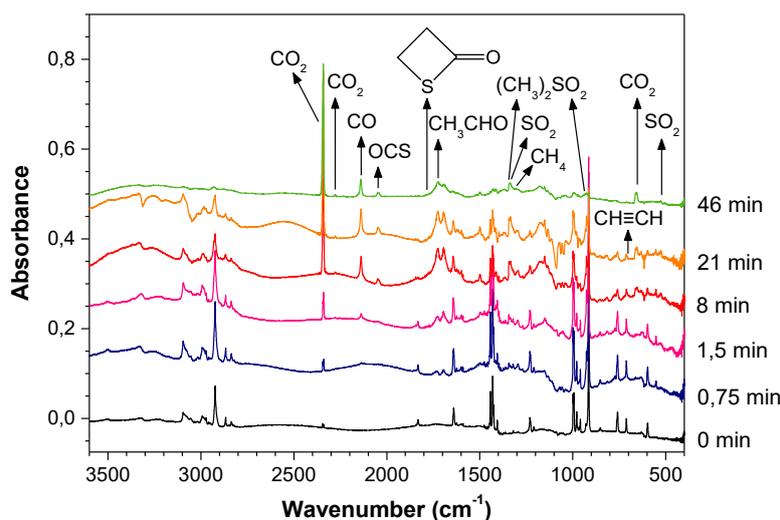
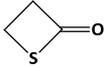


Figure 5.4. Spectre IR d'une matrice d'argon contenant initialement un mélange d'AMS et O₂ dans une proportion de 1 : 10 : 200 (AMS : O₂ : Ar), avant et après 0,75, 1,5, 8, 21 et 46 minutes d'irradiation à l'UV-visible.

Il est à noter que comme attendu, le spectre du composé isolé en matrice présente des bandes d'absorption plus fines et aucune contribution des bandes rovibrationnelles. Des modifications du spectre ont été observées pendant l'irradiation. Les positions des principales bandes IR apparues lors de la photodégradation de la matrice AMS : O₂ : Ar, ainsi que leurs attributions, sont reportées dans le Tableau 5.3. Après 4 minutes d'irradiation, la bande d'absorption du CO₂, centrée à 2342 cm⁻¹ domine le spectre. Ceci s'explique par la forte absorption du CO₂ dans l'IR. Les absorptions caractéristiques du CO₂, CO, OCS, SO₂ et CH₄ ont également été identifiées par leurs bandes respectives centrées à 2342/662, 2139, 2048, 1337/526 et 1304 cm⁻¹. D'autres produits oxygénés et soufrés ont été mis en évidence grâce à la position des bandes IR observées sur les spectres et à leur évolution au cours de l'irradiation. En effet, il est très probable que deux bandes possédant le même comportement correspondent à un même composé. Ainsi nous avons pu identifier l'acétaldéhyde, l'acétylène, le méthanol, le diméthylsulfone et le β-propiothiollactone. Après 46 minutes d'irradiation, plus de 95% de l'AMS a été transformé.

Tableau 5.3. Nombres d'onde et attributions des bandes IR apparaissant après exposition à un rayonnement UV-visible d'une matrice d'argon contenant initialement de l'allyl methyl sulfide et du dioxygène dans une proportion de 1 : 10 : 200 (AMS : O₂ : Ar).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
3689	$\nu(\text{O-H})$	CH ₃ OH	3666,6 ^a
3596	$2 \delta(\text{CO}_2) + \nu_a(\text{C=O})$	CO ₂	3598 ^{b,c}
2343	$\nu_a(\text{C=O})$	CO ₂	2343 ^c
2342			2342 ^b
2341			

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
2277	$\nu_a(^{13}\text{C}=\text{O})$	CO ₂	2278 ^{b,c} 2277
2139	$\nu(\text{C}=\text{O})$	CO	2157 ^c 2142 2138 2130
2092	$\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$	CO	2092 ^d
2048	$\nu(\text{C}=\text{O})$	OCS	2049.6 ^e
1776	$\nu(\text{C}=\text{O})$		1785.5 ^f 1784.5
1727	$\nu(\text{C}=\text{O})$	CH ₃ CHO	1729 ^g
1351	$\delta_s(\text{CH}_3)$	CH ₃ CHO ?	1349 ^g
1344	$\nu_a(\text{SO}_2)$	(CH ₃) ₂ SO ₂	1340.1 ^h
1337	$\nu_a(\text{SO}_2)$	SO ₂	1355.0 ⁱ
1304	$\delta_s(\text{CH}_4)$	CH ₄	1307.7 ^j
1152	$\nu_s(\text{SO}_2)$	SO ₂ ? (CH ₃) ₂ SO ₂ ?	1157.2 ⁱ 1152.0 ^h
1036	$\nu(\text{C}-\text{O})$	CH ₃ OH	1034.0 ^a
930	$\delta(\text{CH}_3)$	(CH ₃) ₂ SO ₂	931.1 ^h
707	$\delta(\text{CH})$	CH≡CH	730.3 ^k
662	$\delta(\text{CO}_2)$	CO ₂	662 ^{b,c}
656			656
526	$\delta(\text{SO}_2)$	SO ₂	519.9 ⁱ

^aHan and Kim (1996) ; ^bGómez Castaño et al. (2008) ; ^cBava et al. (2017) ; ^dDubost (1976) ; ^eHawkins and Downs (1984) ; ^fDugarte et al. (2009) ; ^gDella Védova and Sala (1991) ; ^hGivan et al. (2002) ; ⁱWierzejewska et al. (1998) ; ^jRomano et al. (2002) ; ^kJose et al. (2007).

L'étude de l'évolution des intensités des nouvelles bandes apparues en fonction du temps d'irradiation permet également de mettre en évidence les composés produits à partir du même mécanisme. Ainsi le regroupement des bandes montrant la même tendance dans le temps est une première approche permettant de proposer des mécanismes réactionnels. La Figure 5.5 présente les profils d'évolution des principales bandes observées à 2343, 2142, 2048, 1777, 1726, 1344, 1337 et 707 cm⁻¹, attribuées respectivement à CO₂, CO, OCS, la β-propiolactone, CH₃CHO, (CH₃)₂SO₂, SO₂ et CH≡CH (Tableau 5.3). Les comportements des produits dans la matrice peuvent être séparés en trois tendances selon leur vitesse d'apparition : (i) Produits formés très rapidement dès les premières secondes d'irradiation, soit dès 0,25 min (Figure 5.5, graphes g et h), (ii) produits formés à partir de 5 minutes d'irradiation (Figure 5.5, tracés a, b, e et f), et (iii) produits formés tardivement (Figure 5.5, tracés c et d).

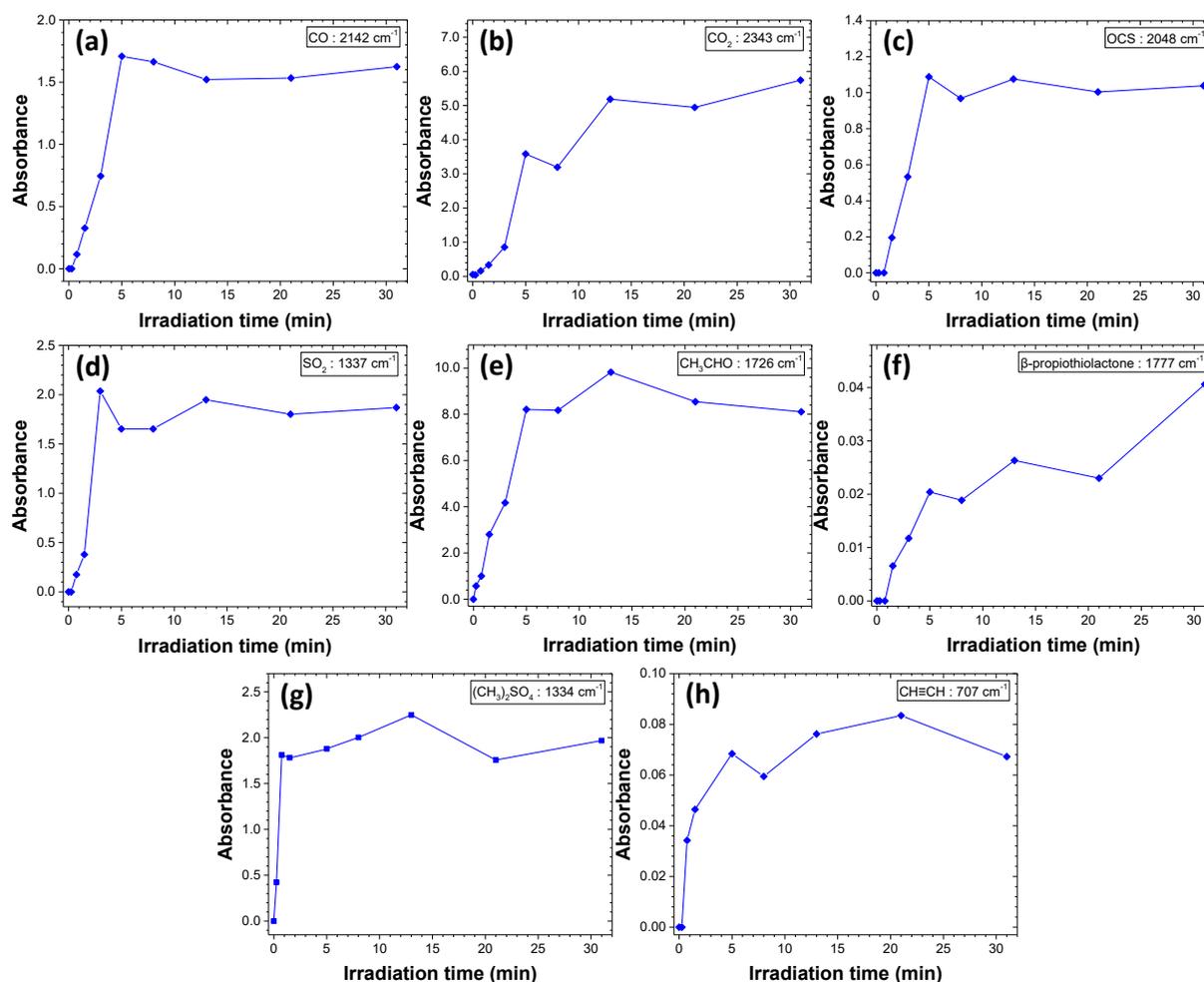


Figure 5.5. Absorbance en fonction du temps d'irradiation en minutes des principales bandes IR attribuées à (a) CO, (b) CO₂, (c) OCS, (d) SO₂, (e) CH₃CHO, (f) β-propiothiollactone, (g) (CH₃)₂SO₂ et (h) CH≡CH pendant la photolyse du mélange AMS et O₂ isolé en matrice d'Ar dans une proportion de 1 : 10 : 200 (AMS : O₂ : Ar).

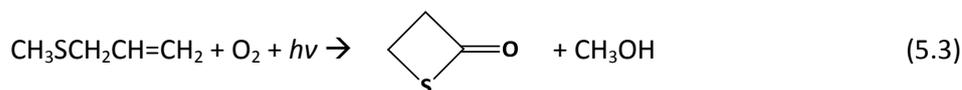
Ainsi, trois chemins réactionnels distincts sont proposés. Le premier mécanisme est décrit par l'équation (5.2) et concerne la formation du diméthylsulfone et de l'acétylène dans une même cage de la matrice. Le diméthylsulfone (Figure 5.5.g), caractérisé par la bande $\nu_a(\text{SO}_2)$ à 1344 cm^{-1} , se forme très rapidement dès les premières secondes d'irradiation et atteint une concentration quasi maximum dès deux minutes d'irradiation, soit au début du processus photoévolutif.



Le mécanisme proposé impliquerait l'interaction du dioxygène avec l'atome de soufre de l'AMS, la rupture de la liaison C-C, le transfert d'un hydrogène et la formation d'une triple liaison conduisant à la formation de l'acétylène. Malheureusement, compte tenu de la mauvaise ligne de base dans la région de 3300 cm^{-1} , la bande d'élongation typique des alcynes située vers 3295 cm^{-1} n'a pu être observée et l'acétylène a été identifié uniquement grâce à sa bande $\delta(\text{CH})$ à 707 cm^{-1} .

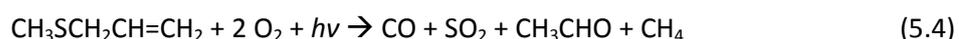
Dans la littérature, la formation du diméthylsulfone ((CH₃)₂SO₂) est décrite comme le produit d'oxydation du sulfure de diméthyle (DMS, (CH₃)₂S) (Barnes et al., 2006 ; Givan et al., 2002). En particulier, les études en matrice d'argon montrent que (CH₃)₂SO₂ se forme par la réaction entre le DMS et l'oxygène atomique (Tevault et al., 1981). Dans notre étude, la gamme de longueurs d'onde d'irradiation utilisée (200 ≤ λ ≤ 800 nm) rend envisageable la dissociation des molécules d'O₂ en O atomiques qui se produit généralement pour λ < 242 nm (Seinfeld and Pandis, 2006). La génération du diméthylsulfone nécessite la formation de l'intermédiaire DMS, or celle-ci est peu probable à partir de la seule photolyse de l'AMS. En effet, nous avons montré que l'AMS seul ne photolyse pas dans la gamme longueurs d'onde utilisée (Partie 1.2). Une interaction moléculaire entre l'AMS et l'O₂ favorisant la formation du DMS par photolyse pourrait être envisagée mais elle n'a pas été mise en évidence dans les expériences de matrice réalisées dans ce travail. Enfin, l'oxydation du DMS en diméthylsulfone induit la formation d'un intermédiaire réactionnel, le diméthylsulfoxyde (Tevault et al., 1981), qui n'a pas été observé lors de nos expériences.

La seconde proposition de mécanisme de photodégradation de l'AMS (Equation (5.3)) repose sur l'observation d'une nouvelle bande d'absorption dans la zone caractéristique des modes de vibration des groupements carbonyles. Sa position, à 1776 cm⁻¹, est trop élevée pour que cette bande soit attribuée au mode d'élongation C=O d'une cétone linéaire. Une des possibilités est la formation d'un thioester cyclique (thiolactone) dont la bande ν(C=O) est plus élevée en nombre d'onde. Les spectres IR reportés dans la littérature de plusieurs thiolactones ont été comparés (Dugarte et al., 2009) et la β-propiothioloactone, qui possède un cycle à 4 atomes et une bande ν(C=O) à 1785,5 cm⁻¹, est l'espèce la plus probable. La formation de ce thioester cyclique dans la matrice s'accompagnerait de celle du méthanol, caractérisé par les bandes attribuées aux modes d'élongations O-H et C-O, respectivement à 3689 à 1036 cm⁻¹. La formation de la thiolactone nécessiterait l'intervention d'une espèce intermédiaire avec formation préalable du groupement carbonyle et transfert des radicaux CH₃[•] et H[•]. Ces processus très complexes expliqueraient l'apparition tardive de cette espèce sur le spectre IR.



La troisième réaction, décrite par l'équation (5.4), consisterait en la production simultanée de monoxyde de carbone CO, de dioxyde de soufre SO₂, d'acétaldéhyde CH₃CHO et de méthane CH₄. La formation de CO est confirmée par la présence d'une bande intense à 2139 cm⁻¹. Cette bande, attribuée au mode ν(C=O) du CO, est accompagnée d'une bande située à 2092 cm⁻¹ correspondant au mode ν(¹³C=O) et dont l'intensité, exactement de 1% de la bande du ν(C=O), reflète l'abondance naturelle du ¹³C (Dubost, 1976). La présence de SO₂ est quant à elle caractérisée par les bandes

$\nu_a(\text{SO}_2)$ et $\delta(\text{SO}_2)$ à 1337 et 526 cm^{-1} . Des déplacements de bandes, respectivement de - 18 et + 6 cm^{-1} par rapport à l'espèce piégée seule (Wierzejewska et al., 1998), sont observables et sont dus aux interactions de SO_2 avec les autres composés présents dans la cage matricielle. La présence de la bande associée à l'élongation symétrique de SO_2 n'a cependant pas pu être confirmée en raison d'une superposition de bandes. Le spectre vibrationnel de l'acétaldéhyde isolé en matrice d'argon a été décrit par Della Védova and Sala (1991). Son spectre IR est principalement dominé par la présence des bandes attribuées aux modes $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\delta_s(\text{CH}_3)$, ici observées respectivement à 1727 et 1351 cm^{-1} .



Les bandes IR de CO , CH_3CHO et SO_2 , respectivement à 2092 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), 1723 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$) et 1337 cm^{-1} ($\nu_a(\text{SO}_2)$) présentent des évolutions similaires (Figure 5.5.b, e et f). La formation de CH_4 a uniquement été déduite de celle de CO , CH_3CHO et SO_2 . En effet, la superposition des bandes de CH_4 , notamment celles correspondant aux élongations C-H, avec celles de CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ et CH_3CHO , et la trop faible intensité de la bande $\delta_s(\text{CH}_4)$ à 1304 cm^{-1} rendent difficile l'identification de cette espèce et donc le suivi de son évolution au cours de l'irradiation. La réaction (5.4) nécessiterait l'intervention de deux molécules de dioxygène. La coexistence de celles-ci avec une molécule d'AMS est réaliste étant donnée les proportions du mélange préparé.

Enfin, nous avons identifié la formation de CO_2 (bandes $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ à 2343, 2342 et 2341 cm^{-1}) et d'oxysulfure de carbone (OCS) grâce à l'apparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 2048 cm^{-1} (Tableau 5.3). Ces deux produits se forment probablement par des mécanismes secondaires. La proportion élevée d' O_2 dans la matrice peut expliquer la production de CO_2 . Enfin, la dégradation de la β -propiothioloactone est également une voie de formation d'OCS dans la matrice comme démontré dans la littérature (Dugarte et al., 2009).

1.3.2. Photolyse de l'AMS en phase gaz

Des mélanges gazeux d'AMS et de dioxygène, préparés dans des proportions de 1 : 1, 1 : 5 et 1 : 35, ont été soumis à l'exposition à une irradiation UV-visible ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2. Les spectres IRTF de la phase gazeuse ont été enregistrés avant, pendant et après irradiation, conduisant à près de 50 spectres collectés avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} et un total de 4 accumulations. En présence d' O_2 , l'AMS réagit rapidement avec la lumière. Une nette modification du spectre IR est observée dès les premières minutes d'irradiation. La Figure 5.6 montre l'évolution du spectre en fonction du temps d'irradiation lors de la photolyse du mélange 1 : 35. Après 5 minutes d'irradiation, 100% de l'AMS est transformé et les bandes attribuées à l'acide méthanoïque (HCOOH), le formiate de méthyle (HC(O)OCH_3) et le dioxyde de soufre (SO_2)

dominant le spectre. D'autres bandes, moins intenses, caractéristiques de CO_2 , CO , OCS , CH_3OH , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ ont également été identifiées. Finalement, CH_4 a été identifié mais les bandes d'absorption caractéristiques sont de très faible intensité.

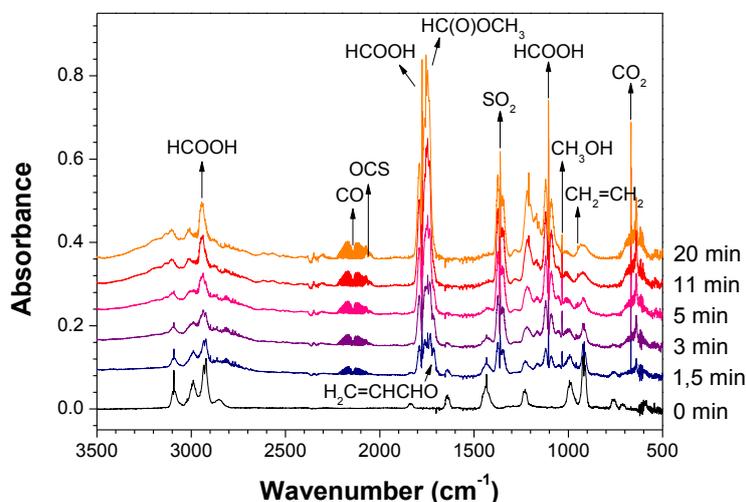


Figure 5.6. Spectres IR d'un mélange d'AMS : O_2 (1 : 35) en phase gaz, de 3500 à 500 cm^{-1} , avant et après 1,5, 3, 5, 11 et 20 minutes d'irradiation.

Comme précédemment, l'identification des espèces formées a été réalisée grâce au suivi de l'évolution des bandes en fonction du temps d'irradiation, mais également par comparaison des positions et des largeurs à mi-hauteur des bandes avec celles obtenues pour des composés purs analysés dans des conditions similaires ou issues de la littérature. Des produits de réaction identiques sont formés pour les trois proportions de mélange et sont reportés dans le Tableau 5.4.

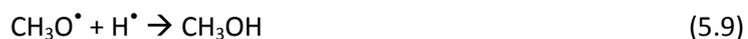
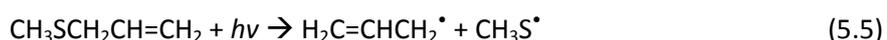
Tableau 5.4. Nombres d'onde et attributions des bandes IR apparaissant après exposition à un rayonnement UV-visible d'un mélange initial d'allyl methyl sulfide et de dioxygène (1 : 35).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm^{-1})
	Mode vibrationnel	Molécule	
3568	$\nu(\text{O-H})$	HCOOH	3570.0 ^a
3017	$\nu(\text{C-H})$	CH_4	3019.6 ^b
2944	$\nu(\text{C-H})$	HCOOH	2943.8 ^a
2844	$\nu_s(\text{C-H})$	CH_3OH	2847 ^c
2349	$\nu(\text{C=O})$	CO_2	2343, 2342 ^{d,*}
2143	$\nu(\text{C=O})$	CO	2157, 2142, 2138, 2130 ^{e,*}
2061	$\nu(\text{C=O})$	OCS	2049.6 ^{f,*}
1776	$\nu(\text{C=O})$	HCOOH	1776.2 ^{a,g}
1754	$\nu(\text{C=O})$	HC(O)OCH_3	1754 ^h
1724	$\nu(\text{C=O})$	$\text{H}_2\text{C=CHCHO}$	1724 ⁱ
1361	$\nu_a(\text{SO}_2)$	SO_2	1362 ^j
1305	$\delta_s(\text{CH}_4)$	CH_4	1306.2 ^k
1209	$\nu_a(\text{O-C-O})$	HC(O)OCH_3	1207 ^h

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
1158	v _a (C-O-C)	HC(O)OCH ₃	1166 ^h
1105	v(C-O)	HCOOH ^{a,c}	1105.4 ^{a,g}
1034	v(C-O)	CH ₃ OH	1033 ^c
958	ω(CH ₂)	H ₂ C=CHCHO ^e	959 ⁱ
949	ω(CH ₂)	CH ₂ =CH ₂	949.3 ^l
668	δ(CO ₂)	CO ₂	662, 656 ^{d,*}

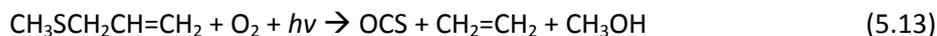
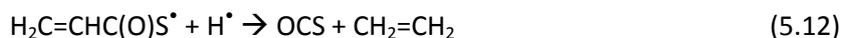
^aReva et al. (1994) ; ^bNielsen and Nielsen (1935) ; ^cPlyler (1952) ; ^dGómez Castaño et al. (2008) ; ^eBava et al. (2017) ; ^fHawkins and Downs (1984) ; ^gFlorio et al. (2003) ; ^hShimanouchi (1972) ; ⁱHarris (1964) ; ^jBriggs (1970) ; ^kRestelli and Cappellani (1979) ; ^lRytter and Gruen (1979) ; *en matrice d'argon.

Après 20 minutes d'irradiation, 18%, 23% et 100% de l'AMS ont été transformés, respectivement pour les mélanges de proportions 1 : 1, 1 : 5 et 1 : 35. Nos conditions expérimentales, soit l'utilisation de la large gamme de longueurs d'onde d'irradiation, rend l'étude des processus photochimiques complexe. Par exemple, l'ozone peut se former en phase gaz par photolyse d'O₂ à λ < 242 nm. La probable production d'un mélange d'espèces réactives rend difficile l'identification des mécanismes. Toutefois, quelques mécanismes peuvent être proposés. La formation d'acroléine (H₂C=CHCHO), de dioxyde de soufre (SO₂) et de méthanol (CH₃OH) s'expliquerait aisément par la photodécomposition de l'AMS en radicaux H₂C=CHCH₂[•] et CH₃S[•], suivie par la réaction avec O₂ ou l'oxygène atomique suivant les équations (5.5) à (5.9). L'équation bilan (5.10) peut être proposée. Par ailleurs, la combinaison de radicaux CH₃[•] et H[•], formés selon les équations (5.6) et (5.7), peut donner lieu à la formation de CH₄.



Dans les expériences en matrice, une des voies photochimiques proposée concerne la formation de β-propiothioloactone et méthanol. Or, en phase gaz, la β-propiothioloactone n'est pas observée. Pourtant, ses produits de dégradation, OCS et éthylène sont bien présents. Ceci laisse supposer un mécanisme de formation identique faisant intervenir l'intermédiaire H₂C=CHC(O)S[•] qui, en matrice, conduit à la formation de la β-propiothioloactone. En phase gaz, cette espèce intermédiaire H₂C=CHC(O)S[•] (Equation 5.11) se décomposerait en OCS et en radical H₂C=CH[•]. Finalement,

l'éthylène serait formé par réaction des radicaux $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^\bullet$ et H^\bullet (Equation 5.12). L'équation bilan de la réaction proposée est donnée par l'équation (5.13).



L'augmentation de la proportion de dioxygène dans le mélange a pour principal effet d'intensifier la photodégradation de l'AMS et la formation de CO, CO_2 , OCS, SO_2 et l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. La Figure 5.7 représente l'évolution des bandes d'absorption correspondant à l'élongation de la liaison double C=O de l'acide formique HCOOH (1776 cm^{-1}), du formiate de méthyle $\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$ (1754 cm^{-1}) et de l'acroléine $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ (1724 cm^{-1}), pour les trois proportions de mélange initial. Ces trois espèces sont sensibles à la lumière en présence de dioxygène. Leur formation est accélérée et leur décomposition semble croître avec la proportion d' O_2 initiale. L'effet le plus notable concerne l'acroléine dont la transformation s'effectue dès 5 et 2 minutes d'irradiation, respectivement pour les mélanges 1 : 5 et 1 : 35. Les études de la photolyse de $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ reportées en phase gaz ont été réalisées uniquement dans les domaines de l'UV et le proche UV sans intervention d' O_2 (Wu et al., 2010), du fait de son maximum d'absorption se situant aux alentours de 193 nm (Umstead et al., 1978). Ces études mettent en évidence la formation de radicaux $\text{CH}_2=\text{CH}^\bullet$, HCO^\bullet , $\text{CH}=\text{CHCO}^\bullet$ et H^\bullet . Cependant, une faible absorbance entre 200 et 230 nm existe et Umstead et al. (1978) proposent la migration d'un atome de H et la formation de CO et de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ lors de la photolyse dans une gamme de longueurs d'onde inférieures à 220 nm suivant l'équation (5.14). Ce mécanisme concorde avec l'observation de la formation de monoxyde de carbone et d'éthylène dans nos expériences.

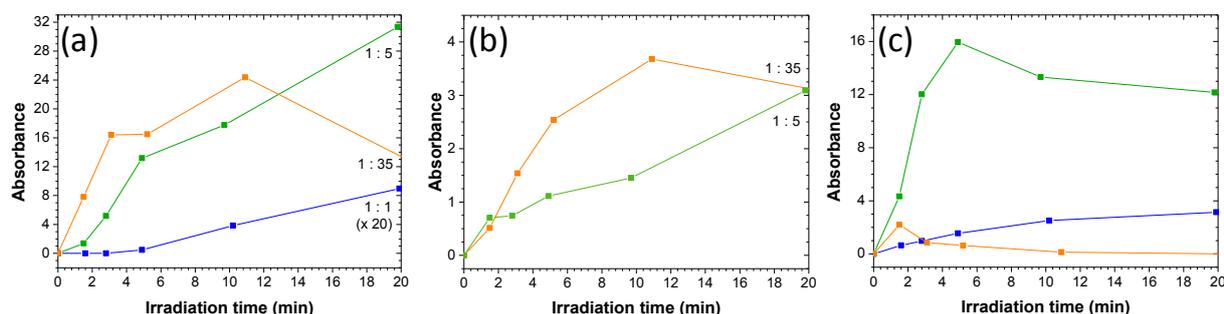


Figure 5.7. Absorbance en fonction du temps d'irradiation des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ attribuées à (a) HCOOH , (b) $\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$ et (c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ pendant la photolyse d'un mélange d'AMS et d' O_2 dans les proportions 1 : 1 (en bleu), 1 : 5 (en vert) et 1 : 35 (en orange), en phase gaz.

Enfin, les mécanismes expliquant la formation et /ou la disparition des autres produits identifiés lors de la photolyse de l'AMS en présence d' O_2 , soit HCOOH et $\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$, ne sont pas décrits dans la littérature et n'ont aujourd'hui pas pu être élucidés. Des expérimentations supplémentaires,

notamment en sélectionnant les longueurs d'onde d'irradiation, permettraient de mieux comprendre les différentes étapes de photolyse de l'AMS.

2. Etude du S-allyl thiopropionate

2.1. Equilibres conformationnels et spectres vibrationnels

Le spectre expérimental du S-ATP n'est pas reporté dans la littérature. Aussi, une étude théorique a été entreprise dans le but de calculer les conformations les plus stables à température ambiante, de prédire les propriétés vibrationnelles de la molécule et d'aider à l'interprétation des spectres expérimentaux. Les valeurs des angles dièdres τ_1 , τ_2 , τ_3 et τ_4 , correspondant respectivement aux liaisons $C^1-C^2-C^3-S^4$, $C^2-C^3-S^4-C^5$, $C^3-S^4-C^5-C^6$ et $S^4-C^5-C^6=C^7$ (Figure 5.8), ont été progressivement modifiées. Ainsi, les structures correspondant aux valeurs minimales de l'énergie potentielle ont été optimisées et leurs fréquences calculées. Ces calculs ont été réalisés par la méthode B3LYP associée à la base 6-31+G*. Des calculs équivalents effectués avec emploi de la base 6-311+G(2d,p) ou de la méthode MP2 ont donné des résultats moins satisfaisants en ce qui concerne la position et l'intensité de bandes IR.

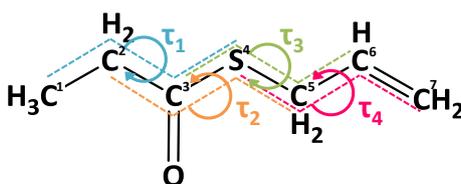


Figure 5.8. Représentation schématique du S-allyl thiopropionate montrant les angles dièdres τ_1 , τ_2 , τ_3 et τ_4 considérés pour l'optimisation de la géométrie de la molécule.

Tableau 5.5. Angles dièdres ($^\circ$), énergies et énergies libres de Gibbs relatives (kcal.mol^{-1}), nombre de formes énantiomères et populations estimées à 25°C des structures stables du S-allyl thiopropionate calculées par la méthode B3LYP/6-31+G*.

Conformation	Angles dièdres ($^\circ$)				ΔE (kcal.mol^{-1})	ΔG (kcal.mol^{-1})	Nombre d'énantiomères	Population à 25°C (%)
	τ_2^*	τ_3^*	τ_4^*	τ_5^*				
1	144	177	118	117	0,00	0,00	2	81,3
2	151	173	-88	115	0,36	0,88	1	9,3
3	-126	178	-90	115	0,62	1,31	1	4,4
4	142	177	110	-4	1,74	1,39	1	3,9
5	-146	-176	106	-3	1,66	2,14	1	1,1

Cinq conformères stables du S-ATP ont été mis en évidence (Figure 5.9). Leurs différentes caractéristiques géométriques et énergiques, ainsi que leur pourcentage de population (Equation (5.1)) sont reportés dans le Tableau 5.5. La conformation la plus stable (Conformère 1) possède un pourcentage de population estimé à 81,3% à 25°C. Cependant, ce pourcentage relativement élevé

n'exclut pas une contribution des bandes attribuées aux autres conformations dans le spectre infrarouge expérimental du S-ATP.

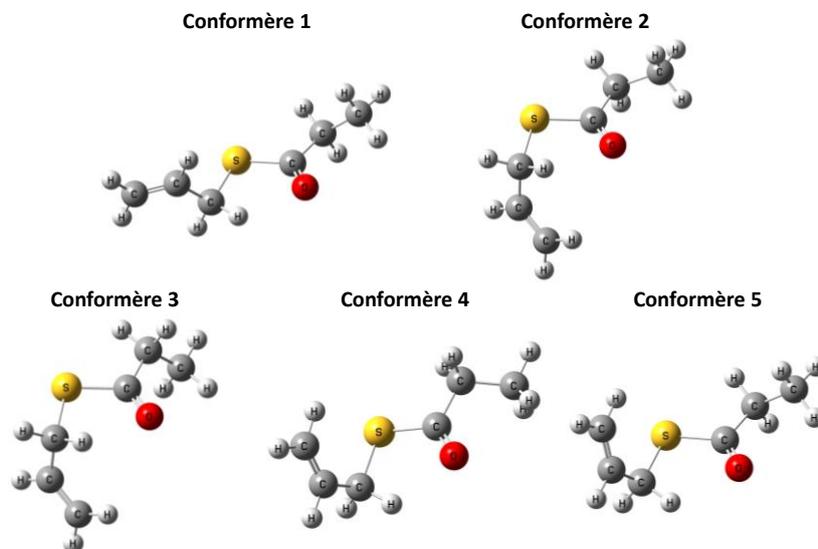


Figure 5.9. Géométries des structures les plus stables du S-ATP calculées par la méthode B3LYP/6-31+G*.

La Figure 5.10 compare le spectre infrarouge expérimental du S-ATP en phase gaz au spectre calculé du conformère le plus stable (Conformère 1) et montre une concordance acceptable, notamment en termes de rapports d'intensité des bandes IR. Les fréquences calculées ont été corrigées par un facteur de 0,975. La bande la plus intense correspond au mode d'élongation du groupement carbonyle du S-ATP. Le spectre calculé de la conformation 1 prédit cette bande à 1722 cm^{-1} , très proche des bandes expérimentales en phase gaz et en matrice centrées respectivement à 1712 et 1711 cm^{-1} . Les modes de vibration $\omega(=\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_2\text{-CH})$ sont prédits à $921,4$ et $918,5\text{ cm}^{-1}$ par le calcul. En phase gaz, la résolution spectrale n'a permis d'observer qu'une seule bande centrée à 932 , alors qu'en matrice deux groupes de bandes centrées à 922 et 942 cm^{-1} sont observés.

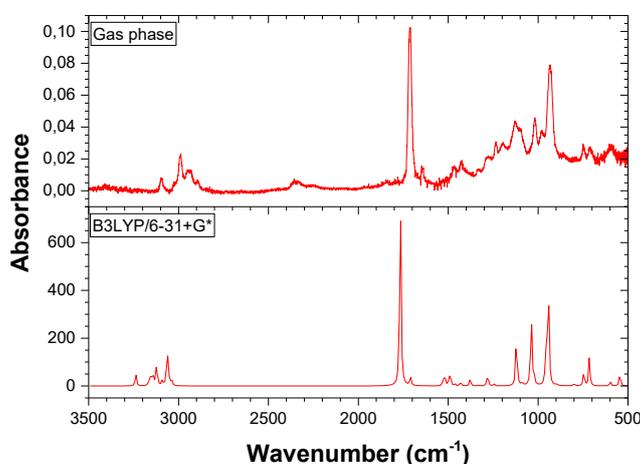


Figure 5.10. Spectre infrarouge du S-allyl thiopropionate en phase gaz et de son conformère le plus stable calculé avec l'approximation B3LYP/6-31+G* et corrigé par un facteur de 0,975.

Une comparaison plus approfondie entre les bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ des spectres calculés et du spectre expérimental en phase gaz montre la contribution d'une deuxième conformation (Conformère 2). En effet, la présence d'une deuxième bande décalée de $+7\text{ cm}^{-1}$ est en accord avec le déplacement en nombre d'onde calculé entre les deux conformères. Les rapports d'intensité calculés de 90 et 10% sont reproduits correctement par les calculs théoriques.

Le spectre expérimental du S-ATP isolé en matrice d'argon affiche, dans la région des modes d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$, cinq bandes dans un intervalle de 9 cm^{-1} . Les rapports d'intensité ne sont pas en accord avec les calculs théoriques. Un effet de la matrice est certainement responsable de l'apparition de bandes additionnelles rendant difficile l'observation de la contribution des différents conformères. Un changement du gaz hôte de la matrice (avec un autre gaz rare ou N_2 par exemple) aiderait à mieux interpréter le spectre IR et à distinguer la présence des différents conformères.

Une attribution des bandes IR du S-ATP en phase gaz et isolé en matrice d'argon réalisée à l'aide des calculs théoriques est proposée dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6. Nombres d'onde IR expérimentaux (phase gaz et matrice d'argon) et théorique calculé par la méthode B3LYP/6-31+G*, intensités relatives et attributions proposées pour le S-allyl thiopropionate.

Expérimental				B3LYP/6-31+G*		Attribution proposée
Gaz		Matrice d'argon		$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	I_{rel}	
$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	I_{rel}	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	I_{rel}			
3095	5	3102 3096 3092	5	3157,1	6	$\nu_{\text{a}}(\text{=CH}_2)$
3016	5	3004 2999	4	3086,9	2	$\nu(\text{CH})$
				3075,2	4	$\nu_{\text{s}}(\text{=CH}_2)$
				3064,4	6	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
2990	21	2993	12	3048,8	2	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$ allyle
				3043,0	11	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
		2955	2	3012,8	3	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$ éthyle
2947	1	2943	6	2989,4	7	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ allyle
2933	9	2926 2919	7	2981,6	14	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2893	< 1	2886	4	2963,0	3	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ éthyle
1720	100	1711 1709	100	1724,8		$\nu(\text{C}=\text{O})$ Conformère n°2
1713		1706 1705		1721,9	100	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Conformère n°1
1643	10	1643	5	1667,3	5	$\nu(\text{C}=\text{C})$

Expérimental				B3LYP/6-31+G*		Attribution proposée
Gaz		Matrice d'argon		v (cm ⁻¹)	I _{rel}	
v (cm ⁻¹)	I _{rel}	v (cm ⁻¹)	I _{rel}			
1468	9	1466	4	1488,8	4	δ(CH ₃)
		1463				
		1455	3	1480,1	4	γ(CH ₃)
		1452				
1428	9	1424	7	1457,6	5	δ(CH ₂) allyle
		1423				
		1421	< 1	1449,8	4	δ(CH ₂) éthyle
		1420				
		1398	3	1425,5	1	δ(=CH ₂)
		1395				
		1382	4	1396,2	2	ω(CH ₃)
		1377				
1334	2	1338	7	1343,6	4	ω(CH ₂) éthyle
		1334				
1235	4	1238	5	1254,8	1	γ(CH ₂) éthyle
		1235				
1198	4	1195	1	1212,9	1	γ(CH ₂) allyle
1127	23	1097	23	1094,0	20	ρ(CH ₃)
1100	14	1086	2	1087,1	5	ρ(=CH ₂)
		1062				
		1062	2	1060,8	2	ν(CH ₃ -CH ₂)
1017	26	1033	47	1012,1	39	ν(C(O)-CH ₂)
		1022				
		1013	4	997,4	6	δ(C-H)
		1006				
		1005	1	933,1	15	δ(C-S-C)
		1001				
		997	20	921,4	18	ω(=CH ₂)
		992				
981	13	986	4	997,4	6	δ(C-H)
		966				
		945	20	921,4	18	ω(=CH ₂)
		942				
		934	19	918,5	38	ν(CH ₂ -CH)
		932				
932	83	927	19	918,5	38	ν(CH ₂ -CH)
		925				
		922	2	873,6	1	ρ(CH ₂) allyle
		919				
856	< 1	917	2	873,6	1	ρ(CH ₂) allyle
		854				
		852				

Expérimental				B3LYP/6-31+G*		Attribution proposée
Gaz		Matrice d'argon		v (cm ⁻¹)	I _{rel}	
v (cm ⁻¹)	I _{rel}	v (cm ⁻¹)	I _{rel}			
792	< 1	784 783	2	780,0	1	ρ(CH ₂) éthyle
746	5	747	9	726,4	7	ν(S-CH ₂)
709	17	715	9	697,1	14	ν(S-C(O))
650	2			584,0	2	γ(=CH ₂)
597	20			531,4	7	δ(C-C=O)

2.2. Etude de la photolyse du S-ATP en l'absence de dioxygène

2.2.1. Photolyse du S-ATP isolé en matrice d'argon

Les molécules de S-ATP isolées en matrice d'argon dans une proportion de 1 : 500 (S-ATP : Ar) ont été exposées à un rayonnement UV-visible ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2. L'irradiation de la matrice a conduit à la transformation totale du S-ATP après 8 minutes d'irradiation qui s'accompagne de l'apparition de nouvelles bandes. La Figure 5.11 montre les spectres IR de la matrice pour différents temps d'irradiation dans deux régions distinctes du spectre IR (2200 – 2020 et 1800 – 1650 cm⁻¹).

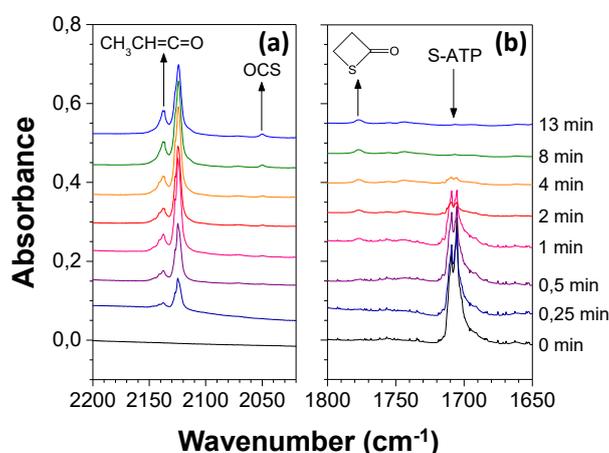
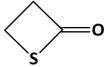
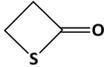


Figure 5.11. Spectres IR d'une matrice d'argon contenant initialement du S-ATP dans une proportion de 1 : 500 (S-ATP : Ar), avant et après 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8 et 13 minutes d'irradiation à l'UV-visible ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm), montrant (a) la formation de CH₃CH=C=O et d'OCS (2200 – 2020 cm⁻¹) et (b) la formation de la β-propiolactone et la consommation de S-ATP (1800 – 1650 cm⁻¹).

Les nouvelles bandes observées sur les spectres IR pendant le processus de photolyse sont listées dans le Tableau 5.7. Un premier groupe de bandes a été observé dans la région spectrale située entre 2200 et 2020 cm⁻¹ (Figure 5.11.a). Celles-ci ont été attribuées au méthylcétène CH₃CH=C=O et à l'oxysulfure de carbone OCS, dont les spectres IR sont bien connus et décrits dans la littérature (Dugarte et al., 2009; Harrison and Frei, 1994; Hawkins et al., 1985). Les bandes d'absorption du méthylcétène dominent le spectre après irradiation. Il est à noter que le

méthylcétène absorbe fortement dans l'IR et peut expliquer les bandes intenses observées sur le spectre. La bande la plus intense du méthylcétène correspondant au mode de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$, situé à 2124 cm^{-1} , est accompagnée d'une bande caractéristique à 2072 cm^{-1} (intensité environ 1% du mode $\nu(\text{C}=\text{O})$) attribuée à la contribution isotopique du ^{13}C de ce mode. Les autres bandes situées à 1385 et 583 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes $\delta_s(\text{CH}_3)$ et $\gamma(\text{C}=\text{O})$ de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$. La formation du monoxyde de carbone (CO), même en faible quantité, pendant le processus photo-évolutif ne peut être écartée. En effet, son mode d'élongation C=O est caractérisé par une bande située à 2138 cm^{-1} , proche de la bande caractéristique du méthylcétène. La formation de CO pourrait être confirmée par l'apparition d'une bande peu intense proche du 2092 cm^{-1} correspondant au ^{13}CO (Dubost, 1976). Cependant, les spectres de la matrice irradiée ne révèlent pas cette signature, ce qui s'explique par la très faible proportion attendue, probablement inférieure aux limites de détection de la technique.

Tableau 5.7. Nombres d'onde et attributions des bandes IR apparaissant après exposition à un rayonnement UV-visible d'une matrice d'argon contenant initialement du S-ATP.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm^{-1})
	Mode vibrationnel	Molécule	
3311	$\nu(\text{C-H})$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	3324 ^a
2139 2138 2136 2127 2124 2122	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$	2138.5, 2136.3, 2127.0, 2121.7 ^b 2145.0, 2138.0, 2129.1, 2125.2 ^c
2072	$\nu(\text{C}=\text{}^{13}\text{C}=\text{O})$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$	2079.9 ^b ; 2075.3 ^c
2049	$\nu(\text{C}=\text{O})$	OCS	2049.6 ^d
1777	$\nu(\text{C}=\text{O})$		1785.5 ^b 1784.5 ^b
1471	$\delta(\text{CH}_3)$	CH_3CH_3	1468 ^e
1447	$\delta(\text{CH}_3)$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	1446 ^a
1385	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$	1374.5 ^b 1385.3, 1382.9, 1377.1 ^c
997	$\nu_a(\text{CH}_2-\text{C}-\text{S})$		997.0 ^b
993	$\delta_{\text{oop}}(\text{=CH})$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SH}$	990 ^f 995 ^g
916	$\omega(\text{=CH}_2)$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SH}$	918 ^{f,h}
725	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SH}$	730 ^f 728 ^g
636	$\rho(\text{CH})$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	644, 642, 640, 630, 629, 625 ^a

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
523	$\gamma_{oop}(C=O)$	CH ₃ CH=C=O	519.3 ^b 532.1, 521.0, 508.5 ^c

^aAraujo-Andrade et al. (2012) ; ^bDugarte et al. (2009) ; ^cHarrison and Frei (1994) ; ^dHawkins et al. (1985) ; ^eColeman and Gordon (1988) ; ^fDurig et al. (2012) (en phase gaz) ; ^gHsu (1974) (en phase gaz).

Une bande observée à 3311 cm⁻¹ a été attribuée au propyne, HC≡C-CH₃. Cette bande, caractéristique du mode d'élongation C-H (alcyne), est accompagnée des bandes situées à 1447 et 636 cm⁻¹, respectivement attribuées aux modes $\delta(CH_3)$ et $\rho(CH)$. La bande correspondant au mode d'élongation C≡C de faible intensité, attendue à environ 2141 cm⁻¹, est probablement masquée par celle du mode $\nu(C=C=O)$ du méthylcétène. Araujo-Andrade et al. (2012) ont observé le spectre du propyne obtenu en matrice d'argon comme étant un produit de photolyse de l'alcool furfurylique. Le mode $\nu(C-H)$ a été observé à un nombre d'onde plus élevé de 13 cm⁻¹, probablement en raison des perturbations provoquées par le confinement des produits dans la même cage de la matrice.

Trois autres espèces se formant dans la matrice ont été mises en évidence : l'allyle mercaptan (H₂C=CHCH₂SH), identifié par ses bandes caractéristiques à 993, 916 et 725 cm⁻¹ ; l'éthane (CH₃CH₃), identifié par sa bande d'absorption à 1468 cm⁻¹ ; et la β -propiothirolactone, identifiée par ses bandes caractéristiques à 1777 et 997 cm⁻¹.

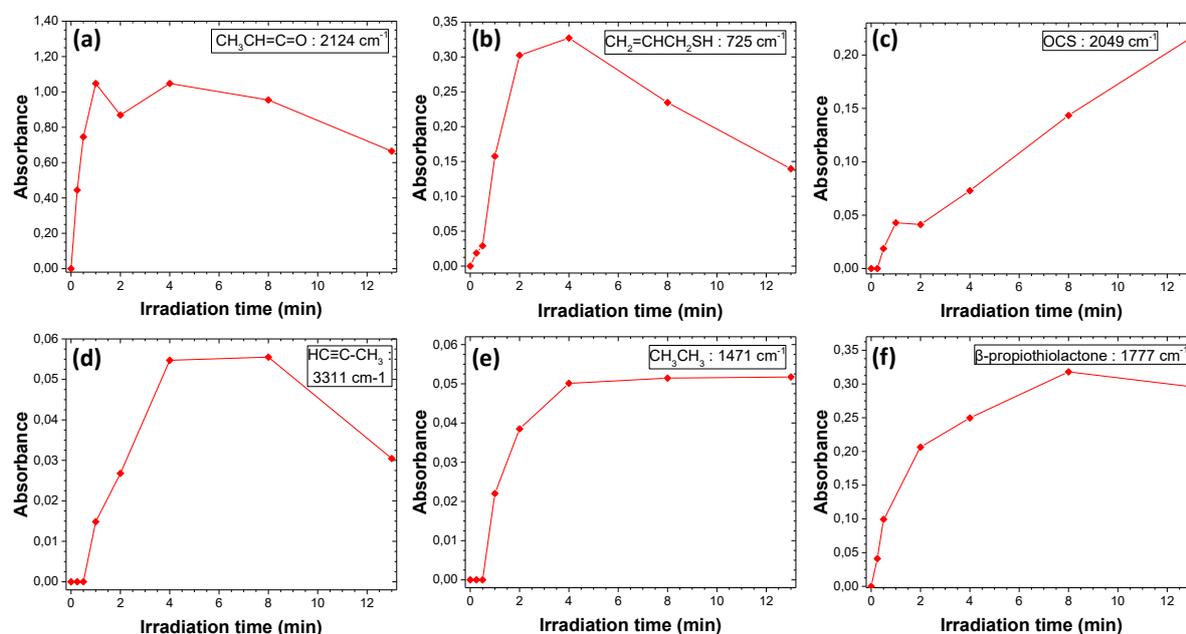
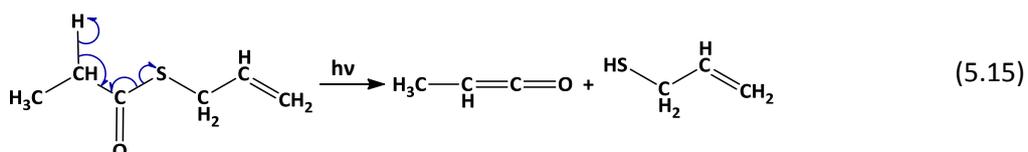


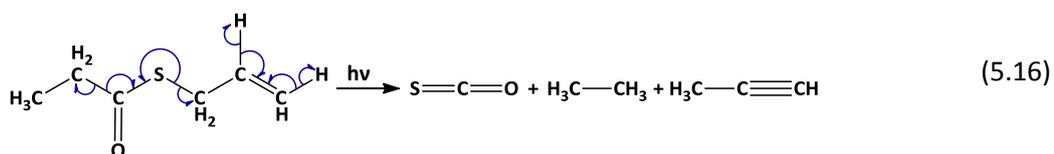
Figure 5.12. Absorbance en fonction du temps d'irradiation en minutes des principales bandes IR attribuées à (a) CH₃CH=C=O, (b) CH₂=CHCH₂SH, (c) OCS, (d) HC≡C-CH₃, (e) CH₃CH₃ et (f) à la β -propiothirolactone pendant la photolyse du S-ATP isolé en matrice d'Ar dans une proportion de 1 : 500.

Le suivi de l'intensité des bandes des espèces formées en fonction du temps d'irradiation a été entrepris afin d'aider à l'identification des produits et à la proposition de mécanismes de photodégradation. La Figure 5.12 illustre le comportement des espèces formées dans la matrice durant la photolyse. Le S-ATP est rapidement consommé pendant l'irradiation. Le méthylcétène et l'allyle mercaptan sont générés dès les premières secondes d'irradiation. Ils atteignent rapidement une intensité maximale et évoluent pour former d'autres espèces. Au contraire, le propyne, l'éthane et l'OCS se forment tardivement. Le propyne continue d'évoluer sous irradiation pour donner lieu à la formation d'autres espèces.

En raison des proportions utilisées lors de cette étude, il est statistiquement peu probable que plus d'une molécule de S-ATP soit piégée dans une même cage de la matrice. Pour cette raison, seuls deux chemins réactionnels conduisant distinctement à la formation directe du $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ et du OCS sont proposés. Le premier mécanisme, décrit par l'équation (5.15), nécessiterait la rupture d'une liaison C-S du S-ATP et la formation de la liaison double C=C du méthylcétène. La formation de ce dernier s'accompagnerait de la production de l'allyle mercaptan $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$. Ce premier mécanisme est en accord avec l'étude réalisée par Romano et al. (2002) concernant la photochimie en matrice de molécules de type $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SX}$ qui met en évidence la formation de cétène et du dérivé thiol. D'après les graphes décrivant le comportement des espèces formées pendant l'irradiation (Figure 5.12), l'allyle mercaptan se comporte comme une espèce intermédiaire puisqu'il est consommé après sa formation (Figure 5.12.b). Néanmoins, aucune bande concordant avec la disparition du thiol n'a été observée, supposant la formation de radicaux qui n'ont pas pu être détectés.



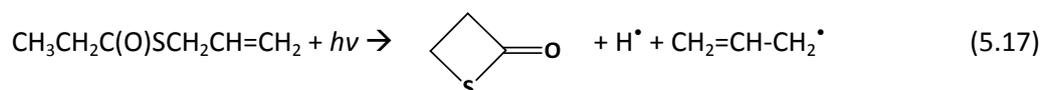
Durant la photolyse du S-ATP, un second chemin réactionnel donnerait lieu à la formation d'OCS, d'éthane CH_3CH_3 et de propyne $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, par clivage des liaisons $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$ et $\text{S}-\text{CH}_2$ comme schématisé par le mécanisme suivant (Equation 5.16) :



La formation de l'OCS et du propyne s'accompagnerait de celle de l'éthane, caractérisé par le mode $\delta(\text{CH}_3)$ à 1471 cm^{-1} . L'étude du profil cinétique du propyne (Figure 5.12.d) montre sa dégradation lors de l'exposition à la lumière UV-visible après 8 minutes d'irradiation. En effet, le spectre d'absorption UV-Visible du propyne présente un maximum d'absorption à $\lambda = 172 \text{ nm}$ et une faible, mais présente et quasi continue, absorbance pour $\lambda > 230 \text{ nm}$ (Qadiri et al., 2002). La majorité

des études publiées décrivent la photoconversion du propyne en allène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ et radical propargylique $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2^\bullet$ à $\lambda = 193 \text{ nm}$. Toutefois, de rares travaux ont montré la formation de radicaux propargyliques lors de l'irradiation à $\lambda > 200 \text{ nm}$ (Ramsay and Thistlethwaite, 1966).

La formation de l'espèce β -propiothirolactone, qui possède un cycle à 4 atomes, est détectée grâce à l'apparition des deux bandes centrées à 1777 et 997 cm^{-1} (Dugarte et al., 2009). La formation de ce composé nous permet de proposer un troisième canal photo-évolutif du S-ATP (Equation (5.17)). La formation de ce thioester cyclique dans une cage de la matrice suppose la formation de propène, or aucune bande attribuable au propène n'est observée pendant toute la durée de l'irradiation. La production de radicaux, non-détectés dans nos expériences, conjointement à celle de la β -propiothirolactone, découle probablement de la photodégradation du S-ATP.



2.2.2. Photolyse du S-ATP en phase gaz

Le S-ATP gazeux a été exposé au rayonnement d'une lampe UV-Vis ($200 - 800 \text{ nm}$) selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Le spectre IR a été enregistré avant et au cours des 90 minutes d'irradiation de la phase gaz. Au total, près de 80 spectres, de 1 cm^{-1} de résolution spectrale avec une accumulation de 4 scans, ont été recueillis.

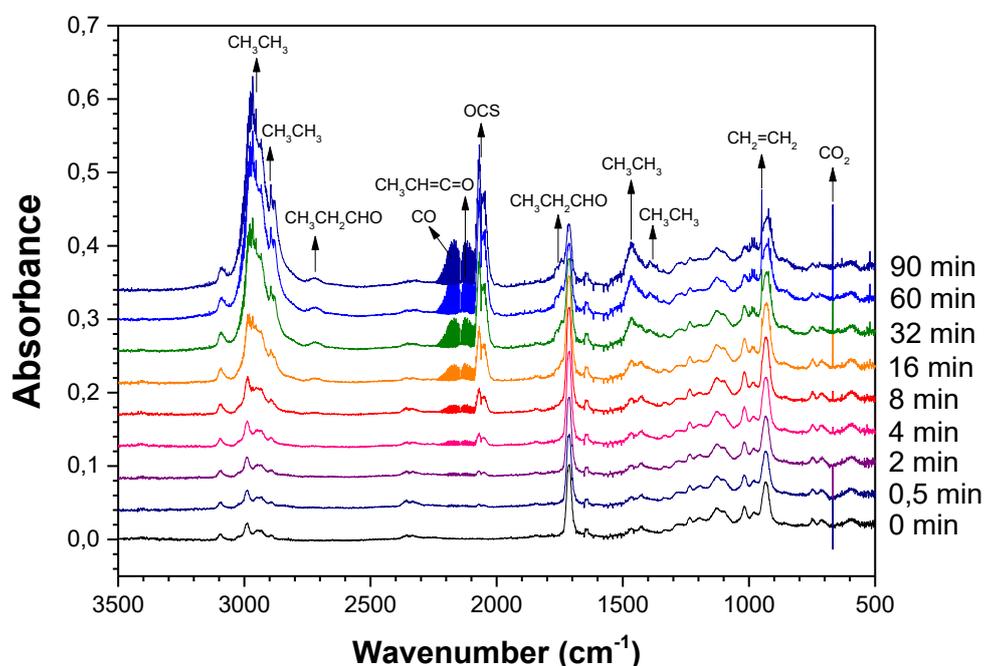


Figure 5.13. Spectres IR du S-ATP en phase gaz, de 3500 à 500 cm^{-1} , avant et après 0,5, 2, 4, 8, 16, 32, 60 et 90 minutes d'irradiation.

La Figure 5.13 illustre l'évolution du spectre IR du S-ATP en phase gaz au cours de la photolyse. La position de la bande d'élongation $\text{C}=\text{O}$ du S-ATP à 1720 et 1713 cm^{-1} , ainsi que sa largeur à mi-

hauteur, montre la présence de deux conformères avant irradiation. Toutes les bandes attribuées au S-ATP affichent un comportement cinétique similaire. Plus de 40% du composé de départ a été consommé après 90 minutes d'irradiation. L'apparition et la croissance de nouvelles bandes sur les spectres IR indiquent la formation de nouvelles espèces. Une majorité des espèces formées présente un profil cinétique similaire, rendant complexe la discrimination des bandes appartenant à des composés différents. Les bandes d'absorption de l'OCS, du CO, de l'éthane et de l'éthylène semblent dominer le spectre après irradiation. Le Tableau 5.8 liste les positions des nouvelles bandes d'absorptions IR observées et leurs attributions. Celles-ci sont basées sur la comparaison des spectres expérimentaux avec ceux des composés purs enregistrés dans des conditions similaires ou de spectres décrits dans la littérature.

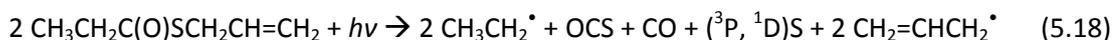
Tableau 5.8. Nombres d'onde et attributions des bandes IR apparaissant après exposition du S-allyl thiopropionate en phase gaz à un rayonnement UV-visible.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté dans la littérature (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
2991 ?	$\nu_a(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	2999 ^a 2992
2988 ?	$\nu_s(\text{CH}_2)$	CH ₂ =CH ₂	2989.0 ^b
2986	$\nu_a(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₃	2985.4 ^c
2981 ?	$\nu_a(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	2981 ^a
2954	$\nu_s(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₃	2954 ^c
2895	$\nu_s(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₃	2895.8 ^c
2722	$\nu(\text{C-H})$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	2720 ^a 2707
2344	$\nu_a(\text{O=C=O})$	CO ₂	2343, 2342 ^{d,*}
2144	$\nu(\text{C=O})$	CO	2157, 2142, 2138, 2130 ^{e,*}
2132	$\nu(\text{C=C=O})$	CH ₃ CH=C=O	2136 ^f
2062	$\nu(\text{C=O})$	OCS	2049.6 ^{g,*}
1889	2 $\omega(\text{CH}_2)$	CH ₂ =CH ₂	
1754	$\nu(\text{C=O})$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	1762 ^a 1754 1746
1467	$\delta(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₃	1469 ^c
1443 ?	$\gamma(\text{CH}_2)$	CH ₂ =CH ₂	1443.5 ^b
950	$\omega(\text{CH}_2)$	CH ₂ =CH ₂	949.3 ^b
849	$\nu_s(\text{C-C-C})$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	858 ^a 849 838
822	$\rho(\text{CH}_3)$	CH ₃ CH ₃	821.6 ^c
667	$\delta(\text{CO}_2)$	CO ₂	662, 656 ^{d,*}

^aGuirgis et al. (1998) ; ^bRytter and Gruen (1979) ; ^dShimanouchi (1972) ; ^dGómez Castaño et al. (2008) ; ^eBava et al. (2017) ; ^fWinther et al. (2002) ; ^gHawkins and Downs (1984) ; *en matrice d'argon.

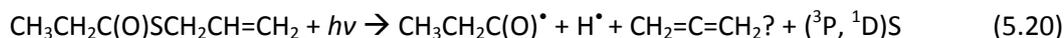
Un des produits identifiés est le méthylcétène, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ (Winther et al., 2002), espèce également observée lors de l'étude en matrice d'argon (cf. Partie 2.2.1) et caractérisée par une large bande située à 2132 cm^{-1} . Cette espèce est rapidement formée dès les premières secondes d'irradiation et est consommée après 30 minutes d'irradiation. Cette dégradation pourrait conduire à la production de CO et d'hydrocarbures (Kistiakowsky and Mahan, 1957). Contrairement aux résultats obtenus en matrice de gaz inerte, la formation de méthylcétène en phase gaz ne s'accompagne pas de celle de l'allyle mercaptan, induisant un mécanisme différent de formation. De plus, le méthylcétène formé en matrice d'argon ne se dégrade pas alors que c'est le cas en phase gaz.

Il est à noter que certains produits observés sur les spectres IR de la phase gaz sont différents de ceux observés en matrice, mettant en évidence des mécanismes de réaction photochimique distincts. Le monoxyde de carbone CO, oxysulfure de carbone OCS, éthane CH_3CH_3 et éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ sont formés majoritairement durant la photolyse de la phase gaz. Le mode de déformation $\omega(\text{CH}_2)$ de l'éthylène affiche des transitions rovibrationnelles caractéristiques, chacune séparée de 7 cm^{-1} , permettant de l'identifier sans ambiguïté. Une fragmentation des molécules du S-ATP pourrait expliquer la production de CO, OCS et des radicaux éthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$ et allyle $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^\bullet$ (Equation (5.18)). Une recombinaison des deux radicaux éthyles serait alors envisagée pour donner lieu à la formation d'éthane et d'éthylène (Equation (5.19)) (Ivin et al., 1952; Pacansky and Dupuis, 1982). De la même façon, la recombinaison de deux radicaux allyles peut conduire à la formation de deux molécules d'éthylène. A la différence des expériences réalisées en matrice, le propyne ne se forme pas en phase gaz.



L'épaulement apparaissant à 1754 cm^{-1} est attribué au mode l'élongation du groupe carbonyle du propanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$. Cette bande carbonyle s'accompagne de l'apparition des bandes à $2991/2981$, 2722 et 849 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration $\nu_a(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C-H})$ et $\nu_s(\text{C-C-C})$ (Guirgis et al., 1998). Le propanal est probablement formé via une réaction entre des radicaux $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})^\bullet$ et H^\bullet , produits du fractionnement du S-ATP avec formation d'allène, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, et du soufre (Equations (5.20) et (5.21)). La formation du soufre élémentaire est confirmée par l'apparition d'un dépôt jaune sur les parois de la cellule. Cependant, aucune bande caractéristique ne témoigne de la présence de l'allène. En effet, dû à son faible rendement, la bande la plus intense du spectre de

l'allène à 844 cm^{-1} est probablement masquée par la bande du mode $\nu_s(\text{C-C-C})$ du propanal. L'intensité de la bande à 1956 cm^{-1} , caractéristique du mode $\omega(\text{CH}_2)$, n'est pas suffisante pour être visible sur les spectres.



2.3. Etude de la photolyse du S-ATP en la présence de dioxygène

2.3.1. Photolyse du S-ATP isolé en matrice d'argon

Afin de comprendre et d'évaluer l'influence de la présence de dioxygène sur les mécanismes de photodégradation du S-ATP, une expérience d'irradiation a été réalisée sur une matrice d'argon contenant initialement du S-ATP et de l' O_2 dans les proportions 1 : 20 : 400 (S-ATP : O_2 : Ar). Le spectre IR de la matrice a été enregistré avant et à plusieurs temps d'irradiation (Figure 5.14). Aucune oxydation du S-ATP par le dioxygène n'est observée avant irradiation. En revanche, la photolyse de l'échantillon conduit à la transformation de 93% du S-ATP après 12 minutes d'irradiation et à l'apparition de plusieurs nouvelles bandes IR listées dans le Tableau 5.9. Les bandes de CO_2 , CO et méthylcétène dominant le spectre après irradiation.

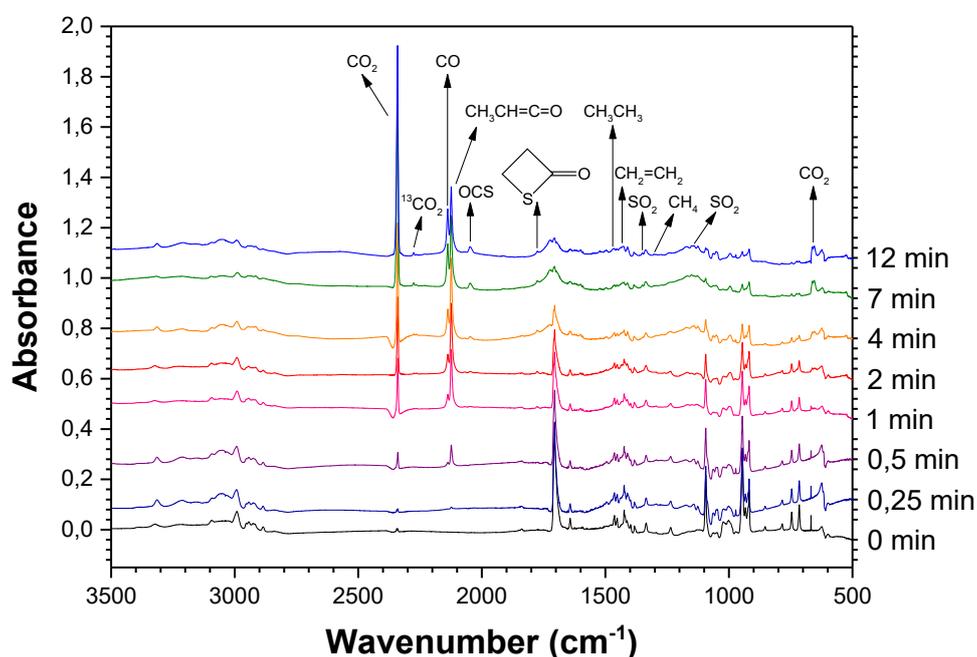
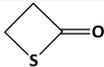


Figure 5.14. Spectres IR d'une matrice d'argon contenant initialement un mélange de S-ATP et d' O_2 dans une proportion de 1 : 20 : 400 (S-ATP : O_2 : Ar), avant et après 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 7 et 12 minutes d'irradiation à l'UV-visible.

Tableau 5.9. Nombres d'onde et attributions des bandes IR apparaissant après exposition à un rayonnement UV-visible d'une matrice d'argon contenant initialement du S-allyl thiopropionate et du dioxygène dans une proportion de 1 : 20 : 400 (S-ATP : O₂ : Ar).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
3594	2δ(CO ₂) + ν _a (O=C=O)	CO ₂	3598 ^{a,b}
3061 3020	ν _a (CH ₄)	CH ₄	3037 ^{b,c}
2992 ?	ν _s (=CH ₂)	CH ₂ =CH ₂ ?	2997.0 ^d
2914 ?	ν _s (CH ₃)	CH ₃ CH=C=O	2912.1 ^e 2906.1 ^f
2345 2340	ν _a (O=C=O)	CO ₂	2343 ^{a,b} 2342
2276	ν _a (O= ¹³ C=O)	CO ₂	2278 ^{a,b} 2277
2138	ν(C=O)	CO	2157 ^b 2142 2138 2130
2124	ν(C=C=O)	CH ₃ CH=C=O	2145.0, 2138.0, 2129.1, 2125.2 ^e 2138.5, 2136.3, 2127.0, 2121.7 ^f
2092	ν(¹³ C=O)	CO	2092 ^g
2071	ν(¹³ C=O)	CH ₃ CH=C=O	2075.3 ^e 2079.9 ^f
2048	ν(C=O)	OCS	2049.6 ^h
1777	ν(C=O)		1785.5 ^f 1784.4
1724	ν(C=O)	CH ₃ CH ₂ C(O)SH	1721 ^{i,*}
1471	δ(CH ₃)	CH ₃ CH ₃	1468 ^{j,k}
1439 1426	γ(CH ₂)	CH ₂ =CH ₂ ?	1441 ^d 1438
1350	ν _a (O=S=O)	SO ₂	1355.0 ^l
1304	δ _s (CH ₄)	CH ₄	1307.7 ^c
1149	ν _s (O=S=O)	SO ₂ ?	1152.0 ^l
1127	ν(C-C)	CH ₃ CH ₂ C(O)SH	1135 ^{m,*}
995	δ _{oop} (=CH)	H ₂ C=CHCH ₂ SH	990 ⁿ 995 ^o
952	ω(CH ₂)	CH ₂ =CH ₂ ?	948 ^d
916	ω(=CH ₂)	H ₂ C=CHCH ₂ SH ?	918 ^{n,o}
726	ν(C-S)	H ₂ C=CHCH ₂ SH ?	730 ⁿ 728 ^o
662 654	δ(CO ₂)	CO ₂	662 ^{a,b} 656
528	δ(SO ₂)	SO ₂	519.9 ^l

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
523	$\gamma_{oop}(C=O)$	CH ₃ CH=C=O	532.1, 521.0, 508.5 ^e 519.3 ^f

^aGómez Castaño et al. (2008) ; ^bBava et al. (2017) ; ^cRomano et al. (2002) ; ^dRytter and Gruen (1979) ; ^eHarrison and Frei (1994) ; ^fDugarte et al. (2009) ; ^gDubost (1976) ; ^hHawkins et al. (1985) ; ⁱRandhawa (1978) ; ^jGeorge et al. (1986) ; ^kColeman and Gordon (1988) ; ^lWierzejewska et al. (1998) ; ^mCrowder (1976) ; ⁿDurig et al. (2012) (en phase gaz) ; ^oHsu (1974) (en phase gaz) ; *IR en phase liquide et solide.

Les produits identifiés lors de cette étude sont le méthylcétène et l'OCS dont les bandes d'absorption IR sont observées respectivement à 2914/2124/2071/523 cm⁻¹ et 2048 cm⁻¹, ainsi que l'allyle mercaptan, l'éthane et la β -propiothioloactone en plus faibles quantités. Ces produits ont également été identifiés dans les expérimentations en matrice réalisées sans oxygène (voir Partie 2.2.1).

Les spectres IR pendant l'irradiation en présence d'oxygène montrent l'apparition de bandes d'absorption supplémentaires non-observées en l'absence d'O₂. Le groupe de bandes observé à 3594, 2340, 2276 et 654 cm⁻¹ montre la formation de CO₂. Le SO₂ est identifié grâce à l'apparition des bandes correspondant à ses modes de vibration $\nu_a(O=S=O)$ à 1350 cm⁻¹, $\nu_s(O=S=O)$ à 1149 cm⁻¹ et $\delta(SO_2)$ à 528 cm⁻¹. Finalement, l'éthylène CH₂=CH₂, le méthane CH₄ et l'acide thiopropanoïque CH₃CH₂C(O)SH sont aussi identifiés comme produits de la réaction du S-ATP et O₂ dans la matrice d'argon. Le spectre IR de l'acide thiopropanoïque isolé en matrice n'est pas disponible dans la littérature. Cependant, il a été reporté en phase condensée (Randhawa 1978, Crowder 1976). La proposition d'attribution des bandes IR de l'acide thiopropanoïque dans le Tableau 5.9 a été réalisée à l'aide de calculs théoriques et par analogie avec celle du spectre de l'acide thioacétique CH₃C(O)SH (Romano et al., 2002). La faible intensité du mode de vibration $\nu(S-H)$ explique son absence sur le spectre expérimental. La formation de CO est ici mise en évidence sans ambiguïté grâce à la bande fondamentale à 2138 cm⁻¹ accompagnée d'une bande très faible à 2092 cm⁻¹, attribuée à la contribution isotopique du ¹³C du CO.

Le comportement cinétique du CO est différent de celui du méthylcétène lors de l'irradiation. La formation de CO augmente jusqu'à 4 minutes d'irradiation puis se stabilise (Figure 5.15.c). En revanche, on observe une nette diminution des intensités des bandes correspondant au méthylcétène au cours de la même durée d'irradiation (Figure 5.15.a). Cette différence d'évolution confirme que la formation du méthylcétène et du CO s'effectue selon des chemins réactionnels distincts, et ce malgré la présence d'O₂ dans le système.

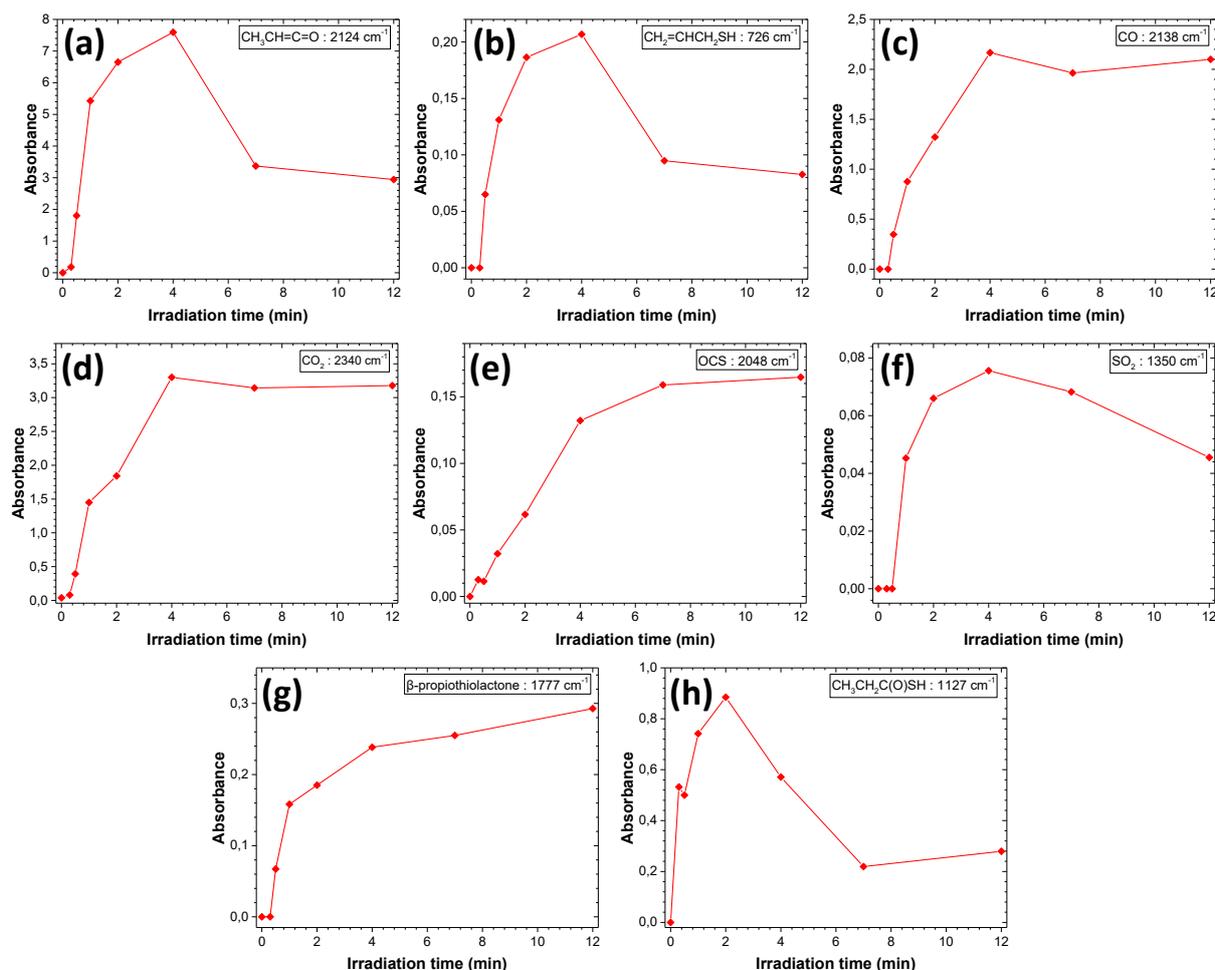
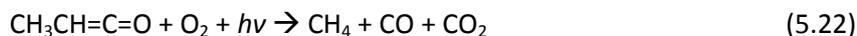


Figure 5.15. Absorbance en fonction du temps d'irradiation en minutes des principales bandes IR attribuées à (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$, (b) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$, (c) CO , (d) CO_2 , (e) OCS , (f) SO_2 , (g) à la β -propiothiollactone et (h) à $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{SH}$ pendant la photolyse du mélange S-ATP et O_2 isolé en matrice d'Ar dans une proportion de 1 : 20 : 400 (S-ATP : O_2 : Ar).

La formation du méthylcétène serait accompagnée de celle de l'allyle mercaptan $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$. En effet, l'évolution du mode de vibration $\nu(\text{C-S})$ à 726 cm^{-1} affiche un profil identique à celui observé pour les bandes du méthylcétène (Figure 5.15.b). Il semblerait donc que lors de l'étude, des molécules de S-ATP aient été piégées dans des cages sans O_2 , ou bien que le mécanisme décrit par l'équation (5.15) ne soit pas affecté par la présence de dioxygène. Cependant, il est intéressant de remarquer que l'allyle mercaptan montre un comportement similaire sans et avec dioxygène (Figures (5.12.b) et (5.15.b)), alors que le profil du méthylcétène est affecté par la présence de l'oxygène. En effet, en présence d' O_2 , une brusque diminution de l'intensité des bandes du méthylcétène est observée après 4 minutes d'irradiation (Figure 5.15.a). Washida et al. (1983) ont étudié les photoréactions de plusieurs cétènes en présence d'oxygène atomique. Ils proposent la formation d'acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, de CO et de CO_2 provenant de la dégradation du méthylcétène. Par ailleurs, Della Védova and Sala (1991) ont étudié la photodécomposition de l'acétaldéhyde isolé dans une matrice d'Ar et ont montré la formation de CO et CH_4 . Dans notre étude, la formation

d'acétaldéhyde n'a pas été observée. Cependant, une réaction du méthylcétène avec O₂ pour donner CO, CO₂ et CH₄ serait envisageable (Equation (5.22)), en raison de leur formation tardive (Figure 5.15.c et d) :



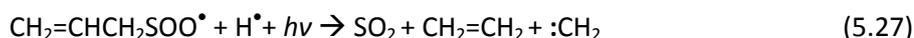
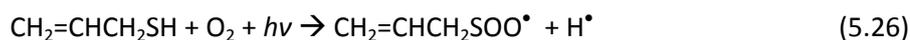
La présence d'O₂ dans le système induit la formation de dioxyde de carbone CO₂ en forte proportion lors de la photolyse du S-ATP. Après 12 minutes d'irradiation, la bande ν_a(O=C=O) domine le spectre IR de la matrice. La production de CO₂ est complexe puisqu'elle repose sur une multitude de chemins réactionnels. Néanmoins, elle peut éventuellement s'expliquer par la réaction de l'équation (5.23). Cette réaction expliquerait également la formation de l'acide thiopropanoïque et de l'éthylène.



D'après son évolution avec le temps d'irradiation (Figure 5.15.h), l'acide thiopropanoïque se dégrade après seulement 2 minutes d'irradiation. L'OCS et l'éthane, qui apparaissent plus tardivement (Figure 5.15.e), peuvent découler de cette décomposition. Ce mécanisme alternatif de formation d'OCS décrit par l'équation (5.24) expliquerait l'absence du propyne dans cette expérience, réaction que l'on aurait pu attendre via le mécanisme décrit précédemment (Equation (5.16)). Alternativement, la photolyse directe du S-ATP conduisant à la formation d'OCS, d'éthane, d'éthylène et de CO₂ peut également être envisagée (Equation (5.25)) :



La formation du SO₂ peut, tout comme le CO₂, provenir d'un grand nombre de réactions secondaires. Par exemple, la dissociation de l'allyle mercaptan et la réaction du radical sulfure avec O₂ peut expliquer la formation du SO₂ avec intervention d'une seule molécule d'O₂ (Equations (5.26) et (5.27)). Par ailleurs, il est bien connu que l'OCS se dissocie en CO et (³P, ¹D)S sous l'effet d'un rayonnement UV-visible (Hawkins et al., 1985; Hawkins and Downs, 1984; Tobón et al., 2006). Une réaction entre le soufre et O₂ est alors attendue pour former SO₂. Cette réaction nécessiterait néanmoins une seconde molécule de dioxygène dans une cage de la matrice, ce qui est possible étant donné les proportions d'oxygène dans le mélange étudié.



Enfin, la β-propiothioloactone possède un comportement similaire en l'absence et en la présence d'O₂ (Figures 5.12.f et 5.15.g). Sa formation ne semble pas être affectée par O₂ et peut donc s'expliquer par l'équation (5.17).

2.3.2. Photolyse du S-ATP en phase gaz

La photochimie de mélanges de S-ATP et de dioxygène en phase gaz, pour des proportions de 1 : 1 et 1 : 10, a été étudiée. Le spectre IR de chaque échantillon a été enregistré avant et au cours de 60 minutes d'irradiation. Au total, près de 80 spectres, de 1 cm^{-1} de résolution spectrale avec une accumulation de 4 scans, ont été recueillis pour chaque étude.

La Figure 5.16 représente le spectre IR du mélange S-ATP : O_2 dans une proportion de 1 : 10 enregistré à plusieurs temps d'irradiation et montre l'apparition de plusieurs nouvelles bandes. L'identification des espèces formées a été réalisée par comparaison des spectres IR obtenus avec ceux de composés purs. Après 60 minutes d'irradiation, les bandes d'absorption IR du propanaldéhyde, du formiate de méthyle, de l'acide propanoïque, du CO et de l'OCS dominant le spectre. Les positions des bandes observées ainsi que leurs attributions sont reportées dans le Tableau 5.10.

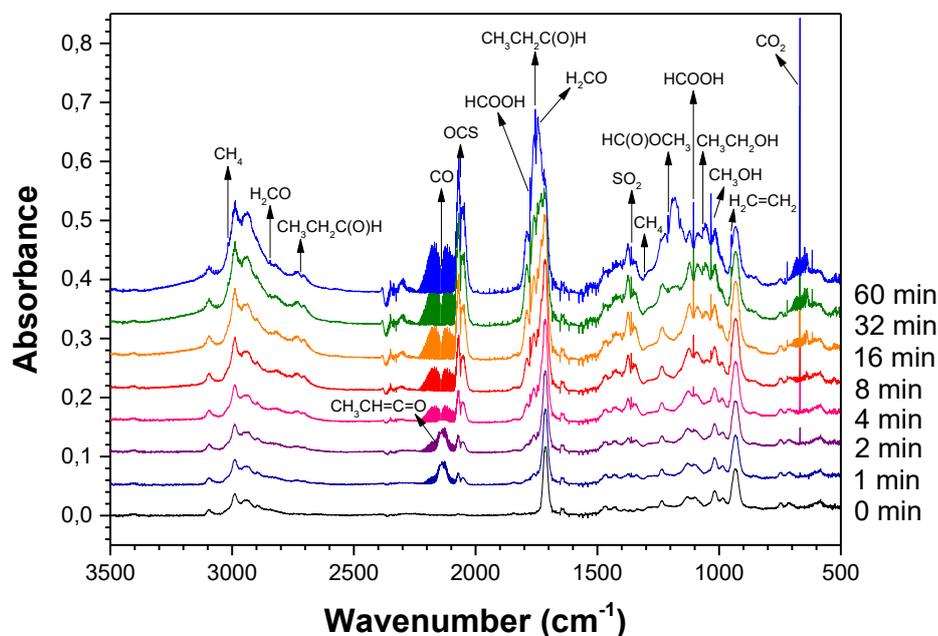


Figure 5.16. Spectres IR d'un mélange de S-ATP : O_2 (1 : 10) en phase gaz, de 3500 à 500 cm^{-1} , avant et après 1, 2, 4, 8, 16, 32 et 60 minutes d'irradiation.

Les nombreux composés observés et leur évolution pendant l'irradiation du S-ATP en présence d'oxygène montrent que les mécanismes réactionnels photochimiques sont nombreux et complexes. Des expérimentations supplémentaires seraient nécessaires pour les isoler et comprendre l'ensemble du système. Aussi, dans ce travail, quelques hypothèses de voies de formation de certains produits sont proposées.

Tableau 5.10. Nombres d'onde et attributions des bandes IR apparaissant après exposition à un rayonnement UV-visible d'un mélange initial de S-allyl thiopropionate et de dioxygène (1 : 10).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution		Nombre d'onde reporté (cm ⁻¹)
	Mode vibrationnel	Molécule	
3680	$\nu(\text{O-H})$	CH ₃ OH	3687 ^a
3664	$\nu(\text{O-H})$	CH ₃ CH ₂ OH	3665 ^a
3017	$\nu(\text{C-H})$	CH ₄	3019.6 ^b
2843	$\nu_a(\text{CH}_2)$	H ₂ CO	2843.4 ^{c,d}
2732	$\nu(\text{C-H})$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	2720 ^e
2704			2707
2349	$\nu(\text{C=O})$	CO ₂	2343, 2342 ^{f,*}
2142	$\nu(\text{C=O})$	CO	2157, 2142, 2138, 2130 ^{g,*}
2131	$\nu(\text{C=C=O})$	CH ₃ CH=C=O	2136 ^h
2061	$\nu(\text{C=O})$	OCS	2049.6 ^{i,*}
1776	$\nu(\text{C=O})$	HCOOH	1777 ^j
1754	$\nu(\text{C=O})$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	1762 ^e
			1754
			1746
1745	$\nu(\text{C=O})$	H ₂ CO	1746.1 ^{c,d}
1394	$\delta(\text{O-H})$	CH ₃ CH ₂ OH	1393 ^a
1361	$\nu_a(\text{SO}_2)$	SO ₂	1362 ^k
1306	$\delta_s(\text{CH}_4)$	CH ₄	1306.2 ^l
1209	$\nu_a(\text{O-C-O})$	HC(O)OCH ₃	
1158	$\nu_a(\text{C-O-C})$	HC(O)OCH ₃	
1105	$\nu(\text{C-O})$	HCOOH	1105 ^j
1066	$\nu(\text{C-O})$	CH ₃ CH ₂ OH	1067 ^a
1034	$\nu(\text{C-O})$	CH ₃ OH	1033 ^a
949	$\omega(\text{CH}_2)$	CH ₂ =CH ₂	949.3 ^m
849	$\nu_s(\text{C-C-C})$	CH ₃ CH ₂ C(O)H	858 ^e
			849
			538
668	$\delta(\text{CO}_2)$	CO ₂	662, 656 ^{f,*}

^aPlyler (1952) ; ^bNielsen and Nielsen (1935) ; ^cBlau and Nielsen (1957) ; ^dKhoshkhoo and Nixon (1973) ; ^eGuirgis et al. (1998) ; ^fGómez Castaño et al. (2008) ; ^gBava et al. (2017) ; ^hWinther et al. (2002) ; ⁱHawkins and Downs (1984) ; ^jFlorio et al. (2003) ; ^kBriggs (1970) ; ^lRestelli and Cappellani (1979) ; ^mRytter and Gruen (1979).

La photolyse du mélange 1 : 1 conduit à la formation de CO, CO₂, OCS, SO₂, de méthanol CH₃OH, d'éthanol CH₃CH₂OH, de formaldéhyde H₂CO, de propanaldéhyde CH₃CH₂C(O)H, d'acide formique HCOOH et de méthylcétène CH₃CH=C=O. L'augmentation de la proportion de dioxygène dans le

mélange fait apparaître deux produits additionnels : le méthane CH₄, et le formiate de méthyle HC(O)OCH₃.

La Figure 5.17 montre la comparaison de l'évolution de l'intensité des principales bandes de CO, OCS, SO₂, CH₃OH, HCOOH et H₂CO apparues lors de la photolyse de S-ATP en phase gaz en fonction du temps d'irradiation, sans et avec O₂. Comme attendu, l'augmentation de la proportion d'oxygène favorise la formation de certains produits en phase gaz. Étonnamment, la formation de CO et OCS n'est pas favorisée pour le mélange 1 : 1, comparativement aux évolutions observées pour le mélange de 1 : 10 et S-ATP en l'absence d'O₂.

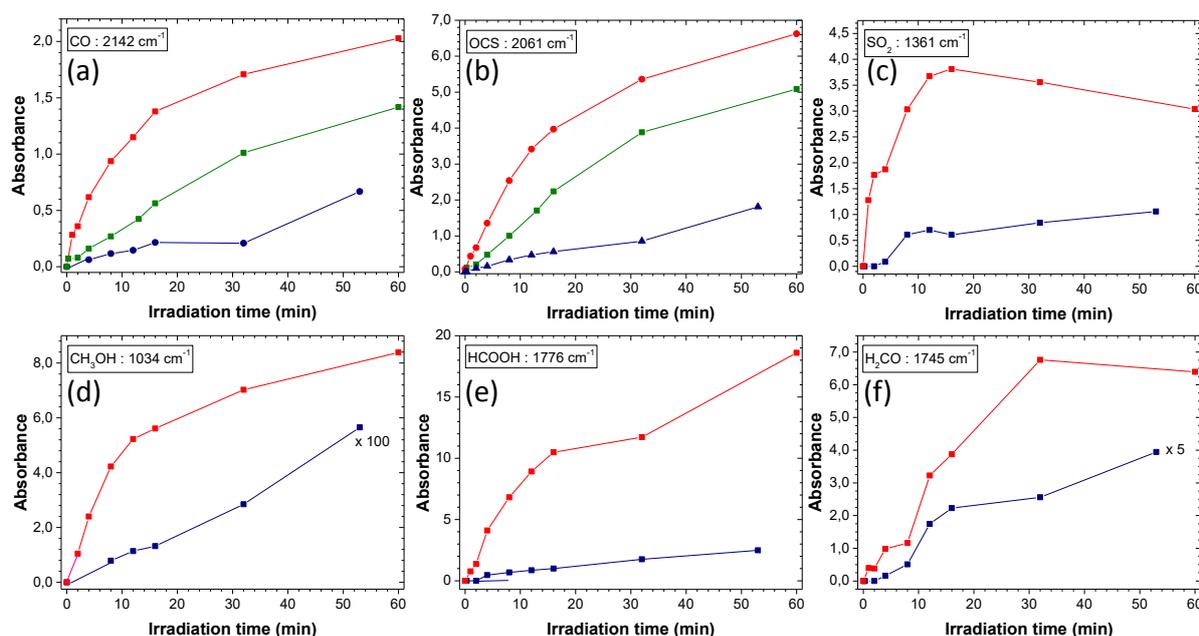
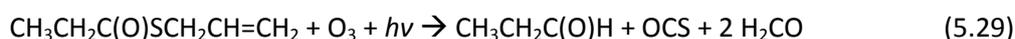


Figure 5.17. Absorbance en fonction du temps d'irradiation des principales bandes IR attribuées à (a) CO, (b) OCS, (c) SO₂, (d) CH₃OH, (e) HCOOH et (f) H₂CO pendant la photolyse de S-ATP pur (en vert), de mélanges avec O₂ dans les proportions 1 : 1 (en bleu) et 1 : 10 (en rouge), en phase gaz.

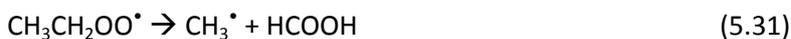
Un premier mécanisme qui peut être proposé concernerait la formation du propanaldéhyde, de l'éthylène et de l'OCS par décomposition directe d'une molécule de S-ATP en présence d'O₂ (Equation (5.28)).



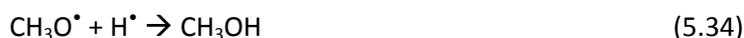
Un excès d'O₂ peut favoriser la formation de l'ozone qui réagit différemment avec le S-ATP et les espèces photoformées. La réaction d'O₃ avec S-ATP serait une voie alternative de formation du propanaldéhyde et du formaldéhyde, et peut expliquer l'augmentation de la production d'OCS (Equation (5.29)). La formation de CO peut quant à elle s'expliquer par la photodissociation d'OCS et des molécules carbonylées.



La dissociation du S-ATP en OCS et radicaux éthyle et allyle a été proposée lors de l'étude sans O₂ (Equation (5.18)). Ces radicaux sont susceptibles de réagir avec le dioxygène présent, donnant lieu à plusieurs chemins réactionnels distincts. Le premier, décrit par les équations (5.30) à (5.32), demanderait l'intervention d'une molécule d'O₂ pour former HCOOH et CH₄ à partir du radical éthyle.



L'oxygène atomique formé par photodissociation de l'oxygène moléculaire peut jouer un rôle dans la formation d'alcools à partir des radicaux méthyles et éthyles (Equations (5.33) à (5.36)) :



Enfin, O₂ peut réagir avec des radicaux propylènes pour former l'acide méthanoïque. L'ozone participerait au clivage de la liaison C=C de l'éthylène, formé suivant les équations (5.37) à (5.39), et donnerait lieu à la production de formaldéhyde (Equation (5.40)).



L'observation de l'évolution des bandes caractéristiques de l'espèce CH₃CH=C=O montre que le méthylcétène se comporte comme une espèce intermédiaire. Sa formation augmente avec la proportion d'O₂ et atteint son maximum après seulement 1 minute d'irradiation. Il est ensuite consommé à 65% après 60 minutes d'irradiation. La réaction du méthylcétène avec l'O₂ pourrait être à l'origine de la formation du formiate de méthyle qui se forme tardivement, notamment par l'intermédiaire de sa fragmentation en CO et radical CH₃CH: (Kistiakowsky and Mahan, 1957) :



Des mécanismes secondaires seraient à l'origine de la production de CO, CO₂ et SO₂. Notamment, des équilibres chimiques existent entre ces différentes espèces et OCS (Hawkins and Downs, 1984).

3. Conclusion et discussion

3.1. Résumé des résultats

Les réactions photochimiques dans les conditions d'isolement en matrice cryogénique et en phase gaz ont été étudiées par spectroscopie IRTF, indépendamment pour l'allyl methyl sulfide (AMS) et le S-allyl thiopropionate (S-ATP). Ces deux composés, qui diffèrent principalement par le groupement carbonyle additionnel du S-ATP, présentent plusieurs produits de photodégradation similaires. Les réactions mises en jeu reposent principalement sur le fractionnement des molécules initiales et la formation de radicaux réactifs, puis la recombinaison de fragments. La Figure 5.18 résume l'ensemble des produits formés lors des différentes expérimentations réalisées.

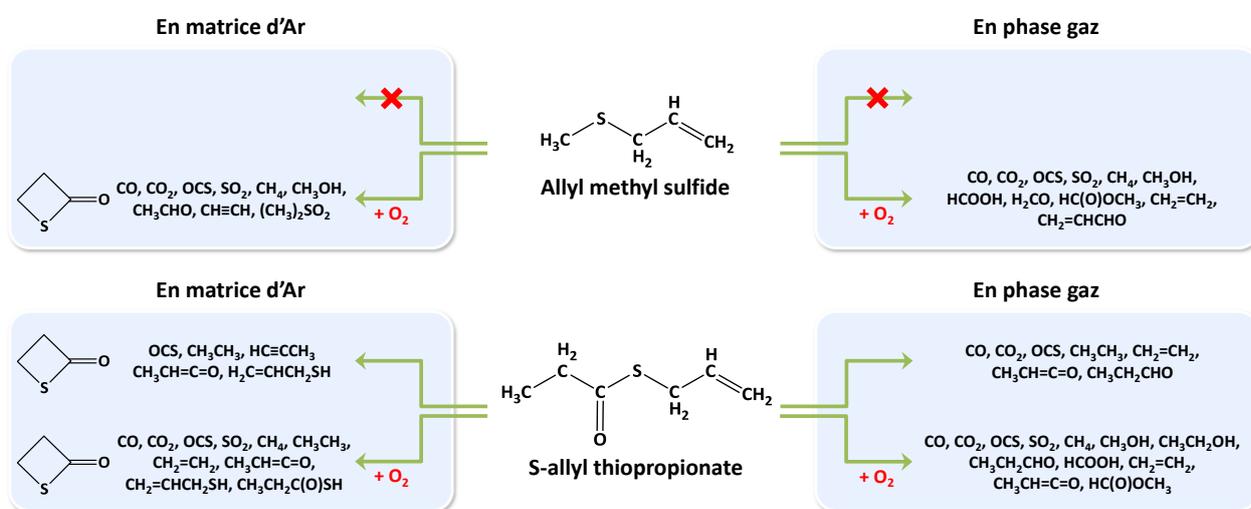


Figure 5.18. Schéma récapitulatif des produits formés par la photolyse ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) de l'AMS et du S-ATP, isolés en matrice d'argon et en phase, en l'absence et en la présence d' O_2 .

3.1.1. Allyl methyl sulfide

La photolyse ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) de l'AMS isolé en matrice d'argon à température cryogénique et en phase gaz a été étudiée en l'absence et en la présence d' O_2 . Alors qu'aucun effet du rayonnement UV-visible n'a été observé dans des conditions sans O_2 , de nouvelles espèces chimiques se sont formées lors de l'irradiation en présence d'oxygène.

L'étude réalisée en conditions de matrice a permis de proposer trois mécanismes distincts de photodégradation de l'AMS. Les deux premiers nécessitent l'intervention d'une seule molécule d' O_2 et conduisent réciproquement à la formation de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ et $\text{CH}\equiv\text{CH}$ par une réaction très rapide, et de β -propiothirolactone et de CH_3OH qui se forment tardivement par formation préalable d'une espèce intermédiaire carbonylée ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{S}^*$). Néanmoins, les proportions en AMS : O_2 : Ar préparées permettent la capture de plus d'une molécule d' O_2 avec l'AMS dans une même cage de la

matrice. Un troisième mécanisme, impliquant deux molécules d'O₂, permet d'expliquer la génération simultanée de CO, SO₂, CH₃CHO et CH₄. Des réactions secondaires peuvent également mener à la production de CO₂ et OCS. Notamment la photodégradation de la β-propiothiollactone qui conduit à la formation d'OCS.

La photolyse de l'AMS en phase gaz a mené à la formation de CH₃OH, CO, SO₂, CH₄, CO₂ et OCS, espèces déjà observées en matrice. Cependant, des produits supplémentaires, tels que HCOOH, H₂C=CHCHO, HC(O)OCH₃ et CH₂=CH₂, ont été détectés. La disponibilité d'un bien plus grand nombre de molécules d'O₂ dans le système et la large bande utilisée pour l'irradiation explique la diversité des produits générés et rend difficile la proposition de mécanismes photochimiques.

3.1.2. S-allyl thiopropionate

La photolyse ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) du S-ATP isolé en matrice d'argon à température cryogénique et en phase gaz a été étudiée en l'absence et en la présence d'O₂.

Grâce à la technique d'isolement en matrice, trois mécanismes unimoléculaires ont pu être mis en évidence pour la photolyse du S-ATP sans O₂. Alors que le premier conduit à la formation de méthylcétène et d'allyle mercaptan, une deuxième réaction a généré OCS, de l'éthane et du propyne. Un troisième mécanisme, plus surprenant, a produit la β-propiothiollactone probablement accompagnée de la formation de radicaux.

Comme attendu, la présence d'O₂ influence nettement les mécanismes proposés. Alors que le mécanisme de formation du méthylcétène et d'allyl mercaptan n'est pas affecté par la présence d'O₂, le méthylcétène est ensuite dégradé par O₂ en CH₄, CO et CO₂. La β-propiothiollactone semble aussi se former selon le même mécanisme en présence et en l'absence d'O₂. D'autres mécanismes, impliquant la formation d'acide thiopropanoïque, CO₂, OCS, SO₂, CH₃CH₃ et CH₂=CH₂, ont également été proposés.

En phase gaz, l'absence de formation d'allyle mercaptan, de propyne et de β-propiothiollactone au profit de la génération de CO₂, CO, OCS, CH₃CH₃, CH₂=CH₂, de méthylcétène et de propanal suppose des mécanismes de photolyse différents de ceux proposés pour les expériences en matrice sans O₂. Un fractionnement plus important du S-ATP, ainsi qu'un nombre plus large de possibilités de combinaison de radicaux, semblent se produire en phase gaz. Le méthylcétène, également observé dans les conditions de matrice, est probablement formé selon le même mécanisme de fragmentation du S-ATP. En revanche, la formation simultanée d'autres espèces telles que l'allyle mercaptan semble être favorisée, en comparaison avec l'étude réalisée en matrice.

Enfin, la photolyse du S-ATP en phase gaz en présence d'O₂ a conduit à une formation additionnelle de CH₄, SO₂, de formaldéhyde, d'acide formique, de formiate de méthyle, de méthanol et d'éthanol. La production de formiate de méthyle s'explique par une photo-oxydation du méthylcétène.

3.2. Influence de la présence de dioxygène

Comme attendu, la présence d'oxygène laisse place à un plus grand nombre de réactions possibles et favorise la production d'espèces oxygénées. Il est important de mentionner que la présence de dioxygène active la photodégradation de l'AMS qui est inactif photochimiquement en milieu non-oxygéné. Par ailleurs, en phase gaz, l'augmentation de la proportion d'O₂ dans le système conduit à une forte consommation de l'AMS, ainsi qu'à une production plus importante d'acide formique, acétaldéhyde et acroléine dans un premier temps, puis à leur consommation plus rapide dans un deuxième temps.

Lors de l'étude de la photolyse du S-ATP, la présence de dioxygène conduit à une production additionnelle de CO, CO₂, SO₂, CH₄ et CH₂=CH₂ en matrice, et de SO₂, CH₄, CH₃OH, HCOOH, H₂CO, HCOOCH₃ et CH₃CH₂OH en phase gaz, montrant une fragmentation plus importante du S-ATP qu'en l'absence d'O₂. Par ailleurs, en matrice d'argon la formation d'une espèce oxygénée supplémentaire, l'acide thiopropanoïque qui n'est pas stable à température ambiante, a également pu être observée.

Enfin, étonnamment, il a été observé que la quantité en CO et OCS formée n'évolue pas linéairement avec la part de dioxygène du mélange, mais est plus faible pour un mélange 1 : 1 en AMS : O₂ qu'en l'absence d'O₂ ou que pour un mélange 1 : 10. Dans un premier temps, l'ajout de dioxygène dans le système favorise probablement la formation d'autres espèces oxygénées telles que le méthanol, l'éthanol, le formaldéhyde, l'acide formique ou encore le formiate de méthyle qui ne sont pas formés par la photolyse du S-ATP seul. Cependant, un enrichissement en O₂ peut favoriser la production d'O₃ qui participe à des réactions spécifiques, et conduire à des fractionnements plus importants de molécules en CO et OCS.

La lampe d'irradiation employée durant l'étude ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) permet la dissociation du dioxygène en oxygènes atomiques et la production d'ozone. Il serait avantageux de réaliser des expérimentations similaires en sélectionnant une gamme de longueurs d'onde plus étroite afin d'évaluer le rôle de l'oxygène atomique et de l'O₃ dans les mécanismes de photodégradation de l'AMS et du S-ATP. De plus, il serait également intéressant réaliser des études supplémentaires en matrice avec des proportions plus faibles en dioxygène afin de confirmer les mécanismes proposés impliquant plus d'une molécule d'O₂.

3.3. Influence des groupes fonctionnels

Le groupement carbonyle du S-ATP semble être responsable de son activité photochimique et lui permet de réagir au rayonnement UV-visible sans intervention d'autres espèces, contrairement à l'AMS. La photochimie de composés carbonylés en phase gaz a déjà été bien étudiée et les sections efficaces d'absorption et les rendements quantiques sont reportés dans la littérature pour un grand nombre de ces composés (Sander et al., 2011).

Par ailleurs, les deux molécules possèdent des groupements fonctionnels qui leur sont propres, soit le groupement méthyle pour l'AMS et les groupements carbonyle et éthyle pour le S-ATP. Ces différentes fonctions chimiques sont inévitablement responsables des mécanismes de photolyse et de la nature des photoproduits. Les mécanismes de photolyse mettent généralement en jeu la formation de radicaux alkyles simples ou substitués, notamment avec un groupement carbonyle (Atkinson and Arey, 2003; Cox et al., 1981). Dans les conditions de matrice, l'irradiation de l'AMS en présence d'O₂ a conduit à la production de (CH₃)₂SO₂, CH₃CHO et CH₃OH qui ont certainement hérité du groupement méthyle initial de l'AMS après formation d'un radical méthyle. D'autre part, l'éthane produit lors de l'irradiation du S-ATP avec O₂ proviendrait sans doute de la formation d'un radical éthyle. En revanche, le méthylcétène et l'acide thiopropanoïque découleraient de l'ensemble des groupements carbonyle et éthyle. De façon équivalente, la présence du groupement éthyle du S-ATP serait l'origine de la production d'éthanol et de propanal en phase gaz.

Etonnamment, la formation de la β-propiothirolactone est observée, non-seulement lors de la photolyse du S-ATP sans et avec dioxygène, mais également lors de celle de l'AMS piégé avec du dioxygène en matrice. Alors que le cycle de la lactone est probablement formé à partir de la liaison entre l'atome de soufre et l'atome de carbone situé à l'extrême du groupement éthyle du S-ATP, la conversion de liaison C=C en liaison simple du groupement allyle semble être le chemin de formation le plus probable dans le cas de l'AMS.

Conclusion et perspectives

Les aérosols marins résultent de l'action des vagues ou des vents sur la surface des océans. Durant leur transport dans l'atmosphère, ils sont sujets à une évolution de leur composition chimique, de leur taille et de leur état de mélange, par exposition aux gaz polluants ou au rayonnement solaire.

Le Chapitre 3 s'intéresse à la photochimie de particules individuelles de NaNO_3 en lévitation et à la modification de leurs propriétés d'hygroscopicité qui en découle. Étonnamment, la formation de carbonate a été observée, en plus de celles de nitrite et peroxy-nitrite, et montre la contribution du dioxyde de carbone atmosphérique dans le mécanisme de photolyse des nitrates à l'échelle de la particule. La construction du diagramme de déliquescence du mélange NaNO_3 - NaNO_2 , qui n'a pas pu être établi à l'aide de modèles de thermodynamique, a aidé à la compréhension de l'évolution de la déliquescence des particules de NaNO_3 pour les temps longs d'irradiation. Il a également été montré que la présence de NaCl modifie les propriétés d'hygroscopicité des particules de NaNO_3 .

Dans le Chapitre 4, la photodégradation du méthyl thioglycolate (MTG), qui possède une structure similaire au 3-méthylmercaptopropionate et au 3-mercaptopropionate provenant de la décomposition des plantes maritimes, a été étudiée en phase liquide, en phase gazeuse et à l'interface entre ces deux phases. Des mécanismes différents ont ainsi été mis en évidence et les produits secondaires formés en phases gaz et condensée ont été détectés. Par ailleurs, l'étude de particules individuelles est un plus pour l'observation des effets d'hétérogénéité se produisant à l'échelle de la particule.

Enfin, le Chapitre 5 compare l'évolution photochimique de deux composés organiques soufrés : l'allyl méthyl sulfide (AMS) et S-allyl thiopropionate (S-ATP), isolés en matrice d'argon et en phase gaz, lors d'une exposition à un rayonnement UV-visible ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$). Comme attendu, les groupes fonctionnels, propres à chacune des molécules, jouent un rôle critique dans les mécanismes de photolyse et la nature des produits formés. Notamment, le groupement carbonyle du S-ATP active son caractère photochimique. L'influence de la présence de dioxygène dans le système chimique a également été évaluée et a conduit à une fragmentation plus importante des molécules organiques initiales.

Le MTG présente des groupements ester et thiol qui le différencient complètement de l'AMS et du S-ATP. A l'instar du S-ATP, le MTG se dégrade sous l'effet d'un rayonnement UV-visible, mais conduit à la formation, en matrice sans dioxygène, de méthanol, probablement par l'intermédiaire de la formation d'un radical $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, et de thioformaldéhyde provenant de la fonction thiol du MTG. La production d'éthanethiol nécessite quant à elle la recombinaison des groupements CH_3 et CH_2 du MTG, non observée dans le cas de l'AMS.

Néanmoins, des similarités ont été observées lors de la photolyse du MTG, de l'AMS et du S-ATP malgré leurs différences structurales. En effet, leur photodégradation peut contribuer à l'explication de la formation d'espèces qui présentent une importance non-négligeable d'un point de vue atmosphérique. En particulier, la contribution de CO₂ et CH₄ dans le phénomène de réchauffement climatique n'est plus à démontrer et est aujourd'hui bien comprise (IPCC, 2013 ; Ramanathan et al., 1987). Des composés comme OCS, CO, SO₂ et CS₂, contribuent à l'évolution du niveau de CO₂ dans l'atmosphère (Berry et al., 2013 ; Rich and Patel, 2005). Par ailleurs, OCS, SO₂ et CS₂ participent également à la production d'aérosols secondaires riches en sulfates dont le forçage radiatif est négatif, à la formation de nuages et à l'acidification des pluies et des océans, notamment par production d'acide sulfurique (Seinfeld and Pandis, 2006). Le cycle atmosphérique de HCOOH n'est quant à lui pas encore suffisamment compris. Néanmoins, un lien entre sa formation et celle des pluies acides dans les milieux reculés a été mis en évidence par des observations satellitaires (Stavrakou et al., 2012). Enfin, une autre voie de formation du diméthyle sulfone, habituellement décrit comme un des produits d'oxydation du sulfure de diméthyle marin, peut être proposée à partir de l'AMS en raison de sa fonction thioéther.

Ces travaux, réalisés de façon indépendante sur les composés inorganiques et organiques, soulèvent des questions supplémentaires :

- L'évolution du processus de déliquescence induite par la photolyse de gouttelettes inorganiques a été analysée. Cependant, quel en est l'impact sur leur efflorescence ?
- L'étude de la photochimie des composés inorganiques et organiques étudiés a été réalisée à long terme, mais qu'en est-il des processus réactionnels à court terme ?
- Des différences de mécanismes et de produits formés par la photolyse du MTG ont pu être remarquées selon la phase considérée (liquide, gazeuse). Des observations similaires sont attendues pour les autres composés organiques soufrés.

Des travaux complémentaires employant des techniques résolues en temps pour la détection des radicaux et d'intermédiaires seraient intéressants à réaliser pour une meilleure compréhension des mécanismes de photolyse. De plus, il serait avantageux de mettre à profit des outils de quantification, comme la spectrométrie de masse, afin de comparer les résultats expérimentaux aux observations réalisées sur le terrain.

Une étude supplémentaire en phase liquide (particules individuelles piégées au moyen d'un lévitateur acoustique ou en solution), en particulier pour le S-ATP dont la volatilité est plus faible que l'AMS, aiderait à mieux cerner les phénomènes de photolyse se déroulant dans l'atmosphère,

notamment de particules d'aérosol, et contribuerait à l'identification des sources des espèces atmosphériques.

Enfin, les aérosols atmosphériques consistent généralement en des mélanges complexes d'espèces chimiques, en particulier en atmosphère marine où les sels sont éjectés en emportant avec eux une proportion organique provenant de la couche supérieure des océans. La coexistence de ces espèces impacte inévitablement les mécanismes de photolyse se produisant individuellement pour chaque espèce d'un aérosol lors de son exposition au rayonnement solaire. L'oxydation de thiols par du peroxydinitrite et l'acide peroxydinitreux a été le sujet d'études dans le domaine de la biochimie (Quijano et al., 1997). Par ailleurs, il a été observé qu'en solution aqueuse, la photolyse de nitrite induisait la photo-oxydation simultanée de composés organiques, tels que l'éthanol, sous exposition à la lumière UV (Bilski et al., 1992).

Références bibliographiques :

- Al-Abadleh, H.A., Grassian, V.H., 2003. Oxide surfaces as environmental interfaces. *Surface Science Reports* 52, 63-161.
- Alduchov, O.A., Eskridge, R.E., 1996. Improved Magnus Form Approximation of Saturation Vapor Pressure. *Journal of Applied Meteorology* 35, 601-609.
- Alshawa, A., Dopfer, O., Harmon, C.W., Nizkorodov, S.A., Underwood, J.S., 2009. Hygroscopic Growth and Deliquescence of NaCl Nanoparticles Coated with Surfactant AOT. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, 7678-7686.
- Andino, J.M., Vivier-Bunge, A., 2008. Chapter 14 - Tropospheric Chemistry of Aromatic Compounds Emitted from Anthropogenic Sources, in: Goodsite, M.E., Johnson, M.S. (Eds.), *Advances in Quantum Chemistry*. Academic Press, pp. 297-310.
- Andrews, E., Larson, S.M., 1993. Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity. *Environmental Science & Technology* 27, 857-865.
- Araujo-Andrade, C., Gómez-Zavaglia, A., Reva, I.D., Fausto, R., 2012. Conformers, Infrared Spectrum and UV-Induced Photochemistry of Matrix-Isolated Furfuryl Alcohol. *The Journal of Physical Chemistry A* 116, 2352-2365.
- Asher, S.A., Tuschel, D.D., Vargson, T.A., Wang, L., Geib, S.J., 2011. Solid state and solution nitrate photochemistry: Photochemical evolution of the solid state lattice. *Journal of Physical Chemistry A* 115, 4279-4287.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews* 103, 4605-4638.
- Ault, A.P., Axson, J.L., 2017. Atmospheric Aerosol Chemistry: Spectroscopic and Microscopic Advances. *Analytical Chemistry* 89, 430-452.
- Ault, A.P., Zhao, D., Ebben, C.J., Tauber, M.J., Geiger, F.M., Prather, K.A., Grassian, V.H., 2013. Raman microspectroscopy and vibrational sum frequency generation spectroscopy as probes of the bulk and surface compositions of size-resolved sea spray aerosol particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 6206-6214.
- Barnes, G.T., 1997. Permeation through monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 126, 149-158.
- Barnes, I., Hjorth, J., Mihalopoulos, N., 2006. Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide and Their Oxidation in the Atmosphere. *Chemical Reviews* 106, 940-975.
- Bartels-Rausch, T., Donaldson, D.J., 2006. HONO and NO₂ evolution from irradiated nitrate-doped ice and frozen nitrate solutions. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2006, 10713-10731.
- Bava, Y.B., Tamone, L.M., Juncal, L.C., Seng, S., Tobón, Y.A., Sobanska, S., Picone, A.L., Romano, R.M., 2017. Gas-phase and matrix-isolation photochemistry of methyl thioglycolate, CH₃OC(O)CH₂SH: Influence of the presence of molecular oxygen in the photochemical mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 344, 101-107.

-
- Beccaceci, S., Armata, N., Ogden, J.S., Dyke, J.M., Rhyman, L., Ramasami, P., 2012. A study of the atmospherically important reactions of dimethylsulfide (DMS) with I₂ and ICl using infrared matrix isolation spectroscopy and electronic structure calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 2399-2407.
- Benedict, K.B., McFall, A.S., Anastasio, C., 2017. Quantum Yield of Nitrite from the Photolysis of Aqueous Nitrate above 300 nm. *Environmental Science & Technology* 51, 4387-4395.
- Bentley, M.D., Douglass, I.B., Lacadie, J.A., Whittier, D.R., 1972. The Photolysis of Dimethyl Sulfide in Air. *Journal of the Air Pollution Control Association* 22, 359-363.
- Berry, J., Wolf, A., Campbell, J.E., Baker, I., Blake, N., Blake, D., Denning, A.S., Kawa, S.R., Montzka, S.A., Seibt, U., Stimler, K., Yakir, D., Zhu, Z., 2013. A coupled model of the global cycles of carbonyl sulfide and CO₂: A possible new window on the carbon cycle. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 118, 842-852.
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., Molina, M.J., 2001. The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 9415-9421.
- Bilski, P., Chignell, C.F., Szychlinski, J., Borkowski, A., Oleksy, E., Reszka, K., 1992. Photooxidation of organic and inorganic substrates during UV photolysis of nitrite anion in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society* 114, 549-556.
- Bisby, R.H., Johnson, S.A., Parker, A.W., Tavender, S.M., 1998. Time-resolved resonance Raman spectroscopy of the carbonate radical. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94, 2069-2072.
- Biswas, A., 1995. Solidification of acoustically levitated o-terphenyl crystals: a Raman study. *Journal of Crystal Growth* 147, 155-164.
- Blanchard, D.C., Woodcock, A.H., 1957. Bubble Formation and Modification in the Sea and its Meteorological Significance. *Tellus* 9, 145-158.
- Blau, H.H., Nielsen, H.H., 1957. The infrared absorption spectrum of formaldehyde vapor. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1, 124-132.
- Bolton, D., 1980. The Computation of Equivalent Potential Temperature. *Monthly Weather Review* 108, 1046-1053.
- Brandt, E.H., 1989. Levitation in Physics. *Science* 243, 349-355.
- Brandt, E.H., 2001. Acoustic physics: Suspended by sound. *Nature* 413, 474-475.
- Briggs, A.G., 1970. Vibrational frequencies of sulfur dioxide. Determination and application. *Journal of Chemical Education* 47, 391-393.
- Bufalini, M., 1971. Oxidation sulfur dioxide in polluted atmospheres. Review. *Environmental Science & Technology* 5, 685-700.
- Bzdek, B.R., Pennington, M.R., Johnston, M.V., 2012. Single particle chemical analysis of ambient ultrafine aerosol: A review. *Journal of Aerosol Science* 52, 109-120.

-
- Carena, L., Vione, D., 2016. Photochemical reaction of peroxyxynitrite and carbon dioxide could account for up to 15 % of carbonate radicals generation in surface waters. *Environmental Chemistry Letters* 14, 1-5.
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4987-5005.
- Carpenter, L.J., Malin, G., Liss, P.S., Küpper, F.C., 2000. Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal east Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 1191-1204.
- Carroll, S., Craig, L., Wolery, T.J., 2005. Deliquescence of NaCl–NaNO₃, KNO₃–NaNO₃, and NaCl–KNO₃ salt mixtures from 90 to 120°C. *Geochemical Transactions* 6, 19.
- Cerenius, Y., Oskarsson, A., Santesson, S., Nilsson, S., Kloo, L., 2003. Preliminary tests on the use of an acoustic levitator for liquid X-ray diffraction experiments. *Journal of Applied Crystallography* 36, 163-164.
- Chan, M.N., Choi, M.Y., Ng, N.L., Chan, C.K., 2005. Hygroscopicity of Water-Soluble Organic Compounds in Atmospheric Aerosols: Amino Acids and Biomass Burning Derived Organic Species. *Environmental Science & Technology* 39, 1555-1562.
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., Warren, S.G., 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B., Warren, S.G., 1991. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus B* 43, 152-163.
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., Wexler, A.S., 1998. Thermodynamic Model of the System H⁺–NH₄⁺–Na⁺–SO₄²⁻–NO₃⁻–Cl⁻–H₂O at 298.15 K. *The Journal of Physical Chemistry A* 102, 2155-2171.
- Cochran, R.E., Laskina, O., Trueblood, J.V., Estillore, A.D., Morris, H.S., Jayarathne, T., Sultana, C.M., Lee, C., Lin, P., Laskin, J., Laskin, A., Dowling, J.A., Qin, Z., Cappa, C.D., Bertram, T.H., Tivanski, A.V., Stone, E.A., Prather, K.A., Grassian, V.H., 2017. Molecular Diversity of Sea Spray Aerosol Particles: Impact of Ocean Biology on Particle Composition and Hygroscopicity. *Chem* 2, 655-667.
- Cohen, M.D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1987. Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. Water activities for single-electrolyte solutions. *The Journal of Physical Chemistry* 91, 4563-4574.
- Coleman, W.M., Gordon, B.M., 1988. Examinations of the Matrix Isolation Fourier Transform Infrared Spectra of Organic Compounds: Part IX. *Appl. Spectrosc.* 42, 666-670.
- Collins, D.B., Zhao, D.F., Ruppel, M.J., Laskina, O., Grandquist, J.R., Modini, R.L., Stokes, M.D., Russell, L.M., Bertram, T.H., Grassian, V.H., Deane, G.B., Prather, K.A., 2014. Direct aerosol chemical composition measurements to evaluate the physicochemical differences between controlled sea spray aerosol generation schemes. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 3667-3683.

-
- Cotterell, M.I., Mason, B.J., Preston, T.C., Orr-Ewing, A.J., Reid, J.P., 2015. Optical extinction efficiency measurements on fine and accumulation mode aerosol using single particle cavity ring-down spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 15843-15856.
- Cotterell, M.I., Preston, T.C., Orr-Ewing, A.J., Reid, J.P., 2016. Assessing the accuracy of complex refractive index retrievals from single aerosol particle cavity ring-down spectroscopy. *Aerosol Science and Technology* 50, 1077-1095.
- Cox, R.A., Patrick, K.F., Chant, S.A., 1981. Mechanism of atmospheric photooxidation of organic compounds. Reactions of alkoxy radicals in oxidation of n-butane and simple ketones. *Environmental Science & Technology* 15, 587-592.
- Cremer, J.W., Thaler, K.M., Haisch, C., Signorell, R., 2016. Photoacoustics of single laser-trapped nanodroplets for the direct observation of nanofocusing in aerosol photokinetics. *Nature Communications* 7, 10941.
- Crowder, G., 1976. Rotational isomerism and hydrogen bonding in thiolpropionic acid. *Journal of Molecular Structure* 32, 207-208.
- Cruz, C.N., Pandis, S.N., 2000. Deliquescence and Hygroscopic Growth of Mixed Inorganic–Organic Atmospheric Aerosol. *Environmental Science & Technology* 34, 4313-4319.
- Cwiertny, D.M., Young, M.A., Grassian, V.H., 2008. Chemistry and Photochemistry of Mineral Dust Aerosol. *Annual Review of Physical Chemistry* 59, 27-51.
- Dasgupta, P.K., Campbell, S.W., Al-Horr, R.S., Ullah, S.M.R., Li, J., Amalfitano, C., Poor, N.D., 2007. Conversion of sea salt aerosol to NaNO₃ and the production of HCl: Analysis of temporal behavior of aerosol chloride/nitrate and gaseous HCl/HNO₃ concentrations with AIM. *Atmospheric Environment* 41, 4242-4257.
- David, G., Esat, K., Ritsch, I., Signorell, R., 2016. Ultraviolet broadband light scattering for optically-trapped submicron-sized aerosol particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 5477-5485.
- Davis, A.R., Oliver, B.G., 1972. A vibrational-spectroscopic study of the species present in the CO₂–H₂O system. *Journal of Solution Chemistry* 1, 329-339.
- Davis, E.J., 1997. A History of Single Aerosol Particle Levitation. *Aerosol Science and Technology* 26, 212-254.
- Della Védova, C.O., Sala, O., 1991. Raman and infrared spectra and photochemical behaviour of acetaldehyde isolated in matrices. *Journal of Raman Spectroscopy* 22, 505-507.
- Demoisson A. « Etude de la source et du transport des aérosols marins en zone côtière méditerranéenne ». Thèse de l'Université de Toulon, France, 2014.
- Devlin, M.T., Barany, G., Levin, I.W., 1990. Conformational properties of asymmetrically substituted mono-, di- and trisulfides: solid and liquid phase Raman spectra. *Journal of Molecular Structure* 238, 119-137.
- Devlin, M.T., Kalasinsky, V.F., Levin, I.W., 1989. Solid and liquid phase Raman and infrared spectra of diallyl sulfide and diallyl disulfide. *Journal of Molecular Structure* 213, 35-50.

-
- Dickschat, J.S., Rabe, P., Citron, C.A., 2015. The chemical biology of dimethylsulfoniopropionate. *Organic & Biomolecular Chemistry* 13, 1954-1968.
- Donaldson, D.J., Vaida, V., 2006. The Influence of Organic Films at the Air–Aqueous Boundary on Atmospheric Processes. *Chemical Reviews* 106, 1445-1461.
- Dubost, H., 1976. Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices. *Chemical Physics* 12, 139-151.
- Dubowski, Y., Colussi, A.J., Boxe, C., Hoffmann, M.R., 2002. Monotonic Increase of Nitrite Yields in the Photolysis of Nitrate in Ice and Water between 238 and 294 K. *The Journal of Physical Chemistry A* 106, 6967-6971.
- Dugarte, N.Y., Erben, M.F., Romano, R.M., Boese, R., Ge, M.-F., Li, Y., Della Védova, C.O., 2009. Matrix Photochemistry, Photoelectron Spectroscopy, Solid-Phase Structure, and Ring Strain Energy of β -Propiothiolactone. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, 3662-3672.
- Dunkin, I.R., 1998. *Matrix-isolation Techniques: A Practical Approach*. Oxford University Press.
- Durig, J.R., Klaassen, J.J., Deodhar, B.S., Gounev, T.K., Conrad, A.R., Tubergen, M.J., 2012. Microwave, infrared, and Raman spectra, r_0 structural parameters, conformational stability, and vibrational assignment of allyl thiol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 87, 214-227.
- Ebert, M., Inerle-Hof, M., Weinbruch, S., 2002. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles. *Atmospheric Environment* 36, 5909-5916.
- Esen, C., Weigel, T., Sprynchak, V., Schweiger, G., 2004. Raman spectroscopy on deformed droplets: theory and experiment. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 89, 79-85.
- Estillore, A.D., Morris, H.S., Or, V.W., Lee, H.D., Alves, M.R., Marciano, M.A., Laskina, O., Qin, Z., Tivanski, A.V., Grassian, V.H., 2017. Linking hygroscopicity and the surface microstructure of model inorganic salts, simple and complex carbohydrates, and authentic sea spray aerosol particles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, 21101-21111.
- Estillore, A.D., Trueblood, J.V., Grassian, V.H., 2016. Atmospheric chemistry of bioaerosols: heterogeneous and multiphase reactions with atmospheric oxidants and other trace gases. *Chemical Science* 7, 6604-6616.
- Fantoni, A.C., 1991. Microwave spectrum, conformation and internal rotation in allyl methyl sulphide. *Journal of Molecular Structure* 243, 131-139.
- Feldman, V.I., Ryazantsev, S.V., Saenko, E.V., Kameneva, S.V., Shiryaeva, E.S., 2016. Matrix isolation model studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest. *Radiation Physics and Chemistry* 124, 7-13.
- Finlayson-Pitts, B.J., 2003. The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr. *Chemical Reviews* 103, 4801-4822.

-
- Finlayson-Pitts, B.J., 2009. Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 7760-7779.
- Finlayson-Pitts, B.J., 2017. Introductory lecture: atmospheric chemistry in the Anthropocene. *Faraday Discussions* 200, 11-58.
- Finlayson-Pitts, B.J., Hemminger, J.C., 2000. Physical Chemistry of Airborne Sea Salt Particles and Their Components. *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 11463-11477.
- Fiore, A.M., Naik, V., Spracklen, D.V., Steiner, A., Unger, N., Prather, M., Bergmann, D., Cameron-Smith, P.J., Cionni, I., Collins, W.J., Dalsoren, S., Eyring, V., Folberth, G.A., Ginoux, P., Horowitz, L.W., Josse, B., Lamarque, J.-F., MacKenzie, I.A., Nagashima, T., O'Connor, F.M., Righi, M., Rumbold, S.T., Shindell, D.T., Skeie, R.B., Sudo, K., Szopa, S., Takemura, T., Zeng, G., 2012. Global air quality and climate. *Chemical Society Reviews* 41, 6663-6683.
- Fitzgerald, J.W., 1991. Marine aerosols: A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25, 533-545.
- Florio, G.M., Zwier, T.S., Myshakin, E.M., Jordan, K.D., III, E.L.S., 2003. Theoretical modeling of the OH stretch infrared spectrum of carboxylic acid dimers based on first-principles anharmonic couplings. *The Journal of Chemical Physics* 118, 1735-1746.
- Freney, E.J., Adachi, K., Buseck, P.R., 2010. Internally mixed atmospheric aerosol particles: Hygroscopic growth and light scattering. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115, D19210.
- Friese, E., Ebel, A., 2010. Temperature Dependent Thermodynamic Model of the System $H^+ - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$. *The Journal of Physical Chemistry A* 114, 11595-11631.
- Galí, M., Devred, E., Levasseur, M., Royer, S.-J., Babin, M., 2015. A remote sensing algorithm for planktonic dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and an analysis of global patterns. *Remote Sensing of Environment* 171, 171-184.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., and Fox D. J., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- Gantt, B., Meskhidze, N., 2013. The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 3979-3996.

-
- Garland, R.M., Wise, M.E., Beaver, M.R., DeWitt, H.L., Aiken, A.C., Jimenez, J.L., Tolbert, M.A., 2005. Impact of palmitic acid coating on the water uptake and loss of ammonium sulfate particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 1951-1961.
- George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S.A., 2015. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews* 115, 4218-4258.
- George, W.O., Hirani, P.K., Lewis, E.N., Maddams, W.F., Williams, D.A., 1986. Aggregation and association of polar molecules in low temperature matrices and in the gaseous phase. *Journal of Molecular Structure* 141, 227-236.
- Ghabache, E., Séon, T., 2016. Size of the top jet drop produced by bubble bursting. *Physical Review Fluids*, 1, 051901.
- Ghorai, S., Wang, B., Tivanski, A., Laskin, A., 2014. Hygroscopic Properties of Internally Mixed Particles Composed of NaCl and Water-Soluble Organic Acids. *Environmental Science & Technology* 48, 2234-2241.
- Givan, A., Grothe, H., Loewenschuss, A., Nielsen, C.J., 2002. Infrared spectra and ab initio calculations of matrix isolated dimethyl sulfone and its water complex. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 255-263.
- Goldstein, S., Czapski, G., 1998. Formation of Peroxynitrate from the Reaction of Peroxynitrite with CO₂: Evidence for Carbonate Radical Production. *Journal of the American Chemical Society* 120, 3458-3463.
- Goldstein, S., Rabani, J., 2007. Mechanism of Nitrite Formation by Nitrate Photolysis in Aqueous Solutions: The Role of Peroxynitrite, Nitrogen Dioxide, and Hydroxyl Radical. *Journal of the American Chemical Society* 129, 10597-10601.
- Gómez Castaño J.A. « Preparación y estudio de nuevas especies moleculares pequeñas conteniendo selenio ». Thèse de l'Université Nationale de La Plata, Argentine, 2009.
- Gómez Castaño, J.A., Fantoni, A., Romano, R.M., 2008. Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO₂ dimer and CO₂···N₂ complex. *Journal of Molecular Structure* 881, 68-75.
- Gor'kov, L.P., 1962. On the Force Acting on a Small Particle in an Acoustic Field in an Ideal Fluid. *Sov. Phys.-Doklady* 6, 773-775.
- Grassian, V.H., 2015. Particle Chemistry in the Environment: Challenges and Opportunities. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, 3880-3881.
- Guirgis, G.A., Drew, B.R., Gounev, T.K., Durig, J.R., 1998. Conformational stability and vibrational assignment of propanal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54, 123-143.
- Gupta, D., Kim, H., Park, G., Li, X., Eom, H.J., Ro, C.U., 2015. Hygroscopic properties of NaCl and NaNO₃ mixture particles as reacted inorganic sea-salt aerosol surrogates. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 3379-3393.
- Hämeri, K., Rood, M., Hansson, H.-C., 1992. Hygroscopic properties of a NaCl aerosol coated with organic compounds. *Journal of Aerosol Science* 23, 437-440.

-
- Han, S.W., Kim, K., 1996. Infrared Matrix Isolation Study of Acetone and Methanol in Solid Argon. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 17124-17132.
- Hansson, H.-C., Rood, M.J., Koloutsou-Vakakis, S., Hämeri, K., Orsini, D., Wiedensohler, A., 1998. NaCl Aerosol Particle Hygroscopicity Dependence on Mixing with Organic Compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31, 321-346.
- Harris, R.K., 1964. Vibrational assignments for glyoxal, acrolein and butadiene. *Spectrochimica Acta* 20, 1129-1141.
- Harrison, J.A., Frei, H., 1994. Visible Light-Induced Oxygen Transfer from Nitrogen Dioxide to Ethyne and Propyne in a Cryogenic Matrix. 1. Identification of Products. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 12142-12151.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., 1996. Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology* 30, 825-832.
- Hawkins, M., Almond, M.J., Downs, A.J., 1985. Photochemistry of low-temperature matrixes containing carbonyl sulfide: reactions of sulfur atoms with the phosphorus trihalides phosphorus trifluoride (PF₃) and phosphorus trichloride (PCl₃) and the hydrocarbons methane, ethene, and ethyne. *The Journal of Physical Chemistry* 89, 3326-3334.
- Hawkins, M., Downs, A.J., 1984. Photochemistry of argon matrixes containing nitric oxide and carbonyl sulfide. 1. The photolysis of the nitric oxide dimer, cis-N₂O₂. *The Journal of Physical Chemistry* 88, 1527-1533.
- Hoffman, E.J., Duce, R.A., 1974. The organic carbon content of marine aerosols collected on Bermuda. *Journal of Geophysical Research* 79, 4474-4477.
- Holmes, N.S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment* 41, 2183-2201.
- Hong, A.C., Wren, S.N., Donaldson, D.J., 2013. Enhanced Surface Partitioning of Nitrate Anion in Aqueous Bromide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4, 2994-2998.
- Horner, E.C.A., Style, D.W.G., Summers, D., 1954. The oxidation of formaldehyde. Part 2.-General discussion and mechanism of the reaction. *Transactions of the Faraday Society* 50, 1201-1212.
- Hsu, C.S., 1974. The Vibrational Spectrum Of Allyl Mercaptan. *Spectroscopy Letters* 7, 439-447.
- Hu, D., Chen, J., Ye, X., Li, L., Yang, X., 2011. Hygroscopicity and evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate: Relative humidity and size effects on the growth factor. *Atmospheric Environment* 45, 2349-2355.
- Hudson, P.K., Schwarz, J., Baltrusaitis, J., Gibson, E.R., Grassian, V.H., 2007. A Spectroscopic Study of Atmospherically Relevant Concentrated Aqueous Nitrate Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 544-548.

-
- IPCC, 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
- IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (Eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Isaksen, I.S.A., Granier, C., Myhre, G., Berntsen, T.K., Dalsøren, S.B., Gauss, M., Klimont, Z., Benestad, R., Bousquet, P., Collins, W., Cox, T., Eyring, V., Fowler, D., Fuzzi, S., Jöckel, P., Laj, P., Lohmann, U., Maione, M., Monks, P., Prevo, A.S.H., Raes, F., Richter, A., Rognerud, B., Schulz, M., Shindell, D., Stevenson, D.S., Storelvmo, T., Wang, W.C., van Weele, M., Wild, M., Wuebbles, D., 2009. Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions. *Atmospheric Environment* 43, 5138-5192.
- Ishizaka, S., Wada, T., Kitamura, N., 2011. In situ observations of freezing processes of single micrometer-sized aqueous ammonium sulfate droplets in air. *Chemical Physics Letters* 506, 117-121.
- Ishizaka, S., Yamauchi, K., Kitamura, N., 2014. Reversible Control of the Equilibrium Size of a Single Aerosol Droplet by Change in Relative Humidity. *Analytical Sciences* 30, 1075-1079.
- Ivin, K.J., Wijnen, M.H.J., Steacie, E.W.R., 1952. Reactions of Ethyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry* 56, 967-972.
- Izumi, K., Mizuochi, M., Murano, K., Ozaki, Y., Fukuyama, T., 1986. Sulfuric acid aerosol formation by the reaction of HO radicals with SO₂. *International Journal of Environmental Studies* 27, 183-197.
- Jackson, H.W., Barmatz, M., Shipley, C., 1988. Equilibrium shape and location of a liquid drop acoustically positioned in a resonant rectangular chamber. *The Journal of the Acoustical Society of America* 84, 1845-1862.
- Jose, K.V.J., Gadre, S.R., Sundararajan, K., Viswanathan, K.S., 2007. Effect of matrix on IR frequencies of acetylene and acetylene-methanol complex: Infrared matrix isolation and ab initio study. *The Journal of Chemical Physics* 127, 104501.
- Juncal, L. C., Bava, Y. B., Picone, A. L., Seng, S., Moreau, M., De Waele, I., Romano, R. M., Tobón, Y. A., Sobanska, S. Formation of Na₂SO₄ on the NaCl surface through the photodegradation of organosulfur compounds. In preparation.
- Kaur, R., Anastasio, C., 2017. Light absorption and the photoformation of hydroxyl radical and singlet oxygen in fog waters. *Atmospheric Environment* 164, 387-397.
- Keene, W.C., Sander, R., Pszenny, A.A.P., Vogt, R., Crutzen, P.J., Galloway, J.N., 1998. Aerosol pH in the marine boundary layer: A review and model evaluation. *Journal of Aerosol Science* 29, 339-356.

-
- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 1999a. Atmospheric chloroform. *Atmospheric Environment* 33, 1151-1158.
- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 1999b. Atmospheric methyl chloride. *Atmospheric Environment* 33, 1305-1321.
- Khoshkhoo, H., Nixon, E.R., 1973. Infrared and Raman spectra of formaldehyde in argon and nitrogen matrices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 29, 603-612.
- Kiehl, J.T., Trenberth, K.E., 1997. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society* 78, 197-208.
- Kiene, R.P., Taylor, B.F., 1988. Biotransformations of organosulphur compounds in sediments via 3-mercaptopropionate. *Nature* 332, 148-150.
- Kissner, R., Koppenol, W.H., 2002. Product Distribution of Peroxynitrite Decay as a Function of pH, Temperature, and Concentration. *Journal of the American Chemical Society* 124, 234-239.
- Kistiakowsky, G.B., Mahan, B.H., 1957. The Photolysis of Methyl Ketene. *Journal of the American Chemical Society* 79, 2412-2419.
- Kohler, H., 1936. The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Transactions of the Faraday Society* 32, 1152-1161.
- Koop, T., Bookhold, J., Shiraiwa, M., Poschl, U., 2011. Glass transition and phase state of organic compounds: dependency on molecular properties and implications for secondary organic aerosols in the atmosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 19238-19255.
- Ksionzek, K.B., Lechtenfeld, O.J., McCallister, S.L., Schmitt-Kopplin, P., Geuer, J.K., Geibert, W., Koch, B.P., 2016. Dissolved organic sulfur in the ocean: Biogeochemistry of a petagram inventory. *Science* 354, 456-459.
- Laj, P., Klausen, J., Bilde, M., Plaß-Duelmer, C., Pappalardo, G., Clerbaux, C., Baltensperger, U., Hjorth, J., Simpson, D., Reimann, S., Coheur, P.F., Richter, A., De Mazière, M., Rudich, Y., McFiggans, G., Torseth, K., Wiedensohler, A., Morin, S., Schulz, M., Allan, J.D., Attié, J.L., Barnes, I., Birmili, W., Cammas, J.P., Dommen, J., Dorn, H.P., Fowler, D., Fuzzi, S., Glasius, M., Granier, C., Hermann, M., Isaksen, I.S.A., Kinne, S., Koren, I., Madonna, F., Maione, M., Massling, A., Moehler, O., Mona, L., Monks, P.S., Müller, D., Müller, T., Orphal, J., Peuch, V.H., Stratmann, F., Tanré, D., Tyndall, G., Abo Riziq, A., Van Roozendaal, M., Villani, P., Wehner, B., Wex, H., Zardini, A.A., 2009. Measuring atmospheric composition change. *Atmospheric Environment* 43, 5351-5414.
- Laskin, A., Gaspar, D.J., Wang, W., Hunt, S.W., Cowin, J.P., Colson, S.D., Finlayson-Pitts, B.J., 2003. Reactions at Interfaces As a Source of Sulfate Formation in Sea-Salt Particles. *Science* 301, 340-344.
- Lawrence, M.G., 2005. The Relationship between Relative Humidity and the Dewpoint Temperature in Moist Air: A Simple Conversion and Applications. *Bulletin of the American Meteorological Society* 86, 225-233.

-
- Lee, A.K.Y., Chan, C.K., 2007a. Heterogeneous Reactions of Linoleic Acid and Linolenic Acid Particles with Ozone: Reaction Pathways and Changes in Particle Mass, Hygroscopicity, and Morphology. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 6285-6295.
- Lee, A.K.Y., Chan, C.K., 2007b. Single particle Raman spectroscopy for investigating atmospheric heterogeneous reactions of organic aerosols. *Atmospheric Environment* 41, 4611-4621.
- Lewis, E.R., Schwartz, S.E., 2004. *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements, and Models - A Critical Review*. Wiley.
- Li, W., Shao, L., Zhang, D., Ro, C.-U., Hu, M., Bi, X., Geng, H., Matsuki, A., Niu, H., Chen, J., 2016. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions. *Journal of Cleaner Production* 112, 1330-1349.
- Li, X., Gupta, D., Eom, H.-J., Kim, H., Ro, C.-U., 2014. Deliquescence and efflorescence behavior of individual NaCl and KCl mixture aerosol particles. *Atmospheric Environment* 82, 36-43.
- Lierke, E.G., 1996. Kontrollierte Massenänderungen von Tropfen in einem akustischen Stehwellen-Positionierer. *Forschung im Ingenieurwesen* 62, 21-31.
- Lighthill, S.J., 1978. Acoustic streaming. *Journal of Sound and Vibration* 61, 391-418.
- Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D., Oatis, S., 2000. Deliquescence, Efflorescence, and Water Activity in Ammonium Nitrate and Mixed Ammonium Nitrate/Succinic Acid Microparticles. *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 9337-9346.
- Lin, Z.J., Tao, J., Chai, F.H., Fan, S.J., Yue, J.H., Zhu, L.H., Ho, K.F., Zhang, R.J., 2013. Impact of relative humidity and particles number size distribution on aerosol light extinction in the urban area of Guangzhou. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1115-1128.
- Liu, Y., Cain, J.P., Wang, H., Laskin, A., 2007. Kinetic Study of Heterogeneous Reaction of Deliquesced NaCl Particles with Gaseous HNO₃ Using Particle-on-Substrate Stagnation Flow Reactor Approach. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 10026-10043.
- Long, M.S., Keene, W.C., Kieber, D.J., Erickson, D.J., Maring, H., 2011. A sea-state based source function for size- and composition-resolved marine aerosol production. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1203-1216.
- Lovelock, J.E., Maggs, R.J., Rasmussen, R.A., 1972. Atmospheric Dimethyl Sulphide and the Natural Sulphur Cycle. *Nature* 237, 452-453.
- Mack, J., Bolton, J.R., 1999. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 128, 1-13.
- Martin, S.T., 2000. Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles. *Chemical Reviews* 100, 3403-3454.
- Masamichi, T., Minoru, T., Teruo, K., 1969. Raman Effect in Ferroelectric Sodium Nitrite Crystal. II. Dependence of B₂ Type Phonon Spectrum on Propagation Direction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 42, 1871-1874.

-
- McLinden, C.A., Fioletov, V., Shephard, M.W., Krotkov, N., Li, C., Martin, R.V., Moran, M.D., Joiner, J., 2016. Space-based detection of missing sulfur dioxide sources of global air pollution. *Nature Geosci* 9, 496-500.
- Mészáros, A., Vissy, K., 1974. Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. *Journal of Aerosol Science* 5, 101-109.
- Middlebrook, A.M., Murphy, D.M., Thomson, D.S., 1998. Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 16475-16483.
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Martin, S.T., Koop, T., Pöschl, U., 2009. Amorphous and crystalline aerosol particles interacting with water vapor: conceptual framework and experimental evidence for restructuring, phase transitions and kinetic limitations. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 9491-9522.
- Millikan, R.C., Pitzer, K.S., 1958. The Infrared Spectra of Dimeric and Crystalline Formic Acid. *Journal of the American Chemical Society* 80, 3515-3521.
- Moise, T., Rudich, Y., 2000. Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: Surface versus bulk processes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 14667-14676.
- Monahan, E.C., 1968. Sea spray as a function of low elevation wind speed. *Journal of Geophysical Research* 73, 1127-1137.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C., von Glasow, R., 2009. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment* 43, 5268-5350.
- Mopper, K., Taylor, B.F., 1986. Biogeochemical Cycling of Sulfur, Organic Marine Geochemistry. *American Chemical Society*, 324-339.
- Mulcahy, J.P., O'Dowd, C.D., Jennings, S.G., Ceburnis, D., 2008. Significant enhancement of aerosol optical depth in marine air under high wind conditions. *Geophysical Research Letters* 35, L16810.
- Nielsen, A.H., Nielsen, H.H., 1935. The Infrared Absorption Bands of Methane. *Physical Review* 48, 864-867.
- O'Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J., Putaud, J.-P., 2004. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature* 431, 676-680.
- O'Dowd, C.D., de Leeuw, G., 2007. Marine aerosol production: a review of the current knowledge. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365, 1753-1774.
-

-
- Omrane, A., Santesson, S., Alden, M., Nilsson, S., 2004. Laser techniques in acoustically levitated micro droplets. *Lab on a Chip* 4, 287-291.
- Onasch, T.B., McGraw, R., Imre, D., 2000. Temperature-Dependent Heterogeneous Efflorescence of Mixed Ammonium Sulfate/Calcium Carbonate Particles. *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 10797-10806.
- Pacansky, J., Dupuis, M., 1982. Assignment of the infrared spectrum for the ethyl radical. *Journal of the American Chemical Society* 104, 415-421.
- Peckhaus, A., Grass, S., Treuel, L., Zellner, R., 2012. Deliquescence and Efflorescence Behavior of Ternary Inorganic/Organic/Water Aerosol Particles. *The Journal of Physical Chemistry A* 116, 6199-6210.
- Plyler, E.K., 1952. Infrared spectra of methanol, ethanol, and n-propanol. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 48, 281-286.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 7520-7540.
- Pöschl, U., Shiraiwa, M., 2015. Multiphase Chemistry at the Atmosphere–Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene. *Chemical Reviews* 115, 4440-4475.
- Potukuchi, S., Wexler, A.S., 1995a. Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols. II. Acidic solutions. *Atmospheric Environment* 29, 3357-3364.
- Potukuchi, S., Wexler, A.S., 1995b. Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols—I. Neutral-acidity solutions. *Atmospheric Environment* 29, 1663-1676.
- Price, C.C., Gillis, R.G., 1953. Spectra and Molecular Refraction for Some Unsaturated Sulfides, Sulfoxides and Sulfones. *Journal of the American Chemical Society* 75, 4750-4753.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Mangoni, M., Virkkula, A., Raes, F., Maring, H., Prospero, J.M., Swietlicki, E., Berg, O.H., Hillamo, R., Mäkelä, T., 2000. Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 52, 141-168.
- Qadiri, R.H., Feltham, E.J., Cottrill, E.E.H., Taniguchi, N., Ashfold, M.N.R., 2002. Near ultraviolet photodissociation of allene and propyne. *The Journal of Chemical Physics* 116, 906-912.
- Quijano, C., Alvarez, B., Gatti, R.M., Augusto, O., Radi, R., 1997. Pathways of peroxyxynitrite oxidation of thiol groups. *Biochemical Journal* 322, 167-173.
- Raes, F., Dingenen, R.V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34, 4215-4240.
- Ramanathan, V., Callis, L., Cess, R., Hansen, J., Isaksen, I., Kuhn, W., Lacis, A., Luther, F., Mahlman, J., Reck, R., Schlesinger, M., 1987. Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases. *Reviews of Geophysics* 25, 1441-1482.
- Ramsay, D.A., Thistlethwaite, P., 1966. The electronic absorption spectrum of the propargyl radical. *Canadian Journal of Physics* 44, 1381-1386.
-

-
- Randhawa, H.S., 1978. Carbonyl stretching frequencies in some acyl halides and monothiocarboxylic acids. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* 109, 255-257.
- Reinhardt, A., Emmenegger, C., Gerrits, B., Panse, C., Dommen, J., Baltensperger, U., Zenobi, R., Kalberer, M., 2007. Ultrahigh Mass Resolution and Accurate Mass Measurements as a Tool To Characterize Oligomers in Secondary Organic Aerosols. *Analytical Chemistry* 79, 4074-4082.
- Reinhart, G., Hoepfner, J., 2000. Non-Contact Handling Using High-Intensity Ultrasonics. *CIRP Annals* 49, 5-8.
- Restelli, G., Cappellani, F., 1979. High resolution spectroscopy of the ν_4 band of methane. *Journal of Molecular Spectroscopy* 78, 161-169.
- Reva, I.D., Plokhotnichenko, A.M., Radchenko, E.D., Sheina, G.G., Blagoi, Y.P., 1994. The IR spectrum of formic acid in an argon matrix. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 50, 1107-1111.
- Rich, A.L., Patel, J.T., 2015. Carbon Disulfide (CS₂) Mechanisms in Formation of Atmospheric Carbon Dioxide (CO₂) Formation from Unconventional Shale Gas Extraction and Processing Operations and Global Climate Change. *Environmental Health Insights*, 35-39.
- Riffault, V., Arndt, J., Marris, H., Mbengue, S., Setyan, A., Alleman, L.Y., Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Delbarre, H., Wenger, J., 2015. Fine and Ultrafine Particles in the Vicinity of Industrial Activities: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 2305-2356.
- Roca, M., Zahardis, J., Bone, J., El-Maazawi, M., Grassian, V.H., 2008. 310 nm irradiation of atmospherically relevant concentrated aqueous nitrate solutions: Nitrite production and quantum yields. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 13275-13281.
- Rohling, O., Weitkamp, C., Neidhart, B., 2000. Experimental setup for the determination of analytes contained in ultrasonically levitated drops. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 125-129.
- Romano, R.M., Della Védova, C.O., Downs, A.J., 2002. Matrix Photochemistry of CH₃C(O)SX Molecules with X = H, CH₃, and C(O)CH₃: Formation of Ketene in Another Decomposition Channel of Sulfenyl Carbonyl Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A* 106, 7235-7244.
- Rood, M.J., Shaw, M.A., Larson, T.V., Covert, D.S., 1989. Ubiquitous nature of ambient metastable aerosol. *Nature* 337, 537-539.
- Rory, M.P., Jonathan, P.R., 2014. Probing the micro-rheological properties of aerosol particles using optical tweezers. *Reports on Progress in Physics* 77, 074601.
- Rossi, M.J., 2003. Heterogeneous Reactions on Salts. *Chemical Reviews* 103, 4823-4882.
- Rubasinghege, G., Elzey, S., Baltrusaitis, J., Jayaweera, P.M., Grassian, V.H., 2010. Reactions on Atmospheric Dust Particles: Surface Photochemistry and Size-Dependent Nanoscale Redox Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 1729-1737.
- Rubasinghege, G., Grassian, V.H., 2009. Photochemistry of Adsorbed Nitrate on Aluminum Oxide Particle Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, 7818-7825.

-
- Rudich, Y., 2003. Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles. *Chemical Reviews* 103, 5097-5124.
- Rudnick, J., Barmatz, M., 1990. Oscillational instabilities in single-mode acoustic levitators. *The Journal of the Acoustical Society of America* 87, 81-92.
- Russell, L.M., Hawkins, L.N., Frossard, A.A., Quinn, P.K., Bates, T.S., 2010. Carbohydrate-like composition of submicron atmospheric particles and their production from ocean bubble bursting. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 6652-6657.
- Ryder, O.S., Campbell, N.R., Morris, H., Forestieri, S., Ruppel, M.J., Cappa, C., Tivanski, A., Prather, K., Bertram, T.H., 2015. Role of Organic Coatings in Regulating N₂O₅ Reactive Uptake to Sea Spray Aerosol. *The Journal of Physical Chemistry A* 119, 11683-11692.
- Rytter, E., Gruen, D.M., 1979. Infrared spectra of matrix isolated and solid ethylene. Formation of ethylene dimers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 35, 199-207.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., 2004. Recent applications of Differential Optical Absorption Spectroscopy: Halogen chemistry in the lower troposphere. *J. Phys. IV France* 121, 223-238.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Baker, A.R., Carpenter, L.J., von Glasow, R., Gómez Martín, J.C., McFiggans, G., Saunders, R.W., 2012. Atmospheric Chemistry of Iodine. *Chemical Reviews* 112, 1773-1804.
- Sander, S.P., Abbatt, J., Barker, J., Burkholder, J.B., Friedl, R.R., Golden, D.M., Huie, R., Kurylo, M., Moortgat, G., Orkin, V., Wine, P., 2011. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, *Evaluation No. 17*.
- Santesson, S., Johansson, J., Taylor, L.S., Levander, I., Fox, S., Sepaniak, M., Nilsson, S., 2003. Airborne Chemistry Coupled to Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry* 75, 2177-2180.
- Sarin, M., Kumar, A., Srinivas, B., Sudheer, A.K., Rastogi, N., 2011. Anthropogenic sulphate aerosols and large Cl-deficit in marine atmospheric boundary layer of tropical Bay of Bengal. *Journal of Atmospheric Chemistry* 66, 1.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 18755-18770.
- Scolaro, S., Sobanska, S., Barbillat, J., Laureyns, J., Louis, F., Petitprez, D., Brémard, C., 2009. Confocal Raman imaging and atomic force microscopy of the surface reaction of NO₂ and NaCl(100) under humidity. *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 157-163.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley.
- Shaw, M.A., Rood, M.J., 1990. Measurement of the crystallization humidities of ambient aerosol particles. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24, 1837-1841.
- Shimanouchi, T., 1972. *Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume I*. Washington, D.C. : National Bureau of Standards.

-
- Shiraiwa, M., Selzle, K., Pöschl, U., 2012. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. *Free Radical Research* 46, 927-939.
- Signorell, R., Reid, J.P., 2010. *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*. CRC Press.
- Singh, R.K., Chaplot, S.L., 1982. Lattice Mechanics of Molecular Solid Sodium Nitrate. *physica status solidi (b)* 112, 717-724.
- Sipilä, M., Sarnela, N., Jokinen, T., Henschel, H., Junninen, H., Kontkanen, J., Richters, S., Kangasluoma, J., Franchin, A., Peräkylä, O., Rissanen, M.P., Ehn, M., Vehkamäki, H., Kurten, T., Berndt, T., Petäjä, T., Worsnop, D., Ceburnis, D., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., O'Dowd, C., 2016. Molecular-scale evidence of aerosol particle formation via sequential addition of HIO₃. *Nature* 537, 532-534.
- Sobanska, S., Barbillat, J., Moreau, M., Nuns, N., De Waele, I., Petitprez, D., Tobon, Y., Bremard, C., 2015. Influence of stearic acid coating of the NaCl surface on the reactivity with NO₂ under humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 10963-10977.
- Sorribas, M., Gómez Martín, J.C., Hay, T.D., Mahajan, A.S., Cuevas, C.A., Agama Reyes, M.V., Paredes Mora, F., Gil-Ojeda, M., Saiz-Lopez, A., 2015. On the concentration and size distribution of sub-micron aerosol in the Galápagos Islands. *Atmospheric Environment* 123, 39-48.
- Spann, J.F., Richardson, C.B., 1985. Measurement of the water cycle in mixed ammonium acid sulfate particles. *Atmospheric Environment* 19, 819-825.
- Stavrakou, T., Müller, J.-F., Peeters, J., Razavi, A., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., De Mazière, M., Vigouroux, C., Deutscher, N.M., Griffith, D.W.T., Jones, N., Paton-Walsh, C., 2012. Satellite evidence for a large source of formic acid from boreal and tropical forests. *Nature Geoscience* 5, 26-30.
- Stemmler, K., Vlasenko, A., Guimbaud, C., Ammann, M., 2008. The effect of fatty acid surfactants on the uptake of nitric acid to deliquesced NaCl aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 5127-5141.
- Tang, I.N., 1980. On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 14, 819-828.
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1993. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 467-473.
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1994. Aerosol Phase Transformation and Growth in the Atmosphere. *Journal of Applied Meteorology* 33, 791-796.
- Tang, I.N., Tridico, A.C., Fung, K.H., 1997. Thermodynamic and optical properties of sea salt aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102, 23269-23275.
- Tetens, O., 1930. Über einige meteorologische Begriffe. *Z. Geophys.* 6, 297-309.
- Tevault, D.E., Mowery, R.L., Smardzewski, R.R., 1981. Ozone and oxygen atom reactions with dimethylsulfide and methanethiol in argon matrices. *The Journal of Chemical Physics* 74, 4480-4487.

-
- Thomas, J.L., Roeselová, M., Dang, L.X., Tobias, D.J., 2007. Molecular Dynamics Simulations of the Solution–Air Interface of Aqueous Sodium Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 3091-3098.
- Thornton, J.A., Abbatt, J.P.D., 2005. N₂O₅ Reaction on Submicron Sea Salt Aerosol: Kinetics, Products, and the Effect of Surface Active Organics. *The Journal of Physical Chemistry A* 109, 10004-10012.
- Tobón Correa Y. A. « Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas ». Thèse de l'Université Nationale de La Plata, Argentine, 2008.
- Tobón, Y.A., Nieto, L.I., Romano, R.M., Della Védova, C.O., Downs, A.J., 2006. Photochemical Reaction Channels of OCS with Cl₂, ICl, or IBr Isolated Together in an Argon Matrix: Isolation of syn-Iodocarbonylsulfenyl Bromide. *The Journal of Physical Chemistry A* 110, 2674-2681.
- Trinh, E.H., Hsu, C.J., 1986. Equilibrium shapes of acoustically levitated drops. *The Journal of the Acoustical Society of America* 79, 1335-1338.
- Tsuge, M., Tsuji, K., Kawai, A., Shibuya, K., 2007. Infrared Spectroscopy of Ozone–Water Complex in a Neon Matrix. *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 3540-3547.
- Tuckermann, R., Puskar, L., Zavabeti, M., Sekine, R., McNaughton, D., 2009. Chemical analysis of acoustically levitated drops by Raman spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394, 1433-1441.
- Twomey, S., 1977. The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences* 34, 1149-1152.
- Umstead, M.E., Shortridge, R.G., Lin, M.C., 1978. Energy partitioning in the photodissociation of C₃H₄O near 200 nm. *The Journal of Physical Chemistry* 82, 1455-1460.
- Unger, N., 2012. Global Climate Forcing by Criteria Air Pollutants. *Annual Review of Environment and Resources* 37, 1-24.
- Uppu, R.M., Squadrito, G.L., Pryor, W.A., 1996. Acceleration of Peroxynitrite Oxidations by Carbon Dioxide. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 327, 335-343.
- Usher, C.R., Michel, A.E., Grassian, V.H., 2003. Reactions on Mineral Dust. *Chemical Reviews* 103, 4883-4940.
- Vaida, V., 2005. Sunlight initiated atmospheric photochemical reactions. *International Journal of Photoenergy* 7.
- Vandaele, V., Lambert, P., Delchambre, A., 2005. Non-contact handling in microassembly: Acoustical levitation. *Precision Engineering* 29, 491-505.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.

-
- Viswanathan, K.S., Sankaran, K., Sundararajan, K., 2006. *Matrix Isolation Spectroscopy in Atmospheric Chemistry*, Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd.
- Wagner, J., Andrews, E., Larson, S.M., 1996. Sorption of vapor phase octanoic acid onto deliquescent salt particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101, 19533-19540.
- Warneck, P., 1988. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Elsevier Science.
- Washida, N., Hatakeyama, S., Takagi, H., Kyogoku, T., Sato, S., 1983. Reaction of ketenes with atomic oxygen. *The Journal of Chemical Physics* 78, 4533-4540.
- Waterland, M.R., Kelley, A.M., 2000. Far-ultraviolet resonance Raman spectroscopy of nitrate ion in solution. *Journal of Chemical Physics* 113, 6760-6773.
- Welter, E., Neidhart, B., 1997. Acoustically levitated droplets — a new tool for micro and trace analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 357, 345-350.
- Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1991. Second-generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25, 2731-2748.
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* 12, 135-159.
- Whittle, E., Dows, D.A., Pimentel, G.C., 1954. Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species. *The Journal of Chemical Physics* 22, 1943-1943.
- Whymark, R.R., 1975. Acoustic field positioning for containerless processing. *Ultrasonics* 13, 251-261.
- Widmann, J.F., Aardahl, C.L., Davis, E.J., 1998. Microparticle Raman spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 17, 339-345.
- Wierzejewska, M., Mielke, Z., Wieczorek, R., Latajka, Z., 1998. Infrared matrix isolation and theoretical studies of SO₂-HNO₃ and SO₂-HONO systems. *Chemical Physics* 228, 17-29.
- Wingen, L.M., Moskun, A.C., Johnson, S.N., Thomas, J.L., Roeselova, M., Tobias, D.J., Kleinman, M.T., Finlayson-Pitts, B.J., 2008. Enhanced surface photochemistry in chloride-nitrate ion mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10, 5668-5677.
- Winther, F., Meyer, S., Nicolaisen, F.M., 2002. The infrared spectrum of methylketene. *Journal of Molecular Structure* 611, 9-22.
- Wise, M.E., Semeniuk, T.A., Bruintjes, R., Martin, S.T., Russell, L.M., Buseck, P.R., 2007. Hygroscopic behavior of NaCl-bearing natural aerosol particles using environmental transmission electron microscopy. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D10224.
- Wu, W., Yang, C., Zhao, H., Liu, K., Su, H., 2010. Photodissociation and photoisomerization dynamics of CH₂=CHCHO in solution. *The Journal of Chemical Physics* 132, 124510.
- Xu, J., Zhang, Q., Chen, M., Ge, X., Ren, J., Qin, D., 2014. Chemical composition, sources, and processes of urban aerosols during summertime in northwest China: insights from high-resolution aerosol mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 12593-12611.

-
- Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment* 36, 4223-4234.
- Yao, X., Zhang, L., 2012. Chemical processes in sea-salt chloride depletion observed at a Canadian rural coastal site. *Atmospheric Environment* 46, 189-194.
- Ye, C., Zhang, N., Gao, H., Zhou, X., 2017. Photolysis of Particulate Nitrate as a Source of HONO and NO_x. *Environmental Science & Technology* 51, 6849-6856.
- Ye, C., Zhou, X., Pu, D., Stutz, J., Festa, J., Spolaor, M., Tsai, C., Cantrell, C., Mauldin, R.L., Campos, T., Weinheimer, A., Hornbrook, R.S., Apel, E.C., Guenther, A., Kaser, L., Yuan, B., Karl, T., Haggerty, J., Hall, S., Ullmann, K., Smith, J.N., Ortega, J., Knote, C., 2016. Rapid cycling of reactive nitrogen in the marine boundary layer. *Nature* 532, 489-491.
- Yvon-Lewis, S.A., King, D.B., Tokarczyk, R., Goodwin, K.D., Saltzman, E.S., Butler, J.H., 2004. Methyl bromide and methyl chloride in the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 109, C02008.
- Ziemann, P.J., Atkinson, R., 2012. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chemical Society Reviews* 41, 6582-6605.
- Zins, E.-L., Krim, L., 2014. Hydrogenation processes from hydrogen peroxide: an investigation in Ne matrix for astrochemical purposes. *RSC Advances* 4, 22172-22180.
- Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D.A., Koop, T., 2008. Do atmospheric aerosols form glasses? *Atmos. Chem. Phys.* 8, 5221-5244.
- Zobrist, B., Soonsin, V., Luo, B.P., Krieger, U.K., Marcolli, C., Peter, T., Koop, T., 2011. Ultra-slow water diffusion in aqueous sucrose glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 3514-3526.
- Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B.P., Peter, T., 2008. A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4559-4593.

Annexes

Annexe n°1 : Technique d'isolement en matrice d'argon à température cryogénique.**1. Introduction**

Une des difficultés concernant l'étude de radicaux ou d'autres espèces instables est le maintien d'une concentration suffisante pour leur détection. Amplement développée au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle par George Pimentel (Whittle et al, 1954), la technique d'isolement en matrice de gaz inerte à température cryogénique consiste, de manière générale, à l'emprisonnement d'atomes et/ou de molécules « invités » dans une matière solide « hôte » (FigureA2.1).

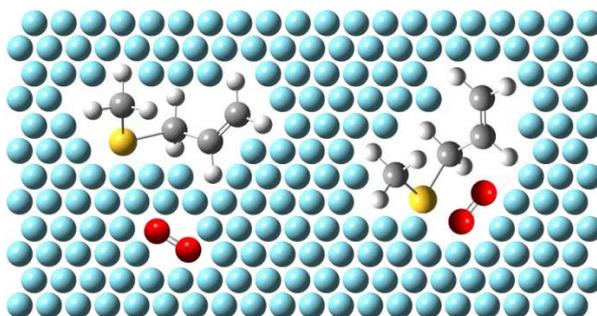


Figure A1.1. Isolement de molécules en matrice de gaz.

Des taux de dilution de 1 : 200 à 1 : 1000 (espèce : gaz matriciel) sont usuellement utilisés lors des expériences en matrice à températures cryogéniques afin de favoriser le piégeage de molécule unique dans des cavités de la matrice hôte. Dans le cas d'un taux de dilution élevé, toute diffusion au sein de la matrice, ainsi que toute interaction, à l'exception avec le gaz hôte, sont évitées. Ainsi, l'étude de réactions unimoléculaires peut être favorisée.

La température de travail est également un point essentiel de la technique d'isolement en matrice de gaz et présente plusieurs avantages. Les températures étant inférieures à 50 K, les mouvements des espèces piégées sont très limités. Le niveau fondamental est principalement peuplé et les bandes chaudes ne sont pas observées. Par ailleurs, des espèces qui sont instables à température ambiante (espèces intermédiaires, radicalaires ou isomères de haute énergie) peuvent être piégées. Enfin, en fonction de la concentration de l'échantillon, des signaux de monomères ou d'agrégats sont majoritairement observés.

2. Applications de la technique

Les différentes particularités de la technique d'isolement en matrice de gaz à température cryogénique et la possibilité de la coupler avec divers techniques spectroscopiques font d'elle un outil plus qu'intéressant permettant une multitude d'études et d'applications dont le nombre ne cesse de croître depuis ses tout premiers développements. Comme illustrées par les premiers travaux de George Pimentel et son équipe (Whittle et al, 1954), les premières études recourant à la technique d'isolement en matrice concernaient principalement l'analyse spectroscopique d'espèces

réactives. Cependant, de nos jours, les applications sont bien plus étendues et comportent notamment :

- L'étude vibrationnelle et structurale d'espèces réactives
- La détection et la caractérisation d'intermédiaires réactionnels
- La production et l'étude de nouvelles espèces réactives
- La caractérisation de complexes moléculaires et l'étude de faibles interactions entre espèces
- L'étude d'équilibres conformationnels

3. Description de l'appareil

La technique d'isolement en matrice de gaz nécessite un appareil complexe pour la formation de la matrice. Celui-ci est principalement constitué d'un système de refroidissement, d'un système de vide, d'une chambre contenant la fenêtre froide sur laquelle sera formée la matrice, de systèmes de génération et d'analyse des nouvelles espèces.

3.1. Système de refroidissement

Une des caractéristiques les plus importantes de la technique d'isolement en matrice est la température de travail, qui est généralement inférieure à 10 K. Pour atteindre des températures aussi basses, l'utilisation d'une association de plusieurs systèmes cryogéniques est requise. Les cryostats à hélium liquide en circuit ouvert nécessitent un réapprovisionnement en hélium liquide tout au long de l'expérience. Néanmoins, ces systèmes ont l'avantage d'être très compacts et de ne générer aucune vibration durant leur utilisation.

Un autre type de cryostat très utilisé consiste en un cycle fermé d'hélium. Il est basé sur le principe de Joule-Thomson (également appelé Joule-Kelvin) : lorsqu'un gaz subit une expansion adiabatique, il voit sa température diminuer. Contrairement au premier système décrit, ce type de cryostat est assez encombrant, bruyant et crée des vibrations. En revanche, il est facile d'utilisation et nécessite que peu d'entretien lors de ses longues durées d'utilisation. Des systèmes ont également été développés pour atteindre des températures de l'ordre de 4 K.

3.2. Système de vide

Il est nécessaire de travailler sous vide afin de réduire les pertes dues au chauffage de l'échantillon, par conduction et convection, et d'éviter sa contamination par condensation d'impuretés. Ce vide est assurée par une pompe à diffusion qui, pour fonctionner, nécessite un vide préalable de l'ordre de 10^{-2} Torr assuré par une pompe rotative et un piège à azote liquide. Typiquement, la pression de travail est inférieure à 10^{-6} Torr. Un vide plus poussé (inférieur à 10^{-10} Torr) requiert un excellent isolement du système et plusieurs heures d'établissement du vide.

3.3. Chambre de la matrice et fenêtre de réception de l'échantillon

Le système de vide précédemment décrit est connecté à une chambre dans laquelle est formée la matrice (Figure A2.2). Cette chambre comporte des fenêtres externes dont la nature dépend de la technique spectroscopique utilisée pour l'analyse de l'échantillon. En plus de posséder l'avantage d'être de faible coût, les fenêtres de KBr sont transparentes dans les zones de l'IR moyen et de l'UV-Visible. Les fenêtres de CsBr et CsI permettent de travailler dans une région de l'IR plus étendue, mais présentent un coût plus élevé. Pour des expériences d'irradiation à l'UV, des fenêtres en quartz ou en silice fondue sont préférées du fait de leur robustesse et qu'elles ne soient pas hygroscopiques.

La chambre de la matrice comporte également un capillaire qui permet l'introduction de l'échantillon sous forme gazeuse. Celui-ci doit être suffisamment grand pour ne pas risquer d'être bloqué par d'éventuels produits formés.

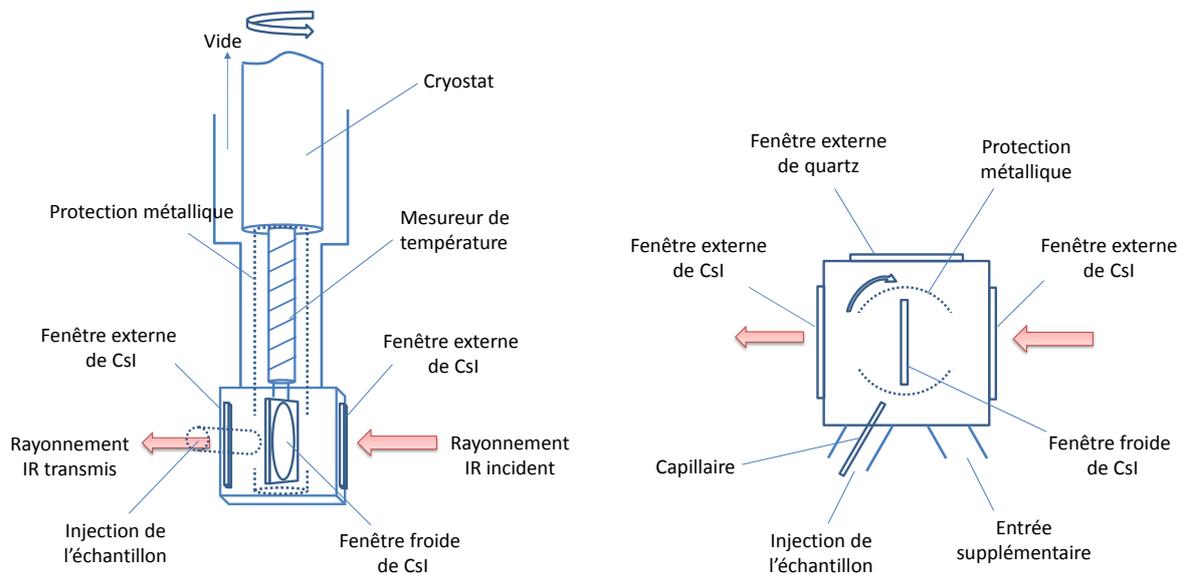


Figure A1.2. Chambre de la matrice vue de face (à gauche) et de haut (à droite) (d'après Gómez Castaño, 2009).

Une fenêtre froide située au centre de la chambre a pour rôle d'accueillir l'échantillon. De même que pour les fenêtres de la chambre, le type de fenêtre utilisé dépend de la technique d'analyse. Lorsque la spectroscopie infrarouge est employée, les fenêtres de CsBr et CsI sont les meilleurs choix possibles, du fait de leur transparence à l'IR. De plus, contrairement à celles de KBr et NaCl, les fenêtres de CsBr et CsI ne s'usent pas facilement, sont moins hygroscopiques, plus souples et donc moins fragiles. La fenêtre de réception de l'échantillon possède un diamètre d'environ 25 mm et est portée par un réceptacle en cuivre ou en cuivre-nickel. L'association du réceptacle en

cuivre et des connexions en indium assure le contact thermique entre la fenêtre et le système de refroidissement.

3.4. Génération de nouvelles espèces chimiques par photolyse

Grâce à la technique d'isolement en matrice de gaz à température cryogénique, il est possible de conserver et d'étudier des espèces telles que des intermédiaires ou des radicaux, qui sont naturellement réactifs et instables. Plusieurs méthodes existent pour générer ces espèces, avant ou lorsque la matrice est formée : la photolyse de l'échantillon (généralement par rayonnement UV), la pyrolyse, les réactions chimiques, l'irradiation aux rayons X, les bombardements électronique et protonique, les ultrasons, la décharge microondes et les décharges électriques. Dans cette partie, seule la technique par photolyse sera décrite.

La photolyse consiste à l'exposition à la lumière de l'échantillon. Certains composés chimiques sont plus sensibles que d'autres aux rayonnements UV, ce qui peut conduire à la formation de nouvelles espèces (Figure A2.3).

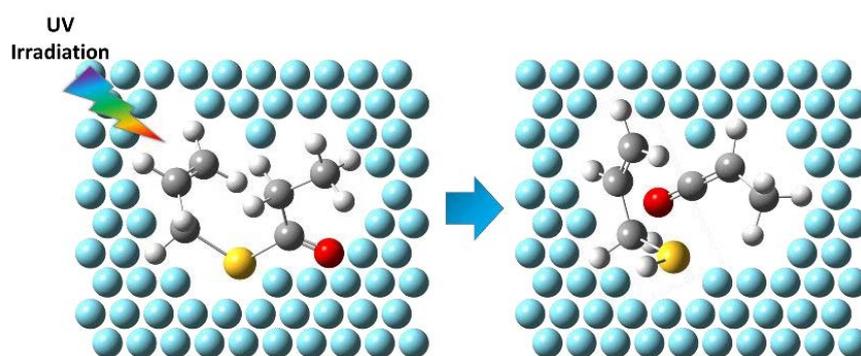


Figure A1.3. Génération de nouvelles espèces à partir d'une photolyse, dans une cage matricielle de gaz cryogénique.

La lampe d'irradiation utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse consiste en une lampe au xénon-mercure qui couvre le domaine de l'UV-visible (200 – 800 nm) et possède une puissance de 800 W.

Dans le cas où la source de lumière émet dans une trop large gamme de longueurs d'onde, un filtre optique peut être appliqué à la lampe afin d'éliminer les longueurs d'onde non-souhaitées et laisser passer le reste. En particulier, en ce qui concerne le domaine de l'infrarouge, un simple filtre d'eau installée en sortie de lampe est suffisant. De cette façon, il est possible de différencier les processus de photolyse se déroulant dans chaque gamme de longueurs d'onde.

L'irradiation de l'échantillon peut s'effectuer lors de son introduction dans la chambre de la matrice afin de directement déposer les produits de photolyse sur la fenêtre froide, ou bien après

dépôt de l'échantillon. La dernière méthode donne la possibilité d'étudier le processus de photolyse, en suivant l'évolution des bandes spectrales à différents temps d'irradiation.

3.5. Méthode d'analyse : Spectroscopie infrarouge

Plusieurs techniques spectroscopiques peuvent être couplées à la technique d'isolement en matrice pour l'analyse des espèces piégées à basse température (spectroscopies infrarouge et Raman, UV-Vis, RPE, RMN, etc.). Dans cette partie, étant celle utilisée lors de ces travaux de thèse, seule la spectroscopie infrarouge sera mentionnée.

Très appréciée pour les informations qu'elle fournit et pour sa facilité d'utilisation et de couplage au montage, la spectroscopie infrarouge est sans aucun doute la technique la plus utilisée pour l'étude de matrices à basses températures. Elle était déjà utilisée lors des premiers travaux du groupe de Whittle et al, en 1954. L'avancée de la technologie a permis le développement de spectromètres IR à transformée de Fourier et l'amélioration des sources laser.

4. Préparation et dépôt de l'échantillon

4.1. Importance de la pureté des espèces

Les produits utilisés lors de la préparation d'un échantillon destiné à une expérience d'isolement en matrice, c'est-à-dire l'espèce ou les espèces étudiées mais également le gaz hôte, nécessitent une haute valeur de pureté. En effet, en raison de la forte sensibilité de la technique, toute impureté peut être détectable par l'apparition de bandes spectrales dont l'absorbance est plus ou moins importante selon les proportions utilisées pour le mélange. Certains composés demandent alors une étape préliminaire de purification, notamment par procédé de distillation.

4.2. Gaz utilisés pour former la matrice

Whittle et al, 1954 ont comparé l'efficacité de plusieurs matrices de gaz (Xe, CO₂, CCl₄ et methyl cyclohexane) pour l'isolement d'espèces réactives. A une température de travail de 66 K, les essais impliquant l'emprisonnement de NH₃ ou HN₃ dans une matrice de xénon se sont révélés sans succès. Cependant, grâce à l'avancée des systèmes cryogéniques ces dernières années, il est possible de travailler à des températures inférieures à 10 K, rendant la gamme de choix pour le gaz de la matrice plus étendue. La matière hôte peut généralement être un gaz inerte tel qu'un gaz rare (Ne, Ar, Kr, Xe) ou N₂. Alors que le néon nécessite une température de travail inférieure à 11 K, il est possible de travailler à des températures plus élevées avec le krypton et le xénon mais leurs coûts sont assez élevés. Du fait de leur bon équilibre température de travail/coût, l'argon et le diazote représentent les meilleurs choix pour la matrice de gaz et sont en conséquence les deux gaz les plus couramment utilisés.

Le choix de la matrice va également dépendre de l'objectif de l'expérience à mener. En effet, des gaz réactifs comme O_2 , CO , CH_4 , H_2 ou encore SF_6 peuvent aussi être utilisés dans le cas d'étude d'interactions entre les espèces piégées et le gaz hôte.

Il est possible de réaliser des mélanges de gaz inertes, réactifs ou inerte/réactif pour la matrice rigide.

4.3. Mélange de l'espèce ou des espèces utilisées avec le gaz de la matrice

Le taux de dilution employé lors d'une expérience d'isolement en matrice, qui varie généralement de 1:200 à 1:1000 pour des rapports entre l'espèce piégée et le gaz hôte, est une caractéristique importante qui dépend de plusieurs facteurs : la technique de détection des espèces piégées, la concentration de l'échantillon et l'objectif de l'étude.

Selon la nature du composé étudié, la technique de préparation de l'échantillon, ainsi que la méthode de dépôt utilisée, seront différentes. Dans le cas où sa pression de vapeur P_v est suffisamment élevée (au moins 0,5 Torr), l'échantillon peut être préparé en utilisant simplement une rampe à vide. Le composé est transféré sous forme gazeuse dans un ballon qui sera connecté à la chambre de la matrice lors du dépôt de l'échantillon. Les proportions entre les différentes espèces introduites dans le ballon sont contrôlées par le suivi de la pression à l'intérieur de la rampe à vide, grâce à un manomètre. Le choix de taille du ballon dépend de la pression de vapeur de l'espèce (grand volume pour P_v faible), mais aussi de son prix (petit volume pour un coût élevé). En ce qui concerne les composés à faible pression de vapeur, il est possible de procéder à un chauffage contrôlé, en veillant à ne pas provoquer leur décomposition.

L'homogénéité à l'intérieur du ballon est assurée par simple turbulence du mélange préparé, ou de manière mécanique par emploi d'un agitateur magnétique.

4.4. Dépôt de l'échantillon sur la matrice

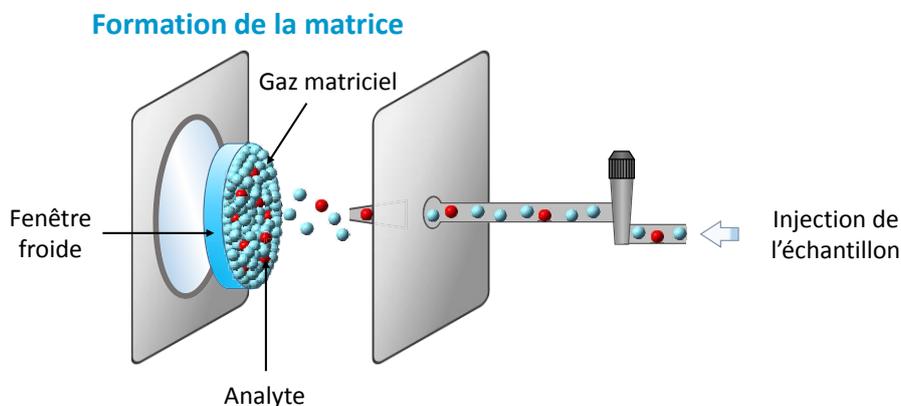


Figure A1.4. Introduction de l'échantillon gazeux et formation de la matrice sur la fenêtre froide (d'après Tobón Correa, 2008).

Deux techniques de dépôts différentes peuvent être utilisées pour former la matrice sur la fenêtre froide : la méthode de dépôt pulsé et celle de dépôt continu de l'échantillon. Ces deux méthodes sont expliquées dans cette partie.

4.4.1. Méthode de dépôt pulsé

La méthode de dépôt pulsé consiste en une série de condensations rapides de l'échantillon sur la fenêtre froide. Cette technique nécessite un segment d'un volume de 10 à 30 cm³, placé entre l'entrée de la chambre de la matrice et le réservoir contenant l'échantillon. Cette section est délimitée par deux robinets afin de contrôler le passage de l'échantillon (Figure A2.5).

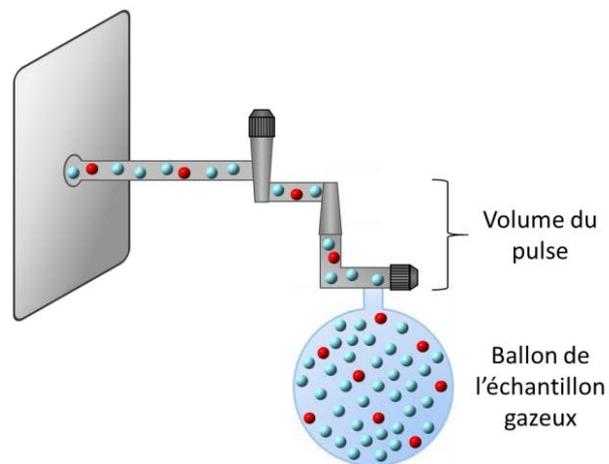


Figure A1.5. Schéma de la méthode de dépôt pulsé (d'après Tobón Correa, 2008).

Le dépôt s'effectue premièrement par une dilation de l'échantillon gazeux contenu dans le réservoir vers le segment vide, avant d'en enfermer une portion dans ce segment. L'ouverture du robinet le plus proche de la chambre de la matrice permet ensuite de déposer le volume d'échantillon sur la fenêtre froide. Cette opération correspond à un pulse et est répétable autant de fois qu'il le faut pour avoir une quantité nécessaire d'échantillon sur la fenêtre.

Cette technique de dépôt présente l'avantage d'obtenir des matrices de meilleure qualité optique. Cependant, elle peut être utilisée uniquement dans le cas d'échantillons qui possèdent une pression de vapeur suffisamment élevée et qui sont stables à température ambiante.

4.4.2. Méthode de dépôt continu

La méthode de dépôt continu repose sur un ajout lent et sans interruption de l'échantillon sur la fenêtre froide de la matrice. Avec cette technique, les constituants de la matrice peuvent être initialement mélangés ou non, ce qui présente un grand avantage pour le dépôt d'espèces peu

volatiles, ou bien très réactives. La vitesse de dépôt, variant généralement de 1 à 10 mmol.h⁻¹, constitue l'un des principaux inconvénients de ce procédé.

5. Effets de matrice

Les conditions environnementales de la matrice sont à l'origine de phénomènes dont les effets peuvent se refléter sur les spectres expérimentaux. Pouvant être physiques ou chimiques, il est nécessaire de bien comprendre ces effets pour une bonne interprétation des spectres.

5.1. Effets physiques

Comme expliqué précédemment, les conditions de matrice cryogénique limitent fortement les transitions rotationnelles de la plupart des espèces piégées. Ce phénomène est certainement le plus important de cette technique et s'exprime par une modification de l'aspect des bandes spectrales. Comme illustré par la Figure A2.6.a, la bande infrarouge de l'élongation asymétrique du CO₂ en phase gaz présente des bandes P et R, chacune composée de fines bandes correspondant aux transitions rovibrationnelles de la molécule. En revanche, le même mode de vibration du CO₂ isolé en matrice d'argon est quant à lui constitué uniquement de deux bandes fines (Figure A2.6.b). Cette caractéristique permet, entre autres, l'étude d'équilibres conformationnels.

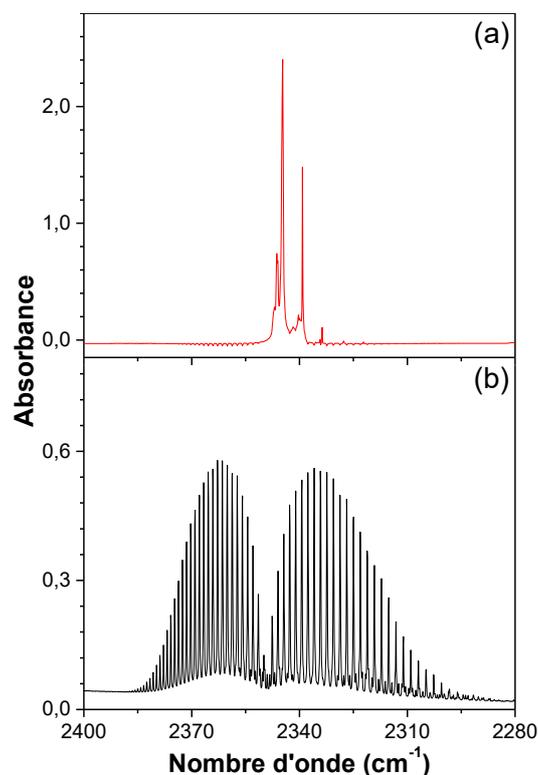


Figure A1.6. Spectres IR du CO₂ dans la région de son élongation asymétrique, (a) en phase gaz et (b) isolé en matrice d'argon.

D'autres effets physiques peuvent se manifester par l'apparition de bandes supplémentaires :

- La résonance de Fermi est un phénomène courant en spectroscopie infrarouge. Elle s'illustre par l'apparition de bandes associées à des harmoniques ou des combinaisons de la bande concernée.
- L'ensemble des cages matricielles n'étant pas nécessairement formé de la même façon, leur taille et leur forme varie d'une cage à l'autre, induisant des environnements différents pour les molécules étudiées. Ces variations dépendent du gaz utilisé pour la matrice, ainsi que de la nature des espèces piégées. Certaines bandes peuvent être plus affectées que d'autres et se distinguent par une variation en nombre, en absorbance et en nombre d'onde (jusqu'à 10 cm^{-1}).
- Les espèces piégées au sein d'une même matrice peuvent également interagir entre elles et causer l'apparition de nouvelles bandes, comme c'est le cas lors de liaisons hydrogène entre molécules. Néanmoins, il existe plusieurs moyens de réduire la formation d'agrégats moléculaires : diminution de la concentration de l'espèce d'intérêt ; ou bien atténuation voire rupture des interactions, par variation de la température par exemple, avant le dépôt de l'échantillon. Des impuretés, telles que de l'eau, O_2 ou encore N_2 , peuvent également être présentes dans la matrice et interagir avec les espèces étudiées.

La rotation d'espèces telles que HCl , H_2O , NH_3 ou CH_4 , possible en raison de leur petite taille, peut être à l'origine de l'apparition de bandes additionnelles.

5.2. Effets chimiques

Comme expliqué précédemment, de nombreux éléments sont à considérer lors de la sélection du gaz de la matrice rigide, notamment l'objectif de l'expérience. Néanmoins, les gaz rares sont très généralement préférés pour jouer ce rôle. Malgré qu'ils soient qualifiés d'inertes, les possibles interactions entre le gaz hôte et les molécules piégées ne sont pas négligeables. Celles-ci s'affirment par un déplacement des bandes spectrales qui va dépendre de la nature du gaz rare. Le néon est connu pour être le gaz le plus inerte du fait qu'il est à l'origine de plus faibles interactions avec les molécules capturées.

5.3. Effets de matrice ou « cage »

Lorsque plusieurs espèces distinctes se trouvent au sein d'un même site matriciel, il est possible qu'elles interagissent entre elles sans pour autant réagir chimiquement, provoquant ainsi de légères modifications de leurs bandes spectrales. Ce phénomène est notamment observé lors des expériences de photolyse où une recombinaison des espèces formées ne s'effectue pas systématiquement. Il peut également être présent dans le cas d'un faible taux de dilution qui donnerait la possibilité à deux molécules de se trouver initialement au sein d'une même cage.

Il existe de rares cas dans lesquels des molécules piégées s'échappent d'une cage de la matrice pour en rejoindre une autre où sont présentes d'autres espèces. Des interactions intermoléculaires inattendues peuvent alors avoir lieu et être visibles sur les spectres de la matrice. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer ses fuites. Des espèces stables et de petite taille telles que CO₂, CO ou encore N₂, qui sont couramment formées lors d'expériences de photolyse, possèdent une énergie suffisamment élevée pour s'échapper de leur site matriciel. La dissipation de cette énergie dans la matrice permet une réorganisation locale.

Références bibliographiques :

Dunkin, I.R., 1998. Matrix-isolation Techniques: A Practical Approach. Oxford University Press.

Gómez Castaño J. A. « Preparación y estudio de nuevas especies moleculares pequeñas conteniendo selenio ». Thèse de l'Université Nationale de La Plata, Argentine, 2009.

Tobón Correa Y. A. « Estudio vibracional, conformacional y teórico de molécules sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas ». Thèse de l'Université Nationale de La Plata, Argentine, 2008.

Whittle, E., Dows, D.A., Pimentel, G.C., 1954. Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species. The Journal of Chemical Physics 22, 1943-1943.

Annexe n°2 : Calcul de la concentration en ions NO_3^- , NO_2^- et CO_3^{2-} à l'aide de courbes de calibration basées sur les rapports de leurs bandes Raman caractéristiques.

La spectroscopie Raman est une technique permettant de quantifier les espèces chimiques. Le profil spectral d'un composé chimique, c'est-à-dire la position de ses différentes bandes, ainsi que leurs intensités, lui est unique et permet donc son identification. L'intensité Raman d'un spectre, et donc de ses bandes, est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce donnée. La construction d'une courbe de calibration peut donc permettre de suivre l'évolution quantitative de l'espèce correspondante lors de sa consommation ou formation, à travers une réaction chimique ou bien d'une photolyse.

Ces travaux de thèse ont été confrontés au système ionique NO_3^- - NO_2^- - ONOO^- - CO_3^{2-} . Pour permettre le suivi cinétique de leurs concentrations au cours d'une réaction de photolyse, les courbes de calibrations des anions NO_3^- , NO_2^- et CO_3^{2-} ont été construites grâce à des solutions aqueuses préparées en bulk. Meresman et al. (2011) ont montré qu'il est possible de déterminer la concentration d'un soluté en utilisant une référence interne à la solution correspondante. Pour cela, ils ont mesuré les intensités des bandes Raman des ions NO_3^- et SO_4^{2-} , ainsi que celle de la bande d'élongation des liaisons O-H de l'eau située entre 2800 et 3600 cm^{-1} , pour des solutions en bulk et pour des gouttelettes piégées par lévitation optique. Les rapports de bandes Raman des différentes espèces sur celle de l'eau en fonction de la concentration ont confirmé que le solvant, ici l'eau, peut effectivement être utilisé comme référence interne. Les rapports intensités obtenus pour des gouttelettes en lévitation affichent un comportement linéaire qui correspond bien à ce qui est observé pour des solutions en bulk. Enfin, il a également été montré que les courbes de calibration ainsi obtenues sont indépendantes du volume des gouttelettes.

Les mêmes conclusions étant attendues pour des particules piégées par lévitation acoustique, les spectres Raman de solutions aqueuse de NaNO_3 , NaNO_2 et Na_2CO_3 ont été enregistrés pour des concentrations de 0,1 à 10,0 mol.L^{-1} , 0,01 à 2,50 mol.L^{-1} et 0,1 à 10,0 mol.L^{-1} respectivement. Les rapports d'aires des bandes $\nu_s(\text{NO}_3^-)$, $\delta(\text{NO}_2^-)$ et $\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$ sur celle de l'eau en fonction de la concentration sont illustrées sur la Figure A1.1.

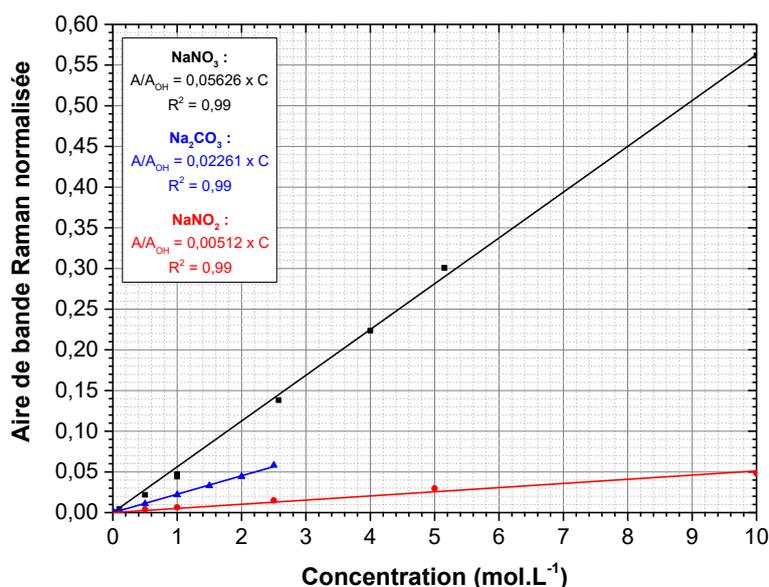


Figure A2.1. Aires intégrées des bandes Raman de NO_3^- (en noir), NO_2^- (en rouge) et CO_3^{2-} (en bleu) normalisées par la bande Raman de l'eau, en fonction des concentrations des solutions en bulk.

Chaque courbe de calibration montre un comportement linéaire, avec un coefficient de corrélation égale à 0,99. Malheureusement, pour des raisons techniques, la courbe de l'ion ONOO^- n'a pas pu être tracée.

Référence bibliographique :

Meresman, H., Hudson, A.J., Reid, J.P., 2011. Spectroscopic characterization of aqueous microdroplets containing inorganic salts. *Analyst* 136, 3487-3495.

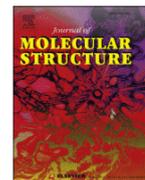
Annexe n°3 :

Journal of Molecular Structure 1139 (2017) 160–165



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

Experimental and theoretical IR study of methyl thioglycolate, CH₃OC(O)CH₂SH, in different phases: Evidence of a dimer formation



Yanina B. Bava^a, Luciana M. Tamone^a, Luciana C. Juncal^a, Samantha Seng^b,
Yeny A. Tobón^b, Sophie Sobanska^b, A. Lorena Picone^a, Rosana M. Romano^{a,*}

^a CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Blvd. 120 N° 1465, La Plata, CP 1900, Argentina

^b Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université de Lille 1 Sciences et Technologies, Bât. C5, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 November 2016

Received in revised form

15 February 2017

Accepted 7 March 2017

Available online 8 March 2017

Keywords:

Conformational analysis

Dimers

IR

ABSTRACT

The IR spectrum of methyl thioglycolate (MTG) was studied in three different phases, and interpreted with the aid of DFT calculations. The gas phase IR spectrum was explainable by the presence of the most stable conformer (*syn-gauche*-(*-*)*gauche*) only, while the IR spectrum of the liquid reveals strong intermolecular interactions, coincident with the formation of a dimeric form. The matrix-isolated spectra allow the identification of the second conformer (*syn-gauche-gauche*), in addition to the most stable form. The MTG dimer was also isolated by increasing the proportion of MTG in the matrix. The theoretical most stable structure of the dimer, which calculated IR spectrum agrees very well with the experimental one, is stabilized by a double interaction of the lone pair of the O atom of each of the C=O groups with the antibonding orbitals σ^* (S–H).

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In a recent investigation, and as part of a general project dealing with photochemical studies of sulfur-containing compounds, we studied the gas-phase and matrix-isolated photolysis of MTG, followed by FTIR spectroscopy [1]. Although the Raman and infrared spectra of methyl thioglycolate in liquid phase has been reported previously, [2] as far as we know there are no vibrational studies of MTG in gas-phase or in matrix isolation conditions. The reported liquid-phase IR spectrum of MTG was interpreted by the presence of two conformers, denominated *cis* and *gauche*. However, the signals assigned to the second form were not observed in the IR spectrum of liquid MTG taken in the present work.

The microwave spectrum analysis of MTG was consistent with a structure with C_1 symmetry, with a double-minimum potential of a motion involving both HS–CC and SC–CO torsion, also predicted by *ab initio* calculations at the HF level [3,4,5]. In addition, the authors reported that a C_s structure with the hydrogen atom of the thiol group *trans* with respect to the C–C bond was 430 cm^{-1}

(5.14 kJ mol^{-1}) less stable than the first form, while the *cis* conformer was found as a transition state [3].

For a correct interpretation of our photolysis experiments through the analysis of the FTIR spectra, a detailed analysis of the IR spectra of MTG in gas phase and matrix-isolated is required. Then, in this paper we present in the first place a complete theoretical conformational study, performed to help in the interpretation of the experimental spectroscopic findings. The calculation of the structure and IR spectrum of a dimeric form of MTG, (MTG)₂, is also included in this first part, since some features in the IR spectra are explainable in terms of the formation of the dimer. Secondly, the analysis of the IR spectra of gas, liquid and matrix-isolated MTG is presented.

2. Experimental and theoretical methods

A commercial sample of methyl thioglycolate (MTG, Aldrich 95%) was purified by repeated trap-to-trap distillation in vacuum conditions. Its purity was checked by means of gas phase FTIR spectrum. Ar (from AGA) was passed through a trap cooled to $-100\text{ }^\circ\text{C}$ to retain possible traces of impurities.

The IR spectra were taken on a Nexus Nicolet instrument equipped with either an MCTB or a DTGS detector (for the ranges

* Corresponding author.

E-mail address: romano@quimica.unlp.edu.ar (R.M. Romano).

4000–400 or 600–180 cm^{-1} , respectively). The IR spectrum of the neat liquid was measured between KBr windows at ambient temperatures, with a resolution of 4 cm^{-1} . A 10 cm-gas cell equipped with Si windows and a Young valve was employed to take the IR spectrum of the vapor, at ~ 3.5 mbar and ambient temperatures, with 1 and 0.5 cm^{-1} resolution.

The gaseous mixtures of MTG and Ar in different proportions were prepared by standard manometric methods. The matrices were formed by pulsed depositions [6,7] of the gas mixtures onto a cold CsI window (~ 10 K) of a Displex closed-cycle refrigerator (SHI-APD Cryogenics, model DE-202). In our experimental conditions, the IR spectra of the matrices were measured with a resolution of 0.125 and 0.5 cm^{-1} , with 256 and 64 scans, respectively.

All quantum chemical calculations were performed using the Gaussian 03 program package [8]. Geometry optimizations and transition state calculations were sought using standard gradient techniques by simultaneous relaxation of all geometrical parameters. The vibrational properties were calculated to characterize the structures as true minima, with no imaginary vibrational frequency, or as transition states.

The interaction energy (ΔE) in the MTG dimer structures were calculated and corrected for the basis set superposition error (BSSE) [9] using the counterpoise correction procedure proposed by Boys and Bernardi [10] and the zero-point energy differences. The bonding properties of MTG dimer were interpreted by natural bond orbital (NBO) analysis in terms of “donor-acceptor” interactions [12].

3. Results and discussion

3.1. Theoretical calculations

3.1.1. Conformational equilibrium of MTG

As mentioned in the introduction section, no complete conformational analysis for MTG has been reported. In this section, theoretical results obtained for the conformational properties of the title compound will be discussed. Various conformations of $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$ are feasible, depending mainly on the dihedral angles $\tau_1(\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O})$, $\tau_2(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{S})$ and $\tau_3(\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{H})$ defined in Scheme 1.

All the combination between the three possible orientations *syn*, *anti* and *gauche* of these dihedral angles were explored (i.e. 27 conformers) by using the B3LYP/6-311 + G** approximation. Only six conformers were found as minima of the potential energy surface, depicted in Fig. S1 of the Supplementary Information. The dihedral angles τ_1 , τ_2 and τ_3 obtained for these conformers are listed in Table S1 together with the calculated zero-point corrected energies and their estimated abundances at 298.15 K. The structure *syn-gauche(-)gauche*, denominated conformer I, is predicted to be the most stable form at the level of theory employed, in coincidence with the microwave structure reported by Fantoni et al. [3]. The second stable form (*syn-gauche-gauche*, denominated conformer II) is found 1.02 kJ mol^{-1} higher in energy than conformer I. According to this approximation, the most stable conformer is predicted with an abundance of $\sim 63\%$ at ambient temperature, followed by conformer II with an abundance of $\sim 34\%$. The predicted zero-point corrected energy difference between the two most stable conformers calculated using MP2/6-311 + G** model is 2.03 kJ mol^{-1} and the relative abundances at ambient temperatures are $\sim 77\%$ for the most stable form, $\sim 23\%$ for conformer II, and negligible (0.2%) for conformer III (see Table S2). Fig. 1 shows the optimized structures of the two most abundant conformers of MTG obtained using the B3LYP/6-311 + G** approximation. The geometrical parameters of conformers I, II and III calculated with both B3LYP and MP2 methods are presented as Supporting Information (Table S3).

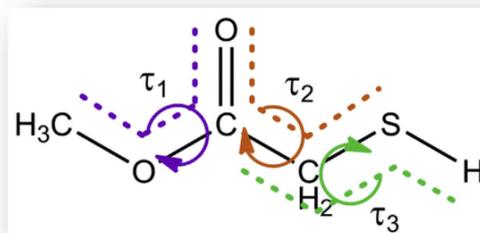
Table S4 lists the theoretical wavenumbers of the fundamental vibrational modes of conformers I and II of MTG calculated with the B3LYP/6-311 + G** approximation. The comparison of the IR simulated spectra of both conformers, depicted in Fig. S2, shows that there is only one vibrational mode sensitive to the conformation, assigned to the $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{O})$. This mode, predicted to be -23 cm^{-1} shifted in conformer II with respect to the same mode in the most stable form, can act as a sensor to detect possible conformational equilibrium, particularly in the matrix isolation spectra, characterized by narrow absorption bands.

A relaxed potential energy scan was performed varying $\tau_3(\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{H})$ in steps of 10° using the B3LYP/6-311 + G** approximation, to localize the pathway for the conformational interconversion between conformers I and II. Two possible pathways were found, and the corresponding transition states, TS1 and TS2, characterized by one imaginary frequency, were optimized with the same theoretical model (see Fig. 2). The zero-point corrected energy barrier for the conformer I \rightarrow conformer II conversion was calculated to be 9.28 kJ mol^{-1} through TS1 and $10.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the pathway involving TS2.

3.1.2. Dimer of MTG

The experimental findings observed for MTG isolated in Ar matrices will be discussed later in this paper. The FTIR spectra obtained when the proportion of MTG:Ar increases were interpreted in terms of the formation of a dimeric species. On the other hand, some important features found in the liquid phase FTIR spectrum of MTG, compared to the gas phase one, could also be interpreted in terms of associated species. To help in the interpretation of these experiments, to understand the origin of the interaction between the two subunits and also to predict the wavenumber shifts and the intensity changes in the FTIR spectra, a theoretical investigation of the MTG dimer was performed.

On the basis that molecules of MTG can interact by hydrogen bonds, attempts to optimize a dimeric structure were performed using B3LYP/6-31 + G* approximation. Fig. 3 shows the optimized molecular models for the two most stable dimers and Table S5 lists the calculated geometric parameters. The most stable dimer, (MTG)₂-I, is formed by the interaction of the two enantiomeric forms of conformer I of MTG. The second dimer, (MTG)₂-II, 0.91 kJ mol^{-1} higher in energy according to the B3LYP/6-31 + G* approximation, is composed by the same enantiomeric forms of conformer I. These structures, with a double hydrogen bond interaction, are similar to the reported dimers for related molecules like formic acid, [9–11] acetic acid, [12–15] and propionic acid [12]. The vibrational properties were also simulated to confirm that the structures correspond to energy minima with no imaginary



Scheme 1. Schematic representation of MTG showing the dihedral angles, $\tau_1(\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O})$, $\tau_2(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{S})$ and $\tau_3(\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{H})$, considered in the calculation of the different conformers.

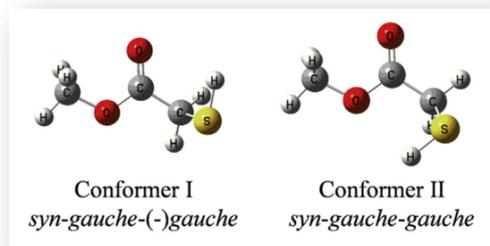


Fig. 1. Molecular models of the two most stable conformers of MTG calculated with the B3LYP/6-311 + G**.

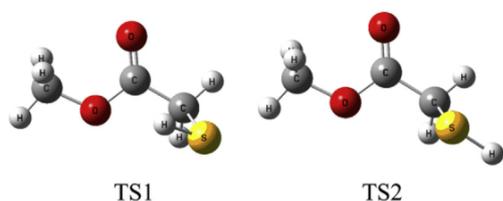


Fig. 2. Molecular models of the two transition states connecting the two most stable conformers of MTG calculated with the B3LYP/6-311 + G**.

frequencies, and to provide a basis for comparison with the experimental results. The most important predicted changes in the infrared spectrum induced by complexation of the free units are the shifts and intensification of $\nu(\text{C}=\text{O})$ and $\nu(\text{S}-\text{H})$ vibrational modes. For the most stable dimer, a red shift of 15 cm^{-1} is predicted for the $\nu(\text{C}=\text{O})$ absorption with an intensification of ~ 3 times with respect to the monomers. For the $\nu(\text{S}-\text{H})$ a splitting of the band and red shifts of ~ 33 and $\sim 37\text{ cm}^{-1}$ are predicted, together with an important intensification of around 40 times of one of these bands with respect to the same absorption of the monomers.

Four other structures for the MTG dimer were also found as energy minima, with a calculated energy difference with respect to the most stable structure, according to the B3LYP/6-31 + G* approximation, of 2.68, (MTG)₂-II, 4.83, (MTG)₂-IV, 7.11, (MTG)₂-V, and 8.88, (MTG)₂-VI, kJ mol^{-1} , respectively. All these structures, which are depicted in Fig. S3 of the Supplementary Information, present also two hydrogen bond interactions, being the electron donor the oxygen atom either from the C=O or the methoxy groups, and the hydrogen either from the S-H or the methylene groups.

Taking into consideration not only the energy difference between of these structures with respect to the most stable dimer, but also the agreement between the experimental and calculated spectra, only the most stable dimer will be considered to explain and interpret the experimental findings.

The binding energy (ΔE) for the most stable dimeric structure was calculated using the correction proposed by Nagy et al. [16] which takes into account the counterpoise-corrected binding energy (ΔE^{CP}) due to the error of the basis set superposition (BSSE) and a term GEOM, that corresponds to the geometry changes experienced by MTG monomers on dimerization [17]. Values of -15.33 and $-17.74\text{ kJ mol}^{-1}$ were calculated with the B3LYP/6-31 + G* theoretical model for the zero-point corrected binding energy (ΔE) and the counterpoise-corrected binding energy (ΔE^{CP}), respectively, the difference between these two quantities being attributable to the geometry changes mentioned before

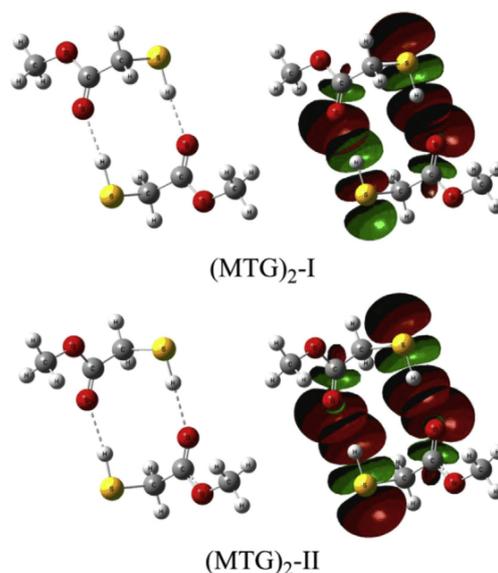


Fig. 3. Molecular models of the two most stable MTG dimers optimized with B3LYP/6-31 + G* approximation (left) and schematic representation of the orbital interactions using the Natural Bond Orbital (NBO) analysis (right).

(GEOM = 2.41 kJ mol^{-1}). The complete description of the binding energies calculations is described elsewhere [18].

NBO analysis was performed to investigate the bonding properties of the dimer in terms of “donor-acceptor” interactions [19]. According to this analysis, no net charge is transferred between the two subunits, each of them acting simultaneously either as a donor or an acceptor of charge. The largest contribution to the stabilization energy arises from the interaction of the lone pair of the O atom of the C=O groups with the antibonding orbitals $\sigma^*(\text{S}-\text{H})$. The calculated value for the energy lowering due to each interaction, according to the B3LYP/6-31 + G* calculations, is 15.40 kJ mol^{-1} . Fig. 3 shows a schematic representation of the orbital interactions for the two most stable MTG dimers. The bonding character of the dimer can be also evaluated by the

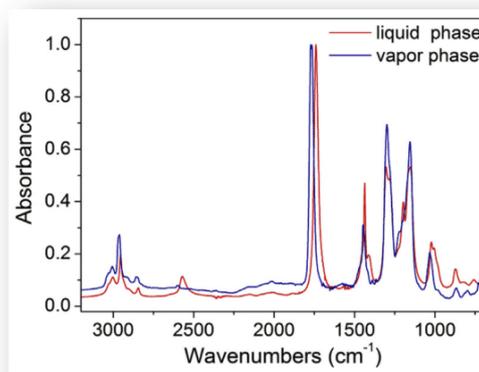


Fig. 4. FTIR spectrum of MTG in vapor-phase at -3.5 mbar (blue trace) and in liquid-phase (red trace) in the $3200\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ wavenumber region. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

calculated van der Waals penetration distance d_p . [12]. This parameter is defined as the difference between the sum of the van der Waals radii of the interacting atoms and the equilibrium interatomic distance in the dimer. The calculated d_p distance for the MTG dimer is around 0.5 Å. This value indicates that the dimer can be interpreted in terms of the “donor-acceptor” model since it is accepted that this type of interaction prevails in complexes with $d_p \geq 0.1$ Å.

3.2. Experimental investigations

3.2.1. Gas and liquid phase IR spectra of MTG

A typical gas phase infrared spectrum of methyl thioglycolate is depicted in Fig. 4. To the best of our knowledge, the gas-phase spectrum of MTG was not previously reported. Table 1 lists the experimental wavenumbers observed in the gas-phase FTIR

spectrum, together with the tentative assignment and the theoretical values calculated for the most stable conformer with the B3LYP/6-311 + G** approximation. The experimental gas phase IR spectrum can be fully interpreted by the presence of the most stable conformer only. This fact can be easily explained taken into consideration the expected similarity of the IR spectrum of the second conformer with respect to the most stable one, and the width of the IR absorption due to vibro-rotational transitions. The band shape analyses of some of the absorptions in the gas phase spectrum have been performed (Fig. S4). The P-R separations were predicted using the criteria explained by Seth-Paul [20] and compared with the experimental values (Table 1). As can be observed in the table, the predicted $\Delta(P-R)$ values are in good agreement with the experimental ones. The parameters used for these calculations were presented as Supplementary Information in Table S6.

Table 1

Vibrational wavenumbers (in cm^{-1}) of the IR spectra of methyl thioglycolate in gas-phase and isolated in solid Ar, together with the values calculated with the B3LYP/6-311 + G** theoretical approximation.

Experimental				Ar-matrix	B3LYP/6-311 + G**	Tentative assignment ^c
Gas				ν (cm^{-1}) ^a	ν (cm^{-1}) ^{a, b}	
ν (cm^{-1}) ^a	Band-shape	$\Delta\nu$ (P-R) _{exp}	$\Delta\nu$ (P-R) _{theo}			
3039 } 3030 } 3026 } (5)	AC	13	13	3039.2 (2)	3066 (5)	ν_{as} (CH ₃)
3012 } 3006 } 2998 } (11)	AC	14	14	3011.6 (5)	3033 (6)	ν_{as} (CH ₃)
2970 } 2965 } 2959 } (25)	AB	11	10	2963.5 (11)	2998 (2)	ν_s (CH ₂)
2913.5 (11)				2933.4 (3)	2962 (11)	ν_s (CH ₃)
2602 } 2597 } 2592 } (<1)	AB	10	10	2590.1 (<1)	2591 (0.2)	ν (S-H)
1773 } 1770 } 1764 } (100)	B	9	9	1756.5 (100)	1734 (100)	ν (C=O)
1463 (13)				1461.5 (5)	1451 (4)	δ (CH ₃)
1446 (10)				1449.6 } 1447.9 } (7)	1439 (4)	δ (CH ₃)
1437 (4)				14416 } 1439.7 } (14)	1428 (10)	δ (CH ₃)
1420 (9)				1416.5 } 1414.4 } (6)	1418 (1)	δ (CH ₂)
1300 (66)				1306.1 (73)	1274 (75)	ν_{as} (C-C-O)
1281 (33)				1296.9 (10)	1251	ν_{as} (C-C-O) _{II}
1204 (45)				1285.5 (10)	1219(39)	δ (CH ₂)
1169 (20)				1197.8 } 1194.8 } (36)	1171 (2)	δ (CH ₃)
1156 (62)				1177.6 } 1174.9 } (7)	1136 (5)	δ (CH ₃)
1040 } 1033 } 1024 } (19)	AC	16	16	1171.5 } 1167.2 } 1158.3 } 1152.6 } 1146.4 } (61)	1133 (49)	δ (CH ₂)
1037.9 } 1033.7 } 1025.2 } 1011.7 } 1008.1 } 1748.1 } (10)				1037.9 } 1033.7 } 1025.2 } 1011.7 } 1008.1 } 1748.1 } (10)	1010 (15)	ν (O-CH ₃)
867 (4)				880.3 (7)	846 (4)	ν_s (C-C-O)
729 (2)				767.6 (1)	805 (2)	δ (C-S-H)
720 (2)				713.8 (1)	733 (2)	δ_{oop} C=O
570 (<1)				660.8 (3)	684 (3)	ν (C-S)
				569.7 (1)	575 (3)	δ (C-C=O)

^a Normalized intensities of conformer I in parentheses.

^b Wavenumbers scaled by a 0.97 factor [21].

^c ν_{as} , antisymmetric stretching; ν_s , symmetric stretching; δ , deformation; δ_{oop} , out-of-plane deformation.

The liquid phase infrared spectrum was also measured and compared with the one previously reported,⁵ in which two absorption bands were observed in the carbonyl energy region, at 1740 and 1715 cm^{-1} , and assigned to the two most stable conformers. However, in the present study, only the band at 1740 cm^{-1} was observed, concluding that the feature at 1715 cm^{-1} could be due to the presence of an impurity in the liquid sample employed for the reported study [5]. On the other hand, the carbonyl absorption for the second stable structure (conformer II) is expected to appear at higher wavenumbers with respect to the one of conformer I, according to the B3LYP/6-311 + G** approximation. Fig. 4 also shows the infrared spectra of MTG in liquid phase recorded at ambient temperatures. It is important to note that a red shift of 27 cm^{-1} of the ν (S–H) vibrational mode, together with an important intensification, is observed in the liquid phase spectrum with respect to the same band in the gas phase spectrum. Moreover, the ν (C=O) mode in the liquid phase spectrum appears at 1740 cm^{-1} , with a $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ red shift compared to the corresponding one in the gas phase IR spectrum. The liquid phase IR spectrum of MTG, presented in Table 2, resembles the calculated IR spectrum for the dimeric specie, giving evidence of an important association of MTG molecules in the liquid phase, as previously reported for related molecules [22].

3.2.2. Matrix-isolated spectra of MTG

To the best of our knowledge, matrix isolation studies of MTG have not been reported so far. Gas mixtures of MTG with Ar in the proportions ca. 1:1000, 1:750 and 1:200 were prepared by standard manometric methods and deposited on a cooled CsI window, as described in the experimental section.

The IR absorptions observed in the IR spectrum of MTG isolated in solid Ar in a 1:1000 proportion (Fig. 5) are listed in Table 1. As expected from the analysis of the theoretical IR spectra presented above in this paper, only one absorption of conformer II, close to 1297 cm^{-1} and assigned to ν_{as} (C–C–O), is detected in the matrix-isolated spectrum.

Table 2

Vibrational wavenumbers (in cm^{-1}) of the IR absorptions assigned to methyl thio-glycolate dimer, (MTG)₂, in liquid phase and isolated in solid Ar, together with the values calculated with the B3LYP/6-31 + G* theoretical approximation.

Liquid phase	Ar-matrix	B3LYP/6-31 + G* ^a		Tentative assignment ^b
		(MTG) ₂ -I	(MTG) ₂ -II	
2954	2959	3017 (<1)	3018 (1)	ν_{s} (CH ₂)
		3017 (1)	3014 (1)	
2570	2566	2569 (27)	2588 (11)	ν (S–H) o-p.
		2565 (<1)	2573 (12)	ν (S–H) i-p.
1740	1747	1726 (100)	1727 (100)	ν (C=O) o-p.
		1720 (<1)	1722 (7)	ν (C=O) i-p.
1437	–	1468 (3)	1444 (4)	δ (CH ₃); δ (CH ₂) i-p.
		1461 (2)	1434 (3)	
1414	–	1444 (6)		δ (CH ₃); δ (CH ₂) i-p.
1281	1286	1291 (<1)	1290 (21)	ν_{as} (C–C–O) i-p.
		1289 (67)	1287 (51)	ν_{as} (C–C–O) o-p.
1192	1198	1156 (<1)	1156 (13)	δ (CH ₂) i-p.
		1154 (34)	1153 (24)	
	1033		1032 (11)	1031 (4)
1004	1012	1032 (<1)	1029 (8)	δ (C–C–O) o-p.
		986 (<1)	987 (1)	
986	992	985 (2)	859 (1)	ν_{s} (C–C–O); δ (C–S–H)
706	709	685 (2)	684 (1)	ν (C–S)
585	598	577 (2)	576 (1)	δ (C–C=O); ν_{s} (C–C–S)
564	564	577 (<1)	575 (1)	δ (C–C=O); ν_{s} (C–C–S)
419	419	353 (8)	403 (1)	τ (C–C–S–H)

^a Wavenumbers scaled by a 0.97 factor [19].

^b ν_{as} , antisymmetric stretching; ν_{s} , symmetric stretching; δ , deformation; τ , torsion; i-p. in phase; o-p. out of phase.

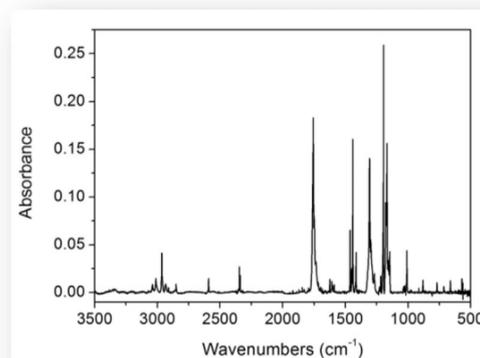


Fig. 5. FTIR spectrum of MTG isolated in solid Ar in the proportion 1:1000.

As the MTG proportion increases, the IR spectra of the matrices reveal several new absorptions that can be interpreted in terms of the existence of a dimeric structure of MTG. As mentioned earlier in the theoretical calculations section, the shifts and intensification of the ν (C=O) and ν (S–H) vibration modes are expected to be the most important features of the infrared spectrum of the dimer. Fig. 6 shows these two spectral regions when the proportion of MTG in the matrices increases. The absorption at 1747 cm^{-1} and the broad band centered at 2566 cm^{-1} were assigned to the ν (C=O) and ν (S–H) of a dimer, respectively. There is a good agreement between the calculated and experimental wavenumber shifts of these two vibrational modes induced by dimerization of the free subunits. In the case of ν (C=O) vibrational mode, the predicted shift of -15 cm^{-1} (B3LYP/6-31 + G*) agrees with the -10 cm^{-1} experimental shift. For the ν (S–H) vibrational mode a broad band approximately -24 cm^{-1} shifted matches the theoretical predictions.

Although the ν (C=O) and ν (S–H) absorptions are the most visible signals in the IR spectra that account for a dimer formation, several new bands, compiled in Table 2, are observed to increase with the MTG proportion in the matrices, and therefore assigned to a dimer. A very well agreement between these IR bands, the ones detected in the IR spectrum of the liquid, and the wavenumbers calculated for the most stable structures of MTG dimer reinforces this assignment.

4. Conclusions

The IR spectra of MTG in gas and liquid phases and also isolated in solid Ar were analysed and interpreted in terms of the molecular structure, aided by DFT calculations. The gas phase IR spectrum can be fully interpreted by the presence of the most stable conformer only, with *syn-gauche*(-)-*gauche* structure, corroborated by the band-shape analysis. On the other hand, the position and relative intensities of the absorptions in the liquid IR spectrum reveals strong intermolecular interactions, presumable through the formation of a dimeric form of MTG. The sharpening of the absorption bands in the matrix-isolated spectra with respect to the spectra in other phases allows the identification of the second conformer (*syn-gauche-gauche*), by the only absorption predicted with a sufficient wavenumber shift to be detected. The MTG dimer was also isolated by increasing the proportion of MTG in the matrix, and its IR spectrum was interpreted by comparison with the simulated IR

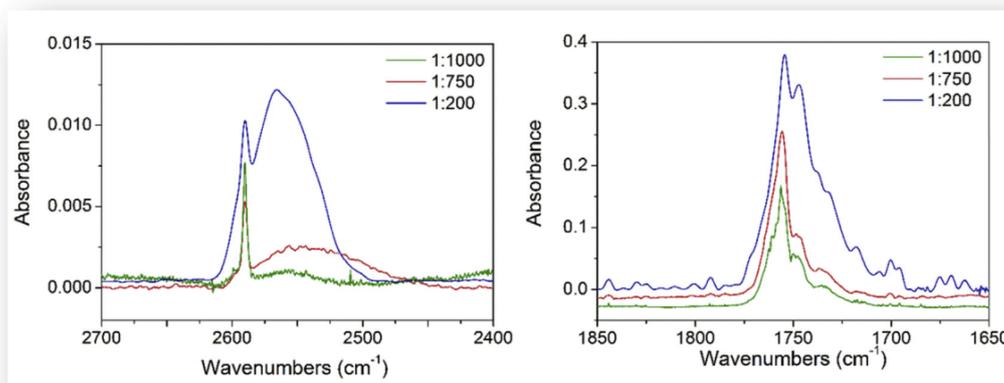


Fig. 6. FTIR spectra in the ν (S–H) (left) and ν (C=O) (right) spectral regions of MTG isolated in Ar in different MTG:Ar proportions: 1:1000 (green trace), 1:750 (red trace) and 1:200 (blue trace). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

spectrum for the calculated most stable structures of the MTG dimer.

Acknowledgements

This work was supported by funds from the International cooperation program ECOS-MinCyT (A13E05), Agencia Nacional Científica y Tecnológica ANPCyT (PICT11-0647 and PICT14-3266), Facultad de Ciencias Exactas of the Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X684), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET (PIP-0352) and the LABEXCaPPA PIA Program (contract ANR-11-LABX-0005-01).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.031>.

References

- [1] Bava, Y. B.; Tamone, L. M.; Juncal, L. C.; Seng, S.; Tobón, Y. A.; Sobanska S.; Picone, A. L.; Romano, R. M. Gas-phase and matrix-isolation photochemistry of methyl thioglycolate, CH₃OC(O)CH₂SH: influence of the presence of molecular oxygen in the photochemical mechanisms. Submitted to J. Photochem. Photobiol. A. Chem.
- [2] R. Das, S. Chattopadhyay, Vibrational spectra and rotational isomers of some aliphatic molecules, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 16 (1978) 482–485.
- [3] A.C. Fantoni, W. Caminati, A double minimum motion and –S–H...O=C hydrogen bond in methylthioglycolate, *J. Mol. Spectrosc.* 143 (1990) 389–391.
- [4] A.C. Fantoni, W. Caminati, P.G. Favero, The SH torsion double minimum potential in methylthioglycolate as studied by millimeterwave free jet absorption spectroscopy and ab initio investigations, *J. Mol. Spectrosc.* 176 (1996) 364–368.
- [5] G. Maccaferri, W. Caminati, P.G. Favero, A.C. Fantoni, Millimeter-wave free jet absorption spectrum of SD methylthioglycolate: description of the SH torsion double minimum potential, *J. Mol. Spectrosc.* 186 (1997) 171–176.
- [6] M.J. Almond, A.J. Downs, Spectroscopy of matrix isolated species, *Adv. Spectrosc.* 17 (1989) 1–511. Dunkin, I. R. *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [7] R.N. Perutz, J.J. Turner, Pulsed matrix Isolation a comparative study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1973) 452–461, 69.
- [8] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Ste-fanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. John-son, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03 Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [9] M. Halupka, W. Sander, A simple method for the matrix isolation of monomeric and dimeric carboxylic acids, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 495–500.
- [10] M. Gantenberg, M. Halupka, W. Sander, Dimerization of formic acid— an example of a “noncovalent” reaction mechanism, *Chem. A Eur. J.* 6 (2000) 1865–1869.
- [11] K. Marushkevich, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Melavuori, J. Lundell, Dimers of the higher-energy conformer of formic acid: experimental observation, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 2101–2108.
- [12] J. Chocholousová, J. Vacek, P. Hobza, Acetic acid dimer in the gas phase, nonpolar solvent, microhydrated environment, and dilute and concentrated acetic acid: ab initio quantum chemical and molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 3086–3092.
- [13] W. Sander, M. Gantenberg, Aggregation of acetic and propionic acid in argon matrices—a matrix isolation and computational study, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 62 (2005) 902–909.
- [14] A. Olbert-Majkut, J. Ahokas, J. Lundell, M. Pettersson, Raman spectroscopy of acetic acid monomer and dimers isolated in solid argon, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1670–1681.
- [15] S. Lopes, A.V. Domanskaya, M. Räsänen, L. Khriachtchev, R. Fausto, Acetic acid dimers in a nitrogen matrix: observation of structures containing the higher-energy conformer, *J. Chem. Phys.* 143 (2016) 104307.
- [16] P.I. Nagy, D.A. Smith, G. Alagona, C. Ghio, Ab initio studies of free and monohydrated carboxylic acids in the gas phase, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 486–493.
- [17] S.F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553–566.
- [18] A.L. Picone, C.O. Della Védova, H. Willner, A.J. Downs, R.M. Romano, Experimental and theoretical characterization of molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, Y = F, Cl and Br) and their role in photochemical matrix reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 563–571.
- [19] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926.
- [20] W.A. Seth-Paul, Classical and modern procedures for calculating PR separations of symmetrical and asymmetrical top molecules, *J. Mol. Struct.* 3 (1969) 403–417.
- [21] A.P. Scott, L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: an evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502–16513.
- [22] R.M. Romano, C.O. Della Védova, A.J. Downs, H. Oberhammer, S. Parsons, Structure and conformational properties of diacetyl sulfide in the gaseous and condensed phases explored by gas electron diffraction, single-crystal X-ray diffraction, vibrational spectroscopy, and quantum chemical calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 12623–12631.

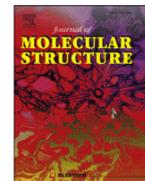
Annexe n°4 :

Journal of Molecular Structure 1137 (2017) 524–529



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/molstruc>

Experimental and theoretical investigation on conformational and spectroscopic properties of dimethyl dithiodiglycolate, [CH₃OC(O)CH₂S]₂

Luciana C. Juncal^a, Yanina B. Bava^a, Luciana M. Tamone^a, Samantha Seng^b,
Yeny A. Tobón^b, Sophie Sobanska^{b,1}, A. Lorena Picone^a, Rosana M. Romano^{a,*}

^a CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Blvd. 120 N° 1465, La Plata, CP 1900, Argentina

^b Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université de Lille 1 Sciences et Technologies, Bât. C5, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2017

Received in revised form

11 February 2017

Accepted 13 February 2017

Available online 21 February 2017

Keywords:

Conformational analysis

Vibrational spectroscopy

DFT calculations

ABSTRACT

Dimethyl dithiodiglycolate (DTG), [CH₃OC(O)CH₂S]₂, was synthesized by complete oxidation of methyl thioglycolate (MTG) with I₂, and characterized by gas chromatography coupled with electron-impact mass spectrometry. Fifteen stable conformers were found with the B3LYP/6-31 + G* approximation, with calculated populations at ambient temperature higher than 1%. The IR and Raman spectra of liquid DTG were interpreted for the first time, in terms of equilibrium between four conformers. The UV–visible spectra of DTG in solutions of ethanol, isopropanol and acetonitrile present a low-intensity band around 230 nm, interpreted mainly as arising from *n* → π* transitions localized at the C=O groups, according to the prediction of TD-DFT calculations.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, dimethyl dithiodiglycolate (DTG), [CH₃OC(O)CH₂S]₂, was proposed to be formed from methyl thioglycolate (MTG), CH₃OC(O)CH₂SH, in levitated microdroplets exposed to ambient air [1]. The transformation was followed by microRaman spectroscopy, clearly evidenced by the development of a new Raman band assigned to the disulfide stretching vibrational mode, together with the intensity decrease of the Raman band associated with the S–H vibrational mode. Subsequent irradiation with monochromatic light of 325 nm in ambient air conducts to formation of sulfate (SO₄²⁻) and elemental sulfur (α-S₈), undoubtedly recognized by their Raman characteristic bands. To the best of our knowledge, the spectroscopic characterization of DTG was not performed so far.

DTG was first reported in Ref. [2], in which the oxidation mechanisms of different thiols by iodine were studied. A few years later, its desulfurization mechanism on treatment with amino-phosphines was studied, but no characterization of this compound was reported [3]. DTG was also identified as a by-product of the telomerization of acrylic acid with thioglycolic acid in aqueous medium, with different initiators like H₂O₂ and S₂O₈²⁻ [4]. Recently, DTG was found as a product of the reaction of methylthioglycolate (MTG) and iodine during the preparation of an iodine-molecule-coordinated octanuclear palladium thiolate complex, [Pd(μ-SCH₂CO₂CH₃)₂]₈, but no complete characterization of this disulfide was achieved [5].

In this paper we present a structural and conformational study of DTG, [CH₃OC(O)CH₂S]₂, based on vibrational spectroscopies (IR and Raman) and DFT methods. The UV–visible spectra were measured in solutions of different solvents, and interpreted on the basis of TD-DFT calculations. The molecule was synthesized by complete oxidation of MTG with iodine in alkaline media, and characterized by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

* Corresponding author.

E-mail address: romano@quimica.unlp.edu.ar (R.M. Romano).¹ Present address: Institut des Sciences Moléculaires, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5255, Bâtiment A12, 351 cours de la libération, 33405 Talence cedex, France.

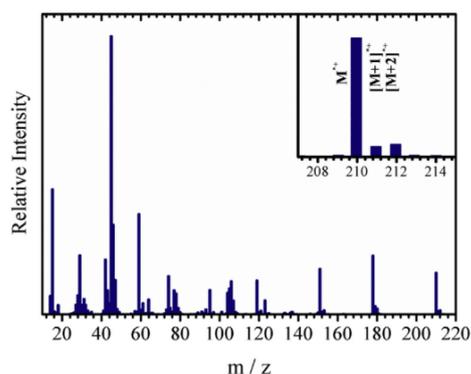
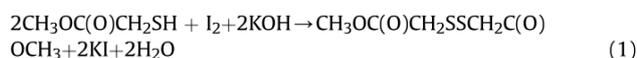


Fig. 1. Mass spectrum of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$ obtained from a CCl_4 solution at 70 eV electron-impact ionization.

2. Experimental section

2.1. Synthesis

Reagents (MTG, iodine and KOH) and solvents ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, CHCl_3 and CH_3CN) were purchased reagent grade. Solvents were dried with molecular sieves before used. Dimethyl dithiodiglycolate, $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$, was synthesized by the oxidation of MTG according to the literature procedure, described by eq. (1) [5–7]. Iodine was added to an alkaline solution of MTG in acetonitrile. The reactants were mixed at room temperature, and the reaction mixtures were stirred during 1 h. DTG was obtained as pale yellow oil and purified by successive extractions using diethyl ether. The final purity of the compound was checked by GC-MS and FTIR.



2.2. Gas chromatography - mass spectrometry

The GC-MS analysis was carried out on a Shimadzu QP-2010. Details are given in Table S1 of the Supplementary Material.

2.3. FTIR spectroscopy

The FTIR spectra were recorded at room temperature on an Equinox 55 Bruker instrument equipped with an MCTB detector, with a resolution of 4 cm^{-1} . The IR spectra of the neat liquid were measured between KBr windows, to cover the range between 4000 and 400 cm^{-1} .

2.4. Raman spectroscopy

The Raman spectra were measured in a dispersive Horiba-Jobin-Yvon T64000 Raman spectrometer, with a confocal microscope and

CCD detection. The wavenumbers were calibrated with the 459 cm^{-1} band of CCl_4 . The sample, placed in a sealed 2 mm glass capillary, was excited with a 514.5 nm light from an Ar multiline laser.

2.5. UV-visible spectroscopy

UV-visible spectra in the 200–800 nm range of solutions of the sample in solvents of different polarity, ethanol, isopropanol and acetonitrile, and at different concentrations were recorded at room temperature on a Shimadzu UV-2600 spectrometer using a 1 cm quartz cell. The absorption coefficient (ϵ) was calculated by a linear regression of the plot of the UV-visible absorbance against the molar concentration.

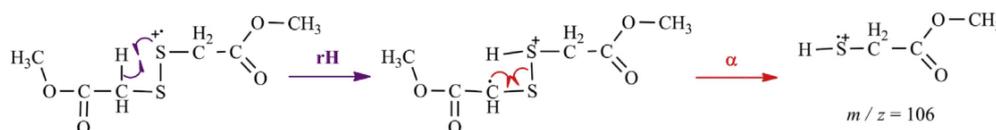
2.6. Theoretical calculations

All quantum chemical calculations were performed with the Gaussian 03 program system [8], using the B3LYP method in combination with a 6-31 + G^* basis set. Potential energy curves for the internal rotation of selected dihedral angles were calculated to evaluate the conformational equilibrium using the B3LYP/6-31 + G^* approximation. Geometry optimizations of all possible conformers were sought using standard gradient techniques by simultaneous relaxation of all the geometrical parameters. The calculated vibrational properties correspond in all cases to potential energy minima for which no imaginary vibrational frequency was found. Relative Raman Intensities were obtained from the Raman activities given by the Gaussian calculation as reported before by Krishnakumar et al., with the help of GaussSum 3.0 program [9,10]. The electronic spectrum was simulated using the TD-DFT formalisms over the previously optimized structures, with a maximum of 100 states and $S = 1$ [11,12].

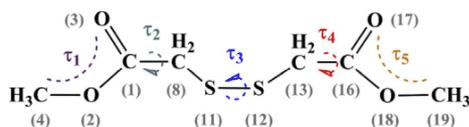
3. Results and discussion

3.1. Gas chromatography and mass spectrometry

Fig. 1 shows the mass spectrum of DTG obtained from CCl_4 solutions of approximately 200 ppm. In the conditions specified in Table S1, the elution time was 8.8 min for $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$. The most intense peaks observed in the 70 eV electron-impact mass spectrum correspond to $m/z = 45$ (CSH^+ or COOH^+ , 100%), $m/z = 15$ (CH_3^+ , ~45%), $m/z = 59$ ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3^+$, ~36%) and $m/z = 46$ (CH_2S^+ , ~32%). The peak at $m/z = 106$ corresponds to $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}^+$ (~12%); this odd-electron ion appears due to a hydrogen rearrangement followed by the loss of the $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}$ neutral fragment, as shown in Scheme 1. This mechanism is also able to explain the $m/z = 46$ peak assigned to CH_2S^+ , previously reported for MTG fragmentation upon electron impact ionization [13]. The parent ion M^+ ($m/z = 210$) was also detected with an abundance around 15%, with its characteristic isotopic pattern. A complete list of the peaks observed in the mass spectrum of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$, together with their relative abundances and assignments is presented as supplementary material (Table S2). Fig. S1 depicts selected fragmentation mechanisms of DTG after electron-impact ionization.



Scheme 1. Proposed atomic rearrangement mechanism to explain the formation of the $m/z = 106$ fragment.



Scheme 2. Schematic representation of the dihedral angles (τ_1 – τ_5) taken into account for the conformational study of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$.

3.2. Theoretical calculations

The structures and conformations of the DTG molecule were theoretically investigated using a DFT (B3LYP) method, mainly to help in the interpretation of the vibrational spectra in terms of different possible conformers in equilibrium.

A large number of conformations can be considered for DTG, accessible through internal rotation around the C–O (τ_1 , τ_5), C–C (τ_2 , τ_4) or S–S (τ_3) single bonds (see Scheme 2). To start the conformational analysis, five relaxed potential energy scans, one for each of the considered dihedral angles, were performed. The potential energy curves calculated for τ_1 and τ_5 (C–O–C=O), depicted in Fig. S2 of the supplementary material, present two minima, at 0 and 180°, respectively. A preferred planar conformation of the $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})$ – group is in agreement with results obtained for related molecules [14–16].

Two minima were also found in the potential energy curves obtained when τ_2 and τ_4 (O=C–C–S) were varied, occurring at 110 and 270° (see Fig. S2). The last scan was performed for τ_3 (C–S–S–C), in which the typical conformations of a disulfide molecule, i.e. *gauche* and *–gauche* forms [17,18], were found as minima (see Fig. S2). Considering these results, a total of $2^5 = 32$ possible conformations are feasible. All these possible structures were explored by using the B3LYP/6-31 + G* approximation. Taking into account for the discussion only those conformers laying 3 Kcal/mol or less above the most stable structure, fifteen conformers were found as minima of the potential energy surface, for which no imaginary frequencies occur. The molecular models of these DTG rotamers are shown in Fig. S3, while the relevant dihedral angles and predicted energy differences (corrected by zero-point energy) together with the percentage of each form calculated at ambient temperature are presented in Table S3. The molecular models of the four most stable conformers (I–IV) are depicted in Fig. 2.

The different conformers can be classified into three groups, according to their energy differences. The first group, composed of conformers (I–V) with potential energy differences below 1 Kcal/mol, corresponds to a population around 66% at ambient

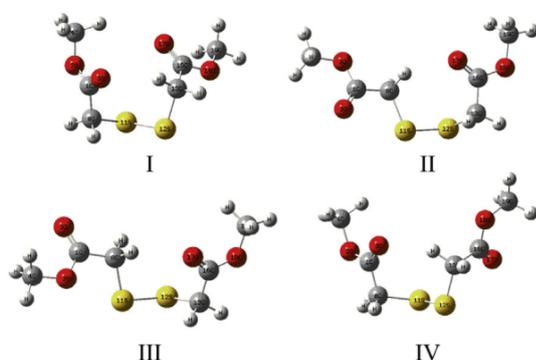


Fig. 2. Molecular models of the four most stable conformers of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$ calculated with the B3LYP/6-31 + G* approximation.

temperature. The second group, formed by structures VI–X with energy differences between 1.3 and 1.9 Kcal/mol with respect to the most stable form (structure I), represents almost 17% of the total population. The last five structures (XI–XV), with computed energy differences between 2.1 and 2.7 Kcal/mol with respect to form I, corresponds to 16% of the population.

3.3. Vibrational analysis

Fig. 3 shows the FTIR and Raman spectra of a liquid sample of DTG and Table 1 lists selected wavenumbers observed in these spectra. The assignment of the bands has been performed with the aid of the predictions of theoretical calculations and also by the comparison with related molecules, mainly MTG [14]. The vibrational spectra (IR and Raman) were simulated for each of the conformers to help in the interpretation of the experimental spectra. From the comparative analysis of the theoretical wavenumbers and relative IR and Raman intensities of the conformers we can conclude that some of the vibrational modes are sensitive to the conformation adopted by the molecules. Although the calculations were performed for the isolated molecule, and therefore ignoring the intermolecular interactions present in the liquid phase, the agreement between the experimental and theoretical spectra is very good. Figs. S4 and S5 present the comparison between the experimental IR and Raman spectra with the theoretical spectra of a weighted mixture of the different conformers. The calculated IR and Raman spectra were reproduced using Gaussian line shapes and a full width at half maximum (FWHM) of 15 cm^{-1} in order to obtain a better correlation with the experimental results.

As can be observed in Table 1, some of the vibrational modes are sensitive to the conformation adopted by the molecule, and the experimental IR and Raman spectra can only be fully interpreted taken into account the contribution of the different rotamers. The most intense absorption in the IR spectrum of DTG occurs at 1730 cm^{-1} as a wide band, and is assigned to the ν C=O vibrational modes of the different conformers. According to the prediction of the performed calculations for the wavenumber differences and

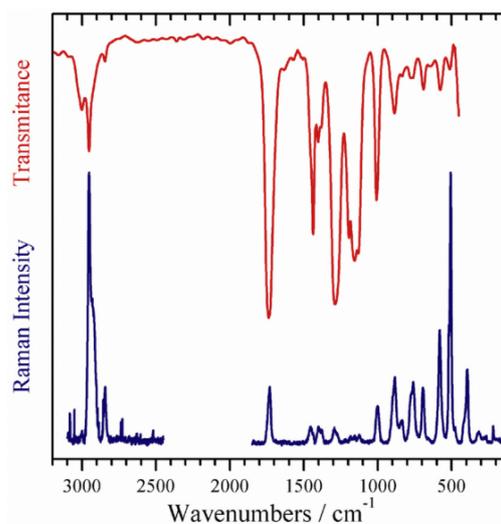


Fig. 3. FTIR (upper red trace, between 3200 and 400 cm^{-1}) and Raman (lower blue trace, between 3200 and 100 cm^{-1}) spectra of liquid $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Experimental wavenumbers (cm^{-1}) of selected FTIR and Raman bands of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$, calculated normal modes for the most stable conformers (relative populations are given in parentheses), and tentative assignment.

Experimental		B3LYP/6-31 + G ^a				Tentative assignment
FTIR	Raman	I (17.0%)	II (10.2%)	III (19.2%)	IV (16.1%)	
1730	1730		1742	1745	1759	ν (C=O) [IV] ν (C=O) [II, III] ν (C=O) [I, III] ν (C=O) [I, II, IV]
		1734		1735		ν_{as} C–C–O [II, IV] ν_{as} C–C–O [II, IV]
1294	1290	1732	1732		1732	ν_{as} C–C–O [I]
1279			1302		1295	ν O–CH ₃ [I, III] ν O–CH ₃ [I–IV]
1273	1275	1277	1281	1278	1281	δ_{oop} C=O [IV] ν_{S} C–C–O [II, IV] ν_{S} C–C–O [III] ν_{S} C–C–O [II, IV] ν_{S} C–C–O [I, III] ν_{S} C–C–O [I]
1009	1001	1009		1010		δ_{oop} C=O [I, III] δ_{oop} C=O [I, III]
997		1003	1001	1003	1001	δ_{oop} C=O [I, III] δ_{oop} C=O [I, III]
885	883		874		894	δ_{oop} C=O; ν C–S [II, IV] ν C–S [III]
	839		835	844	865	δ CCO [I, IV] δ CCO [I, II, III] δ CCO [I, II, III]
835		825		828	837	ν C–S [IV] ν C–S; δ CCO [I, II, III] ν S–S [II, III] ν S–S [I, IV]
		824				δ CCO [I]
780		768		764		δ_{oop} C=O [I, III] δ_{oop} C=O [I, III]
	776	761	759		755	δ_{oop} C=O; ν C–S [II, IV] ν C–S [III]
760	758		755	749		δ CCO [I, IV] δ CCO [I, II, III]
689	693	671		665	673	ν C–S [IV] ν C–S; δ CCO [I, II, III]
579	580	663	667	665	567	ν S–S [II, III] ν S–S [I, IV]
511	519	565	565	565		δ CCO [I]
	506	467	480	478	469	δ CCO [II, III, IV] δ COC [II, III, IV]
	476	404				δ CCO [I]
		406				
	418		395	397	396	δ CCO [II, III, IV]
	393		365	386	374	δ COC [II, III, IV]
	317		288	287	306	
	274	281	249	251	246	δ CCS [I–IV]

^a Scaled by the 0.97 factor [19].

relative intensities of these vibrational modes for the four most stable conformers (two for each conformer, i.e. eight modes in total), a wide and unresolved band is expected. Fig. S6 of the supplementary material compares the IR and Raman spectra in the ν C=O region, with the weighted sum of the theoretical spectra of each form.

The second most intense feature in the IR spectrum appears at 1279 cm^{-1} , and can be assigned, together with the unresolved shoulder at lower wavenumbers, to the C–C–O antisymmetric stretching mode. The symmetric ν C–C–O mode is sensitive to the conformation adopted by the molecule; two different bands, at 885 (conformers II and IV) and 835 cm^{-1} (conformers I and III), could be assigned to this vibrational mode, in accordance with theoretical predictions (see Table 1).

The most intense bands of the Raman spectrum of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$ correspond to the C–H stretching modes of the methyl and methylene groups of the molecule, followed by the S–S stretching normal mode, occurring at 506 cm^{-1} with a well-defined shoulder at 519 cm^{-1} . The former band is assigned to conformers I and IV, while the shoulder corresponds to conformers II and III.

Fig. 4 compares selected regions of the experimental IR and Raman spectra with the simulated ones using the B3LYP/6-31 + G* approximation, composed by a weighted sum of the spectra of each conformer. As can be observed in this figure, the complicated pattern of the infrared and Raman spectra can only be completely explained by the presence of the four considered conformers. A complete list of the IR and Raman experimental bands together with the predicted ones at B3LYP/6-31 + G* level of theory for each of the lower energy conformers and the proposed assignment is presented in Table S4.

3.4. Electronic absorption spectroscopy

The UV–visible spectra of DTG in solutions of different solvents (ethanol, isopropanol and acetonitrile) were measured at various concentrations. To help in the interpretation and assignment of the UV–visible spectra, TD-DFT calculations were performed using the B3LYP/6-31 + G* approximation. The calculated spectrum is characterized by three bands, as can be observed in Fig. 5. The experimental UV–visible spectra of DTG in ethanol and isopropanol solutions are also shown in the figure. The low intensity absorption, close to 230 nm ($\epsilon \sim 1210 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) for the spectrum taken in ethanol solution, near 236 nm ($\epsilon \sim 860 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in the isopropanol solution, and around 230 nm for the acetonitrile solution, is assigned to $n \rightarrow \pi^*$ transitions localized at the C=O groups. Two intense absorptions are found around 165 and 145 nm and assigned to $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions localized at the –OC(O)– groups, according to the TD-DFT calculations.

4. Conclusions

The conformational analysis of dimethyl dithiodiglycolate (DTG), $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$, was performed using theoretical methods and spectroscopic techniques. The preferred *gauche* ($\sim \pm 90^\circ$) conformation around the S–S single bond and *syn* ($\sim 0^\circ$) for both $\text{CH}_3\text{–O–C=O}$ dihedral angles were predicted by B3LYP/6-31 + G* calculations. On the other hand, different values for both $\text{O=C–CH}_2\text{–S}$ dihedral angles are feasible, giving a total of fifteen conformations with predicted populations higher than 1% at ambient temperature. Although the calculations were performed for the free molecule, the experimental IR and Raman spectra of

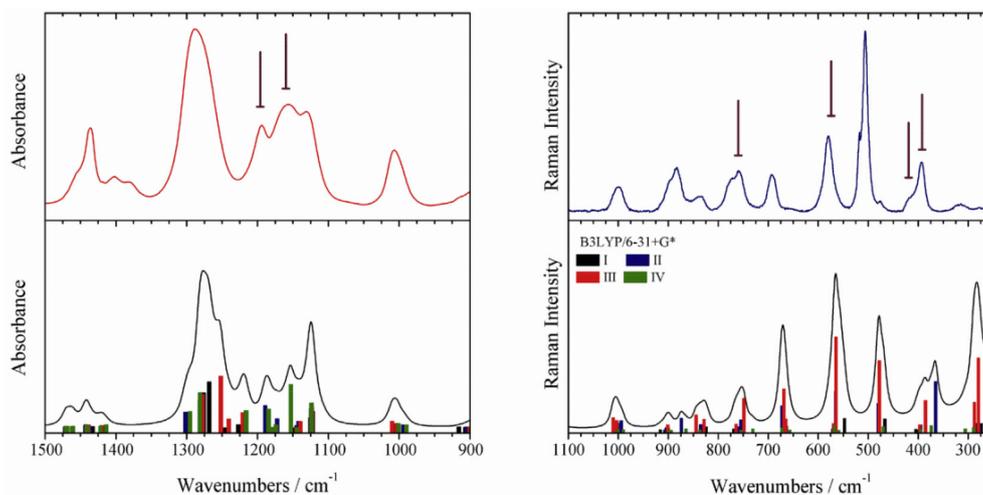


Fig. 4. Experimental FTIR (upper red trace) and Raman spectra (upper blue trace) of liquid $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$ and weighted sum of the computed spectra for the four most stable forms of DTG calculated with the B3LYP/6-31 + G^* approximation (lower black trace). The absorbance or Raman intensity of the normal modes for the four most stable conformers are shown in bars. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

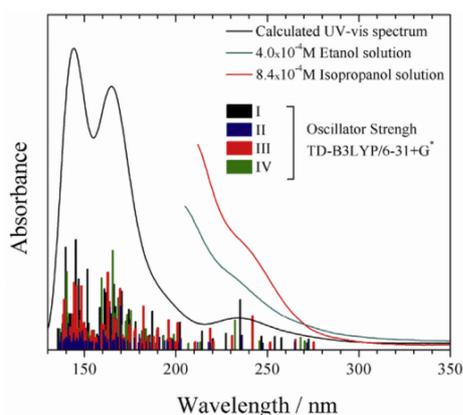


Fig. 5. Experimental absorption spectra of DTG (in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, light blue trace, and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, red trace), theoretical UV–visible spectrum (black trace) and oscillator strength of the electronic transitions calculated for the four most stable conformers of $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$ with the TD-B3LYP/6-31 + G^* approximation (bars). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

liquid DTG can only be fully interpreted by the presence of the four most stable conformers. The UV–visible spectra present a low-intensity band around 230 nm, that was interpreted by the aid of TD-DFT calculations as arising mainly from $n \rightarrow \pi^*$ transitions localized at the C=O groups. These transitions may be the responsible for the rich photochemistry of DTG as observed in levitation conditions [1].

Acknowledgement

The authors thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP-0352), the Agencia Nacional Científica y Tecnológica (PICT11-0647 and PICT14-3266), the Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X684) and the international cooperation program ECOS-MinCyT (A13E05) for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.02.058>.

References

- [1] Y.A. Tobón, S. Seng, A.L. Picone, Y.B. Bava, L.C. Juncal, M. Moreau, R.M. Romano, J. Barbillat, S. Sobanska, Photochemistry of single particles using acoustic levitation coupled with Raman microspectrometry, submitted to J. Raman Spectrosc.
- [2] J.P. Danehy, M.Y. Oester, Oxidation of organic divalent sulfur by iodine. I. Alternative pathways for thiols as determined by structure, J. Org. Chem. 32 (1967) 1491–1495, <http://dx.doi.org/10.1021/jo01280a041>.
- [3] D.N. Harpp, J.G. Gleason, Organic sulfur chemistry. X. Selective desulfurization of disulfides. Scope and mechanism, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 2437–2445, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00739a014>.
- [4] B. Boutevin, G. Rigal, M. El Asri, T. Lakhliif, Tklomkrisation en milieu aqueux, Macromol. Chem. Phys. 196 (1995) 2303–2319, <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1995.021960718>.
- [5] Y. Yamashina, Y. Kataoka, Y. Ura, Inclusion of an iodine molecule in a tiara-like octanuclear palladium thiolate complex, Eur. J. Inorg. Chem. 2014 (2014) 4073–4078, <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201402616>.
- [6] B. Zeynizadeh, Oxidative coupling of thiols to disulfides with iodine in wet acetonitrile, J. Chem. Res. 2002 (2002) 564–566, <http://dx.doi.org/10.3184/030823402103170781>.
- [7] B. Mandal, B. Basu, Recent advances in S–S bond formation, RSC Adv. 4 (2014) 13854, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra45997g>.
- [8] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, 2003.
- [9] V. Krishnakumar, G. Keresztury, T. Sundius, R. Ramasamy, Simulation of IR and Raman spectra based on scaled DFT force fields: a case study of 2-(methylthio)benzotrile, with emphasis on band assignment, J. Mol. Struct. 702 (2004) 9–21, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.004>.
- [10] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms, J. Comput. Chem. 29 (2008) 839–845, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20823>.
- [11] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the

- adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454–464, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00440-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-X).
- [12] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 8218–8224, <http://dx.doi.org/10.1063/1.477483>.
- [13] O. Sekiguchi, S. Tajima, Fragmentation of organosulfur compounds upon electron impact. Part III. Metastable decomposition of the molecular ions of methyl thioglycolate and ethyl thioglycolate, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 8 (1997) 801–808, [http://dx.doi.org/10.1016/S1044-0305\(97\)00079-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1044-0305(97)00079-2).
- [14] Y.B. Bava, L.M. Tamone, L.C. Juncal, S. Seng, Y.A. Tobón Correa, A.L. Picone, R.M. Romano, Experimental and theoretical IR study of methyl thioglycolate, CH₃OC(O)CH₂SH, in different phases: evidence of a dimer formation, submitted to *J. Mol. Struct.*
- [15] L.C. Juncal, M.V. Cozzarín, R.M. Romano, Conformational and spectroscopic study of xanthogen ethyl formates, ROC(S)SC(O)OCH₂CH₃. Isolation of CH₃CH₂OC(O)SH, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 139 (2015) 346–355, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.086>.
- [16] Y.A. Tobón, H.E. Di Loreto, C.O. Della Védova, R.M. Romano, Matrix isolation study of ethyl chloroformate, ClC(O)OCH₂CH₃, *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 139–145, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.09.007>.
- [17] L.C. Juncal, Y.A. Tobón, O.E. Piro, C.O. Della Védova, R.M. Romano, Structural, spectroscopic and theoretical studies on dixanthogens: (ROC(S)S)₂, with R = n-propyl and isopropyl, *New J. Chem.* 38 (2014) 3708, <http://dx.doi.org/10.1039/C4NJ00708E>.
- [18] A. Hermann, S.E. Ulic, C.O. Della Védova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes XC(O)SSR with X=F, Cl and R=CF₃, CH₃, *J. Fluor. Chem.* 112 (2001) 297–305, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00515-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00515-2).
- [19] A.P. Scott, L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: an evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502–16513, <http://dx.doi.org/10.1021/jp960976r>.

Valorisation de la thèse

Publications parues :

- Juncal L. C., Bava Y. B., Tamone L. M., Seng S., Tobón Y. A., Sobanska S., Picone A. L. and Romano R. M. Experimental and theoretical investigation on conformational and spectroscopic properties of dimethyl dithiodiglycolate, $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}]_2$, *Journal of Molecular Structure*, 2017, **1137**, 524-529.
- Bava Y. B., Tamone L. M., Juncal L. C., Seng S., Tobón Y. A., Sobanska S., Picone A. L. and Romano R. M. Experimental and theoretical IR study of methyl thioglycolate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$, in different phases: evidence of a dimer formation, *Journal of Molecular Structure*, 2017, **1139**, 160-165.
- Bava Y. B., Tamone L. M., Juncal L. C., Seng S., Tobón Y. A., Sobanska S., Picone A. L. and Romano R. M. Gas-phase and matrix-isolation photochemistry of methyl thioglycolate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$: influence of the presence of molecular oxygen in the photochemical mechanisms, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, **334**, 101-107.
- Tobón Y. A., Seng S., Picone A. L., Bava Y. B., Juncal L. C., Moreau M., Romano R. M., Barbillat J. and Sobanska S. Photochemistry of unique atmospheric particle using acoustic levitation technique coupled with Raman microspectrometry, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, **48**, 1135-1137.

Publications soumises :

- Seng S., Guo F., Tobón Y. A., Ishikawa T., Moreau M., Ishizaka S. and Sobanska S. Deliquescence behavior of photo-irradiated single NaNO_3 droplets. Soumise dans le journal *Atmospheric Environment*.
- Seng S., Picone A. L., Bava Y. B., Juncal L. C., Moreau M., Ciuraru R., George C., Romano R. M., Sobanska S. and Tobón Y. A. Formation of Elemental Sulphur and Sulphate Particles by Photochemistry of Organosulphur containing droplets. Soumise dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics*.

Communications dans des congrès internationaux :

Présentations orales :

- Seng S., Fangqin G., Ishikawa T., Moreau M., Ishizaka S., Tobon Y., Sobanska S. Influence of the photodegradation of NaNO_3 single droplets on their hygroscopic properties. International Conference on Aerosol Cycle, 21-23 March 2017, Villeneuve d'Ascq, France.
- Seng S., Tamone L. M., Bava Y. B., Juncal L. C., Tobón Y. A., Sobanska S., Picone A. L., Romano R. Influence of O_2 on the photochemistry of sulfur organic species – Matrix isolation experiment. Goldschmidt 2017, 13-18 August 2017, Paris, France.

Présentation par affiche :

- Seng S., Guo F., Ishikawa T., Ishizaka S., Tobon Y., Sobanska S.. Photo-transformation of single NaNO_3 particle and influence on their hygroscopic properties. European Aerosol Conference 2016, 4-9 September 2016, Tours, France. **Prix du meilleur poster.**

Communications dans des congrès nationaux :

Présentations orales :

- Seng S., Bava Y., Moreau M., Picone L., Romano R., Tobon Y., Sobanska S. Phototransformation de particules d'intérêt atmosphérique et influence sur leur propriété d'hygroscopicité. Journée des Doctorants IRePSE, 8 July 2015, Villeneuve d'Ascq, France.
- Seng S., Bava Y., Juncal L., Picone L., Moreau M., Romano R., Tobon Y., Sobanska S. Photo-dégradation de particules atmosphériques contenant des composés organiques soufrés d'origine marine. 16èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, 19-23 October 2015, Gerona, Spain.
- Seng S., Moreau M., Tobon Y., Sobanska S.. Photo-transformation de particules de NaNO_3 et influence sur leur propriété d'hygroscopicité. Workshop SON 2016, 7-8 June 2016, Villeneuve d'Ascq, France.

Présentations par affiches :

- Seng S., Nguyen T.T., Moreau M., Boussekey L., Tobon Y. and Sobanska S. Chemistry of particles by using levitation systems, 2ème Journée CaPPA, 17 février 2015, Villeneuve d'Ascq, France.
- Seng S., Moreau M., Tobon Y., Sobanska S. Photo-transformation de particules individuelles et influence sur leur propriété d'hygroscopicité. Journée Découverte de la Recherche 2015, 25 mars 2015, Villeneuve d'Ascq, France.
- Seng S., Tobón Y., Picone L., Bava Y., Juncal L., Tamone L., Romano R., Sobanska S. Photochemistry of sulfur containing species with atmospheric interest, 3ème Journée CaPPA, 25 février 2016, Villeneuve d'Ascq, France.
- Seng S., Tobón Y., Moreau M., Sobanska S. Photo-transformation of nitrate levitated particles and influence on their hygroscopic properties, 3ème Journée CaPPA, 25 février 2016, Villeneuve d'Ascq, France.
- Seng S., Bava Y., Moreau M., Picone L., Romano R., Tobón Y., Sobanska S. Photo-transformation de particules d'intérêt atmosphérique et influence sur leur propriété d'hygroscopicité, Journée Découverte de la Recherche 2016, 30 mars 2016, Villeneuve d'Ascq, France.

Résumé

Phototransformation de composés d'intérêt atmosphérique. Etudes spectroscopiques en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles.

Les aérosols marins représentent près de la moitié des particules émises dans l'atmosphère. Par ailleurs, l'activité biologique dans les océans génère des composés organiques soufrés qui sont émis dans la troposphère sous forme gazeuse ou sont transportés avec les particules de sels de mer. Ces particules exposées aux gaz atmosphériques, au rayonnement solaire et à l'humidité sont sujettes aux modifications physicochimiques. L'étude de ces processus de transformations en laboratoire est indispensable à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans ces processus, et de l'impact des aérosols sur les propriétés physiques et chimiques de l'atmosphère.

Dans ce travail, les évolutions photochimiques de composés inorganiques et organiques soufrés, analogues de composés d'origine marine, ont été étudiées en phase gaz, en matrice cryogénique et à l'échelle des particules individuelles par spectroscopie. Le dispositif de lévitation acoustique couplé à la microspectrométrie Raman se révèle être un outil pertinent pour étudier les mécanismes de photochimie à l'échelle de la particule. L'impact de la phototransformation des particules de NaNO_3 sur leurs propriétés d'hygroscopicité a été démontré. Les études menées en matrice cryogénique sont particulièrement intéressantes pour l'étude des processus unimoléculaires impliqués dans la photodégradation de composés organiques soufrés et complémentaires des études en phase gaz. Les composés formés par photolyse en phase gaz et en phase condensée sont d'intérêt atmosphérique et ont un impact potentiel sur le bilan du soufre atmosphérique. La présence de dioxygène et d'eau modifie les mécanismes et la nature des photoproduits.

Mots-clés : Aérosols atmosphériques, photochimie, hygroscopicité, lévitation acoustique, phase gaz, isolement en matrice cryogénique, sels marins, composés organiques soufrés.