



Université de Lille – Sciences et Technologies

École doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement-N°104

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Spécialité : Chimie théorique, physique, et analytique

Par

Mikel SADER

Photoréactivité et comportement de phases des particules d'intérêt atmosphérique : Étude à l'échelle de la particule individuelle en lévitation

Soutenue publiquement le 11 décembre 2023, devant les membres de jury :

Rapporteurs

Dr. Gilles MAILHOT

Directeur de recherche CNRS, Clermont-Ferrand

Pr. Abdelkhaleq CHAKIR

Professeur, Université de Reims

Examineurs

Dr. Véronique DAËLE (Président du jury) Directrice de recherche CNRS, Orléans

Dr. Marie CHOËL

Maître de conférences, Université de Lille

Directeur de thèse

Pr. Gabriel BILLON

Professeur, Université de Lille

Co-encadrante de thèse

Dr. Yeny TOBÓN

Maître de conférences, Université de Lille

Remerciements

Ce travail de thèse se déroule au sein du Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE, UMR CNRS 8516) à Villeneuve d'Ascq, à l'université de Lille.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'université de Lille-Faculté des sciences et technologies pour avoir fourni l'environnement académique propice à la recherche et à l'apprentissage. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers la doyenne de la faculté, Madame Laurence DUCHIEN, ainsi qu'envers le directeur général de la fondation de l'université de Lille, Monsieur Jean-Christophe CAMART, pour leurs précieuses directives et leurs qualités scientifiques exceptionnelles.

J'aimerais également remercier Monsieur le Dr. Hervé VEZIN, directeur du LASIRE, pour m'avoir accueilli au sein de son unité. Sa confiance, son ouverture d'esprit et son soutien, ont été des éléments essentiels pour la réalisation de ce travail de recherche. Je tiens à le remercier sincèrement de m'avoir offert les moyens et les conditions optimales pour mener à bien ce projet de thèse. Je voudrais également remercier le directeur de l'école doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED 104-SMRE), Monsieur Frédéric PAROL, pour son accueil au sein de l'ED, et pour sa surveillance permanente de mon travail.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur le Dr. Gilles MAILHOT et Monsieur le Pr. Abdelkhaleq CHAKIR, pour avoir accepté la responsabilité d'être les rapporteurs de cette thèse. De plus, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Madame le Dr. Véronique DAËLE et Madame le Dr. Marie CHOËL pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance de cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse, Monsieur le Pr. Gabriel BILLON, et mon encadrante, Madame le Dr. Yeny TOBÓN, pour leur dévouement exceptionnel. Leur disponibilité, leurs conseils avisés et leur engagement continu dans l'avancement de ce travail ont été inestimables. Ils ont su créer un environnement de recherche favorable, me permettant de surmonter toutes les difficultés rencontrées. Je leur exprime ma gratitude pour les discussions enrichissantes que nous avons eues au cours de ces trois années, qui ont largement contribué à élargir ma capacité d'interprétation. Je voudrais également remercier l'ingénieure de recherche Madame Myriam MOREAU, et les techniciens Monsieur Jean-Pierre VERWAERDE et Madame Vivianne BLOTIAU pour leurs soutiens au moment où j'avais des problèmes techniques au laboratoire. Un immense merci à Monsieur. Julien TUGLER le « IT » du LASIRE, qui a été toujours là pour résoudre tous les problèmes informatiques rencontrés durant ma thèse.

Je désire manifester ma gratitude envers Mme Estelle ROTH et Mme Céline TOUBIN, qui ont accepté d'être membres de mon comité de suivi de thèse au cours de mes deux

premières années, et qui ont accepté la tâche importante d'évaluer mon travail de thèse. Leurs commentaires constructifs et leurs évaluations ont grandement enrichi mon travail.

Je suis profondément également reconnaissant envers toutes les personnes qui ont joué un rôle déterminant dans la réussite de ce projet de thèse. Dans ce cadre, je tiens à remercier Madame Najiha AZARKAN du LASIRE, Monsieur le Dr. Hichem BOUZIDI du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air à Douai (France), et Monsieur le Pr. Andreas ZUEND de l'Université de McGill (Canada). Leurs contributions ont été essentielles. Merci pour leurs coopérations.

Cette thèse de doctorat a été un voyage exigeant, mais grâce à ma famille, j'ai pu surmonter les défis et atteindre ce jalon important. Leurs encouragements et leur présence ont été inestimables, et je ne pourrais pas avoir réussi sans eux. Merci du fond du cœur pour avoir été à mes côtés tout au long de cette aventure.

Je tenais à prendre un moment pour exprimer ma gratitude à mes amis de la résidence : Robine SABAT, Lina MISILMANY, Yara AL BANNA, Abd AL KARIM, Haitham GHANEM, pour les moments exceptionnels que nous avons partagés. Les soirées passées ensemble, les discussions passionnantes, et les fous rires ont été des bouffées d'air frais bienvenues au milieu de mes recherches intenses. Merci de tout cœur pour ces précieux souvenirs et pour avoir fait de cette période de ma vie un chapitre inoubliable. Je suis impatient de créer encore plus de souvenirs inoubliables avec vous. Vous êtes des amis formidables.

Finalement, je voudrais remercier le Labex CAPPA (ANR-11-LABX-0005-01) pour le financement de cette thèse. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre des recherches menées par le groupe de travail 2 (WP2) « Physico-chimie des aérosols : formation, vieillissement, implications pour le rayonnement et l'environnement » du Labex CaPPA.

Résumé

Photoréactivité et comportement de phases des particules d'intérêt atmosphérique : Étude à l'échelle de la particule individuelle en lévitation

Les particules atmosphériques jouent un rôle important dans les phénomènes du changement climatique. Elles modifient les propriétés microphysiques des nuages, et par conséquent leurs propriétés optiques, leur proportion, et leur temps de vie. Les océans sont la principale source d'aérosols naturels dans l'atmosphère. La composition de ces aérosols est complexe, et les particules fraîchement émises reflètent la composition de l'eau de mer dont elles sont issues. Par ailleurs, l'activité biologique marine enrichit dans une certaine mesure ces aérosols en matière organique. La composition de ces particules évolue dans l'atmosphère marine polluée et au cours du vieillissement lors du transport dans l'atmosphère par interactions avec la lumière solaire et l'exposition aux gaz atmosphériques, à d'autres particules et à l'humidité, modifiant leurs caractéristiques physico-chimiques. L'étude approfondie des particules en laboratoire est d'une importance cruciale pour comprendre les processus physicochimiques des aérosols dans l'atmosphère.

Dans cette thèse, nous avons étudié le comportement de phases et la photodégradation d'aérosols formés à partir de mélanges internes de composés organiques et inorganiques analogues aux espèces trouvées dans les aérosols marins frais et pollués par des émissions anthropiques. Les études ont été réalisées sur des particules individuelles en suspension dans l'air et déposées sur des substrats hydrophobes. La technique de micro-spectrométrie Raman couplée à une chambre de lévitation acoustique a été fondamentale pour la compréhension in-situ de l'état de mélange des particules lors de leur exposition à la lumière et à l'humidité, grâce à l'obtention de spectres résolus spatialement. La photolyse directe des particules d'acide malonique en lévitation, en l'absence d'un oxydant a été démontrée, ainsi que l'effet de la présence du sel NaCl sur les produits de photodégradation. L'impact des photoproduits sur les propriétés d'hygroscopicité des particules a également été mis en évidence. Des études réalisées sur des gouttelettes complexes contenant un oligomère, du sulfate d'ammonium et de l'acide glycolique ont révélé la coexistence de trois phases liquides dans la gouttelette, ainsi que la cristallisation prématurée du sel inorganique à une humidité relative élevée. L'effet de la lumière UV-Visible sur les propriétés d'hygroscopicité et la séparation de phases des particules en lévitation a été démontré.

Mots-clés: Aérosol atmosphérique, lévitation acoustique, particule individuelle, photochimie, micro-spectrométrie Raman, hygroscopicité, sel marin, séparation de phase liquide-liquide.

Abstract

Photoreactivity and phase behavior of atmospherically relevant particles: Study at the individual particle scale in levitation

Atmospheric particles play a significant role in climate change. They modify the microphysical properties of clouds, and consequently their optical properties, their proportion, and their lifetime. The oceans are the main source of natural aerosols in the atmosphere. The composition of these aerosols is complex, and freshly emitted particles reflect the composition of the seawater from which they originate. In addition, marine biological activity enriches these aerosols to some extent with organic matter. The composition of these particles evolves in the polluted marine atmosphere and during aging as they travel through the atmosphere, by interactions with sunlight and exposure to atmospheric gases, other particles, and humidity, modifying their physicochemical characteristics. In depth-study of particles in the laboratory is of crucial importance for understanding the physicochemical processes of aerosols in the atmosphere.

In this thesis, we studied the phase behavior and photodegradation of aerosols formed from internal mixtures of organic and inorganic compounds analogous to the species found in fresh and polluted marine aerosols from anthropogenic emissions. The studies were conducted on individual particles suspended in air and deposited on hydrophobic substrates. The Raman micro-spectrometry technique coupled to an acoustic levitation chamber was fundamental for understanding in-situ the state of mixing of the particles during their exposure to light and humidity, through the acquisition of spatially resolved spectra. The direct photolysis of malonic acid particles in levitation, in the absence of an oxidant, has been demonstrated, as well as the effect of the presence of NaCl salt on the photodegradation products. The impact of the photoproducts on the hygroscopic properties of the particles has also been highlighted. Studies carried out on complex droplets containing an oligomer, ammonium sulfate, and glycolic acid revealed the coexistence of three liquid phases in the droplet, as well as the premature crystallization of the inorganic salt at high relative humidity. The effect of the UV-Visible light on the hygroscopic properties and the phase separation of levitated particles has been demonstrated.

Keywords: Atmospheric aerosol, acoustic levitation, single-particle, photochemistry, Raman micro-spectrometry, hygroscopicity, marine salt, liquid-liquid phase separation.

Table des matières

Liste des abréviations	13
Introduction générale	17
Références bibliographiques	22
Chapitre 1 État de l’art : Les aérosols atmosphériques et les aérosols marins	27
Introduction	29
1 Les aérosols atmosphériques	29
1.1 Sources et types des aérosols émis dans l’atmosphère	29
1.2 Propriétés physicochimiques des aérosols	30
1.2.1 Taille des aérosols atmosphériques	31
1.2.2 Morphologie des aérosols atmosphériques	32
1.3 Les aérosols atmosphériques : effets sanitaires et climatiques	33
2 Les aérosols marins	35
2.1 Sources des aérosols marins : aérosols organiques primaires et secondaires	36
2.1.1 Formation des particules primaires dans la couche limite atmosphérique marine.	36
2.1.2 Formation des particules secondaires dans la couche limite atmosphérique marine. .	37
2.2 Propriétés physicochimiques des aérosols d’origine marine	38
2.2.1 Taille des particules d’aérosols marins	38
2.2.2 Composition chimique des particules d’aérosols marins	38
2.3 Propriétés hygroscopiques des particules	40
2.3.1 Théorie de Köhler	41
2.3.2 Facteur de croissance	43
2.3.3 Transitions de phase des particules d’aérosols	44
2.3.3.1 Efflorescence	44
2.3.3.2 Déliquescence	45
A. Déliquescence d'aérosols purs : cas du chlorure de sodium	46
B. Déliquescence d’aérosols complexes : cas du mélange NaCl/acide malonique	46
2.3.3.3 Séparation de phase liquide-liquide	49
2.4 Influence des acides organiques solubles sur le comportement de phases des particules d’origine marine	51
2.5 Réactivités chimique et photochimique des aérosols marins	52
2.5.1 Rôle de la fraction organique sur la réactivité chimique des aérosols marins	52
2.5.2 Rôle de la fraction organique sur la réactivité photochimique des aérosols marins	53
2.6 Impact de la photoréactivité sur les propriétés hygroscopiques des aérosols marins	56

3 Conclusion et motivation de la thèse.....	57
Liste des figures.....	60
Liste des tableaux.....	61
Références bibliographiques.....	62
Chapitre 2 Matériels et méthodes.....	83
Introduction.....	85
1 Dispositif de lévitation acoustique couplé à la micro-spectrométrie Raman.....	85
1.1 Approches utilisées pour l'étude des particules individuelles.....	86
1.2 Principe de fonctionnement du dispositif de lévitation acoustique.....	87
1.3 La micro-spectrométrie Raman confocale.....	90
1.3.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	90
1.3.2. La micro-spectrométrie Raman.....	90
1.4 Couplage lévitation acoustique/micro-spectrométrie Raman.....	93
2 Préparation et mise en lévitation d'aérosols synthétiques.....	95
3 Étude de la morphologie et de la composition chimique des particules en lévitation.....	96
4 Propriétés d'hygroscopicité des particules.....	97
5 Séparation de phases des particules.....	99
6 Photolyse des particules individuelles en lévitation.....	100
7 Étude de la morphologie des particules déposées sur un substrat hydrophobe.....	101
8 Conclusion.....	102
Liste des figures.....	104
Références bibliographiques.....	105
Chapitre 3 Photodégradation et influence sur les propriétés d'hygroscopicité de particules de chlorure de sodium et d'acide malonique.....	113
Introduction.....	115
1 Photodégradation des gouttelettes de MA₂ pur et mélangées avec NaCl.....	116
1.1 Préparation des gouttelettes et irradiation.....	116
1.2 Caractérisation chimique des gouttelettes avant irradiation.....	117
1.3 Caractérisation chimique des gouttelettes après irradiation.....	119
2 Propriétés d'hygroscopicité des gouttelettes avant et après irradiation.....	122
2.1 Préparation de gouttelettes et humidogrammes.....	122
2.2 Processus de déliquescence avant et après irradiation.....	123
2.2.1 Particules de MA ₂ pur.....	123
2.2.2 Particules de NaCl/MA ₂	124
2.3 Processus d'efflorescence avant et après irradiation.....	128

2.3.1	Particules de MA ₂ pur	128
2.3.2	Particules de NaCl/MA ₂	130
3	Conclusion	134
	Liste des figures	137
	Liste des tableaux	138
	Références bibliographiques	139
Chapitre 4 Comportement de phases d'aérosols complexes d'oligomère, d'acide glycolique et de sulfate d'ammonium		146
	Introduction	148
1	Étude des particules avant photolyse	150
2	Préparation des gouttelettes de PEG/AG/SA	150
3	Caractérisation des composés purs par micro-spectrométrie Raman	151
4	Comportement de phases des particules de PEG/AG/SA à humidité relative variable	154
4.1	Propriétés hygroscopiques des particules individuelles en lévitation	155
4.1.1	Processus d'efflorescence et de déliquescence des particules de PEG/AG/SA (1:1:1)	156
4.1.2	Processus d'efflorescence et de déliquescence des particules de PEG/AG/SA (1:1:3)	159
4.1.3	Processus d'efflorescence et de déliquescence des particules de PEG/AG/SA (3:1:1)	161
4.2	Mise en évidence de la séparation de phases des particules en lévitation	164
4.2.1	PEG/AG/SA (1:1:1)	165
4.2.2	PEG/AG/SA (1:1:3)	176
4.2.3	PEG/AG/SA (3:1:1)	181
4.2.4	Comparaison des phénomènes de séparation de phases des particules de PEG/AG/SA en lévitation	189
4.3	Études des particules déposées sur un substrat hydrophobe	191
4.3.1	PEG/AG/SA (1:1:1)	192
4.3.2	PEG/AG/SA (1:1:3)	194
4.3.3	PEG/AG/SA (3:1:1)	195
4.3.4	Comparaison des phénomènes de séparation de phases des particules de PEG/AG/SA déposées sur un substrat hydrophobe	197
4.4	Comparaison de la SPLL des particules de PEG/AG/SA en lévitation et déposées sur un substrat hydrophobe	198
5	Modèle théorique AIOMFAC : Étude de la SPLL et comparaison avec les résultats obtenus expérimentalement	200
6	Conclusion	202
	Liste des figures	205
	Liste des tableaux	207

Références bibliographiques	208
Chapitre 5 Photodégradation d'une particule d'aérosol de PEG/AG/SA en lévitation : Influence sur la composition et le comportement de phases	218
Introduction	220
1 Préparation des gouttelettes et photolyse	220
2 Caractérisation des gouttelettes pendant la photolyse	220
3 Comportement de phases de la particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation après la photolyse.....	223
3.1 Propriétés hygroscopiques de la particule après la photolyse	223
3.1.1 Processus d'efflorescence	224
3.1.2 Processus de déliquescence.....	225
3.2 Mise en évidence de la séparation de phases de la particule après la photolyse	227
3.2.1 Séparation de phases pendant la déshydratation	227
3.2.2 Séparation de phases pendant l'hydratation.....	232
3.2.3 Comparaison des phénomènes de séparation de phases des particules PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation avant et après la photolyse	234
4 Conclusion	236
Liste des figures.....	238
Liste des tableaux.....	239
Références bibliographiques.....	240
Conclusion et perspectives.....	242
Annexes.....	250

Liste des abréviations

AC	<i>Alternating Current</i> Courant alternatif
AG	Acide Glycolique
AIOMFAC	<i>Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients</i>
AOP	Aérosol Organique Primaire
AOS	Aérosol Organique Secondaire
BC	<i>Black Carbon</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> Dispositif à transfert de charges
CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei</i> Noyaux de condensation nuageux
CK-EDB	<i>Comparative-Kinetics Electrodynamic Balance</i> Balance électrodynamique à cinétique comparative
CLA	Couche Limite Atmosphérique
CO	Monoxyde de carbone
COV	Composé Organique Volatil
COVB	Composé Organique Volatil Biogénique
cSt	centiStokes
DCr	Diamètre Critique
DC	<i>Direct Current</i> Courant continu
DCA	<i>DiCarboxylic Acid</i> Acide dicarboxylique
DMS	<i>DiMethyl Sulfide</i> Sulfure de diméthyle
DRH	<i>Deliquescence Relative Humidity</i> Humidité relative de déliquescence
E-AIM	<i>Extended Atmospheric Inorganic Model</i>
EDB	<i>ElectroDynamic Balance</i> Balance électrodynamique
ERH	<i>Efflorescence Relative Humidity</i> Humidité relative d'efflorescence
FR	Forçage Radiatif

FRE	Forçage Radiatif Effectif
GF	<i>Growth Factor</i> Facteur de croissance
GlyA	<i>Glyoxylic Acid</i> Acide glyoxylique
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IR	InfraRouge
MA⁻	malonate monoanionique
MA₂	<i>Malonic Acid</i> Acide Malonique
MA²⁻	malonate dianionique
MCA	<i>MonoCarboxylic Acid</i> Acide monocarboxylique
MDRH	<i>Mutual Deliquescence Relative Humidity</i> Humidité relative de déliquescence mutuelle
MERH	<i>Mutual Efflorescence Relative Humidity</i> Humidité relative d'efflorescence mutuelle
MRH	<i>Mixture Relative Humidity</i> Humidité relative du mélange
NA	<i>Numerical Aperture</i> Ouverture numérique
Na₂M	Malonate disodique
NaMA	Malonate monosodique
NO_x	Oxydes d'azote
OA₂	<i>Oxalic Acid</i> Acide oxalique
PBAP	<i>Primary Biological Aerosol Particles</i> Particule aérosol biologique primaires
PE	Point Eutonique
PEG	Poly-Éthylène Glycol
PM₁	<i>Particulate Matter under 1 μm</i> Particule de taille inférieure à 1 μm
PM₁₀	<i>Particulate Matter under 10 μm</i> Particule de taille inférieure à 10 μm
Q-EDB	<i>Quadrupole ElectroDynamic Balance</i>

	Balance électrodynamique quadrupolaire
RH	<i>Relative Humidity</i> Humidité relative
SA	Sulfate d'Ammonium
SPLL	Séparation de phase liquide-liquide
SRH	<i>Separation Relative Humidity</i> Humidité relative de séparation
SSA	<i>Sea Spray Aerosols</i> Aérosol d'embruns marins
UNIFAC	<i>UNI Functional-group Activity Coefficients</i>
WSOC	<i>Water Soluble Organic Carbon</i>

Introduction générale

La troposphère est un compartiment complexe entourant la terre et se situant dans les 8 à 15 premiers kilomètres. Il est formé de 78,08 % de diazote (N_2), de 20,95 % de dioxygène (O_2), de 0,93 % d'argon (Ar), et d'autres gaz de concentrations de l'ordre du ppm, comme le dioxyde de carbone (CO_2), la vapeur d'eau (très variable), le dihydrogène (H_2), le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4) (Petzold et Kärcher 2012), ainsi que des traces de gaz et de COV.

Ce compartiment est constitué de 5 couches, qui sont la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'ionosphère, dont la première constitue 90% de la masse totale de l'atmosphère. C'est là où se situent les différents phénomènes météorologiques. Un grand nombre d'espèces chimiques sont concentrées dans la troposphère. D'ailleurs, les espèces gazeuses et condensées sous forme de particules et de gouttelettes jouent un rôle primordial dans les différents processus physico-chimiques atmosphériques, et influencent le forçage radiatif du système climatique.

Dans le langage des sciences de l'atmosphère, les aérosols atmosphériques sont des suspensions de toutes substances existant en phase solide et/ou liquide dans l'atmosphère, à l'exclusion des hydrométéores, dans des conditions normales, et présentant une stabilité minimale dans l'air assurant une durée de vie atmosphérique d'au moins 1h (Tomasi et Kokhanovsky 2017 ; Laj et Sellegri 2003). Ces particules peuvent atteindre une taille qui peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres (Renoux et Boulaud 1998). La diversité de leur composition est vaste, et le nombre et la variété des sources sont importants. Les aérosols peuvent être d'origine naturelle ou anthropique (Masclat et Cachier 1998; Stortini et al. 2009). Les sources naturelles sont d'origine marine, terrigène et volcanique (Artiñano et al. 2003; Almeida et al. 2005). Pour les sources anthropiques, on distingue notamment l'activité industrielle, la combustion de la biomasse (dont l'automobile) et l'agriculture (Huang et al. 2009). À noter qu'il existe également deux types d'aérosols selon leur processus de formation : les aérosols dits primaires, qui sont émis directement dans l'atmosphère par des processus mécaniques, et les aérosols dits secondaires, qui sont formés dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux par des processus de conversion gaz-particule (Kanakidou et al. 2005). Les processus secondaires contribuent jusqu'à 90% du nombre total de noyaux de condensation nuageux (CCN) (Ren et al. 2023).

Les particules atmosphériques jouent un rôle très important dans le phénomène du changement climatique. Elles modifient les propriétés microphysiques des nuages, et par suite leurs propriétés optiques, leur proportion, et leur durée de vie. Également, les aérosols sont les principaux vecteurs des polluants dans l'atmosphère : ils peuvent polluer les eaux, les sols (Vogel et al. 2009), et dégrader les bâtiments (Grossi et Brimblecombe 2002). Leur influence n'est pas seulement limitée à l'environnement et à la qualité de l'air, ils affectent également la santé humaine (Adams et al. 1999). De plus, les aérosols sont caractérisés par une surface spécifique élevée, et une certaine teneur en eau, cela leur confère des propriétés réactionnelles exceptionnelles pour la chimie multiphasique, provoquant ainsi des changements dans la composition et les propriétés des particules. Cette dynamique influence la qualité de l'air, ainsi que les concentrations d'espèces en phase gazeuse (Laskin et al. 2019).

Afin de bien comprendre l'impact des aérosols, en plus d'identifier leurs sources, de mesurer leurs concentrations, leur taille et leur composition chimique, il est important de travailler sur le vieillissement atmosphérique par exposition aux gaz réactifs, au rayonnement solaire et à l'humidité. La compréhension des processus physicochimiques au sein des particules n'est pas très bien connue, en raison de la complexité des systèmes multiphasiques. Cependant, l'étude des processus à l'échelle des particules individuelles constitue un passage obligatoire pour mieux comprendre les phénomènes à l'échelle globale (Giebl et al. 2002; Pavuluri et al. 2015; Kawamura et Bikkina 2016). Pour cette raison, nous travaillerons dans cette thèse à l'échelle de la particule unique sur des systèmes simplifiés préparés au laboratoire.

La biosphère de notre planète est constituée de différents compartiments (air, eau, sol), dont les océans couvrent deux tiers de la surface terrestre. En conséquence, les océans constituent une source majeure d'aérosols naturels avec une émission annuelle estimée entre 1000 et 10000 Tg (Seinfeld et Pandis 2006). Ainsi, près de la moitié en masse des aérosols émis dans l'atmosphère est due au déferlement des vagues à la surface des océans, ce qui fait de ces particules marines un sujet d'intérêt pour les scientifiques s'intéressant aux aérosols.

Les aérosols marins fraîchement formés sont principalement constitués de NaCl et de petites quantités d'autres ions tels que les Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ et Br^- , ainsi que des quantités non négligeables de phytoplancton décomposé (Seinfeld et Pandis 2006). Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et le nitrate de sodium ($NaNO_3$), peuvent également être trouvés dans les aérosols marins vieillis, car ce sont des produits de réaction de NaCl avec des espèces contenant du soufre et de l'azote dans l'atmosphère. Dans l'environnement marin pollué, impacté par des émissions anthropiques, les sulfates d'ammonium [$(NH_4)_2SO_4$ et NH_4HSO_4], et le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), représentent des composants très importants des aérosols marins. Ils sont formés respectivement par des réactions du gaz ammoniac, NH_3 , avec l'acide sulfurique, H_2SO_4 , et l'acide nitrique, HNO_3 (Jickells et al. 2003; Li et al. 2003).

En outre, l'activité biologique marine et le transport dans l'atmosphère contribuent à l'enrichissement en matière organique des aérosols marins. Cette fraction organique dépend de la taille de la particule, et est très variable en termes de composition. Elle peut représenter plus de 50% de la masse totale de l'aérosol (Cochran et al. 2017; O'Dowd et Leeuw 2007). Des travaux sur le terrain ont révélé que les aérosols de sel de mer peuvent interagir avec des acides carboxyliques solubles dans l'eau, et produire une chute des teneurs en chlorure au profit de la formation de sels d'acides carboxyliques (Laskin et al. 2012). Cela suggère que les aérosols de sel de mer peuvent être transformés chimiquement non seulement par des acides forts, mais aussi par des acides carboxyliques (acides faibles) présents dans l'atmosphère (Saha et Mathi 2023; Shao et al. 2018).

Lors de leur transport dans l'atmosphère, les particules atmosphériques interagissent avec différents agents environnementaux (oxydants atmosphériques, rayonnement solaire, eau, autres particules et composés volatils...), ce qui modifie leurs propriétés physicochimiques, telles que les propriétés hygroscopiques (capacité à absorber ou à libérer l'eau) et optiques,

la morphologie, et l'état de mélange qui correspond à la répartition des espèces chimiques au sein des particules (Rosati et al. 2021; Huang et al. 2021; Bouzidi et al. 2020; Li et al. 2017; Peng et al. 2016; Stewart et al. 2015; Ma et al. 2013, Pavuluri et al. 2015; Charbouillot et al. 2012; Riemer et al. 2019; Pierce et al. 1929).

Dans ce contexte, le but essentiel de cette thèse est de contribuer à la compréhension des processus hétérogènes dans l'environnement, et plus spécifiquement le vieillissement photochimique des particules individuelles d'aérosols atmosphériques en mélange interne organique/inorganique. L'influence de la photodégradation sur la transformation de phases des aérosols a été particulièrement étudiée. Les études ont été réalisées en laboratoire sur des particules individuelles en lévitation, et déposées sur des substrats hydrophobes, et les propriétés physicochimiques des particules ont été obtenues par micro-spectrométrie Raman et par microscopie optique. Des modèles thermodynamiques ont également été utilisés pour étayer les résultats expérimentaux. Les particules ont été préparées à partir de composés modèles de particules atmosphériques d'origine marine et impactées par des émissions anthropiques (activités industrielles, agricoles, etc).

Les objectifs spécifiques de ces expériences sont : (i) caractériser les particules après mélange des composés et après interaction avec la lumière ; (ii) identifier les photoproduits et proposer des mécanismes réactionnels ; (iii) étudier l'interaction des particules avec la vapeur d'eau et leur comportement de phases avant et après photolyse ; et (iv) comparer les résultats obtenus à l'échelle de la particule unique avec les résultats à l'échelle macroscopique rapportés dans la littérature.

La thèse est constituée de cinq chapitres : Le [chapitre 1](#) détaille l'état de l'art, la problématique et l'intérêt de ce travail de thèse. La méthodologie de travail et la description des dispositifs utilisés durant la thèse sont explicitées dans le [chapitre 2](#). Le [chapitre 3](#) décrit l'étude de la photodégradation des particules d'acide malonique en mélange interne avec NaCl, et de l'influence de la photoréactivité sur les transformations de phase de ces particules. Le [chapitre 4](#) est consacré à l'étude du comportement de phases des particules constituées des mélanges ternaires d'oligomère, d'acide glycolique, et de sulfate d'ammonium, et le [chapitre 5](#) est dédié à l'étude de l'influence de la lumière UV-Visible sur les transformations de phases de ces particules. Finalement, on clôture ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives.

Références bibliographiques

- Adams, Peter J., John H. Seinfeld, and Dorothy M. Koch. 1999. "Global Concentrations of Tropospheric Sulfate, Nitrate, and Ammonium Aerosol Simulated in a General Circulation Model." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104 (D11): 13791–823. <https://doi.org/10.1029/1999JD900083>.
- Almeida, S, C Pio, M Freitas, M Reis, and M Trancoso. 2005. "Source Apportionment of Fine and Coarse Particulate Matter in a Sub-Urban Area at the Western European Coast." *Atmospheric Environment* 39 (17): 3127–38. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.01.048>.
- Artiñano, Begoña, Pedro Salvador, Diana G. Alonso, Xavier Querol, and Andrés Alastuey. 2003. "Anthropogenic and Natural Influence on the PM10 and PM2.5 Aerosol in Madrid (Spain). Analysis of High Concentration Episodes." *Environmental Pollution* 125 (3): 453–65. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00078-2).
- Bouzidi, Hichem, Andreas Zuend, Jakub Ondráček, Jaroslav Schwarz, and Vladimír Ždímal. 2020. "Hygroscopic Behavior of Inorganic–Organic Aerosol Systems Including Ammonium Sulfate, Dicarboxylic Acids, and Oligomer." *Atmospheric Environment* 229 (May): 117481. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117481>.
- Charbouillot, Tiffany, Sophie Gorini, Guillaume Voyard, Marius Parazols, Marcello Brigante, Laurent Deguillaume, Anne-Marie Delort, and Gilles Mailhot. 2012. "Mechanism of Carboxylic Acid Photooxidation in Atmospheric Aqueous Phase: Formation, Fate and Reactivity." *Atmospheric Environment* 56 (September): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.079>.
- Cochran, Richard E., Olga Laskina, Jonathan V. Trueblood, Armando D. Estillore, Holly S. Morris, Thilina Jayarathne, Camille M. Sultana, et al. 2017. "Molecular Diversity of Sea Spray Aerosol Particles: Impact of Ocean Biology on Particle Composition and Hygroscopicity." *Chem* 2 (5): 655–67. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.03.007>.
- Giebl, H, A Berner, G Reischl, H Puxbaum, A Kasper-Giebl, and R Hitzenberger. 2002. "CCN Activation of Oxalic and Malonic Acid Test Aerosols with the University of Vienna Cloud Condensation Nuclei Counter." *Journal of Aerosol Science* 33 (12): 1623–34. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00115-5).
- Grossi, C. M., and P. Brimblecombe. 2002. "The Effect of Atmospheric Pollution on Building Materials." *Journal de Physique IV (Proceedings)* 12 (10): 197–210. <https://doi.org/10.1051/jp4:20020460>.
- Huang, Shunsheng, Jun Tu, Hongying Liu, Ming Hua, Qilin Liao, Jinshun Feng, Zhihua Weng, and Guangming Huang. 2009. "Multivariate Analysis of Trace Element Concentrations in Atmospheric Deposition in the Yangtze River Delta, East China." *Atmospheric Environment* 43 (36): 5781–90. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.055>.
- Huang, Yuanzhou, Fabian Mahrt, Shaun Xu, Manabu Shiraiwa, Andreas Zuend, and Allan K. Bertram. 2021. "Coexistence of Three Liquid Phases in Individual Atmospheric Aerosol Particles." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118 (16). <https://doi.org/10.1073/pnas.2102512118>.
- Jickells, T. D., S. D. Kelly, A. R. Baker, K. Biswas, P. F. Dennis, L. J. Spokes, M. Witt, and S. G. Yeatman. 2003. "Isotopic Evidence for a Marine Ammonia Source." *Geophysical Research Letters* 30 (7). <https://doi.org/10.1029/2002GL016728>.

- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, et al. 2005. "Organic Aerosol and Global Climate Modelling: A Review." *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (4): 1053–1123. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>.
- Kawamura, Kimitaka, and Srinivas Bikkina. 2016. "A Review of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in Atmospheric Aerosols: Molecular Distributions, Sources and Transformation." *Atmospheric Research* 170 (March): 140–60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.018>.
- Laj, Paolo, and Karine Sellegri. 2003. "Les aérosols atmosphériques: Impacts locaux, effets globaux." *Revue Française des Laboratoires* 2003 (349): 23–34. [https://doi.org/10.1016/S0338-9898\(03\)80466-3](https://doi.org/10.1016/S0338-9898(03)80466-3).
- Laskin, Alexander, Ryan C. Moffet, and Mary K. Gilles. 2019. "Chemical Imaging of Atmospheric Particles." *Accounts of Chemical Research* 52 (12): 3419–31. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00396>.
- Laskin, Alexander, Ryan C. Moffet, Mary K. Gilles, Jerome D. Fast, Rahul A. Zaveri, Bingbing Wang, Pascal Nigge, and Janani Shutthanandan. 2012. "Tropospheric Chemistry of Internally Mixed Sea Salt and Organic Particles: Surprising Reactivity of NaCl with Weak Organic Acids." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117 (D15). <https://doi.org/10.1029/2012JD017743>.
- Li, Jia, James R. Anderson, and Peter R. Buseck. 2003. "TEM Study of Aerosol Particles from Clean and Polluted Marine Boundary Layers over the North Atlantic." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (D6). <https://doi.org/10.1029/2002JD002106>.
- Li, Xue, Dhruvajyoti Gupta, Jisoo Lee, Geonhee Park, and Chul-Un Ro. 2017. "Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry." *Environmental Science & Technology* 51 (1): 263–70. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>.
- Ma, Qingxin, Jinzhu Ma, Chang Liu, Chengyue Lai, and Hong He. 2013. "Laboratory Study on the Hygroscopic Behavior of External and Internal C2–C4 Dicarboxylic Acid–NaCl Mixtures." *Environmental Science & Technology* 47 (18): 10381–88. <https://doi.org/10.1021/es4023267>.
- Masclat, P., and H. Cachier. 1998. "Atmospheric Particles. Physicochemical Characteristics (in French)." *Analisis* 26 (9): 11–16. <https://doi.org/10.1051/analisis:199826090011>.
- O'Dowd, Colin D, and Gerrit De Leeuw. 2007. "Marine Aerosol Production: A Review of the Current Knowledge." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365 (1856): 1753–74. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2043>.
- Pavuluri, C. M., K. Kawamura, N. Mihalopoulos, and T. Swaminathan. 2015. "Laboratory Photochemical Processing of Aqueous Aerosols: Formation and Degradation of Dicarboxylic Acids, Oxocarboxylic Acids and α -Dicarbonyls." *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (14): 7999–8012. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7999-2015>.
- Peng, Chao, Bo Jing, Yu-Cong Guo, Yun-Hong Zhang, and Mao-Fa Ge. 2016. "Hygroscopic Behavior of Multicomponent Aerosols Involving NaCl and Dicarboxylic Acids." *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (7): 1029–38. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09373>.
- Petzold, Andreas, and Bernd Kärcher. 2012. "Aerosols in the Atmosphere." In *Atmospheric Physics: Background – Methods – Trends*, edited by Ulrich Schumann, 37–53. Research Topics in Aerospace. Berlin, Heidelberg: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30183-4_3.

- Pierce, Willis Conway, A. Leviton, and W. Albert Noyes. 1929. "PHOTOCHEMICAL STUDIES. VIII. THE PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF MALONIC ACID BOTH IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF URANYL SULFATE." *Journal of the American Chemical Society* 51 (1): 80–89. <https://doi.org/10.1021/ja01376a010>.
- Ren, Jingye, Fang Zhang, Lu Chen, Gang Cao, Mengyu Liu, Xue Li, Hao Wu, Yiling Cheng, and Zhanqing Li. 2023. "Identifying the Hygroscopic Properties of Fine Aerosol Particles from Diverse Sources in Urban Atmosphere and the Applicability in Prediction of Cloud Nuclei." *Atmospheric Environment* 298 (April): 119615. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119615>.
- Renoux André and Boulaud Denis. 1998. *Les aérosols: physique et métrologie / André Renoux,... Denis Boulaud,...* Paris Londres New York: Tec & doc-Lavoisier.
- Riemer, N., Ault, A.P., West, M., Craig, R.L., Curtis, J.H., 2019. Aerosol Mixing State: Measurements, Modeling, and Impacts. *Reviews of Geophysics* 57, 187–249. <https://doi.org/10.1029/2018RG000615>
- Rosati, Bernadette, Sigurd Christiansen, Anders Dinesen, Pontus Roldin, Andreas Massling, E. Douglas Nilsson, and Merete Bilde. 2021. "The Impact of Atmospheric Oxidation on Hygroscopicity and Cloud Droplet Activation of Inorganic Sea Spray Aerosol." *Scientific Reports* 11 (1): 10008. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89346-6>.
- Saha, Subhamoy, and P. Mathi. 2023. "Exploring the Hygroscopicity and Chemical Composition Evolution in Organic-Inorganic Aerosols: A Study on Internally Mixed Malonic Acid-Metal (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) Nitrates." *Chemosphere* 336 (September): 139260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139260>.
- Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. J. Wiley,. <http://vlib.kmu.ac.ir/kmu/handle/kmu/82106>.
- Shao, Xu, Feng-Min Wu, Hui Yang, Shu-Feng Pang, and Yun-Hong Zhang. 2018. "Observing HNO₃ Release Dependent upon Metal Complexes in Malonic Acid/Nitrate Droplets." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 201 (August): 399–404. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.026>.
- Stewart, D. J., C. Cai, J. Naylor, T. C. Preston, J. P. Reid, U. K. Krieger, C. Marcolli, and Y. H. Zhang. 2015. "Liquid–Liquid Phase Separation in Mixed Organic/Inorganic Single Aqueous Aerosol Droplets." *J. Phys. Chem. A* 119 (18): 4177–90. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01658>.
- Stortini, A.M., A. Freda, D. Cesari, W.R.L. Cairns, D. Contini, C. Barbante, F. Prodi, P. Cescon, and A. Gambaro. 2009. "An Evaluation of the PM_{2.5} Trace Elemental Composition in the Venice Lagoon Area and an Analysis of the Possible Sources." *Atmospheric Environment* 43 (40): 6296–6304. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.033>.
- Tomasi, C., Fuzzi, S., and Kokhanovsky, A. (Eds.). (2017). *Atmospheric aerosols: life cycles and effects on air quality and climate*. John Wiley & Sons.
- Toner, S. M., Sodeman, D. A. & Prather, K. A. (2006). Single particle characterization of ultrafine and accumulation mode particles from heavy duty diesel vehicles using aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 40, 3912-3921.
- Vogel, B., H. Vogel, D. Bäumer, M. Bangert, K. Lundgren, R. Rinke, and T. Stanelle. 2009. "The Comprehensive Model System COSMO-ART – Radiative Impact of Aerosol on the State of the

Atmosphere on the Regional Scale.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (22): 8661–80.
<https://doi.org/10.5194/acp-9-8661-2009>.

Chapitre 1

État de l'art : Les aérosols atmosphériques et les aérosols marins

Introduction

Les particules d'aérosols atmosphériques issues d'une source d'émission primaire comme l'activité de l'océan sont très répandues dans l'atmosphère (Sheldon et al. 2023). Cela confère aux aérosols marins une importance particulière d'être des particules représentatives d'une fraction importante des aérosols ambiants atmosphériques. Dans ce contexte, ce chapitre sera divisé en deux sections. La première section présente brièvement une synthèse générale des connaissances acquises sur les aérosols atmosphériques. La seconde section sera dédiée plus particulièrement aux aérosols marins, en termes de sources, de types, de propriétés physicochimiques et hygroscopiques, et de transformations qu'ils sont susceptibles de subir au cours de leur transport.

1 Les aérosols atmosphériques

Les aérosols atmosphériques sont définis comme des particules en suspension dans l'air, constituées d'espèces solides ou liquides présentant une vitesse de chute négligeable. Ils sont classés en fonction de différents critères : nature (inorganique ou organique), taille (distribution en nombre et en masse), famille (aérosol primaire ou secondaire), et origine (naturelle ou anthropique).

1.1 Sources et types des aérosols émis dans l'atmosphère

Les aérosols atmosphériques proviennent soit de sources naturelles, soit de sources anthropiques. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : (i) les aérosols primaires (y compris, le carbone suie, le carbone organique et les embruns marins, les poussières désertiques, les cendres volcaniques, les poussières industrielles...), qui sont émis directement dans l'atmosphère, par des processus de combustion naturels et anthropiques et par des processus mécaniques, tels que l'abrasion, l'érosion liée à des phénomènes éoliens ; et (ii) les aérosols secondaires qui sont des particules microphasiques (y compris les composés inorganiques tels que les sulfates, les nitrates et l'ammonium...), qui sont formés dans l'atmosphère par le processus de conversion gaz-particule à travers des phénomènes de nucléation, de condensation ou d'adsorption (Delmas et al. 2005; Laskin et al. 2019).

Les aérosols d'origine naturelle constituent une fraction massique très importante des aérosols atmosphériques (90%). À titre d'exemple, pour des sources primaires, on peut citer : les poussières émises par l'action du vent, les embruns marins produits par l'éclatement de bulles à la surface de l'eau des océans (Pankow 1994; Erdakos et Pankow 2004; Leeuw et al. 2011), les aérosols désertiques (Ginoux et al. 2001; Prospero et al. 2002), les activités des plantes (biogéniques), les cendres émises par l'activité volcanique (Stohl et al. 2011), et les feux de forêts (Andreae 1991; Liousse et al. 2004). La Figure 1.1 représente différentes sources naturelles responsables des émissions des particules dans l'atmosphère. Les aérosols d'origine anthropique sont représentés dans la Figure 1.2. Ils sont également appelés aérosols de pollution. Même s'ils ne représentent qu'une faible fraction des aérosols atmosphériques,

leurs pourcentages d'émissions globales restent non négligeables, et sont estimés à environ 10% (Andreae et Crutzen 1997; Liao et Seinfeld 1998). Ces aérosols proviennent généralement des activités industrielles et du trafic routier. Ils proviennent aussi de rejets des gaz émis par les combustions du bois et des combustibles fossiles.



Figure 1.1: Émissions naturelles des particules atmosphériques.



Figure 1.2: Émissions anthropiques des particules atmosphériques.

1.2 Propriétés physicochimiques des aérosols

En raison de la très grande variabilité des sources d'émissions des aérosols et de leurs processus de formation, leurs tailles et leurs compositions chimiques varient à l'échelle spatio-

temporelle (Bauer et Menon 2012). Des travaux récents sur la composition chimique des particules de taille de 10 μm (PM_{10}) collectées à proximité d'une zone océanique ont montré qu'elles contiennent des sels marins, des poussières minérales, de l'ammonium neutralisé, des poussières industrielles (Klopper et al. 2020). Cependant, des analyses des particules de taille de 1 μm (PM_1) collectées dans des zones urbaine et côtière ont montré des compositions chimiques ainsi que des concentrations massiques différentes (Qian et al. 2023; Ajith et al. 2023).

En outre, les conditions météorologiques et le climat (humidité, température, irradiation, précipitations, noyaux de condensation des nuages), jouent un rôle très important dans la modification de la composition chimique des aérosols atmosphériques (Querol et al. 2004).

1.2.1 Taille des aérosols atmosphériques

Dans la chimie atmosphérique, les aérosols constituent un ensemble appelé "population d'aérosols" du fait qu'ils n'existent pas sous une forme ou taille unique. En effet, la taille des aérosols varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Une terminologie bien définie, la terminologie de Whitby (1978) est utilisée pour désigner les particules en fonction de leur taille. Les particules d'aérosols submicroniques sont classées selon trois modes : nucléation, Aitken, et accumulation, tandis que les particules super-microniques correspondent au mode grossier (Figure 1.3) :

- Le mode nucléation : les particules ont un diamètre de l'ordre de 0,010 μm et sont formées par des phénomènes de nucléations homogènes et hétérogènes ;
- Le mode Aitken correspond aux aérosols ayant une taille entre 0,010 et 0,1 μm . Ils proviennent principalement du grossissement des particules du mode nucléation, ou de la coagulation et condensation des aérosols organiques secondaires (AOS) (Delmas et al. 2005). Les modes nucléation et Aitken regroupent les particules les plus nombreuses dans l'atmosphère tandis que leur contribution massique reste souvent faible ;
- Le mode accumulation : ces particules ont un diamètre compris entre 0,1 et 1 μm , et sont formées par coagulation des particules du mode nucléation ou par condensation de vapeurs sur les particules existantes. Elles contribuent très majoritairement à la masse totale de particules atmosphériques ;
- Le mode grossier : ces particules ont un diamètre supérieur à 1 μm . Ce sont généralement des aérosols primaires issus de processus mécaniques.

À partir de la Figure 1.3, il est clair que pour le mode nucléation, la concentration numérique en aérosols est la plus significative, alors qu'en terme de concentration massique, le mode d'accumulation est le plus important.

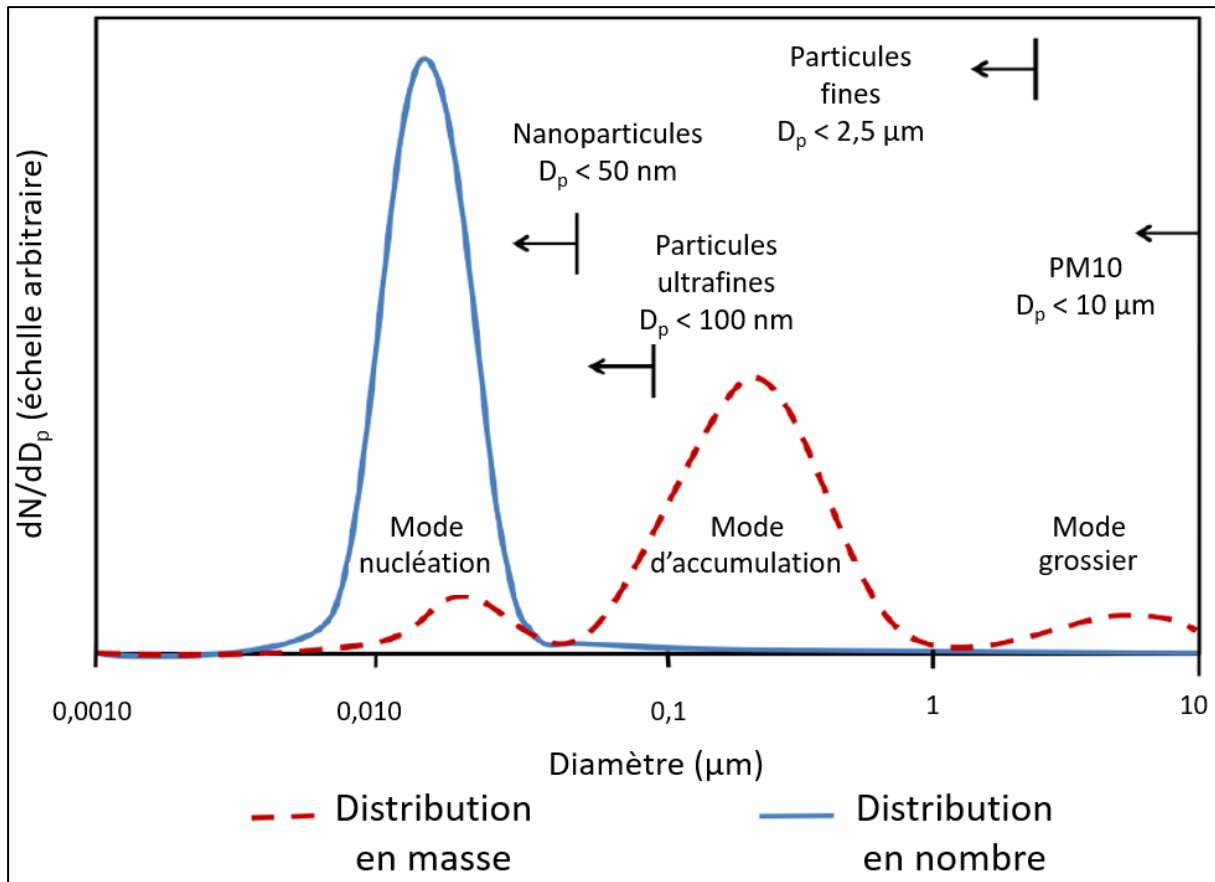


Figure 1.3: Classes modales des aérosols atmosphériques en masse et en nombre (D'après Whitby 1978).

1.2.2 Morphologie des aérosols atmosphériques

Les particules d'aérosols atmosphériques présentent des formes très variées (sphériques, allongées, plates...), qui dépendent des sources, des mécanismes physiques, et de la composition chimique. L'étude de la morphologie des particules atmosphériques sur le terrain, ou en laboratoire peut être effectuée en déposant les particules sur des substrats hydrophobes, et en les analysant par des méthodes d'imagerie chimique (Laskin et al. 2019). Par ailleurs, la morphologie évolue avec les modifications de la teneur en eau et de la composition des aérosols (Gorkowski et al. 2017; Gaston et al. 2016; Park et al. 2007).

La Figure 1.4 illustre les différentes morphologies des particules atmosphériques.

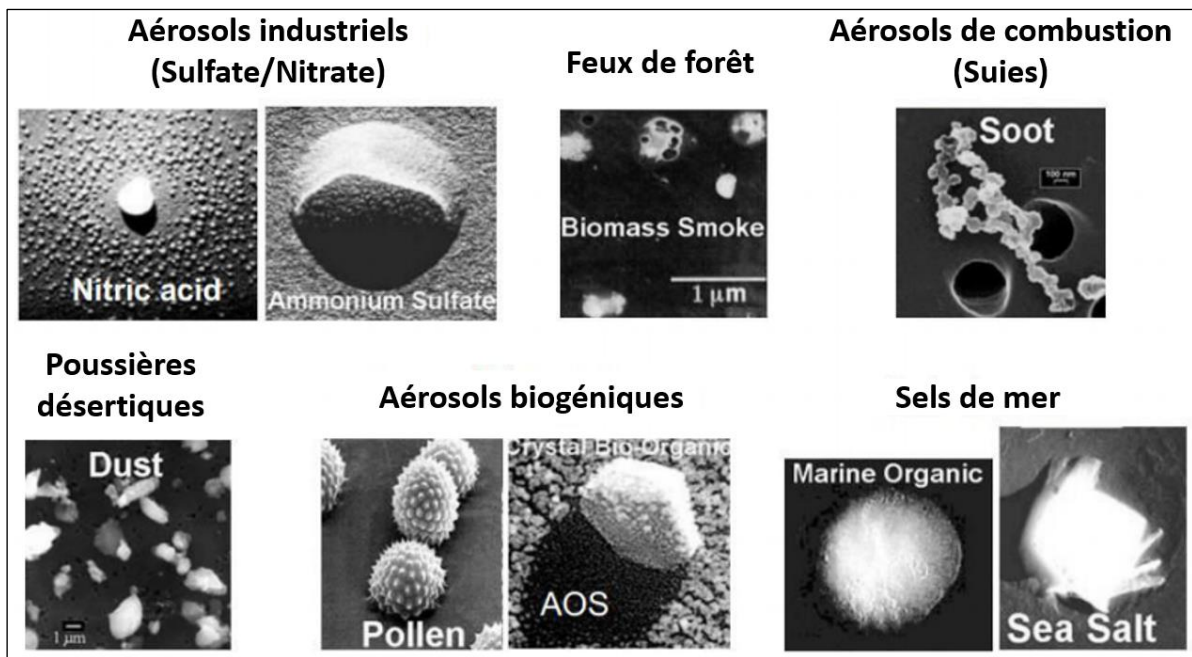


Figure 1.4: Morphologie des aérosols atmosphériques (D'après Demoisson 2014).

1.3 Les aérosols atmosphériques : effets sanitaires et climatiques

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle primordial dans la modification des conditions de vie, où ils peuvent être nocifs pour la santé humaine. En revanche, ils contribuent à l'évolution du climat en intervenant sur le bilan radiatif terrestre (Vogel et al. 2009; García et al. 2011). Cependant, leurs effets sur ce dernier restent encore incertains, en raison de la grande variabilité spatiale et temporelle des aérosols en terme de taille, composition chimique, et concentration.

La Figure 1.5 montre que les aérosols contribuent globalement au phénomène de refroidissement en raison de leur forçage radiatif direct négatif (IPCC 2021), ce qui atténue partiellement les effets de réchauffement provoqués par les gaz à effet de serre, en augmentant la quantité de lumière solaire réfléchie vers l'espace (Anderson et al. 2003; Stocker et al. 2013). Cependant, il est important de noter que cette contribution varie considérablement en fonction de la morphologie, la taille et la composition des particules. Par exemple, le « black carbon » (ou carbone suie) a un effet de réchauffement net ($0,23 \text{ W.m}^{-2}$), tandis que les aérosols contenant des composés organiques, des nitrates, et des sulfates ont un effet de refroidissement ($-0,55 \text{ W.m}^{-2}$). Les aérosols peuvent également avoir un effet indirect sur le forçage radiatif en modifiant les propriétés microphysiques des nuages (propriétés optiques, proportions et durée de vie), car ils modifient leur capacité à former des noyaux de condensation de nuage d'eau liquide, ou de cristaux de glace (Figure 1.6) (Fanourgakis et al. 2019 ; Liu et al. 2019 ; Rosenfeld et al. 2014 ; Rosenfeld et al. 2018, IPCC 2021).

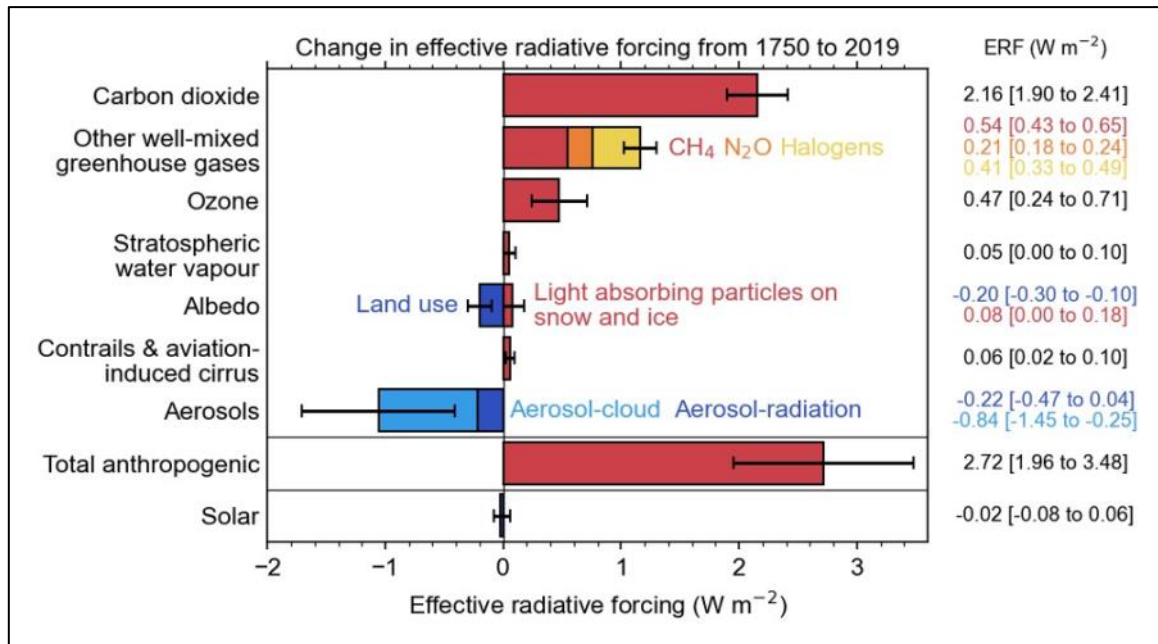


Figure 1.5: Changement du forçage radiatif effectif (FRE) entre 1750 et 2019 (IPCC 2021).

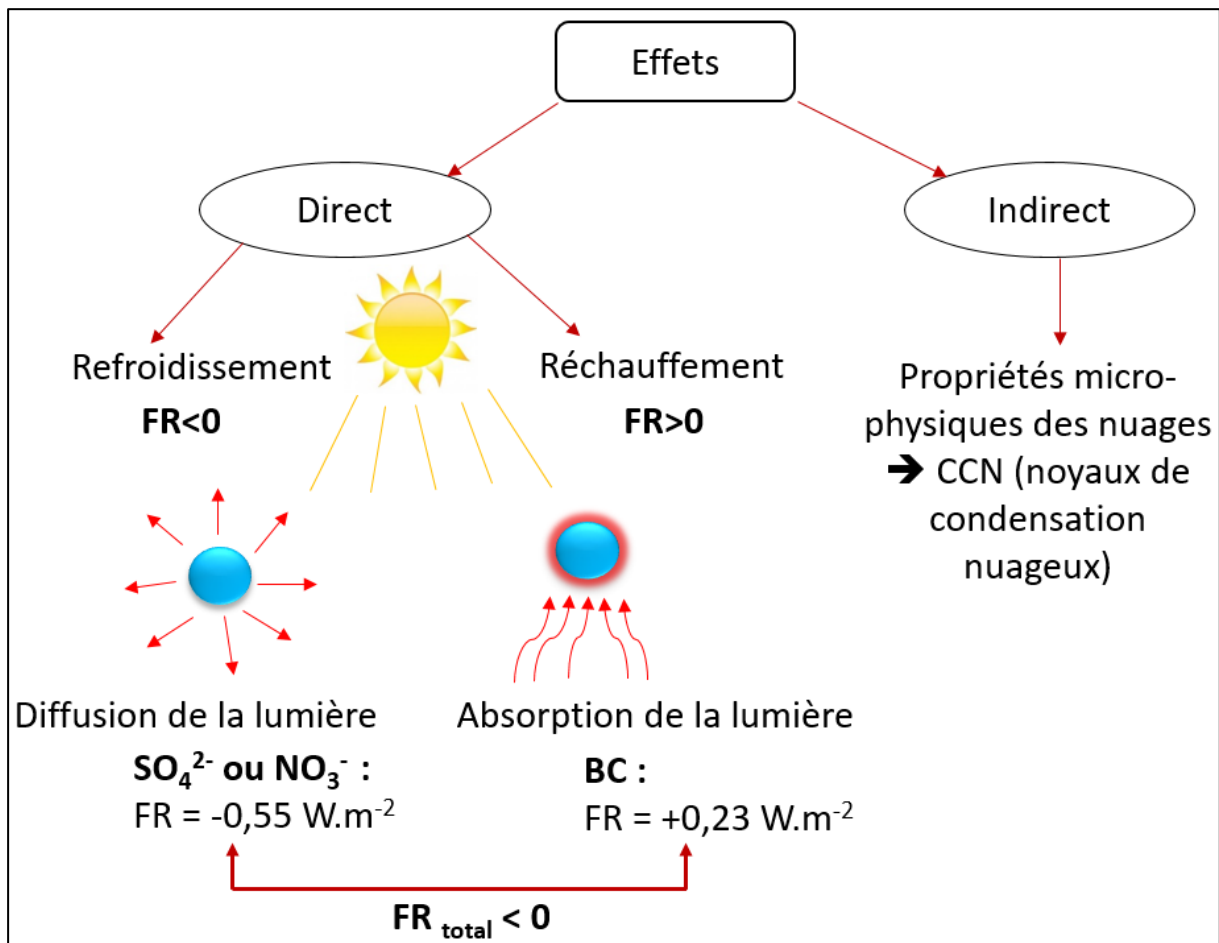


Figure 1.6: Effets direct et indirect des aérosols sur le climat.

Les activités anthropogéniques représentent l'une des sources majeures de la pollution atmosphérique, et contribuent à des maladies aux niveaux des voies respiratoires. Une étude a montré une faible augmentation (de 0,6%) du taux hebdomadaire de visites aux urgences pour infections des voies respiratoires pour chaque augmentation de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la concentration hebdomadaire moyenne de PM_{10} au-dessus de la moyenne (Dockery et Pope 1994; Shaughnessy et al. 2015). De plus, les activités industrielles et le trafic routier constituent les principaux précurseurs de la pollution atmosphérique (Gupta et al. 2006; X. Han et Naeher 2006; Han et al. 2014; Lelieveld et al. 2015). L'exposition à la pollution particulaire automobile est par exemple un indicateur de maladies respiratoires, de cancers, et finalement de surmortalité chez l'enfant (Reynolds et al. 2002). Quant aux effets des activités anthropogéniques sur le climat, leur influence sur le forçage radiatif était très incertaine, ce qui a rendu difficile la prévision de l'ampleur du réchauffement climatique (Anderson et al. 2003; Stocker et al. 2013). Cependant, un rapport récemment publié par IPCC (2023), a estimé que les activités humaines ont provoqué un réchauffement climatique d'environ 1,0 °C par rapport au niveau préindustriel (IPCC 2023).

2 Les aérosols marins

La surface totale de notre planète est formée à plus de 70% d'eau de mer, et la majorité des aérosols est produite dans ces zones océaniques. Elles fournissent ainsi la plus grande masse de particules d'aérosols naturels à l'atmosphère sous la forme d'embruns marins (Seinfeld et Pandis 2016). Selon l'IPCC (2013), les océans contribuent à une émission de particules qui est estimée entre 1400 et 6800 Tg/an (Tableau 1.1).

Source	Émissions naturelles mondiales	
	Min	Max
Aérosols marins (Tg/an)	1400	6800
Poussières minérales (Tg/an)	1000	4000
PBAP terrestres (Tg/an)	50	1000
Sulfure de diméthyles (DMS) (TgS/an)	10	40
Monoterpènes (TgC/an)	30	120
Isoprène (TgC/an)	410	600
Production d'AOS à partir des COVB	20	380

Tableau 1.1: Émissions naturelles mondiales d'aérosols et de leurs précurseurs. AOP : Aérosol Organique Primaire ; AOS : Aérosol Organique Secondaire ; COVB : Composé Organique Volatil Biogénique ; PBAP : Particule d'Aérosol Biologique Primaire (IPCC 2013).

Les particules d'aérosols générées à l'interface air-mer jouent un rôle dans la chimie atmosphérique, le bilan radiatif, la physique des nuages et l'océanographie (Laskin et al. 2003;

Mallet et al. 2003; Mulcahy et al. 2008), ainsi que dans la qualité de l'air en zone côtière, par leur capacité à interagir physiquement et chimiquement avec les autres types d'aérosols et les gaz présents dans l'air (Knipping et Dabdub 2003). De plus, ces particules permettent le transport des contaminants et de la matière organique (Blanchard 1983; Cavalli et al. 2004; O'Dowd et al. 2004; Ceburnis et al. 2008). La durée de vie des aérosols marins dans l'atmosphère est estimée à 10 jours (IPCC 2023).

2.1 Sources des aérosols marins : aérosols organiques primaires et secondaires

Les particules d'aérosols marins sont produites dans l'atmosphère via deux phénomènes : (a) l'action du vent sur la surface marine et le déferlement des vagues, et (b) la conversion des gaz en particules qui se produisent à la surface des océans, et qui proviennent de l'activité biogénique.

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

Des études systématiques de la production d'aérosols d'embruns marins à partir des vagues déferlantes remontent au moins aux premiers travaux de Woodcock (1948). Les aérosols de sels marins ou embruns marins (SSA : Sea Spray Aerosols) sont produits en raison du frottement appliqué par les vents à la surface de l'océan, ce qui provoque la formation et l'éclatement des vagues (Rosati et al. 2021). Les bulles d'air sont entraînées dans l'eau durant l'éclatement des vagues jusqu'à plusieurs mètres de profondeur, ce qui produit une distribution de taille qui reflète l'énergie de l'événement déferlant (Hoffman et Duce 1976; Blanchard 1964). Sous l'action du vent et du mouvement des vagues, ces bulles remontent puis un pétilllement se produit à la surface générant des gouttes de film. De plus, l'éclatement des bulles d'air va conduire à la formation des gouttes de jet ayant des tailles légèrement supérieures (Blanchard et Woodcock 1957; Fitzgerald 1991) (Figure 1.7), et dont la composition reflète celle de la région océanique proche de la surface, plutôt que de la fine couche interfaciale air-océan elle-même. En revanche, la déstabilisation du jet produit une seconde catégorie de gouttelettes discrètes moins concentrées en nombre, et beaucoup plus grosses que les gouttes de film (Blanchard 1963). Par ailleurs, des « Sea Spray Aerosols » sont aussi directement arrachées par le vent à la crête des vagues.

Généralement, les gouttes de film sont dispersées dans toutes les directions à une hauteur de 1 cm, tandis que la hauteur d'expulsion des gouttes de jet est proportionnelle à la taille de la bulle parente (Resch et al. Afeti 1986). Le nombre de gouttes de film dépend de la taille de la bulle, et son aire varie d'une manière proportionnelle au carré du rayon de la bulle. Une dizaine de gouttes de jet est produite par bulle (Wu 2001). Les bulles possédant un diamètre plus petit que 1,7 mm produisent des gouttes de jet. En revanche, Les bulles possédant un diamètre plus grand que 1,7 mm produisent des gouttes de film. La plupart des aérosols marins sont des gouttes de jet (Wu 1988). La Figure 1.7 montre l'éclatement d'une bulle à l'origine des gouttes de film et des gouttes de jet.

Les principales sources de particules ambiantes comprennent non seulement l'émission directe de particules primaires comme nous venons de le décrire, mais aussi la formation d'aérosols secondaires par des processus physiques et chimiques (Murphy et al. 2007).

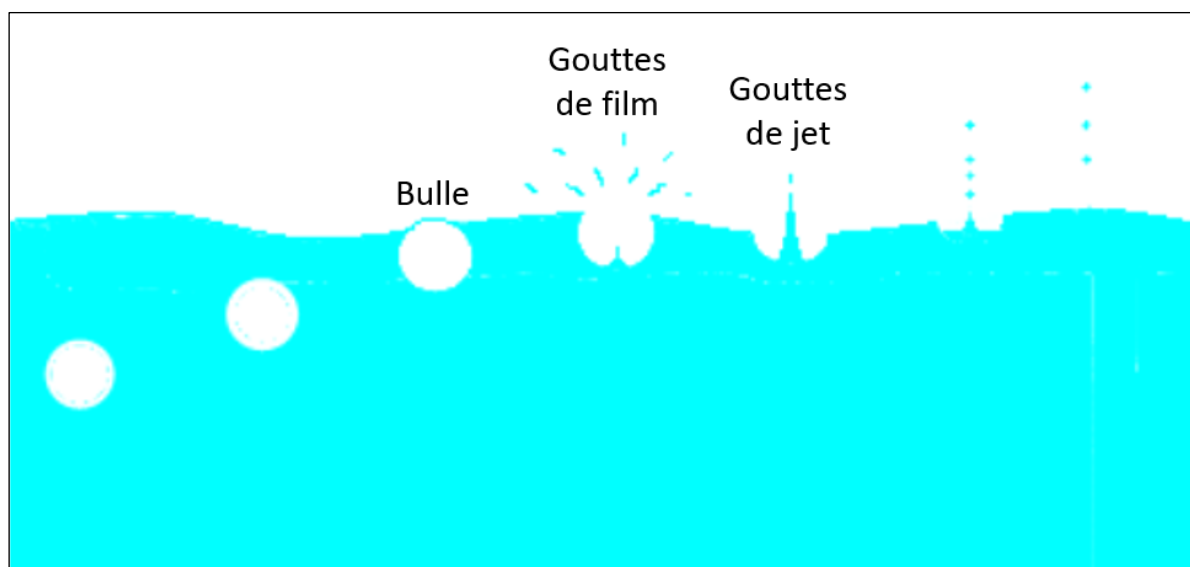


Figure 1.7: Éclatement d'une bulle à l'origine des gouttes de film et des gouttes de jet (D'après Wu 1988).

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

Les aérosols marins sont principalement de nature primaire et peuvent fournir une surface pour des réactions hétérogènes, et pour la conversion gaz-particule (Liu et al. 2015). Des particules marines de nature secondaire peuvent aussi se former via la conversion gaz-particules. Cette formation se déroule dans la couche limite atmosphérique (CLA), qui est la zone de la troposphère directement influencée par les frottements sur la surface terrestre (Demoisson 2014).

Alors que les composés organiques proviennent des différentes sources primaires et secondaires dans l'atmosphère, telles que la combustion incomplète des combustibles fossiles et les processus industriels (Sindelarova et al. 2014), l'activité biologique marine est la source principale des composés organiques dans les océans. Les composés gazeux émis peuvent être transformés en particules. Cependant, les composés organiques volatils (COV) peuvent être produits par d'autres moyens, tels que les processus biotiques. La chimie et la photochimie des composés organiques à l'interface eau-air ont été abordées dans la littérature (Kappes et al. 2021 ; Chiu et al. 2017 ; George et al. 2015). Par exemple, l'oxydation chimique ou encore les réactions photochimiques qui se produisent à l'interface eau-air conduisent à la formation de vapeurs organiques, favorisant la production de particules d'aérosols dans l'atmosphère (Li et al. 2019; Zhou et al. 2014; Brüggemann et al. 2017).

2.2 Propriétés physicochimiques des aérosols d'origine marine

2.2.1 Taille des particules d'aérosols marins

Les SSA générés sous forme de gouttes de film ont un diamètre aérodynamique inférieur à 1 μm , alors que les gouttes générées sous forme de gouttes de jet ont une taille plus importante (supérieure à 1 μm) (O'Dowd et al. 1997). Celles produites de l'écrêtage des vagues peuvent atteindre plus de 20 μm (Ghabache et Séon 2016). Les SSA supermicrométriques dominent en termes de masse et ceux qui ont des tailles submicrométriques (100 nm) dominent en termes de nombre (Leeuw et al. 2011; Forestieri et al. 2018), ce qui implique la présence d'un grand nombre de particules pouvant participer à la formation de nuages.

La durée de vie des particules varie en fonction de leurs tailles. Celle des SSA varie entre quelques minutes pour les particules en mode grossier, à des semaines pour les particules en mode d'accumulation (Seinfeld et Pandis 2016). Les particules primaires d'aérosols marins possèdent une large gamme de diamètres : de l'ordre de 100 nm jusqu'à quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres (O'Dowd et Leeuw 2007). Les particules appartenant au mode grossier ont une durée de vie limitée dans l'atmosphère. Le taux d'estimation des flux de sels marins via l'océan vers l'atmosphère est de 1000 à 5900 Tg/an (Gong et al. 1997; Erickson et al. 1988; Tegen et al., 1996). Ces gouttelettes ont des propriétés physicochimiques différentes, leur permettant d'intervenir dans de nombreux processus, tels que la chimie atmosphérique et la formation des nuages comme noyaux de condensation (CCN) (Lewis et al. 2004).

2.2.2 Composition chimique des particules d'aérosols marins

Les aérosols marins sont des particules complexes en terme de composition chimique. Ces aérosols reflètent dans une certaine mesure la composition de l'eau de mer dont ils sont issus (Bertram et al. 2018), bien qu'un enrichissement en constituants inorganiques (Salter et al. 2016) et organiques (Facchini et al. 2008) ait été signalé.

Le chlorure de sodium constitue la fraction la plus importante (jusqu'à 50%) de la masse totale de l'aérosol). Ces aérosols sont également constitués d'autres espèces ioniques telles que, le sulfate, le magnésium, le calcium et le potassium, qui représentent une fraction massique supérieur à 1% de la masse totale des aérosols marins (Seinfeld et Pandis 2006). Leur pH varie entre 7,0 et 8,7 (Keene et Savoie 1998).

Le Tableau 1.2 montre le pourcentage massique des différentes espèces et éléments chimiques inorganiques présents dans le sel marin. Les aérosols marins s'enrichissent en matière organique grâce à l'activité biologique marine (Keene et al. 2007; Ceburnis et al. 2008; Facchini et al. 2008), mais également durant le transport dans l'atmosphère (Blanchard 1963; Middlebrook et al. 1998). La fraction organique dépend de la taille de la particule, et varie en composition selon les conditions biologiques du milieu, et peut représenter plus de 50% de la masse totale de l'aérosol (Cochran et al. 2017; O'Dowd et Leeuw 2007).

Plusieurs études ont montré que la fraction organique de sels marins varie selon le lieu et la période de l'année (Gantt et Meskhidze 2013; Vaishya et al. 2013; Murphy et al. 2019), tandis que la fraction inorganique est toujours présente dans toutes les gammes de taille (Vaishya et al. 2013). Enfin, Blanchard (1964) a rapporté que les gouttes de film sont enrichies en matière tensioactive par rapport aux gouttes de jet. Des études ont montré qu'une couche organique de surface recouvre certaines particules d'aérosol de sel marin (Tervahattu et al. 2002), ce qui est compatible avec des modèles théoriques (Gill et al. 1983; Ellison et al. 1999).

Espèces et éléments chimiques	Pourcentage massique (%)
Cl ⁻	55,04
Na	30,61
SO ₄ ²⁻	7,68
Mg	3,69
Ca	1,16
K	1,1
Br	0,19
C(non-carbonaté)	$3,5 \times 10^{-3} - 8,7 \times 10^{-3}$
Al	$4,6 \times 10^{-4} - 5,5 \times 10^{-3}$
Ba	$1,4 \times 10^{-4}$
I	$1,4 \times 10^{-4}$
Si	$1,4 \times 10^{-4} - 9,4 \times 10^{-3}$
NO ₃ ⁻	$3 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-3}$
Fe	$5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$
Zn	$1,4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$
Pb	$1,2 \times 10^{-5} - 1,4 \times 10^{-5}$
NH ₄ ⁺	$1,4 \times 10^{-6} - 1,4 \times 10^{-5}$
Mn	$2,5 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-5}$
V	$9,10^{-7}$

Tableau 1.2: Pourcentage massique des espèces et des éléments chimiques présents dans le sel marin à partir de la composition de l'eau de mer (Seinfeld et Pandis. 2006).

Cette couche organique est constituée de tensioactifs qui résultent de l'inclusion de la microcouche de surface de la mer dans l'aérosol de sel marin nouvellement généré. Ces tensioactifs proviennent de la décomposition d'organismes marins, principalement le phytoplancton (Millero et Sohn. 1992), et la présence de carbone est également corrélée avec la concentration de ces derniers (Long et al. 2011). De plus, cette couche organique générée

par le phytoplancton est constituée d'alcools, d'acides gras, d'amines et de composés soufrés (Cochran et al. 2017; Estillore et al. 2016). Ces composés organiques sont emportés avec les gouttelettes marines lors de leur émission dans l'atmosphère.

Des études sur le terrain ont montré que les aérosols marins submicrométriques contiennent de la matière organique relativement insoluble dans l'eau, tandis que les SSA supermicrométriques possèdent principalement de la matière organique soluble dans l'eau (Cavalli et al. 2004; Vignati et al. 2010; Facchini et al. 2008). Des études spectroscopiques sur des particules marines individuelles collectées sur le terrain ont montré la présence de groupes fonctionnels comme des saccharides, des acides carboxyliques et des alcanes (Russell et al. 2010; Hawkins et Russell 2010; Quinn et al. 2014).

Plus particulièrement, les acides carboxyliques sont des composés organiques omniprésents dans la basse troposphère, abondants dans les phases gazeuse et condensée. Ils peuvent jouer un rôle essentiel dans la chimie des aérosols, par leurs effets sur l'acidité des particules, ou en participant directement aux réactions en phase particulaire pour former des composés peu volatils (Millet et al. 2015). La présence et l'effet d'acides carboxyliques dans les aérosols marins seront abordés dans la section [2.4](#) de ce chapitre.

Dans l'atmosphère marin pollué (et donc avec une influence anthropique), les composés $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , et NH_4NO_3 , peuvent représenter des fractions importantes de l'aérosol marin, et sont formés par des réactions du gaz NH_3 , avec H_2SO_4 et HNO_3 (Jickells et al. 2003; Li et al. 2003). La composition des SSA devient alors plus complexe, ce qui s'accroît généralement lors du vieillissement, des interactions avec la lumière solaire et de la présence de diverses espèces gazeuses. Cela entraîne aussi un appauvrissement de l'aérosol en chlorure (Chen et al. 2021; Chiu et al. 2017; Ault et al. 2013; Finlayson-Pitts 2003), ce qui modifie son hygroscopicité, ses propriétés optiques et sa capacité à agir comme CCN pour la formation des gouttelettes de nuages (Ishizaka et al. 2020; Bates et al. 2006; Haywood et Boucher 2000; Mason et al. 2015).

Finalement, l'eau liquide qui se trouve dans l'aérosol marin joue un rôle dans le contrôle de la concentration absolue des constituants organiques et inorganiques (à noter que la teneur en eau de ces particules dépend de l'humidité relative du milieu). Parallèlement, la morphologie, la composition chimique et le comportement de phases dépendent de la taille des particules, lesquelles réagiront de manière non linéaire aux fluctuations de l'humidité relative ambiante (Bertram et al. 2018).

2.3 Propriétés hygroscopiques des particules

La quantité d'eau qui se trouve dans l'atmosphère dépend de la région et de l'altitude. Elle varie en fonction de la pression de vapeur et de la température. À une température donnée, la pression de vapeur d'eau est caractérisée par l'humidité relative (RH) notée selon l'équation 1.1.

$$\text{RH} = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{0\text{H}_2\text{O}} \quad (1.1)$$

P_{H_2O} est la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air.

P_{0H_2O} est la pression de vapeur saturante de l'eau.

Un équilibre existe entre la pression de vapeur d'eau et les particules qui, selon leur composition chimique, vont se trouver dans l'atmosphère à l'état liquide ou solide. L'humidité relative constitue un paramètre environnemental important dans le contrôle de la composition chimique et des propriétés optiques des aérosols organiques secondaire (AOS) (Klodt et al. 2023).

L'hygroscopicité est l'une des propriétés physiques les plus importantes des particules atmosphériques, et plus particulièrement des aérosols marins, car elle est directement liée aux effets radiatifs et nuageux. En effet, elle influence les propriétés optiques des aérosols. L'eau contenue dans les aérosols peut représenter plus de 70% de l'épaisseur optique (Zhang et al. 2012).

L'hygroscopicité est généralement définie comme la capacité des particules à absorber l'humidité de l'air ambiant dans des conditions environnementales données, telles que la température et l'humidité relative (Swietlicki et al. 2008). Elle dépend fortement de la taille de la particule (Sarangi et al. 2019). En outre, l'hygroscopicité dépend de la composition chimique des aérosols, et du caractère hydrophylque et hydrophobique de chaque composé chimique, de leur état physique, et de leur morphologie (Krieger et al. Reid 2012; Mikhailov et al. 2009).

Les particules d'aérosols d'origine marine sont des particules hygroscopiques, car elles sont constituées principalement de sels inorganiques solubles. En conséquence, elles attirent beaucoup l'attention de la communauté scientifique en raison de leur importance sur le changement climatique. La variation de forme, de taille, et d'indice de réfraction d'une particule hygroscopique contribue au forçage radiatif négatif de l'atmosphère (Freney et al. 2010). Finalement, en raison de leur nature hygroscopique, les aérosols marins peuvent être plus favorables à servir de CCN.

Les propriétés d'hygroscopicité d'une particule sont définies selon quelques notions théoriques que nous allons maintenant rappeler dans la suite de ce chapitre.

2.3.1 Théorie de Köhler

Le processus d'activation des CCN et la croissance de gouttelettes suivent un équilibre thermodynamique décrit par la théorie de Köhler (Équation 1.2).

Cette théorie permet de décrire la sursaturation S (%), ou l'humidité relative nécessaire à l'aérosol pour s'activer en CCN, en tenant compte de l'effet Kelvin et de l'effet Raoult. Cette loi est donnée par l'équation de Köhler (équation 1.2), qui décrit une relation entre le rapport de sursaturation (ou humidité relative) et la taille d'une gouttelette (Petters et Kreidenweis 2007) :

$$S = a_w \exp \left(\frac{4\sigma_{s/a} M_w}{RT \rho_w D} \right) \quad (1.2)$$

Où :

- *S est le rapport de sursaturation exprimé en % (=RH)
- * a_w est l'activité de l'eau dans la solution (solubilité)
- * $\sigma_{s/a}$ est la tension superficielle à l'interface particule/air
- * M_w est la masse molaire de l'eau
- *R est la constante des gaz parfaits
- *T est la température
- * ρ_w est la densité de l'eau
- *D est le diamètre de la particule.

L'influence de l'effet Kelvin est représentée par le premier terme de l'équation de Köhler, qui est lié à la tension superficielle de la particule. À titre d'exemple, plus la particule est grosse (D élevé), plus cette tension est faible ($\sigma_{s/a}$). À l'opposé, plus la particule est petite, plus la tension de surface est grande, et il faut alors appliquer une plus forte saturation pour assurer la condensation de la vapeur d'eau.

En revanche, la mesure de la solubilité des espèces constituant la particule est représentée par l'effet Raoult qui est décrit par le terme a_w de l'équation de Köhler. De plus, lorsque l'eau n'est pas pure, dans la limite des basses concentrations et pour des solutés non volatils, l'effet Raoult nous permet de savoir la pression partielle d'équilibre. La Figure 1.8 décrit l'évolution de la sursaturation en fonction du diamètre de la particule pour des particules de chlorure de sodium et de sulfate d'ammonium à 298 K (Seinfeld et Pandis. 1998). En effet, pour que l'aérosol puisse agir comme CCN, il est nécessaire d'atteindre un point critique. En d'autres termes, lorsque le diamètre de la particule devient supérieur au diamètre pour lequel la sursaturation est maximale, l'aérosol est dit activé (formation de CCN). La sursaturation critique correspond à la valeur maximale de sursaturation. Le diamètre qui lui correspond est appelé diamètre critique noté « DCr ».

La Figure 1.8 nous montre également que le taux de sursaturation critique diffère lorsque les aérosols sont de même taille, mais de nature chimique différente [NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]. On parle ici de l'effet Raoult. Par contre, pour un même composé chimique, pour les particules possédant des diamètres différents, l'activation des CCN nécessite un taux de sursaturation plus faible pour un aérosol de taille plus élevée. On parle ici de l'effet Kelvin. Ainsi, l'effet de taille et de composition chimique constituent des paramètres importants impactant les propriétés de l'activation d'un aérosol (Seinfeld et Pandis. 1998).

Outre l'effet de la nature et de la taille des aérosols sur le niveau de sursaturation pour la formation de CCN, une étude récente a montré que la quantité des aérosols affecte également la concentration et le nombre de gouttelettes nuageuses dans l'atmosphère (Leena et al. 2022). Une concentration plus élevée de gouttelettes nuageuses plus petites a été observée

pendant les jours à fortes charge en aérosols, alors qu'une concentration relativement plus élevée de gouttelettes nuageuses plus grosses a été observée pendant les jours à faibles charges en aérosols.

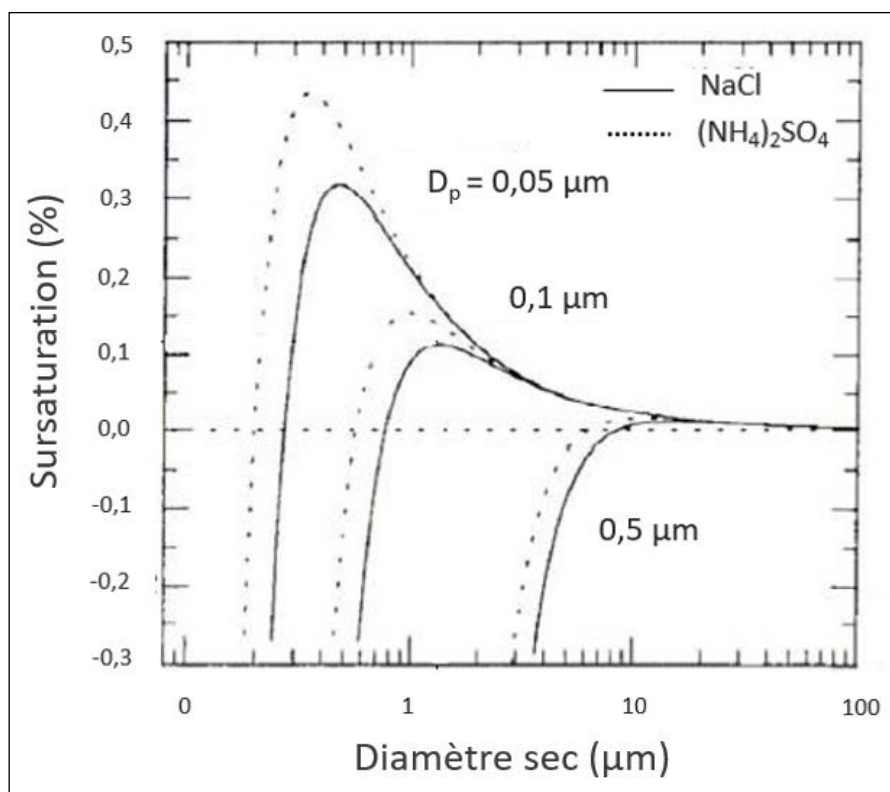


Figure 1.8: Évolution de la sursaturation (%) en fonction du diamètre de la particule humide (μm) de deux particules d'aérosols : NaCl et (NH₄)₂SO₄ (D'après Seinfeld et Pandis. 1998).

2.3.2 Facteur de croissance

Le facteur de croissance ou Growth Factor « GF » (en anglais) d'une particule d'aérosol représente la variation de taille de l'aérosol durant l'humidification. Il est calculé par le rapport entre le diamètre de la particule à une humidité relative donnée [D(RH)] et le diamètre de la particule sèche (D₀) (Équation 1.3).

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

La vapeur d'eau se condense sur la particule lorsque l'humidité relative augmente. L'absorption progressive de l'eau ambiante par la particule induit une augmentation de leur volume. En conséquence, la taille de la particule augmente d'un diamètre sec (D₀) à un diamètre humide [D(RH)]. Ce phénomène est appelé facteur de croissance.

Le facteur de croissance des aérosols formés de sels simples et de leurs mélanges peut être prédit par des modèles thermodynamiques, tels que l'E-AIM (Extended Aerosol Inorganics Model) et l'AIOMFAC (Aerosol Inorganic–Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) (Ma et al. 2019; Chang et al. 2020; Gregson et al. 2019; Riva et al. 2019).

2.3.3 Transitions de phase des particules d'aérosols

Le comportement de phases des particules d'aérosols atmosphériques influence des processus tels que la partition gaz-particule, la diffusion de la lumière solaire, et la formation de nuages, affectant finalement la qualité de l'air atmosphérique et le climat.

Historiquement, les aérosols riches en sels solubles sont connus pour présenter deux transitions de phase : L'efflorescence et la déliquescence. Au début des années 2000, il a été montré que les aérosols contenant des mélanges organiques/inorganiques pouvaient subir une séparation de phase liquide-liquide (SPLL) en plus de la déliquescence et de l'efflorescence (Ishizaka et al. 2021; Huang et al. 2021; Bouzidi et al. 2020; Clegg et al. 2001; Erdakos et Pankow 2004; Marcolli et Krieger 2006).

2.3.3.1 Efflorescence

Dans la haute troposphère, l'humidité relative varie entre 10% et 150% (Martin 2000). Cette variation d'humidité permet aux particules hygroscopiques d'absorber ou de libérer la vapeur d'eau de manière réversible.

L'efflorescence est le processus durant lequel une particule aqueuse est déshydratée jusqu'à l'obtention d'une particule solide.

Si l'humidité relative diminue autour de la particule aqueuse, la particule ne se cristallisera pas (efflorescence) à la même humidité relative à laquelle la déliquescence s'est produite, c'est-à-dire qu'une hystérésis existe entre ces transitions de phase. La particule aqueuse devient tout d'abord sursaturée en soluté. Une fois la barrière d'activation pour la formation d'un noyau cristallin franchie, la particule subit une efflorescence. Cette transition liquide-solide correspond au point d'efflorescence (ERH : Efflorescence Relative Humidity). En conséquence, le processus d'efflorescence est un processus cinétique qui procède par nucléation à partir de solutions sursaturées.

L'ERH est une valeur caractéristique des composés. Cependant, il est difficile de déterminer expérimentalement les ERH à cause de la présence possible de germes de nucléation au sein de la gouttelette. Comme l'efflorescence est un phénomène cinétique, il est alors difficile de le décrire théoriquement. Par conséquent, il n'existe pas de modèles généraux permettant de prédire le comportement d'efflorescence des aérosols multicomposants. Ainsi, la meilleure façon de comprendre le comportement d'efflorescence des aérosols à plusieurs composants est d'effectuer des mesures expérimentales (Martin 2000).

Pour l'efflorescence, une seule transition est espérée pour une particule contenant un seul composé pur. Le comportement de transition de phase typique des aérosols contenant deux solutés pendant les processus de déshumidification, est aussi similaire à la déliquescence. Cependant, la première cristallisation est appelée première ERH, tandis que la seconde transition (solidification complète de deux composés) est appelée MERH.

2.3.3.2 *Déliquescence*

La déliquesence est le processus inverse à l'efflorescence, où une particule solide est hydratée jusqu'à l'obtention d'une particule aqueuse. La déliquesence est un processus thermodynamique qui peut être prédit par des modèles thermodynamiques.

Le phénomène de déliquesence correspond à une transition solide-liquide (humidification). Comme pour l'efflorescence, une seule transition de déliquesence est espérée pour une particule contenant un seul composé pur. Si une particule solide est exposée à une humidité relative (RH) croissante, elle subit une déliquesence (absorption d'eau) à l'humidité relative, où l'énergie libre de Gibbs du système constitué de la particule solide et de la vapeur d'eau est égale à l'énergie libre de Gibbs de la particule aqueuse. C'est l'humidité relative de déliquesence (DRH). Ainsi, la taille de la particule augmente abruptement à son point de déliquesence. Une fois le point de déliquesence atteint, la particule se dissout et devient une gouttelette de solution saturée de soluté.

Comme la déliquesence est un phénomène thermodynamique, il est alors possible de le décrire théoriquement. Par conséquent, il existe des modèles généraux permettant de prédire le comportement de déliquesence des aérosols multicomposants. Dans ce contexte, le modèle thermodynamique E-AIM est l'un des modèles théoriques qui est utilisé pour prédire les propriétés de déliquesence des aérosols purs et complexes.

- **Modèle thermodynamique E-AIM**

Le modèle E-AIM a été développé par Wexler et al. (2002), pour aider à la prédiction de la teneur en eau, de l'état de phase (solide ou liquide), et de la répartition des composés des systèmes d'aérosols.

Il existe plusieurs modèles disponibles dans l'E-AIM (appelés modèles I, II, III et IV). Chaque modèle est spécifique pour différents ions inorganiques dans des conditions de température fixes ou variables sur une plage donnée. De plus, des composés organiques peuvent être ajoutés à chaque modèle. Chacun de ces modèles consiste en un ensemble de constantes d'équilibre pour toutes les réactions possibles entre l'eau, les ions aqueux, les solides et les gaz. Ces constantes sont combinées avec des ensembles d'équations pour calculer les coefficients d'activités des espèces en phase liquide. Les modèles déterminent la composition d'équilibre de chaque système, à partir de la composition ionique initiale, de l'humidité relative (RH) fixe ou d'une quantité totale d'eau à une température donnée (D'après "E-AIM Tutorial" sur : www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php).

Les modèles en ligne permettent d'effectuer des calculs, notamment pour déterminer les activités de l'eau, des ions et des solutés organiques dans les solutions aqueuses et les mélanges liquides (Clegg et al. 1998). Ils peuvent aussi donner des informations sur les coefficients de partage aérosol/vapeur et la formation de solides. Ces calculs peuvent être effectués pour un ou plusieurs cas individuels, ou pour une plage de valeurs d'une variable

sélectionnée, telle que la température ou l'humidité relative. Les résultats de ces calculs multiples sont affichés dans un tableur et représentés graphiquement (Clegg et al. 1998).

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé ce modèle pour étudier les propriétés de déliquescence d'aérosols simples et complexes de mélanges NaCl/acide malonique, en comparant les résultats expérimentaux à ceux issus des calculs, et en réalisant des diagrammes de phases de déliquescence d'aérosols complexes ([chapitre 3](#)).

A. Déliquescence d'aérosols purs : cas du chlorure de sodium

Dans le cas d'une particule constituée d'une seule espèce chimique, le phénomène de déliquescence est caractérisé par une seule transition appelée le point de déliquescence totale « DRH ». La particule absorbe l'eau à partir d'un point critique, où elle passe d'une phase solide à une phase aqueuse saturée comme présenté dans la Figure 1.9.

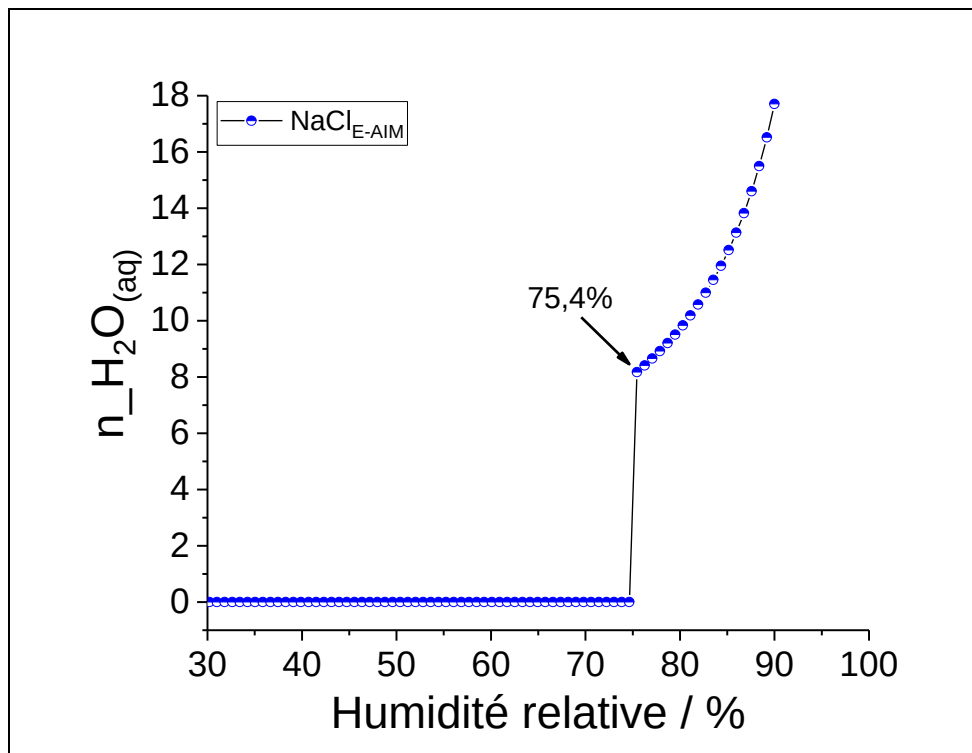


Figure 1.9: Courbe de déliquescence d'une particule de NaCl pur obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM (Clegg et al. 1998) montrant une seule transition de déliquescence.

Comme le montre la Figure 1.9, une fois la DRH atteinte, la gouttelette continue à absorber de l'eau pour maintenir l'équilibre thermodynamique. De ce fait, sa taille (et donc son facteur de croissance) continue à augmenter.

B. Déliquescence d'aérosols complexes : cas du mélange NaCl/acide malonique

Le comportement de déliquescence d'un aérosol contenant un mélange de sels est plus complexe, et ne peut pas être décrit comme la somme des DRH des composés purs. La courbe de déliquescence possède deux transitions ou plus, associées au mélange. Dans le cas d'une

gouttelette constituée de deux composés, deux valeurs de déliquescence sont observées. La Figure 1.10 montre la courbe de déliquescence du mélange NaCl et acide malonique (MA_2) en proportion molaire 0,10 : 0,90, obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM [UNIFAC-(Peng et al. 2001)].

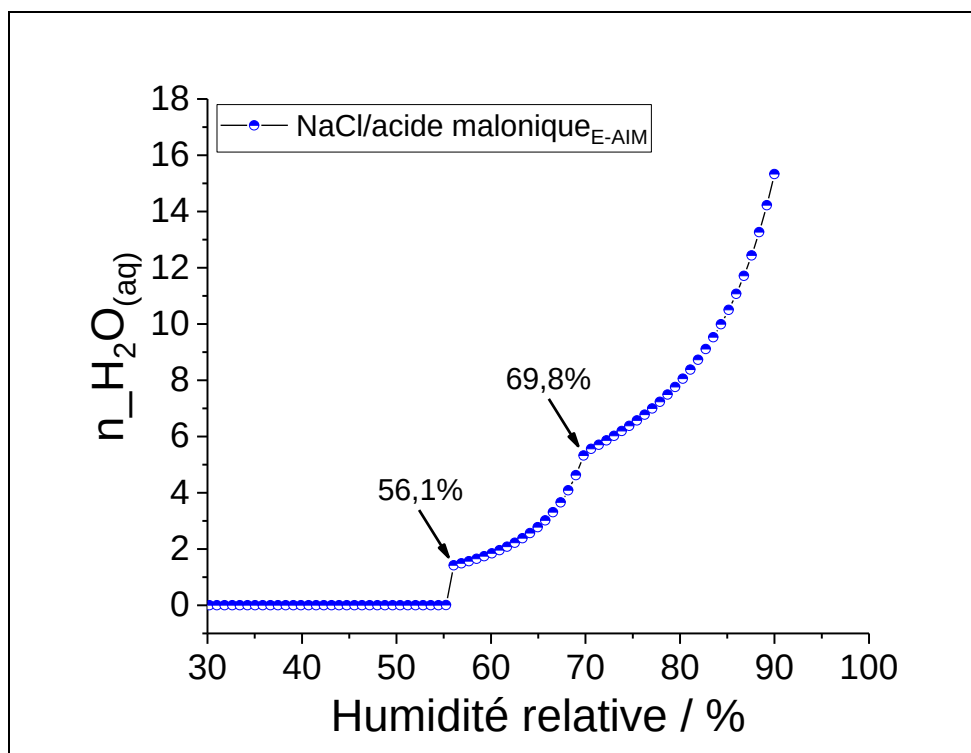


Figure 1.10: Courbe de déliquescence d'un aérosol d'un mélange de NaCl : MA_2 (0,10 : 0,90), obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM [UNIFAC-(Peng et al. 2001)] montrant deux transitions de déliquescence.

Selon la Figure 1.10, à mesure que l'humidité relative augmente, la particule reste solide jusqu'à une première transition appelée MDRH (Mutual Deliquescence Relative Humidity), qui correspond à l'humidité relative de déliquescence mutuelle (56,1%). À la MDRH, une fraction solide, constituée d'un mélange de NaCl et de MA_2 est solubilisée. La MDRH a une valeur constante pour tous les mélanges, quelle que soit la composition initiale, et correspond à la composition « eutonique ». Après cette première transition, la particule est constituée de deux phases (solide et aqueuse, sauf dans le cas d'une composition de départ eutonique qui est alors entièrement liquide), et continue à absorber de l'eau jusqu'à la deuxième transition appelée DRH, où la fraction solide restante est complètement solubilisée (69,8%). Chaque mélange de composition différente est caractérisé par une même valeur de MDRH, mais une valeur propre de DRH qui dépend de la proportion des constituants dans le mélange. Cette valeur spécifique de DRH dans un mélange est toujours inférieure à celle des composés purs.

La Figure 1.11 représente le diagramme de phases de déliquescence du mélange NaCl/acide malonique. Il est construit à partir des valeurs de MDRH et DRH en fonction de la fraction molaire de NaCl de la particule. Ce diagramme est obtenu à l'aide du modèle thermodynamique E-AIM (UNIFAC-(Peng et al. 2001)).

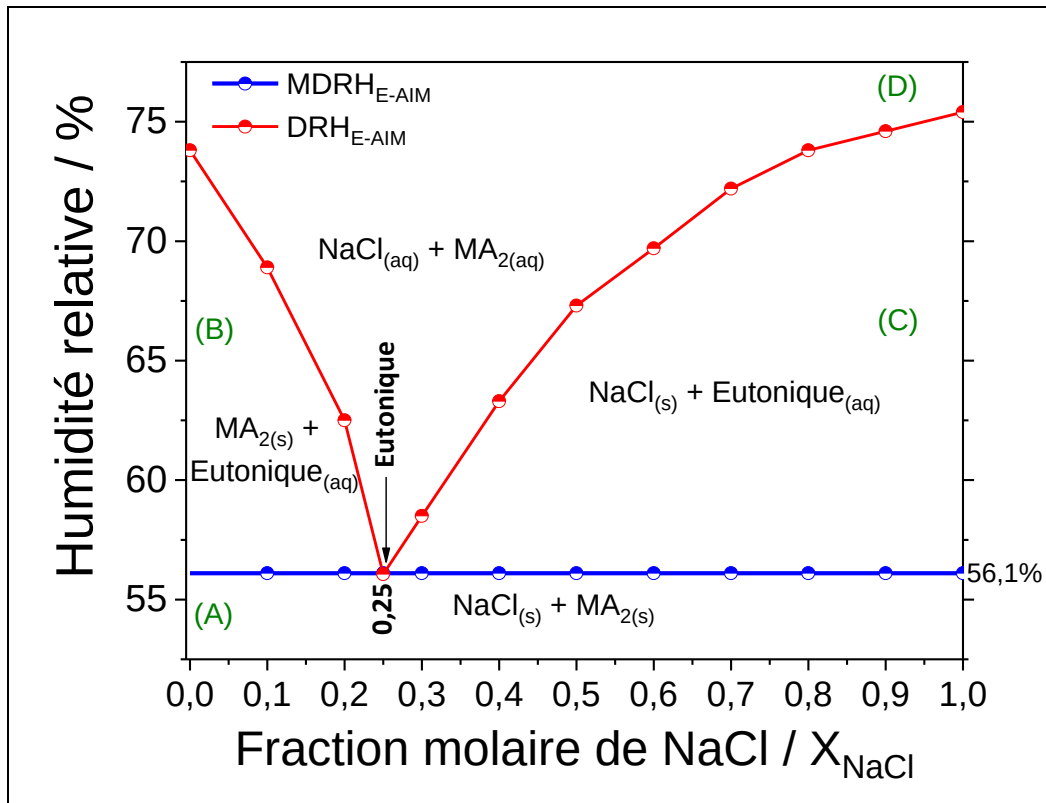


Figure 1.11: Diagramme de phase montrant la variation de l'humidité relative (%) en fonction de la fraction molaire de NaCl (x_{NaCl}) d'un aérosol constitué d'un mélange de NaCl et MA_2 obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM [UNIFAC-(Peng et al. 2001)].

Ce diagramme de phase à deux transitions montre quatre zones : A, B, C et D. La zone (A) se trouve sous la courbe bleue qui correspond à la MDRH (56,1%), et est similaire pour toutes les fractions molaires de NaCl. Dans cette zone, les deux composés sont mélangés à l'état solide. Les zones (B) et (C) se trouvent entre les courbes rouge et bleue. La courbe rouge correspond à la DRH, et sa valeur varie en fonction de la fraction molaire de NaCl. La courbe rouge démarre à la RH de déliquescence du MA_2 pur ($x_{\text{NaCl}} = 0,0$), et diminue avec l'augmentation de la proportion de NaCl. La DRH diminue jusqu'à la valeur de la MDRH à une fraction molaire de NaCl de 0,25 qui correspond à la composition eutonique du mélange. Avec l'augmentation de la proportion de NaCl, la valeur de DRH augmente jusqu'à la DRH du NaCl pur ($x_{\text{NaCl}} = 1,0$).

Dans la zone (B), MA_2 solide est en équilibre avec une fraction aqueuse contenant la composition eutonique. Dans la zone (C), NaCl solide est en équilibre avec une fraction aqueuse contenant la composition eutonique. La zone (D) se trouve au-dessus de la courbe rouge de valeur de RH variable avec la fraction molaire de NaCl. Dans cette zone, les deux composés sont mélangés à l'état aqueux.

Au fur et à mesure que la complexité d'un système augmente, le diagramme de déliquescence peut montrer trois transitions ou plus. Potukuchi et Wexler (1995a ; 1995b) et Martin (2000) ont rapporté un diagramme de déliquescence tridimensionnel pour des particules contenant trois sels inorganiques différents. Tobon et al. (2021) ont étudié les propriétés de déliquescence des particules contenant un mélange interne de chlorure de sodium et de

sulfate d'ammonium $\text{NaCl}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, et ont rapporté un diagramme de déliquescence complexe à deux ou trois transitions en fonction de la composition, en plus d'une valeur de MDRH variable. La complexité du diagramme a été expliquée par la formation d'autres sels par la combinaison des 4 ions : Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et NH_4^+ .

2.3.3.3 Séparation de phase liquide-liquide

La séparation de phase liquide-liquide (SPLL) entraîne la formation de deux phases liquides qui coexistent. Elle est principalement attribuée à la faible solubilité de certains composés organiques non polaires ou peu polaires, notamment en présence des sels inorganiques, qui réduisent la solubilité de certaines espèces organiques (Liang et al. 2022). Pour les particules atmosphériques complexes, sous la forme de mélanges internes de composés organiques/inorganiques, en fonction de la solubilité du composé organique, les deux phases peuvent contenir une concentration significative d'eau, résultant en une phase aqueuse riche en sel et une phase potentiellement aqueuse riche en matière organique (Dalleman et al. 2016). À l'échelle d'une particule, ces deux phases peuvent être réparties en deux couches : en générale une couche externe riche en composés organiques, et une couche interne aqueuse riche en sels inorganiques solubilisés (Renbaum-Wolff et al. 2016; Song et al. 2017; 2018; Huang et al. 2021 ; Ciobanu et al. 2009).

Les deux phases peuvent également contenir une concentration importante de composés non dominants (par exemple, du sel dans la phase riche en matière organique, et d'une partie organique dans la phase riche en sel) en fonction du système et de l'humidité relative (O'Brien et al. 2015). Ainsi, deux transitions différentes à la déliquescence et à l'efflorescence sont aussi considérées : la « séparation » qui correspond à la transition « monophasé-séparation de phases », et le « mélange » qui correspond à la transition « séparation de phases-monophasé ». Les valeurs caractéristiques d'humidité relative auxquelles ces transitions de phase se produisent sont appelées respectivement les humidités relatives de séparation et de mélange (SRH et MRH).

La probabilité d'une SPLL dans un mélange est déterminée par un indice appelé indice O:C. Il représente le rapport molaire entre les atomes d'oxygène et les atomes de carbone. Ce rapport est une estimation approximative de l'état d'oxydation du composé organique (ou le moyen qui montre l'existence des constituants organiques dans le mélange), et sa valeur varie entre 0,2 et 1,0 (Zhang et al. 2007; Hallquist et al. 2009; Jimenez et al. 2009; Heald et al. 2010; Ng et al. 2010). La littérature montre que lorsque des composés organiques sont mélangés avec du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la SPLL est favorisée pour des rapports O:C inférieurs à 0,56 (Huang et al. 2021), et n'est pas favorisée si l'indice O:C est supérieur à 0,8. Lorsque la valeur de l'indice O:C est comprise entre 0,56 et 0,8 les résultats sont variables et dépendent du système (Freedman 2017).

La Figure 1.12 montre les images optiques d'une goutte d'un mélange de PEG, d'acide glycolique, et de sulfate d'ammonium, pendant le processus de déshydratation. Cette

expérience illustre la séparation de phase liquide-liquide (SPLL) au sein de la gouttelette avant la cristallisation.

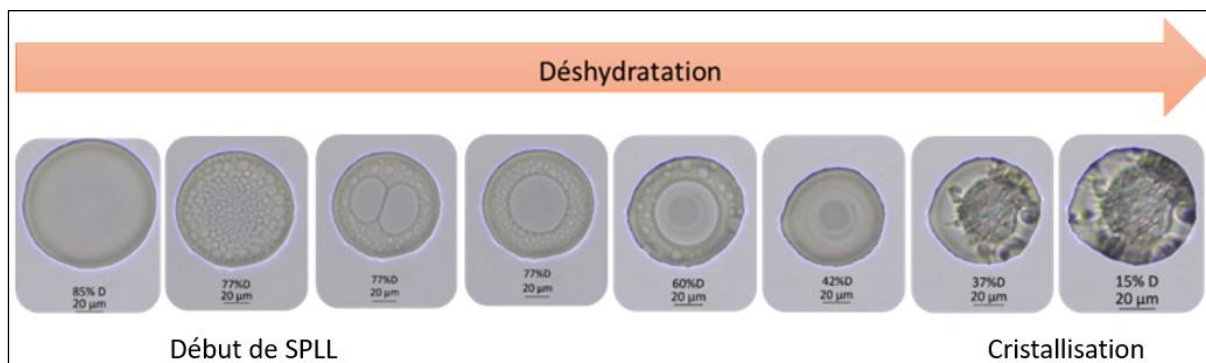


Figure 1.12: Séparation de phase liquide-liquide d'une goutte déposée sur un substrat hydrophobe, contenant un mélange de polyéthylène-glycol, d'acide glycolique et du sulfate d'ammonium (proportion massique 1:1:1) pendant le processus de déshydratation.

Il existe un modèle thermodynamique permettant de prédire la SPLL des aérosols formés de plusieurs espèces organiques et inorganiques. Le modèle thermodynamique AIOMFAC peut être utilisé. À noter que pour prédire le nombre et la composition des phases stables à l'équilibre thermodynamique, il est possible d'utiliser un modèle d'équilibre développé par Zuend et al. (Zuend et al. 2008; 2011; Zuend et Seinfeld, 2012 ; 2013) sur la base du modèle thermodynamique AIOMFAC.

- **Modèle thermodynamique AIOMFAC**

Le modèle thermodynamique AIOMFAC (Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) disponible en ligne (<http://www.aiomfac.caltech.edu>), combine un modèle de solution électrolytique de type Pitzer, avec une approche de contribution de groupe basée sur UNIFAC, et tient compte des interactions entre les groupes fonctionnels organiques et les ions inorganiques (tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- et SO_4^{2-}), pour calculer le nombre et la composition des phases stables à l'équilibre thermodynamique sur la base d'AIOMFAC. Ces interactions, peuvent entraîner une SPLL, et affecter la séparation gaz-particules des aérosols (Zuend et al. 2011).

AIOMFAC permet de décrire de manière cohérente le mélange non idéal dans des solutions liquides en termes de coefficients d'activité de tous les composés du mélange (Zuend et al. 2010). Ces coefficients d'activité sont importants pour définir les potentiels chimiques impliqués dans le calcul des équilibres liquide-liquide, solide-liquide et vapeur-liquide (Zuend et al. 2010; 2011). De plus, le modèle basé sur AIOMFAC est capable de prédire les facteurs de croissance de masse sur une large plage d'humidité relative, allant de près de 0 à 100%, et au-delà, en tenant compte de la taille des particules et de l'effet Kelvin à la fois pour les cycles d'hydratation et de déshydratation.

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé le modèle AIOMFAC en combinaison avec le modèle d'équilibre développé par Zuend et al. (Zuend et al. 2010; 2011; Zuend et Seinfeld

2012; Zuend et Seinfeld 2013), pour simuler le comportement de phases dans les aérosols complexes ([chapitre 4](#)).

2.4 Influence des acides organiques solubles sur le comportement de phases des particules d'origine marine

Dans le milieu marin, l'activité biologique produit des composés organiques qui peuvent être transportés directement de l'eau de mer aux aérosols marins (Collins et al. 2016). Cette fraction organique représente en moyenne 30%, mais peut encore s'enrichir pendant leur transport dans l'atmosphère (Cochran et al. 2017; Blanchard 1963; Middlebrook et al. 1998). Des mesures sur le terrain ont montré que la fraction organique des SSA est composée de diverses espèces organiques dont des acides organiques, y compris les acides monocarboxyliques et les acides dicarboxyliques (Hu et al. 2018; Wu et al. 2015; Kang et al. 2017; Khwaja 1995; Kawamura et al. 1996; Hidy et al. 1980). Ces acides organiques peuvent contribuer jusqu'à 30% du carbone organique soluble dans l'eau (en anglais noté WSOC : Water Soluble Organic Carbon), ce qui peut modifier les propriétés hygroscopiques et le comportement de phases des particules dans l'atmosphère, et leur capacité à servir comme de CCN (Saxena et al. 1995 ; Ramya et al. 2023).

De nombreuses études ont été effectuées au laboratoire afin de comprendre les effets des espèces organiques solubles sur les propriétés d'hygroscopicité et le comportement de phases d'aérosols inorganiques (Song et al. 2021; Bouzidi et al. 2020; Wang et al. 2019; Ma, Zhong, et al. 2019; Ma, Liu, et al. 2019; Q. Liu et al. 2016; Brooks 2004; Prenni, et al. 2003; Zardini et al. 2008; Jing et al. 2018; Shi et al. 2012; Hodas et al. 2015). Quant au comportement des particules d'aérosols marins, des études ont montré l'altération dans la capacité d'absorber l'eau des particules des sels marins en mélange interne avec des composés organiques solubles. En effet, Cruz et Pandis (2000) ont observé une modification du facteur de croissance des particules composées de NaCl ou de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en mélange interne avec l'acide glutarique ou l'acide pinonique mais sans effet sur l'humidité relative de déliquescence des sels. Choi et Chan (2002) ont par ailleurs démontré que la présence des composés organiques solubles réduit l'absorption d'eau des particules en mélange interne avec NaCl, et améliore l'absorption d'eau des particules en mélange interne avec le sulfate d'ammonium par rapport à l'absorption d'eau des sels inorganiques purs. D'autres études menées sur des aérosols contenant du NaCl et des acides dicarboxyliques, tels que l'acide malonique (Li et al. 2017; Pope et al. 2010) et l'acide glutarique (Ghorai et al. 2014; Pope et al. 2010), ont montré la modification des propriétés hygroscopiques des particules due à la variation du rapport NaCl/acides dicarboxyliques, mais aussi due à la présence des produits de réaction, comme les sels monosodiques des acides dicarboxyliques (Saha et Mathi 2023; Shao et al. 2018).

Lors de leur transport dans l'atmosphère, les particules primaires se transforment, réagissent avec des composés gazeux et avec la lumière, et forment rapidement des mélanges internes avec des aérosols secondaires. Ils sont en outre exposés aux fortes variations de l'humidité relative dans l'atmosphère. Bien que de nombreux composés organiques soient solubles dans

l'eau, d'autres le sont beaucoup moins, et on peut s'attendre à ce qu'ils se séparent. Des études menées pendant les 20 dernières années, ont montré que l'humidité relative peut impacter le comportement de phases des particules d'aérosols, et que deux phases liquides peuvent se former dans des particules individuelles, en fonction des propriétés de l'aérosol vieilli et de l'humidité relative (Erdakos et Pankow 2004; Marcolli et Krieger 2006; Ciobanu et al. 2009; Reid et al. 2011; Song et al. 2012a; 2012b; Robinson et al. 2013; Zhou et al. 2014; Freedman 2017; Gorkowski et al. 2020). Une étude récente a également démontré la coexistence de trois phases liquides dans des particules individuelles d'aérosols atmosphériques (Huang et al. 2021).

2.5 Réactivités chimique et photochimique des aérosols marins

L'atmosphère constitue un milieu favorable d'interaction entre les particules atmosphériques, les espèces gazeuses, et le rayonnement solaire. Ces transformations conduisent à une altération des propriétés physicochimiques des aérosols telles que la taille, la composition chimique, les propriétés optiques, l'hygroscopicité, et la durée de vie dans l'atmosphère, ce qui a des conséquences sur la météorologie et le climat. Les transformations chimiques et photochimiques des particules d'origine marine sont connues et font l'objet de nombreuses d'études de laboratoire (Rosati et al. 2021; Ault et Axson 2017; Martin 2000; Finlayson-Pitts 2003; Peters et Ewing 1996). Dans cette section, l'attention sera centrée sur le rôle de la fraction organique sur la réactivité chimique et photochimique des aérosols d'origine marine.

2.5.1 Rôle de la fraction organique sur la réactivité chimique des aérosols marins

Pendant le transport des aérosols marins dans la troposphère, plusieurs processus chimiques et physiques se produisent dans diverses conditions environnementales, et transforment constamment ces aérosols. Les processus hétérogènes des aérosols marins soumis à des interactions avec les émissions gazeuses anthropiques, entraînent la formation de particules de sels marins vieilles ainsi que la diminution de la fraction en élément chlore (Rossi 2003; Finlayson-Pitts et Hemminger 2000). Su et al. (2021) ont montré que les acides organiques contribuent à un appauvrissement de 34% de chlorure des aérosols de sels marins. Les réactions hétérogènes et multiphasiques des aérosols marins peuvent : (i) accélérer des réactions qui sont énergétiquement défavorables en phase gazeuse comme dans les réactions d'hydrolyse (Abbatt et al. 2012) ; (ii) permettre de nouveaux mécanismes réactionnels comme la diminution de la teneur en chlorure par évaporation d'HCl (Rossi 2003; Finlayson-Pitts et Hemminger 2000) ; et (iii) modifier les propriétés optiques, physicochimiques et hygroscopiques des particules marines à la suite, par exemple, de réactions acido-basiques (Ault et al. 2013; Gupta et al. 2015).

La fraction organique joue un rôle important dans la modification de la cinétique et des mécanismes de certaines réactions multiphasiques (Bertram et al. 2018). La quantité d'espèces organiques présente dans les particules marines modifie la capacité d'absorption d'eau des particules, leurs teneurs en eau liquide (Forestieri et al. 2016; Li et al. 2017), et

fournit des voies de réaction concurrentes face aux oxydants atmosphériques (Ryder et al. 2015), et modifie l'état de phase des particules, ce qui impacte les taux de diffusion des espèces entre la phase gazeuse et l'aérosol (Shiraiwa et al. 2011; Nandy et al. 2019).

Les espèces organiques présentes dans les particules peuvent subir des transformations induites par les oxydants atmosphériques (O_3 , NO_x) et les radicaux ($\bullet OH_x$), ou par la présence de la lumière (Rudich 2003). Certaines espèces organiques peuvent d'ailleurs être photo-oxydées soit directement, soit par photosensibilisation (Anglada et al. 2020). Par exemple, les réactions d'oxydation par l'ozone des acides gras insaturés ou des alcènes présents à la surface des particules marines sont connues ; elles conduisent à la formation d'espèces volatiles, telles que CO, CO_2 et des aldéhydes (Milsom et al. 2021; Moise et Rudich 2000; Rudich 2003). Également, la réaction des composés organiques avec des radicaux $\bullet OH$ à la surface de l'aérosol marin, conduit à la formation d'une surface d'aérosol plus hydrophile (Bertram et al. 2001).

Quant à la réactivité des acides organiques présents dans les aérosols marins, des études sur le terrain et en laboratoire ont démontré que les sels chlorés peuvent réagir efficacement avec les acides organiques faibles, libérant HCl dans l'atmosphère et entraînant la formation de particules enrichies en sels organiques de sodium. Cette réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement pour les réactions en « bulk », mais dans les aérosols, ces réactions sont favorisées par la volatilité et l'évaporation rapide de l'acide chlorhydrique (Laskin et al. 2012; Ghorai et al. 2014).

2.5.2 Rôle de la fraction organique sur la réactivité photochimique des aérosols marins

La Figure 1.13 montre le spectre solaire qui représente l'énergie solaire incidente ($W.m^{-2}.nm^{-1}$) en fonction de la longueur d'onde (nm). En effet, la distribution spectrale du rayonnement solaire incident (appelée irradiation actinique) couvre une large gamme de longueurs d'onde, de l'UV jusqu'à l'infrarouge, avec un pic autour de 500 nm. Environ 47% du rayonnement solaire terrestre incident se situe dans le domaine du visible ($400\text{ nm} \leq \lambda \leq 780\text{ nm}$), environ 46% dans l'infrarouge (IR, $\lambda > 780\text{ nm}$), et seulement environ 7% du rayonnement incident est situé dans la région ultraviolette ($\lambda < 400\text{ nm}$) (Vignola et al. 2012). L'atténuation de l'énergie solaire est due à la présence des molécules de O_2 , O_3 , H_2O et CO_2 . Les particules d'aérosols sont aussi responsables de l'atténuation du rayonnement solaire incident. Or, chaque particule d'aérosol absorbe et/ou diffuse une quantité plus ou moins importante d'énergie (Bègue 2012).

La lumière solaire interagit avec les aérosols, et des réactions photochimiques peuvent se produire principalement à la surface des particules. Des réactions hétérogènes peuvent être aussi déclenchées par la lumière, car les surfaces réduisent l'énergie d'activation nécessaire favorisant certaines réactions (Chiu et al. 2017; Li et al. 2019; George et al. 2015). En outre, les réactions photochimiques à l'interface sont favorisées, car d'une part, une espèce peut

réagir avec la phase gazeuse, la phase condensée ou les deux, et d'autre part, les composés volatils produits pendant la réaction photochimique peuvent être volatilisés rapidement dans l'atmosphère.

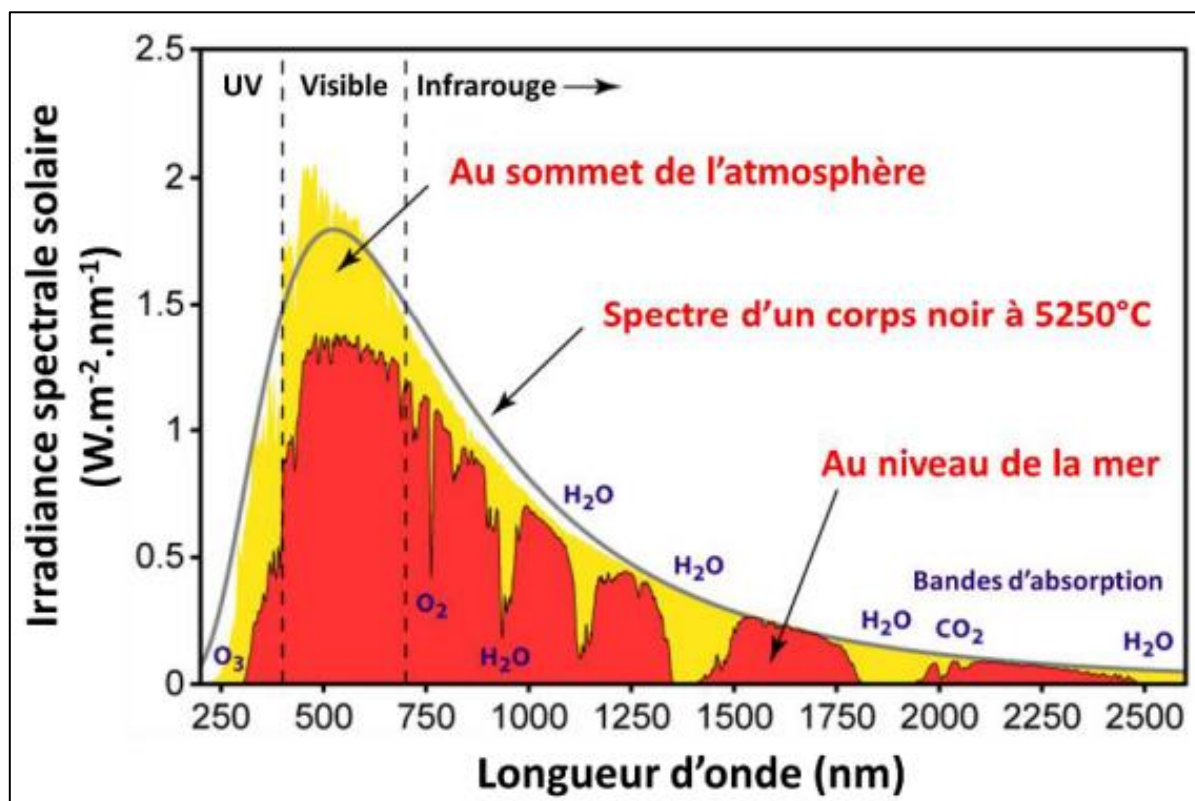


Figure 1.13: Spectre solaire au-dessus de l'atmosphère, à la surface de l'océan, et les molécules atmosphériques responsables de l'absorption de l'énergie solaire (D'après Seinfeld et Pandis. 2006).

Ainsi, les composés qui sont considérés photochimiquement inertes dans la région actinique, tels que les acides gras, peuvent s'avérer réactifs quand ils se trouvent à l'interface eau-air (Rossignol et al. 2016). Des études en laboratoire sur des particules uniques en lévitation ont aussi démontré le rôle de la surface sur l'activation de la réactivité et la photoréactivité des particules (Seng et al. 2018). Jones et al. (2021), ont récemment observé le décalage vers le rouge du maximum d'absorption des composés organiques en solution aqueuse mesurés à l'échelle de la particule unique en lévitation par rapport au spectre de la solution mesurée en « bulk ». Kappes et al. (2021) ont montré le rôle essentiel de la surface dans la formation de nouveaux composés chimiques, dû à des réactions chimiques qui se déclenchent à la surface des aérosols, et qui ne sont pas favorisées en « bulk ». Ces observations soulignent l'importance d'étudier les processus physicochimiques des aérosols atmosphériques à l'échelle de la particule individuelle au laboratoire, et si possible en lévitation.

Les acides dicarboxyliques de faibles poids moléculaires sont retrouvés dans une proportion importante de la fraction organique des aérosols de sels marins vieillissants (Kawamura et al. 1996; Kawamura et Yasui 2005). Kawamura et Sakaguchi (1999) ont proposé leur formation à partir de l'oxydation photochimique de précurseurs organiques émis par des sources naturelles et anthropiques. En outre, les réactions photochimiques en phase gazeuse dans l'atmosphère

sont principalement associées à la photo-oxydation par les radicaux $\bullet\text{OH}$ et d'autres espèces réactives de l'oxygène (Finlayson-Pitts et al. 2000; Gligorovski et al. 2015). Par exemple, il a été montré que l'acide succinique subit une oxydation photochimique en présence des radicaux $\bullet\text{OH}$ conduisant à la formation d'acides malonique, glyoxylique et oxalique. En 2012, Charbouillot et al. ont publié une étude portant sur la réactivité par voie photochimique des acides carboxyliques et dicarboxyliques en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux $\bullet\text{OH}$ produits. Le travail a conduit à la proposition d'une voie de dégradation reliant l'acide glutarique à une minéralisation complète en CO_2 (Figure 1.14).

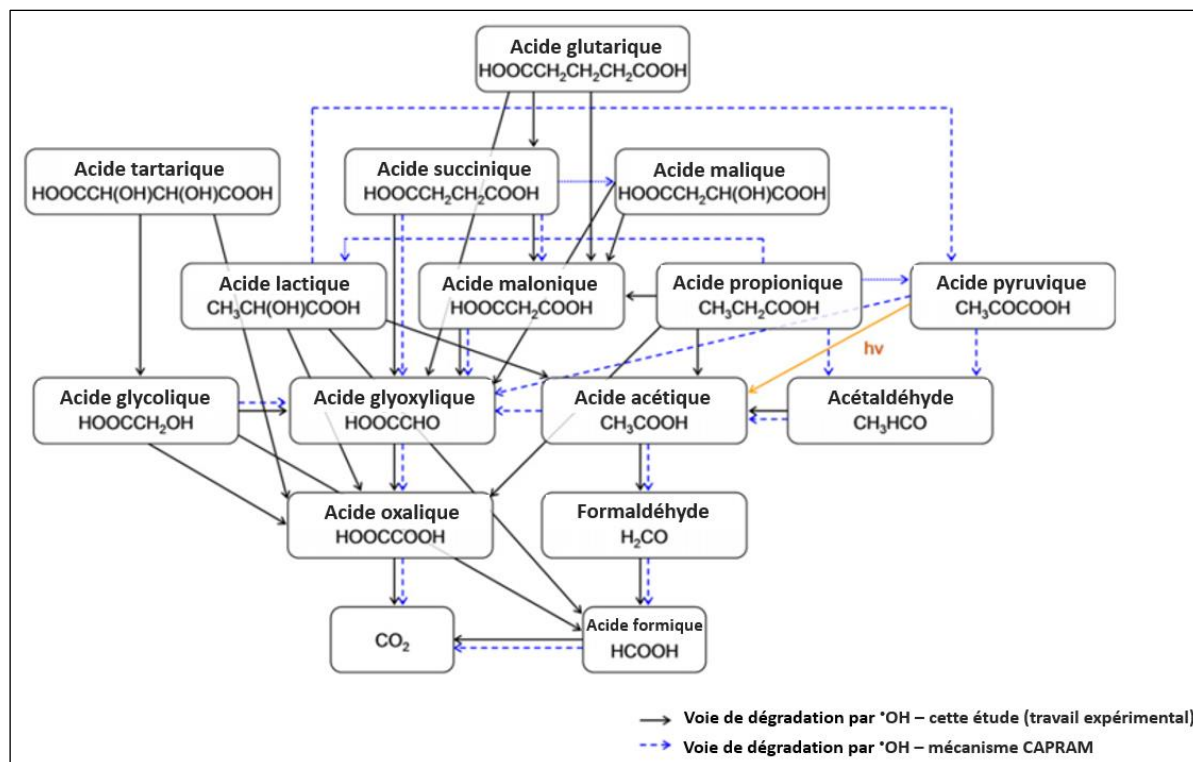


Figure 1.14: Schéma général de la dégradation des acides carboxyliques à partir de l'acide glutarique jusqu'au CO_2 (D'après Charbouillot et al. 2012).

En 2015, Pavuluri et al. ont étudié la photo-oxydation des acides dicarboxyliques hydrosolubles, et des composés polaires associés sur deux types d'échantillons d'aérosols prélevés en Inde et représentant des aérosols anthropiques et biogéniques. Les échantillons humidifiés ont été exposés à une longueur d'onde UV de 254 nm (photolyse directe) afin de produire une quantité significative de radicaux $\bullet\text{OH}$. Ils ont montré que la photo-oxydation produit une diminution de la concentration des acides C_2 (acide oxalique), C_3 (acide malonique) et d'autres diacides ($\text{C}_8\text{-C}_{12}$). À l'opposé, l'acide succinique (C_4) et les diacides $\text{C}_5\text{-C}_7$ ont montré une augmentation significative (environ d'un facteur de 10) de leurs teneurs au cours des expériences d'irradiation. La Figure 1.15 montre les voies de formation et/ou de dégradation photochimique possibles (impliquant les radicaux $\bullet\text{OH}$) des composés diacides, oxo-acides et α -dicarbonyliques dans les aérosols aqueux (Pavuluri et al. 2015).

D'autres travaux ont montré que les composés diacides, oxo-acides et α -carbonyliques de faible masse moléculaire absorbent de manière négligeable à 254 nm et présentent donc, une

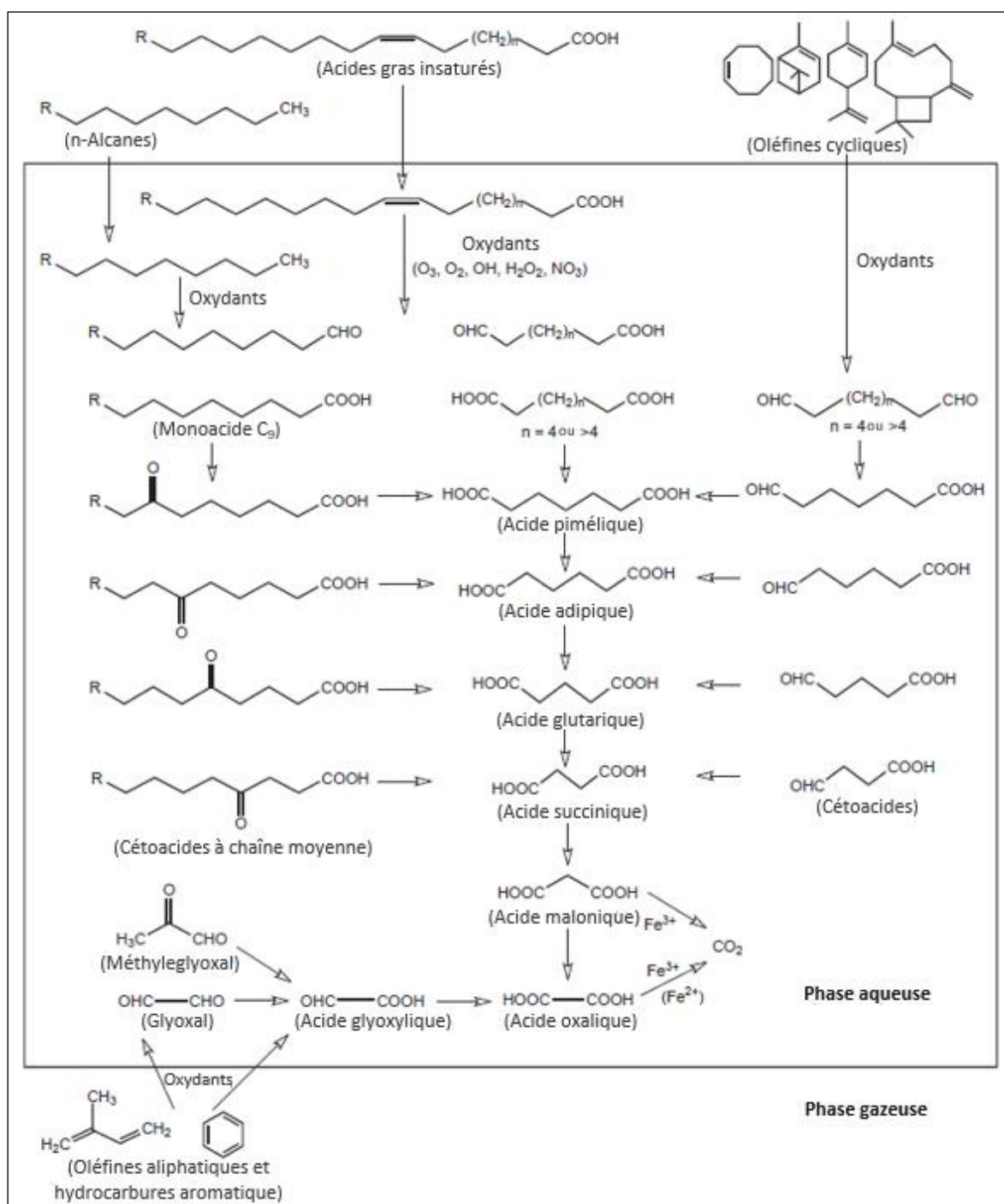


Figure 1.15: Voies de formation et/ou dégradation photochimiques possibles des composés diacides, oxo-acides et α -dicarbonyliques dans les aérosols aqueux (D'après Pavuluri et al. 2015).

2.6 Impact de la photoréactivité sur les propriétés hygroscopiques des aérosols marins

Le rayonnement solaire possède une influence sur le changement des propriétés physicochimiques, optiques, et radiatives des particules d'aérosols atmosphériques, ainsi que sur leurs propriétés hygroscopiques. Une étude récente menée par Rosati et al. (2021), a

montré qu'une exposition des particules « sèches » de sels marins à l'ozone et à la lumière entraîne une faible diminution du facteur de croissance en présence d'eau par rapport à celles exposées à l'ozone seul [Figure 1.16-(a) ; Figure 1.16-(b)].

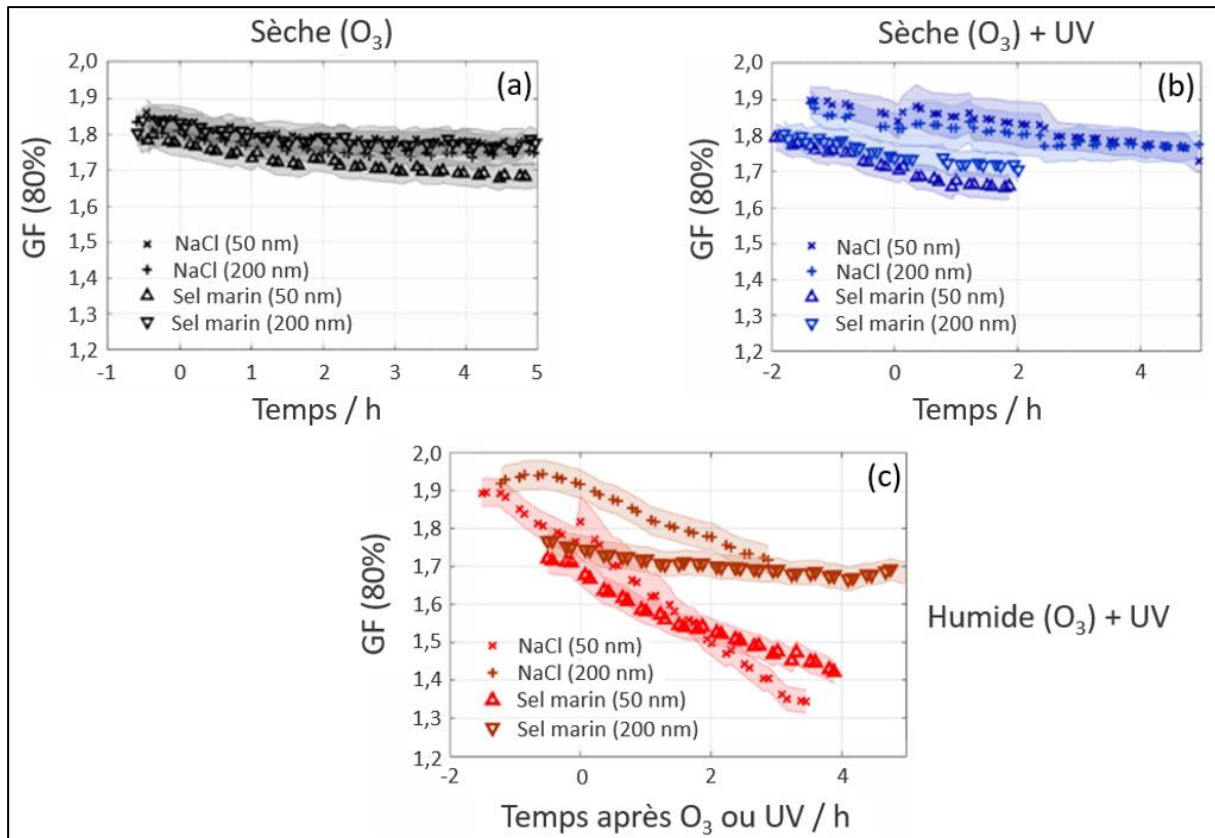


Figure 1.16: Effet de la lumière et de la taille de la particule sur l'hygroscopicité des particules de NaCl et de sels marins (D'après Rosati et al. 2021).

Mais, cette diminution semble beaucoup plus remarquable pour les particules « humides » de sels marins et de NaCl ayant une taille de 50 nm par rapport à celle obtenue avec des particules « sèches » de même taille [Figure 1.16-(c)]. L'explication est liée à la présence de l'eau qui conduit à la formation des radicaux $\bullet OH$ lorsque la particule a été soumise au rayonnement UV. Pour autant, cette diminution n'a pas été observée dans les particules de tailles plus grandes (200 nm) et exposées aux mêmes conditions [Figure 1.16-(b) ; Figure 1.16-(c)].

Cela a donc mis en évidence que les petites particules qui ont un rapport surface/volume plus élevé, sont significativement plus vieilles, indiquant que les processus de surface ont joué un rôle dans cette différence d'hygroscopicité (Finlayson-Pitts 2009).

3 Conclusion et motivation de la thèse

Les aérosols atmosphériques proviennent de sources primaires et secondaires et existent sous différentes natures. Les aérosols issus des sources primaires, comme les océans, sont les plus répandus dans l'atmosphère (Sheldon et al. 2023). Les aérosols marins sont les plus représentatifs de l'atmosphère, car près de 50% des aérosols atmosphériques sont d'origine

marine et jouent un rôle essentiel sur le climat (IPCC, 2013). Ils sont composés d'une diversité d'espèces organiques et inorganiques, dont certaines peuvent être trouvées également dans des aérosols issus de sources différentes. Les aérosols marins résultent de l'action des vagues, ou des vents sur la surface des océans. Fraîchement formés, ils sont principalement constitués de NaCl et de petites quantités d'autres ions ainsi que des quantités non négligeables de carbone organique. Durant leur transport dans l'atmosphère, leur composition chimique, leur taille et leur état de mélange évoluent, du fait de l'exposition aux gaz polluants et/ou au rayonnement solaire, ce qui impacte les propriétés hygroscopiques et optiques des particules. Outre l'activité biologique marine, le vieillissement des aérosols pendant le transport dans l'atmosphère contribue à leur enrichissement en matière organique. Cette fraction organique, qui peut représenter plus de 50% de la masse totale de l'aérosol, dépend de la taille de la particule, et est très variable en terme de composition. En conséquence, les aérosols marins consistent généralement en des mélanges complexes d'espèces chimiques. La coexistence de ces espèces modifie inévitablement les propriétés d'hygroscopicité et le comportement de phases des aérosols (efflorescence et déliquescence, mais également la SPL), ainsi que les mécanismes de la photoréactivité se produisant individuellement pour chaque espèce dans un aérosol lors de son exposition aux oxydants ou au rayonnement solaire. Dans le cas des composés organiques présents dans les aérosols, il est bien connu qu'en présence d'espèces oxydantes et sous rayonnement solaire, leur affinité avec l'eau change en devenant plus ou moins hydrophiles (Borrás et Tortajada-Genaro 2012; Sato et al. 2010).

Les études de phototransformation à l'échelle de la particule individuelle sont rares dans la littérature. Cependant, les transformations physicochimiques induites par le rayonnement solaire ne sont pas sans conséquence sur les propriétés des aérosols, et en particulier sur leur hygroscopicité et leur comportement de phases. L'hygroscopicité est l'une des propriétés physicochimiques les plus importantes des aérosols atmosphériques, car elle détermine leur état de phase, leur état de mélange, leur taille, leurs propriétés optiques, et leur réactivité chimique et photochimique. De plus, les surfaces particulières peuvent jouer un rôle important dans la réactivité des composés proches de la surface comme démontré lors de récents travaux (Seng et al. 2018; Tobon et al. 2017).

Les études de réactivité et d'hygroscopicité des aérosols à l'échelle macroscopique sont nombreux dans la littérature. Cependant, les aérosols sont des systèmes hautement dynamiques et hors équilibre, et l'étude des propriétés microphysiques à l'échelle de la particule est fondamentale pour une meilleure compréhension de la complexité observée dans l'atmosphère (Krieger et al. 2012 ; Finlayson-Pitts 2009 ; Bzdex et al. 2020)

Les études abordées pendant cette thèse visent à contribuer à une meilleure compréhension des processus hétérogènes dans les aérosols atmosphériques « âgés », à l'échelle de la particule. La compréhension des processus à cette échelle est indispensable à un meilleur discernement de l'impact climatique des aérosols.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans cette thèse à l'étude du comportement de phases des particules contenant des mélanges internes d'espèces organiques et inorganiques, sous l'effet de l'humidité. La photoréactivité des particules et l'effet de la photodégradation sur leurs comportements de phases ont été évalués. Les études ont été menées en laboratoire sur des composés modèles analogues des espèces trouvées dans les aérosols marins frais et pollués par des émissions anthropiques.

Ainsi, ce travail de thèse s'est consacré à :

1. la caractérisation des particules fraîchement lévitées par micro-spectrométrie Raman, avant la photolyse, afin de détecter les réactions chimiques, et l'évaporation d'espèces favorisées à l'échelle de la particule unique ;
2. l'identification des photoproduits dans les particules en lévitation, et la proposition des mécanismes réactionnels ;
3. l'étude de l'effet de la photolyse sur le comportement de phases des particules afin de détecter l'altération des propriétés hygroscopiques, et la séparation de phase liquide-liquide (SPLL) des particules.

Le premier système étudié concerne des particules modèles d'aérosols marins contenant du NaCl et un acide dicarboxylique en mélange interne. Nous allons mettre en évidence la réaction irréversible entre ces deux espèces, et l'appauvrissement en ions chlorure dans les particules. De plus, nous montrerons comment les propriétés d'hygroscopicité sont altérées en raison de la présence des produits de photodégradation.

Le second système étudié concerne des particules modèles d'aérosols âgés, contenant un proxy d'oligomère, un hydroxyacide et du sulfate d'ammonium. Des comportements de phases atypiques seront mis en évidence. De plus, nous étudierons l'effet de l'exposition à la lumière sur l'hygroscopicité et la séparation de phases des particules.

Enfin, nous comparerons quelques résultats expérimentaux avec les prédictions de deux modèles thermodynamiques disponibles en ligne : (i) le modèle E-AIM (III), utilisé pour prédire les propriétés de déliquescence des mélanges internes de NaCl et d'acide dicarboxylique ([chapitre 3](#)) ; et (ii) le modèle AIOMFAC, employé pour anticiper la séparation de phases des mélanges internes d'oligomère, d'hydroxyacide et du sulfate d'ammonium ([chapitre 4](#)).

Liste des figures

Figure 1.1: Émissions naturelles des particules atmosphériques.	30
Figure 1.2: Émissions anthropiques des particules atmosphériques.	30
Figure 1.3: Classes modales des aérosols atmosphériques en masse et en nombre (D'après Whitby 1978).	32
Figure 1.4: Morphologie des aérosols atmosphériques (D'après Demoisson 2014).	33
Figure 1.5: Changement du forçage radiatif effectif (FRE) entre 1750 et 2019 (IPCC 2021).	34
Figure 1.6: Effets direct et indirect des aérosols sur le climat.	34
Figure 1.7: Éclatement d'une bulle à l'origine des gouttes de film et des gouttes de jet (D'après Wu 1988).	37
Figure 1.8: Évolution de la sursaturation (%) en fonction du diamètre de la particule humide (μm) de deux particules d'aérosols : NaCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (D'après Seinfeld et Pandis. 1998).	43
Figure 1.9: Courbe de déliquescence d'une particule de NaCl pur obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM (Clegg et al. 1998) montrant une seule transition de déliquescence.	46
Figure 1.10: Courbe de déliquescence d'un aérosol d'un mélange de NaCl : MA_2 (0,10 : 0,90), obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM [UNIFAC-(Peng et al. 2001)] montrant deux transitions de déliquescence.	47
Figure 1.11: Diagramme de phase montrant la variation de l'humidité relative (%) en fonction de la fraction molaire de NaCl (x_{NaCl}) d'un aérosol constitué d'un mélange de NaCl et MA_2 obtenue par le modèle thermodynamique E-AIM [UNIFAC-(Peng et al. 2001)].	48
Figure 1.12: Séparation de phase liquide-liquide d'une goutte déposée sur un substrat hydrophobe, contenant un mélange de polyéthylène-glycol, d'acide glycolique et du sulfate d'ammonium (proportion massique 1:1:1) pendant le processus de déshydratation.	50
Figure 1.13: Spectre solaire au-dessus de l'atmosphère, à la surface de l'océan, et les molécules atmosphériques responsables de l'absorption de l'énergie solaire (D'après Seinfeld et Pandis. 2006).	54
Figure 1.14: Schéma général de la dégradation des acides carboxyliques à partir de l'acide glutarique jusqu'au CO_2 (D'après Charbouillot et al. 2012).	55
Figure 1.15: Voies de formation et/ou dégradation photochimiques possibles des composés diacides, oxo-acides et α -dicarboxyliques dans les aérosols aqueux (D'après Pavuluri et al. 2015).	56
Figure 1.16: Effet de la lumière et de la taille de la particule sur l'hygroscopicité des particules de NaCl et de sels marins (D'après Rosati et al. 2021).	57

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Émissions naturelles mondiales d'aérosols et de leurs précurseurs. AOP : Aérosol Organique Primaire ; AOS : Aérosol Organique Secondaire ; COVB : Composé Organique Volatil Biogénique ; PBAP : Particule d'Aérosol Biologique Primaire (IPCC 2013).	35
Tableau 1.2: Pourcentage massique des espèces et des éléments chimiques présents dans le sel marin à partir de la composition de l'eau de mer (Seinfeld et Pandis. 2006).	39

Références bibliographiques

- Abbatt, J. P. D., A. K. Y. Lee, and J. A. Thornton. 2012. "Quantifying Trace Gas Uptake to Tropospheric Aerosol: Recent Advances and Remaining Challenges." *Chemical Society Reviews* 41 (19): 6555. <https://doi.org/10.1039/c2cs35052a>.
- Ajith, T.C., Sobhan Kumar Kompalli, James Allan, Hugh Coe, and S. Suresh Babu. 2023. "Formation Pathways of Organic Aerosols over a Tropical Coastal Atmosphere." *Atmospheric Environment* 309 (September): 119881. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119881>.
- Andreae, Meinrat O., and Paul J. Crutzen. 1997. "Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry." *Science* 276 (5315): 1052–58. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1052>.
- Andreae, M.O. 1991. *Biomass Burning - Its History, Use, and Distribution and Its Impact on Environmental Quality and Global Climate*. United States: MIT Press.
- Anglada, Josep M., Marilia T. C. Martins-Costa, Joseph S. Francisco, and Manuel F. Ruiz-López. 2020. "Photoinduced Oxidation Reactions at the Air–Water Interface." *Journal of the American Chemical Society* 142 (38): 16140–55. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c06858>.
- "AR5 Climate Change 2013: The Physical Science Basis — IPCC." n.d. Accessed January 7, 2022. <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.
- Ault, Andrew P., and Jessica L. Axson. 2017. "Atmospheric Aerosol Chemistry: Spectroscopic and Microscopic Advances." *Analytical Chemistry* 89 (1): 430–52. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04670>.
- Ault, Andrew P., Timothy L. Guasco, Olivia S. Ryder, Jonas Baltrusaitis, Luis A. Cuadra-Rodriguez, Douglas B. Collins, Matthew J. Ruppel, Timothy H. Bertram, Kimberly A. Prather, and Vicki H. Grassian. 2013. "Inside versus Outside: Ion Redistribution in Nitric Acid Reacted Sea Spray Aerosol Particles as Determined by Single Particle Analysis." *Journal of the American Chemical Society* 135 (39): 14528–31. <https://doi.org/10.1021/ja407117x>.
- Bates, T. S., T. L. Anderson, T. Baynard, T. Bond, O. Boucher, G. Carmichael, A. Clarke, et al. 2006. "Aerosol Direct Radiative Effects over the Northwest Atlantic, Northwest Pacific, and North Indian Oceans: Estimates Based on in-Situ Chemical and Optical Measurements and Chemical Transport Modeling." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (6): 1657–1732. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1657-2006>.
- Bauer, Susanne E., and Surabi Menon. 2012. "Aerosol Direct, Indirect, Semidirect, and Surface Albedo Effects from Sector Contributions Based on the IPCC AR5 Emissions for Preindustrial and Present-Day Conditions." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117 (D1). <https://doi.org/10.1029/2011JD016816>.
- Blanchard, D.C., 1983. "The Production, Distribution, and Bacterial Enrichment of the Sea-Salt Aerosol." In *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, edited by Peter S. Liss and W. George N. Slinn, 407–54. NATO ASI Series. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7169-1_7.

- Bègue, Nelson. 2012. "Évolution des propriétés physico-chimiques des aérosols désertiques issus de l'outflow africain." Phdthesis, Université de la Réunion. <https://theses.hal.science/tel-01139901>.
- Bertram, Allan K., Andrey V. Ivanov, Martin Hunter, Luisa T. Molina, and Mario J. Molina. 2001. "The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest." *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (41): 9415–21. <https://doi.org/10.1021/jp0114034>.
- Bertram, Timothy H., Richard E. Cochran, Vicki H. Grassian, and Elizabeth A. Stone. 2018. "Sea Spray Aerosol Chemical Composition: Elemental and Molecular Mimics for Laboratory Studies of Heterogeneous and Multiphase Reactions." *Chemical Society Reviews* 47 (7): 2374–2400. <https://doi.org/10.1039/C7CS00008A>.
- Blanchard, D. C., and A. H. Woodcock. 1957. "Bubble Formation and Modification in the Sea and Its Meteorological Significance." *Tellus* 9 (2): 145–58. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v9i2.9094>.
- Blanchard, D. C. 1963. "The Electrification of the Atmosphere by Particles from Bubbles in the Sea." *Progress in Oceanography* 1 (January): 73–202. [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(63\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0079-6611(63)90004-1).
- Blanchard, D. C. 1964. "Sea-to-Air Transport of Surface Active Material." *Science*, October. <https://doi.org/10.1126/science.146.3642.396>.
- Blanchard, D. C. 1983. "The Production, Distribution, and Bacterial Enrichment of the Sea-Salt Aerosol." In *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, edited by Peter S. Liss and W. George N. Slinn, 407–54. NATO ASI Series. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7169-1_7.
- Borrás, Esther, and Luis Antonio Tortajada-Genaro. 2012. "Secondary Organic Aerosol Formation from the Photo-Oxidation of Benzene." *Atmospheric Environment* 47 (February): 154–63. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.020>.
- Bouzidi, Hichem, Andreas Zuend, Jakub Ondráček, Jaroslav Schwarz, and Vladimír Ždímal. 2020. "Hygroscopic Behavior of Inorganic–Organic Aerosol Systems Including Ammonium Sulfate, Dicarboxylic Acids, and Oligomer." *Atmospheric Environment* 229 (May): 117481. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117481>.
- Brooks, S. 2004. « Water Uptake by Particles Containing Humic Materials and Mixtures of Humic Materials with Ammonium Sulfate ». *Atmospheric Environment* 38 (13): 1859–68. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.009>.
- Brüggemann, Martin, Nathalie Hayeck, Chloé Bonnineau, Stéphane Pesce, Peter A. Alpert, Sébastien Perrier, Christoph Zuth, Thorsten Hoffmann, Jianmin Chen, and Christian George. 2017. "Interfacial Photochemistry of Biogenic Surfactants: A Major Source of Abiotic Volatile Organic Compounds." *Faraday Discussions* 200 (0): 59–74. <https://doi.org/10.1039/C7FD00022G>.
- Bzdek, B.R., Reid, J.P., Cotterell, M.I., 2020. Open questions on the physical properties of aerosols. *Commun Chem* 3, 1–4. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00342-9>.
- Cavalli, F., M. C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, L. Emblico, S. Fuzzi, D. Ceburnis, et al. 2004. "Advances in Characterization of Size-Resolved Organic Matter in Marine Aerosol over the North Atlantic." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109 (D24). <https://doi.org/10.1029/2004JD005137>.

- Ceburnis, Darius, Colin D. O'Dowd, Gerard S. Jennings, Maria Cristina Facchini, Lorenza Emblico, Stefano Decesari, Sandro Fuzzi, and Jonas Sakalys. 2008. "Marine Aerosol Chemistry Gradients: Elucidating Primary and Secondary Processes and Fluxes." *Geophysical Research Letters* 35 (7). <https://doi.org/10.1029/2008GL033462>.
- Chang, Pianpian, Zhe Chen, Yunhong Zhang, and Yong Liu. 2020. "Direct Measurement of Aerosol pH in Individual Malonic Acid and Citric Acid Droplets under Different Relative Humidity Conditions via Raman Spectroscopy." *Chemosphere* 241 (February): 124960. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124960>.
- Charbouillot, Tiffany, Sophie Gorini, Guillaume Vyard, Marius Parazols, Marcello Brigante, Laurent Deguillaume, Anne-Marie Delort, and Gilles Mailhot. 2012. "Mechanism of Carboxylic Acid Photooxidation in Atmospheric Aqueous Phase: Formation, Fate and Reactivity." *Atmospheric Environment* 56 (September): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.079>.
- Chen, Zhe, Pai Liu, Yong Liu, and Yun-Hong Zhang. 2021. "Strong Acids or Bases Displaced by Weak Acids or Bases in Aerosols: Reactions Driven by the Continuous Partitioning of Volatile Products into the Gas Phase." *Accounts of Chemical Research* 54 (19): 3667–78. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00318>.
- Chiu, R., L. Tinel, L. Gonzalez, R. Ciuraru, F. Bernard, C. George, and R. Volkamer. 2017. "UV Photochemistry of Carboxylic Acids at the Air-Sea Boundary: A Relevant Source of Glyoxal and Other Oxygenated VOC in the Marine Atmosphere." *Geophysical Research Letters* 44 (2): 1079–87. <https://doi.org/10.1002/2016GL071240>.
- Choi, Man Yee, and Chak K. Chan. 2002. "The Effects of Organic Species on the Hygroscopic Behaviors of Inorganic Aerosols." *Environmental Science & Technology* 36 (11): 2422–28. <https://doi.org/10.1021/es0113293>.
- Ciobanu, V. Gabriela, Claudia Marcolli, Ulrich K. Krieger, Uwe Weers, and Thomas Peter. 2009a. "Liquid–Liquid Phase Separation in Mixed Organic/Inorganic Aerosol Particles." *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (41): 10966–78. <https://doi.org/10.1021/jp905054d>.
- Clegg, Simon L., Peter Brimblecombe, and Anthony S. Wexler. 1998. "Thermodynamic Model of the System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K." *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (12): 2155–71. <https://doi.org/10.1021/jp973043j>.
- Clegg, Simon L., John H. Seinfeld, and Peter Brimblecombe. 2001. "Thermodynamic Modelling of Aqueous Aerosols Containing Electrolytes and Dissolved Organic Compounds." *Journal of Aerosol Science* 32 (6): 713–38. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)00105-1).
- Cochran, Richard E., Olga Laskina, Jonathan V. Trueblood, Armando D. Estillore, Holly S. Morris, Thilina Jayarathne, Camille M. Sultana, et al. 2017. "Molecular Diversity of Sea Spray Aerosol Particles: Impact of Ocean Biology on Particle Composition and Hygroscopicity." *Chem* 2 (5): 655–67. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.03.007>.
- Collins, Douglas B., Timothy H. Bertram, Camille M. Sultana, Christopher Lee, Jessica L. Axson, and Kimberly A. Prather. 2016. "Phytoplankton Blooms Weakly Influence the Cloud Forming Ability of Sea Spray Aerosol." *Geophysical Research Letters* 43 (18): 9975–83. <https://doi.org/10.1002/2016GL069922>.

- Cruz, Celia N., and Spyros N. Pandis. 2000. "Deliquescence and Hygroscopic Growth of Mixed Inorganic–Organic Atmospheric Aerosol." *Environmental Science & Technology* 34 (20): 4313–19. <https://doi.org/10.1021/es9907109>.
- Dallemagne, Magda A., Xiau Ya Huang, and Nathan C. Eddingsaas. 2016. "Variation in pH of Model Secondary Organic Aerosol during Liquid–Liquid Phase Separation." *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (18): 2868–76. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b00275>.
- Delmas, Robert, Gérard Mégie, Vincent-henri Peuch, and Guy Brasseur. 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Paris: Belin.
- Demoisson, Ambre. 2014. "Etude de la source et du transport des aérosols marins en zone côtière méditerranéenne." Phdthesis, Université de Toulon. <https://theses.hal.science/tel-01314438>.
- Dockery, Douglas W., and C. Arden Pope. 1994. "Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution." *Annual Review of Public Health* 15 (1): 107–132.
- "E-AIM Tutorial." n.d. Accessed May 25, 2022. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/tutorial/tutorial.php>.
- Ellison, G. Barney, Adrian F. Tuck, and Veronica Vaida. 1999. "Atmospheric Processing of Organic Aerosols." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104 (D9): 11633–41. <https://doi.org/10.1029/1999JD900073>.
- Erdakos, Garnet B., and James F. Pankow. 2004. "Gas/Particle Partitioning of Neutral and Ionizing Compounds to Single- and Multi-Phase Aerosol Particles. 2. Phase Separation in Liquid Particulate Matter Containing Both Polar and Low-Polarity Organic Compounds." *Atmospheric Environment* 38 (7): 1005–13. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.038>.
- Erickson III, David J., and Robert A. Duce. 1988. "On the Global Flux of Atmospheric Sea Salt." *Journal of Geophysical Research: Oceans* 93 (C11): 14079–88. <https://doi.org/10.1029/JC093iC11p14079>.
- Estillore, Armando, Jonathan V. Trueblood, and Vicki H. Grassian. 2016. "Atmospheric Chemistry of Bioaerosols: Heterogeneous and Multiphase Reactions with Atmospheric Oxidants and Other Trace Gases." *Chemical Science* 7 (11): 6604–16. <https://doi.org/10.1039/C6SC02353C>.
- Facchini, Maria Cristina, Matteo Rinaldi, Stefano Decesari, Claudio Carbone, Emanuela Finessi, Mihaela Mircea, Sandro Fuzzi, et al. 2008. "Primary Submicron Marine Aerosol Dominated by Insoluble Organic Colloids and Aggregates." *Geophysical Research Letters* 35 (17). <https://doi.org/10.1029/2008GL034210>.
- Fanourgakis, G. S., Kanakidou, M., Nenes, A., Bauer, S. E., Bergman, T., Carslaw, K. S., ... & Yu, F. (2019). Evaluation of global simulations of aerosol particle and cloud condensation nuclei number, with implications for cloud droplet formation. *Atmospheric chemistry and physics*, 19(13), 8591-8617.
- 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 (12): 4801–22. <https://doi.org/10.1021/cr020653t>.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.

- Finlayson-Pitts, Barbara 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 (36): 7760–79. <https://doi.org/10.1039/B906540G>.
- Finlayson-Pitts, Barbara J., and John C. Hemminger. 2000. "Physical Chemistry of Airborne Sea Salt Particles and Their Components." *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (49): 11463–77. <https://doi.org/10.1021/jp002968n>.
- Fitzgerald, James W. 1991. "Marine Aerosols: A Review." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25 (3–4): 533–45. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90050-H](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90050-H).
- Forestieri, S. D., K. A. Moore, R. Martinez Borrero, A. Wang, M. D. Stokes, and C. D. Cappa. 2018. "Temperature and Composition Dependence of Sea Spray Aerosol Production." *Geophysical Research Letters* 45 (14): 7218–25. <https://doi.org/10.1029/2018GL078193>.
- Forestieri, Sara D., Gavin C. Cornwell, Taylor M. Helgestad, Kathryn A. Moore, Christopher Lee, Gordon A. Novak, Camille M. Sultana, et al. 2016. "Linking Variations in Sea Spray Aerosol Particle Hygroscopicity to Composition during Two Microcosm Experiments." *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (14): 9003–18. <https://doi.org/10.5194/acp-16-9003-2016>.
- Freedman, Miriam Arak. 2017. "Phase Separation in Organic Aerosol." *Chemical Society Reviews* 46 (24): 7694–7705. <https://doi.org/10.1039/C6CS00783J>.
- Freney, Evelyn J., Kouji Adachi, and Peter R. Buseck. 2010. "Internally Mixed Atmospheric Aerosol Particles: Hygroscopic Growth and Light Scattering." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115 (D19). <https://doi.org/10.1029/2009JD013558>.
- Gantt, B., and N. Meskhidze. 2013. "The Physical and Chemical Characteristics of Marine Primary Organic Aerosol: A Review." *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (8): 3979–96. <https://doi.org/10.5194/acp-13-3979-2013>.
- García, O. E., F. J. Expósito, J. P. Díaz, and A. M. Díaz. 2011. "Radiative Forcing under Mixed Aerosol Conditions." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 116 (D1). <https://doi.org/10.1029/2009JD013625>.
- Gaston, C.J., and Thornton, J.A. (2016). Reacto-diffusive length of N₂O₅ in aqueous sulfate- and chloride-containing aerosol particles. *J. Phys. Chem. A* 120, 1039–1045.
- George, Christian, Markus Ammann, Barbara D'Anna, D. J. Donaldson, and Sergey A. Nizkorodov. 2015. "Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere." *Chemical Reviews* 115 (10): 4218–58. <https://doi.org/10.1021/cr500648z>.
- Ghabache, Elisabeth, and Thomas Séon. 2016. "Size of the Top Jet Drop Produced by Bubble Bursting." *Physical Review Fluids* 1 (5): 051901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.1.051901>.
- Ghorai, Suman, Bingbing Wang, Alexei Tivanski, and Alexander Laskin. 2014. "Hygroscopic Properties of Internally Mixed Particles Composed of NaCl and Water-Soluble Organic Acids." *Environmental Science & Technology* 48 (4): 2234–41. <https://doi.org/10.1021/es404727u>.
- Gill, P. S., T. E. Graedel, and C. J. Weschler. 1983. "Organic Films on Atmospheric Aerosol Particles, Fog Droplets, Cloud Droplets, Raindrops, and Snowflakes." *Reviews of Geophysics* 21 (4): 903–20. <https://doi.org/10.1029/RG021i004p00903>.

- Ginoux, Paul, Mian Chin, Ina Tegen, Joseph M. Prospero, Brent Holben, Oleg Dubovik, and Shian-Jiann Lin. 2001. "Sources and Distributions of Dust Aerosols Simulated with the GOCART Model." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (D17): 20255–73. <https://doi.org/10.1029/2000JD000053>.
- Glisorovski, S.; Strekowski, R.; Barbati, S.; Vione, D., Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (OH). *Chem. Rev.* 2015, *115*, 13051-13092.
- Gong, S. L., L. A. Barrie, and J.-P. Blanchet. 1997. "Modeling Sea-Salt Aerosols in the Atmosphere: 1. Model Development." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102 (D3): 3805–18. <https://doi.org/10.1029/96JD02953>.
- Gorkowski, K., Donahue, N. M., & Sullivan, R. C. (2017). Emulsified and liquid–liquid phase-separated states of α -pinene secondary organic aerosol determined using aerosol optical tweezers. *Environmental Science & Technology*, *51*(21), 12154-12163.
- Gorkowski, Kyle, Neil M. Donahue, and Ryan C. Sullivan. 2020. "Aerosol Optical Tweezers Constrain the Morphology Evolution of Liquid-Liquid Phase-Separated Atmospheric Particles." *Chem* 6 (1): 204–20. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.018>.
- Gregson, F. K. A., M. Ordoubadi, R. E. H. Miles, A. E. Haddrell, D. Barona, D. Lewis, T. Church, R. Vehring, and J. P. Reid. 2019. "Studies of Competing Evaporation Rates of Multiple Volatile Components from a Single Binary-Component Aerosol Droplet." *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (19): 9709–19. <https://doi.org/10.1039/C9CP01158G>.
- Gupta, D., H. Kim, G. Park, X. Li, H.-J. Eom, and C.-U. Ro. 2015. "Hygroscopic Properties of NaCl and NaNO₃ Mixture Particles as Reacted Inorganic Sea-Salt Aerosol Surrogates." *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (6): 3379–93. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3379-2015>.
- Gupta, Pawan, Sundar A. Christopher, Jun Wang, Robert Gehrig, Yc Lee, and Naresh Kumar. 2006. "Satellite Remote Sensing of Particulate Matter and Air Quality Assessment over Global Cities." *Atmospheric Environment* 40 (30): 5880–92. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.016>.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, et al. 2009. "The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (14): 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>.
- Han, Lijian, Weiqi Zhou, Weifeng Li, and Li Li. 2014. "Impact of Urbanization Level on Urban Air Quality: A Case of Fine Particles (PM_{2.5}) in Chinese Cities." *Environmental Pollution* 194 (November): 163–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.07.022>.
- Han, Xianglu, and Luke P. Naeher. 2006. "A Review of Traffic-Related Air Pollution Exposure Assessment Studies in the Developing World." *Environment International* 32 (1): 106–20. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.020>.
- Hawkins, Lelia N., and Lynn M. Russell. 2010. "Polysaccharides, Proteins, and Phytoplankton Fragments: Four Chemically Distinct Types of Marine Primary Organic Aerosol Classified by Single Particle Spectromicroscopy." *Advances in Meteorology* 2010 (August): e612132. <https://doi.org/10.1155/2010/612132>.

- Haywood, James, and Olivier Boucher. 2000. "Estimates of the Direct and Indirect Radiative Forcing Due to Tropospheric Aerosols: A Review." *Reviews of Geophysics* 38 (4): 513–43. <https://doi.org/10.1029/1999RG000078>.
- Heald, Colette L., David A. Ridley, Sonia M. Kreidenweis, and Easan E. Drury. 2010. "Satellite Observations Cap the Atmospheric Organic Aerosol Budget." *Geophysical Research Letters* 37 (24). <https://doi.org/10.1029/2010GL045095>.
- Hidy, G. M., P. K. Mueller, and D. Grosjean. 1980. "The Character and Origins of Smog Aerosols: A Digest of Results from the California Aerosol Characterization Experiment /ACHEX/," January. <https://www.osti.gov/biblio/6572283>.
- Hodas, N., A. Zuend, W. Mui, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. 2015. « Influence of Particle-Phase State on the Hygroscopic Behavior of Mixed Organic–Inorganic Aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (9): 5027–45. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5027-2015>.
- Hoffman, Eva, and Robert Duce. 1976. "Factors Influencing the Organic Carbon Content of Marine Aerosols: A Laboratory Study." *Journal of Geophysical Research* 81 (July): 3667–70. <https://doi.org/10.1029/JC081i021p03667>.
- Hu, Qihou, Zhouqing Xie, Xinming Wang, Hui Kang, Yuqing Zhang, Xiang Ding, and Pengfei Zhang. 2018. "Monocarboxylic and Dicarboxylic Acids over Oceans from the East China Sea to the Arctic Ocean: Roles of Ocean Emissions, Continental Input and Secondary Formation." *Science of The Total Environment* 640–641 (November): 284–92. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.311>.
- Huang, Yuanzhou, Fabian Mahrt, Shaun Xu, Manabu Shiraiwa, Andreas Zuend, and Allan K. Bertram. 2021. "Coexistence of Three Liquid Phases in Individual Atmospheric Aerosol Particles." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118 (16). <https://doi.org/10.1073/pnas.2102512118>.
- IPCC, 2023. Climate Change 2023 – Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 1st ed. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009325844>.
- IPCC, 2021. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., ... & Zhou, B. (2021)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2391 pp.
- Ishizaka, Shoji, Fangqin Guo, Xiaomeng Tian, Samantha Seng, Yeny A. Tobon, and Sophie Sobanska. 2020. "In Situ Observation of Efflorescence and Deliquescence Phase Transitions of Single NaCl and NaNO₃ Mixture Particles in Air Using a Laser Trapping Technique." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 93 (1): 86–91. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190285>.
- Ishizaka, Shoji, Chihiro Yamamoto, and Himeka Yamagishi. 2021. "Liquid–Liquid Phase Separation of Single Optically Levitated Water–Ionic Liquid Droplets in Air." *The Journal of Physical Chemistry A* 125 (35): 7716–22. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c06130>.
- Jickells, T. D., S. D. Kelly, A. R. Baker, K. Biswas, P. F. Dennis, L. J. Spokes, M. Witt, and S. G. Yeatman. 2003. "Isotopic Evidence for a Marine Ammonia Source." *Geophysical Research Letters* 30 (7). <https://doi.org/10.1029/2002GL016728>.

- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, et al. 2009. "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere." *Science* 326 (5959): 1525–29. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>.
- Jing, Bo, Zhen Wang, Fang Tan, Yucong Guo, Shengrui Tong, Weigang Wang, Yunhong Zhang, et Maofa Ge. 2018. « Hygroscopic Behavior of Atmospheric Aerosols Containing Nitrate Salts and Water-Soluble Organic Acids ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (7): 5115–27. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5115-2018>.
- Jones, Stephanie H., Pascal Friederich, and D. James Donaldson. 2021. "Photochemical Aging of Levitated Aqueous Brown Carbon Droplets." *ACS Earth and Space Chemistry* 5 (4): 749–54. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00005>.
- Kang, Mingjie, Fan Yang, Hong Ren, Wanyu Zhao, Ye Zhao, Linjie Li, Yu Yan, et al. 2017. "Influence of Continental Organic Aerosols to the Marine Atmosphere over the East China Sea: Insights from Lipids, PAHs and Phthalates." *Science of The Total Environment* 607–608 (December): 339–50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.214>.
- Kappes, Keaten J., Alexandra M. Deal, Malte F. Jespersen, Sandra L. Blair, Jean-Francois Doussin, Mathieu Cazaunau, Edouard Pangui, Brianna N. Hopper, Matthew S. Johnson, and Veronica Vaida. 2021. "Chemistry and Photochemistry of Pyruvic Acid at the Air–Water Interface." *The Journal of Physical Chemistry A* 125 (4): 1036–49. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09096>.
- Kawamura, Kimitaka, and Srinivas Bikkina. 2016. "A Review of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in Atmospheric Aerosols: Molecular Distributions, Sources and Transformation." *Atmospheric Research* 170 (March): 140–60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.018>.
- Kawamura, Kimitaka, Hideki Kasukabe, and Leonard A. Barrie. 1996. "Source and Reaction Pathways of Dicarboxylic Acids, Ketoacids and Dicarbonyls in Arctic Aerosols: One Year of Observations." *Atmospheric Environment* 30 (10–11): 1709–22. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00395-9).
- Kawamura, Kimitaka, and Futoshi Sakaguchi. 1999. "Molecular Distributions of Water Soluble Dicarboxylic Acids in Marine Aerosols over the Pacific Ocean Including Tropics." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104 (D3): 3501–9. <https://doi.org/10.1029/1998JD100041>.
- Kawamura, Kimitaka, Richard Seméré, Yoshie Imai, Yoshiyuki Fujii, and Masahiko Hayashi. 1996. "Water Soluble Dicarboxylic Acids and Related Compounds in Antarctic Aerosols." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101 (D13): 18721–28. <https://doi.org/10.1029/96JD01541>.
- Kawamura, Kimitaka, and Osamu Yasui. 2005. "Diurnal Changes in the Distribution of Dicarboxylic Acids, Ketocarboxylic Acids and Dicarbonyls in the Urban Tokyo Atmosphere." *Atmospheric Environment* 39 (10): 1945–60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.014>.
- Keene, William C., Hal Maring, John R. Maben, David J. Kieber, Alexander A. P. Pszenny, Elizabeth E. Dahl, Miguel A. Izaguirre, et al. 2007. "Chemical and Physical Characteristics of Nascent Aerosols Produced by Bursting Bubbles at a Model Air-Sea Interface." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112 (D21). <https://doi.org/10.1029/2007JD008464>.

- Keene, William C., and Dennis L. Savoie. 1998. "The pH of Deliquesced Sea-Salt Aerosol in Polluted Marine Air." *Geophysical Research Letters* 25 (12): 2181–84. <https://doi.org/10.1029/98GL01591>.
- Khwaja, Haider A. 1995. "Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and Related Compounds at a Semiurban Site." *Atmospheric Environment* 29 (1): 127–39. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00211-3](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00211-3).
- Klodt, Alexandra L., Paige K. Aiona, Amanda C. MacMillan, Hyun Ji (Julie) Lee, Xiaolu Zhang, Taylor Helgestad, Gordon A. Novak, et al. 2023. "Effect of Relative Humidity, NO_x, and Ammonia on the Physical Properties of Naphthalene Secondary Organic Aerosols." *Environmental Science: Atmospheres* 3 (6): 991–1007. <https://doi.org/10.1039/D3EA00033H>.
- Klopper, Danitza, Paola Formenti, Andreas Namwoonde, Mathieu Cazaunau, Servanne Chevaillier, Anaïs Feron, Cécile Gaimoz, et al. 2020. "Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Aerosols on the Namibian Coast." *Atmospheric Chemistry and Physics* 20 (24): 15811–33. <https://doi.org/10.5194/acp-20-15811-2020>.
- Knipping, Eladio M., and Donald Dabdub. 2003. "Impact of Chlorine Emissions from Sea-Salt Aerosol on Coastal Urban Ozone." *Environmental Science & Technology* 37 (2): 275–84. <https://doi.org/10.1021/es025793z>.
- Krieger, Ulrich K., Claudia Marcolli, and Jonathan P. Reid. 2012. "Exploring the Complexity of Aerosol Particle Properties and Processes Using Single Particle Techniques." *Chemical Society Reviews* 41 (19): 6631. <https://doi.org/10.1039/c2cs35082c>.
- Laskin, Alexander, Daniel J. Gaspar, Weihong Wang, Sherri W. Hunt, James P. Cowin, Steven D. Colson, and Barbara J. Finlayson-Pitts. 2003. "Reactions at Interfaces As a Source of Sulfate Formation in Sea-Salt Particles." *Science*, July. <https://doi.org/10.1126/science.1085374>.
- Laskin, Alexander, Ryan C. Moffet, and Mary K. Gilles. 2019. "Chemical Imaging of Atmospheric Particles." *Accounts of Chemical Research* 52 (12): 3419–31. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00396>.
- Laskin, Alexander, Ryan C. Moffet, Mary K. Gilles, Jerome D. Fast, Rahul A. Zaveri, Bingbing Wang, Pascal Nigge, and Janani Shutthanandan. 2012. "Tropospheric Chemistry of Internally Mixed Sea Salt and Organic Particles: Surprising Reactivity of NaCl with Weak Organic Acids." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117 (D15). <https://doi.org/10.1029/2012JD017743>.
- Leena, P.P., V. Anil Kumar, Subrata Mukherjee, Rohit D. Patil, S.M. Sonbawne, and G. Pandithurai. 2022. "Influence of Aerosol Physico-Chemical Properties on Cloud Microphysical Parameters Perceived Using in-Situ High Altitude Observations." *Atmospheric Research* 271 (June): 106111. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106111>.
- Leeuw, Gerrit de, Edgar L. Andreas, Magdalena D. Anguelova, C. W. Fairall, Ernie R. Lewis, Colin O'Dowd, Michael Schulz, and Stephen E. Schwartz. 2011. "Production Flux of Sea Spray Aerosol." *Reviews of Geophysics* 49 (2): RG2001. <https://doi.org/10.1029/2010RG000349>.
- Lelieveld, J., J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, and A. Pozzer. 2015. "The Contribution of Outdoor Air Pollution Sources to Premature Mortality on a Global Scale." *Nature* 525 (7569): 367–71. <https://doi.org/10.1038/nature15371>.

- Lewis, Ernie R., Lewis, Ernie R. Lewis, and Stephen E. Schwartz. 2004. *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements, and Models*. American Geophysical Union.
- Li, Jia, James R. Anderson, and Peter R. Buseck. 2003. "TEM Study of Aerosol Particles from Clean and Polluted Marine Boundary Layers over the North Atlantic." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (D6). <https://doi.org/10.1029/2002JD002106>.
- Li, Siyang, Xiaotong Jiang, Marie Roveretto, Christian George, Ling Liu, Wei Jiang, Qingzhu Zhang, Wenxing Wang, Maofa Ge, and Lin Du. 2019. "Photochemical Aging of Atmospherically Reactive Organic Compounds Involving Brown Carbon at the Air–Aqueous Interface." *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (15): 9887–9902. <https://doi.org/10.5194/acp-19-9887-2019>.
- Li, Xue, Dhruvajyoti Gupta, Jisoo Lee, Geonhee Park, and Chul-Un Ro. 2017. "Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry." *Environmental Science & Technology* 51 (1): 263–70. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>.
- Liang, Zhancong, Yangxi Chu, Masao Gen, and Chak K. Chan. 2022. "Single-Particle Raman Spectroscopy for Studying Physical and Chemical Processes of Atmospheric Particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* 22 (5): 3017–44. <https://doi.org/10.5194/acp-22-3017-2022>.
- Liao, H., and J. H. Seinfeld. 1998. "Radiative Forcing by Mineral Dust Aerosols: Sensitivity to Key Variables." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103 (D24): 31637–45. <https://doi.org/10.1029/1998JD200036>.
- Lioussé, C., M. O. Andreae, P. Artaxo, P. Barbosa, H. Cachier, J. M. Grégoire, P. Hobbs, et al. 2004. "Deriving Global Quantitative Estimates for Spatial and Temporal Distributions of Biomass Burning Emissions." In *Emissions of Atmospheric Trace Compounds*, edited by Claire Granier, Paulo Artaxo, and Claire E. Reeves, 71–113. Advances in Global Change Research. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2167-1_3.
- Liu, Qifan, Bo Jing, Chao Peng, Shengrui Tong, Weigang Wang, et Maofa Ge. 2016. « Hygroscopicity of Internally Mixed Multi-Component Aerosol Particles of Atmospheric Relevance ». *Atmospheric Environment* 125 (janvier): 69-77. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.003>.
- Liu, S., Xing, J., Zhao, B., Wang, J., Wang, S., Zhang, X., & Ding, A. (2019). Understanding of aerosol–climate interactions in China: Aerosol impacts on solar radiation, temperature, cloud, and precipitation and its changes under future climate and emission scenarios. *Current pollution reports*, 5, 36-51.
- Liu, Yiming, Shuting Zhang, Qi Fan, Dui Wu, Pakwai Chan, Xuemei Wang, Shaojia Fan, Yerong Feng, and Yingying Hong. 2015. "Assessing the Impact of Sea-Salt Emissions on Aerosol Chemical Formation and Deposition over Pearl River Delta, China." *Aerosol and Air Quality Research* 15 (6): 2232–45. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.02.0127>.
- Long, M. S., W. C. Keene, D. J. Kieber, D. J. Erickson, and H. Maring. 2011. "A Sea-State Based Source Function for Size- and Composition-Resolved Marine Aerosol Production." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (3): 1203–16. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1203-2011>.
- Ma, Qingxin, Chang Liu, Jinzhu Ma, Biwu Chu, et Hong He. 2019. « A Laboratory Study on the Hygroscopic Behavior of H₂C₂O₄-Containing Mixed Particles ». *Atmospheric Environment* 200 (mars): 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.056>.

- Ma, Qingxin, Cheng Zhong, Chang Liu, Jun Liu, Jinzhu Ma, Lingyan Wu, et Hong He. 2019. « A Comprehensive Study about the Hygroscopic Behavior of Mixtures of Oxalic Acid and Nitrate Salts: Implication for the Occurrence of Atmospheric Metal Oxalate Complex ». *ACS Earth*
- Ma, Shuai-Shuai, Wei Yang, Chuan-Ming Zheng, Shu-Feng Pang, and Yun-Hong Zhang. 2019. "Subsecond Measurements on Aerosols: From Hygroscopic Growth Factors to Efflorescence Kinetics." *Atmospheric Environment* 210 (August): 177–85. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.049>.
- Mallet, M., J.C. Roger, S. Despiau, O. Dubovik, and J.P. Putaud. 2003. "Microphysical and Optical Properties of Aerosol Particles in Urban Zone during ESCOMPTE." *Atmospheric Research* 69 (1–2): 73–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2003.07.001>.
- Marcolli, Claudia, and Ulrich K. Krieger. 2006. "Phase Changes during Hygroscopic Cycles of Mixed Organic/Inorganic Model Systems of Tropospheric Aerosols." *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (5): 1881–93. <https://doi.org/10.1021/jp0556759>.
- Martin, Scot T. 2000. "Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles." *Chemical Reviews* 100 (9): 3403–54. <https://doi.org/10.1021/cr990034t>.
- Mason, B. J., M. I. Cotterell, T. C. Preston, A. J. Orr-Ewing, and J. P. Reid. 2015. "Direct Measurements of the Optical Cross Sections and Refractive Indices of Individual Volatile and Hygroscopic Aerosol Particles." *J. Phys. Chem. A* 119 (22): 5701–13. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b00435>.
- Middlebrook, Ann M., Daniel M. Murphy, and David S. Thomson. 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 (D13): 16475–83. <https://doi.org/10.1029/97JD03719>.
- Mikhailov, E., S. Vlasenko, S. T. Martin, T. Koop, and U. Pöschl. 2009. "Amorphous and Crystalline Aerosol Particles Interacting with Water Vapor: Conceptual Framework and Experimental Evidence for Restructuring, Phase Transitions and Kinetic Limitations." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (24): 9491–9522. <https://doi.org/10.5194/acp-9-9491-2009>.
- Millero, F. J., and M. L. Sohn, *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1992.
- Millet, D. B., M. Baasandorj, D. K. Farmer, J. A. Thornton, K. Baumann, P. Brophy, S. Chaliyakunnel, et al. 2015. "A Large and Ubiquitous Source of Atmospheric Formic Acid." *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (11): 6283–6304. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6283-2015>.
- Milsom, Adam, Adam M. Squires, Jacob A. Boswell, Nicholas J. Terrill, Andrew D. Ward, and Christian Pfrang. 2021. "An Organic Crystalline State in Ageing Atmospheric Aerosol Proxies: Spatially Resolved Structural Changes in Levitated Fatty Acid Particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* 21 (19): 15003–21. <https://doi.org/10.5194/acp-21-15003-2021>.
- Moise, Tamar, and Yinon Rudich. 2000. "Reactive Uptake of Ozone by Proxies for Organic Aerosols: Surface versus Bulk Processes." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105 (D11): 14667–76. <https://doi.org/10.1029/2000JD900071>.

- Mulcahy, J. P., C. D. O'Dowd, S. G. Jennings, and D. Ceburnis. 2008. "Significant Enhancement of Aerosol Optical Depth in Marine Air under High Wind Conditions." *Geophysical Research Letters* 35 (16). <https://doi.org/10.1029/2008GL034303>.
- Murphy, Daniel M., Karl D. Froyd, Huisheng Bian, Charles A. Brock, Jack E. Dibb, Joshua P. DiGangi, Glenn Diskin, et al. 2019. "The Distribution of Sea-Salt Aerosol in the Global Troposphere." *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (6): 4093–4104. <https://doi.org/10.5194/acp-19-4093-2019>.
- Murphy, S. M., A. Sorooshian, J. H. Kroll, N. L. Ng, P. Chhabra, C. Tong, J. D. Surratt, E. Knipping, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. 2007. "Secondary Aerosol Formation from Atmospheric Reactions of Aliphatic Amines." *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (9): 2313–37. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2313-2007>.
- Nandy, Lucy, Shihao Liu, Connor Gunsbury, Xiaofei Wang, Matthew A. Pendergraft, Kimberly A. Prather, and Cari S. Dutcher. 2019. "Multistep Phase Transitions in Sea Surface Microlayer Droplets and Aerosol Mimics Using Microfluidic Wells." *ACS Earth and Space Chemistry* 3 (7): 1260–67. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00121>.
- Ng, N. L., M. R. Canagaratna, Q. Zhang, J. L. Jimenez, J. Tian, I. M. Ulbrich, J. H. Kroll, et al. 2010. "Organic Aerosol Components Observed in Northern Hemispheric Datasets from Aerosol Mass Spectrometry." *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (10): 4625–41. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4625-2010>.
- O'Brien, Rachel E., Bingbing Wang, Stephen T. Kelly, Nils Lundt, Yuan You, Allan K. Bertram, Stephen R. Leone, Alexander Laskin, and Mary K. Gilles. 2015. "Liquid–Liquid Phase Separation in Aerosol Particles: Imaging at the Nanometer Scale." *Environmental Science & Technology* 49 (8): 4995–5002. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00062>.
- O'Dowd, Colin D., Maria Cristina Facchini, Fabrizia Cavalli, Darius Ceburnis, Mihaela Mircea, Stefano Decesari, Sandro Fuzzi, Young Jun Yoon, and Jean-Philippe Putaud. 2004. "Biogenically Driven Organic Contribution to Marine Aerosol." *Nature* 431 (7009): 676–80. <https://doi.org/10.1038/nature02959>.
- O'Dowd, Colin D., and Gerrit De Leeuw. 2007. "Marine Aerosol Production: A Review of the Current Knowledge." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365 (1856): 1753–74. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2043>.
- O'Dowd, Colin D., Michael H. Smith, Ian E. Consterdine, and Jason A. Lowe. 1997. "Marine Aerosol, Sea-Salt, and the Marine Sulphur Cycle: A Short Review." *Atmospheric Environment* 31 (1): 73–80. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00106-9).
- Pankow, J. F. (1994). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 28(2), 189-193.
- Park, S.C., Burden, D.K., and Nathanson, G.M. (2007). The inhibition of N₂O₅ hydrolysis in sulfuric acid by 1-butanol and 1-hexanol surfactant coatings. *J. Phys. Chem. A* 111, 2921–2929.
- Pavuluri, C. M., K. Kawamura, N. Mihalopoulos, and T. Swaminathan. 2015. "Laboratory Photochemical Processing of Aqueous Aerosols: Formation and Degradation of Dicarboxylic Acids, Oxocarboxylic Acids and α -Dicarbonyls." *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (14): 7999–8012. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7999-2015>.

- Peng, Changgeng, Man Nin Chan, and Chak K. Chan. 2001. "The Hygroscopic Properties of Dicarboxylic and Multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC Predictions." *Environmental Science & Technology* 35 (22): 4495–4501. <https://doi.org/10.1021/es0107531>.
- Peters, Steven J., and George E. Ewing. 1996. "Reaction of NO₂(g) with NaCl(100)." *The Journal of Physical Chemistry* 100 (33): 14093–102. <https://doi.org/10.1021/jp9603694>.
- Petters, M. D., and S. M. Kreidenweis. 2007. "A Single Parameter Representation of Hygroscopic Growth and Cloud Condensation Nucleus Activity." *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (8): 1961–71. <https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>.
- Pope, Francis D, Ben J Dennis-Smith, Paul T Griffiths, Simon L Clegg, and R Anthony Cox. 2010. "Studies of Single Aerosol Particles Containing Malonic Acid, Glutaric Acid, and Their Mixtures with Sodium Chloride. I. Hygroscopic Growth," 7.
- Pospisilova, Veronika, David M. Bell, Houssni Lamkaddam, Amelie Bertrand, Liwei Wang, Deepika Bhattu, Xueqin Zhou, et al. 2021. "Photodegradation of α -Pinene Secondary Organic Aerosol Dominated by Moderately Oxidized Molecules." *Environmental Science & Technology* 55 (10): 6936–43. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06752>.
- Potukuchi, S., and Wexler, A.S., 1995a. Identifying solid-aqueous-phase transitions in atmospheric aerosols. II. Acidic solutions. *Atmospheric Environment* 29, 3357-3364.
- Potukuchi, S., and Wexler, A.S., 1995b. Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols—I. Neutral-acidity solutions. *Atmospheric Environment* 29, 1663-1676.
- Prenni, Anthony J., Paul J. DeMott, et Sonia M. Kreidenweis. 2003. « Water Uptake of Internally Mixed Particles Containing Ammonium Sulfate and Dicarboxylic Acids ». *Atmospheric Environment* 37 (30): 4243-51. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00559-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00559-4).
- Prospero, Joseph M., Paul Ginoux, Omar Torres, Sharon E. Nicholson, and Thomas E. Gill. 2002. "Environmental Characterization of Global Sources of Atmospheric Soil Dust Identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (Toms) Absorbing Aerosol Product." *Reviews of Geophysics* 40 (1): 2-1-2–31. <https://doi.org/10.1029/2000RG000095>.
- Qian, Yijie, Dongmei Cai, Miaomiao Zhang, Xiaojuan Huang, Juntao Huo, Yusen Duan, and Tiantao Cheng. 2023. "Chemical Composition, Sources and Evolution of Wintertime Inorganic and Organic Aerosols in Urban Shanghai, China." *Frontiers in Environmental Science* 11 (May): 1199652. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1199652>.
- Querol, X., A. Alastuey, C.R. Ruiz, B. Artiñano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Buringh, et al. 2004. "Speciation and Origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Selected European Cities." *Atmospheric Environment* 38 (38): 6547–55. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.037>.
- Quinn, Patricia K., Timothy S. Bates, Kristen S. Schulz, D. J. Coffman, A. A. Frossard, L. M. Russell, W. C. Keene, and D. J. Kieber. 2014. "Contribution of Sea Surface Carbon Pool to Organic Matter Enrichment in Sea Spray Aerosol." *Nature Geoscience* 7 (3): 228–32. <https://doi.org/10.1038/ngeo2092>.
- Ramya, C.B., A.R. Aswini, Prashant Hegde, Suresh K.R. Boreddy, and S. Suresh Babu. 2023. "Water-Soluble Organic Aerosols over South Asia – Seasonal Changes and Source Characteristics." *Science of The Total Environment* 900 (November): 165644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165644>.

- Reid, Jonathan P., Benjamin J. Dennis-Smith, Nana-Owusua A. Kwamena, Rachael E. H. Miles, Kate L. Hanford, and Christopher J. Homer. 2011. "The Morphology of Aerosol Particles Consisting of Hydrophobic and Hydrophilic Phases: Hydrocarbons, Alcohols and Fatty Acids as the Hydrophobic Component." *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (34): 15559. <https://doi.org/10.1039/c1cp21510h>.
- Renbaum-Wolff, Lindsay, Mijung Song, Claudia Marcolli, Yue Zhang, Pengfei F. Liu, James W. Grayson, Franz M. Geiger, Scot T. Martin, and Allan K. Bertram. 2016. "Observations and Implications of Liquid-Liquid Phase Separation at High Relative Humidities in Secondary Organic Material Produced by α -Pinene Ozonolysis without Inorganic Salts." *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (12): 7969–79. <https://doi.org/10.5194/acp-16-7969-2016>.
- Resch, F. J., J. S. Darrozes, et G. M. Afeti. 1986. « Marine Liquid Aerosol Production from Bursting of Air Bubbles ». *Journal of Geophysical Research: Oceans* 91 (C1): 1019-29. <https://doi.org/10.1029/JC091iC01p01019>.
- Reynolds, Peggy, Julie Von Behren, Robert B. Gunier, Debbie E. Goldberg, Andrew Hertz, and Daniel Smith. 2002. "Traffic Patterns and Childhood Cancer Incidence Rates in California, United States." *Cancer Causes & Control* 13 (7): 665–73. <https://doi.org/10.1023/A:1019579430978>.
- Riva, Matthieu, Yuzhi Chen, Yue Zhang, Ziyang Lei, Nicole E. Olson, Hallie C. Boyer, Shweta Narayan, et al. 2019. "Increasing Isoprene Epoxydiol-to-Inorganic Sulfate Aerosol Ratio Results in Extensive Conversion of Inorganic Sulfate to Organosulfur Forms: Implications for Aerosol Physicochemical Properties." *Environmental Science & Technology* 53 (15): 8682–94. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01019>.
- Robinson, Carly B., Gregory P. Schill, Kyle J. Zarzana, and Margaret A. Tolbert. 2013. "Impact of Organic Coating on Optical Growth of Ammonium Sulfate Particles." *Environmental Science & Technology* 47 (23): 13339–46. <https://doi.org/10.1021/es4023128>.
- Rosati, Bernadette, Sigurd Christiansen, Anders Dinesen, Pontus Roldin, Andreas Massling, E. Douglas Nilsson, and Merete Bilde. 2021. "The Impact of Atmospheric Oxidation on Hygroscopicity and Cloud Droplet Activation of Inorganic Sea Spray Aerosol." *Scientific Reports* 11 (1): 10008. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89346-6>.
- Rosenfeld, D., 2018. Cloud-Aerosol-Precipitation Interactions Based of Satellite Retrieved Vertical Profiles of Cloud Microstructure. In 'Remote Sensing of Aerosols, Clouds, and Precipitation'. Elsevier, 129–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810437-8.00006-2>.
- Rosenfeld, D., Sherwood, S., Wood, R., Donner, L., 2014. Climate Effects of Aerosol-Cloud Interactions. *Science*. 343, 379–380. <https://doi.org/10.1126/science.1247490>.
- Rossi, Michel J. 2003. "Heterogeneous Reactions on Salts." *Chemical Reviews* 103 (12): 4823–82. <https://doi.org/10.1021/cr020507n>.
- Rossignol, Stéphanie, Liselotte Tinel, Angelica Bianco, Monica Passananti, Marcello Brigante, D. James Donaldson, and Christian George. 2016. "Atmospheric Photochemistry at a Fatty Acid-Coated Air-Water Interface." *Science* 353 (6300): 699–702. <https://doi.org/10.1126/science.aaf3617>.
- Rudich, Yinon. 2003. "Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles." *Chemical Reviews* 103 (12): 5097–5124. <https://doi.org/10.1021/cr020508f>.

- Russell, Lynn M., Lelia N. Hawkins, Amanda A. Frossard, Patricia K. Quinn, and Tim S. Bates. 2010. "Carbohydrate-like Composition of Submicron Atmospheric Particles and Their Production from Ocean Bubble Bursting." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (15): 6652–57. <https://doi.org/10.1073/pnas.0908905107>.
- Ryder, O. S., N. R. Campbell, M. Shaloski, H. Al-Mashat, G. M. Nathanson, and T. H. Bertram. 2015. "Role of Organics in Regulating ClNO₂ Production at the Air–Sea Interface." *The Journal of Physical Chemistry A* 119 (31): 8519–26. <https://doi.org/10.1021/jp5129673>.
- Saha, Subhamoy, and P. Mathi. 2023. "Exploring the Hygroscopicity and Chemical Composition Evolution in Organic-Inorganic Aerosols: A Study on Internally Mixed Malonic Acid-Metal (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) Nitrates." *Chemosphere* 336 (September): 139260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139260>.
- Salter, M. E., E. Hamacher-Barth, C. Leck, J. Werner, C. M. Johnson, I. Riipinen, E. D. Nilsson, and P. Zieger. 2016. "Calcium Enrichment in Sea Spray Aerosol Particles." *Geophysical Research Letters* 43 (15): 8277–85. <https://doi.org/10.1002/2016GL070275>.
- Sarangi, Bighnaraj, S. Ramachandran, T.A. Rajesh, and Vishnu Kumar Dhaker. 2019. "Black Carbon Linked Aerosol Hygroscopic Growth: Size and Mixing State Are Crucial." *Atmospheric Environment* 200 (March): 110–18. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.001>.
- Sato, Kazuyuki, Atsushi Tarui, Masaaki Omote, Akira Ando, and Isumaro Kumadaki. 2010. "Trifluoromethylation of Organic Compounds and Related Reactions." *Synthesis* 2010 (11): 1865–82. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1218745>.
- Saxena, Pradeep, Lynn M. Hildemann, Peter H. McMurry, and John H. Seinfeld. 1995. "Organics Alter Hygroscopic Behavior of Atmospheric Particles." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100 (D9): 18755–70. <https://doi.org/10.1029/95JD01835>.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N., *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. J. Wiley,. <http://vlib.kmu.ac.ir/kmu/handle/kmu/82106>.
- Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis. 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Seng, Samantha, A. Lorena Picone, Yanina B. Bava, Luciana C. Juncal, Myriam Moreau, Raluca Ciuraru, Christian George, Rosana M. Romano, Sophie Sobanska, and Yeny A. Tobon. 2018. "Photodegradation of Methyl Thioglycolate Particles as a Proxy for Organosulphur Containing Droplets." *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (29): 19416–23. <https://doi.org/10.1039/C7CP08658J>.
- Shao, Xu, Feng-Min Wu, Hui Yang, Shu-Feng Pang, and Yun-Hong Zhang. 2018. "Observing HNO₃ Release Dependent upon Metal Complexes in Malonic Acid/Nitrate Droplets." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 201 (August): 399–404. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.026>.
- Shaughnessy, William J., Mohan M. Venigalla, et David Trump. 2015. « Health Effects of Ambient Levels of Respirable Particulate Matter (PM) on Healthy, Young-Adult Population ». *Atmospheric Environment* 123 (décembre): 102-11. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.039>.

- Sheldon, Craig S., Jack M. Choczynski, Katie Morton, Teresa Palacios Diaz, Ryan D. Davis, and James F. Davies. 2023. "Exploring the Hygroscopicity, Water Diffusivity, and Viscosity of Organic–Inorganic Aerosols – a Case Study on Internally-Mixed Citric Acid and Ammonium Sulfate Particles." *Environmental Science: Atmospheres* 3 (1): 24–34. <https://doi.org/10.1039/D2EA00116K>.
- Shi, Yajun, Maofa Ge, et Weigang Wang. 2012. « Hygroscopicity of Internally Mixed Aerosol Particles Containing Benzoic Acid and Inorganic Salts ». *Atmospheric Environment* 60 (décembre): 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.034>.
- Shiraiwa, M., M. Ammann, T. Koop, and U. Poschl. 2011. "Gas Uptake and Chemical Aging of Semisolid Organic Aerosol Particles." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108 (27): 11003–8. <https://doi.org/10.1073/pnas.1103045108>.
- Sindelarova, K., C. Granier, I. Bouarar, A. Guenther, S. Tilmes, T. Stavrakou, J.-F. Müller, U. Kuhn, P. Stefani, and W. Knorr. 2014. "Global Data Set of Biogenic VOC Emissions Calculated by the MEGAN Model over the Last 30 Years." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (17): 9317–41. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>.
- Song, M., C. Marcolli, U. K. Krieger, A. Zuend, and T. Peter. 2012a. "Liquid-Liquid Phase Separation in Aerosol Particles: Dependence on O:C, Organic Functionalities, and Compositional Complexity." *Geophysical Research Letters* 39 (19). <https://doi.org/10.1029/2012GL052807>.
- Song, M., C. Marcolli, U. K. Krieger, A. Zuend, and T. Peter. 2012b. "Liquid-Liquid Phase Separation and Morphology of Internally Mixed Dicarboxylic Acids/Ammonium Sulfate/Water Particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (5): 2691–2712. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2691-2012>.
- Song, Mijung, Suhan Ham, Ryan J. Andrews, Yuan You, and Allan K. Bertram. 2018. "Liquid–Liquid Phase Separation in Organic Particles Containing One and Two Organic Species: Importance of the Average O  C." *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (16): 12075–84. <https://doi.org/10.5194/acp-18-12075-2018>.
- Song, Mijung, Pengfei Liu, Scot T. Martin, and Allan K. Bertram. 2017. "Liquid–Liquid Phase Separation in Particles Containing Secondary Organic Material Free of Inorganic Salts." *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (18): 11261–71. <https://doi.org/10.5194/acp-17-11261-2017>.
- Song, Young-Chul, Joseph Lilek, Jae Bong Lee, Man Nin Chan, Zhijun Wu, Andreas Zuend, et Mijung Song. 2021. « Viscosity and Phase State of Aerosol Particles Consisting of Sucrose Mixed with Inorganic Salts ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 21 (13): 10215-28. <https://doi.org/10.5194/acp-21-10215-2021>.
- Stohl, A., A. J. Prata, S. Eckhardt, L. Clarisse, A. Durant, S. Henne, N. I. Kristiansen, et al. 2011. "Determination of Time- and Height-Resolved Volcanic Ash Emissions and Their Use for Quantitative Ash Dispersion Modeling: The 2010 Eyjafjallajökull Eruption." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (9): 4333–51. <https://doi.org/10.5194/acp-11-4333-2011>.
- Su, Bojiang, Zeming Zhuo, Yuzhen Fu, Wei Sun, Ying Chen, Xubing Du, Yuxiang Yang, et al. 2021. "Individual Particle Investigation on the Chloride Depletion of Inland Transported Sea Spray Aerosols during East Asian Summer Monsoon." *Science of The Total Environment* 765 (April): 144290. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144290>.

- Swietlicki, E., H. -C. Hansson, K. Hämeri, B. Svenningsson, A. Massling, G. Mcfiggans, P. H. McMurry, et al. 2008. "Hygroscopic Properties of Submicrometer Atmospheric Aerosol Particles Measured with H-TDMA Instruments in Various Environments—a Review." *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 60 (3): 432–69. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00350.x>.
- T. F. Stocker et al, Eds., Summary for Policymakers. In: 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 Univ. Press, Cambridge/New York, 2013).
- T. L. Anderson et al, Science BOO, 1103 (2003).
- Tan, Y., Y. B. Lim, K. E. Altieri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin. 2012. "Mechanisms Leading to Oligomers and SOA through Aqueous Photooxidation: Insights from OH Radical Oxidation of Acetic Acid and Methylglyoxal." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2): 801–13. <https://doi.org/10.5194/acp-12-801-2012>.
- Tegen I., Lacis A. A. (1996) Modeling the particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *Journal of Geophysical Research*. 101, 19237-19244.
- Tervahattu, Heikki, Jyrki Juhanaja, and Kaarle Kupiainen. 2002. "Identification of an Organic Coating on Marine Aerosol Particles by TOF-SIMS." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107 (D16): ACH 18-1-ACH 18-7. <https://doi.org/10.1029/2001JD001403>.
- Tobon, Y.A., Hajj, D.E., Seng, S., Bengrad, F., Moreau, M., Visez, N., Chiapello, I., Crumeyrolle, S., Choël, M., 2021. Impact of the particle mixing state on the hygroscopicity of internally mixed sodium chloride–ammonium sulfate single droplets: a theoretical and experimental study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 14391–14403. <https://doi.org/10.1039/D1CP01574E>.
- Tobon, Yeny A., Samantha Seng, Lorena A. Picone, Yanina B. Bava, Luciana C. Juncal, Myriam Moreau, Rosana M. Romano, Jacques Barbillat, and Sophie Sobanska. 2017. "Photochemistry of Single Particles Using Acoustic Levitation Coupled with Raman Microspectrometry." *Journal of Raman Spectroscopy* 48 (8): 1135–37. <https://doi.org/10.1002/jrs.5181>.
- Vaishya, Aditya, Jurgita Ovadnevaite, Jakub Bialek, S. Gerard Jennings, Darius Ceburnis, and Colin D. O'Dowd. 2013. "Bistable Effect of Organic Enrichment on Sea Spray Radiative Properties." *Geophysical Research Letters* 40 (24): 6395–98. <https://doi.org/10.1002/2013GL058452>.
- Vignati, E., M.C. Facchini, M. Rinaldi, C. Scannell, D. Ceburnis, J. Sciare, M. Kanakidou, S. Myriokefalitakis, F. Dentener, and C.D. O'Dowd. 2010. "Global Scale Emission and Distribution of Sea-Spray Aerosol: Sea-Salt and Organic Enrichment." *Atmospheric Environment* 44 (5): 670–77. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.013>.
- Vignola, Frank, Cathy Grover, Nick Lemon, and Andrew McMahan. 2012. "Building a Bankable Solar Radiation Dataset." *Solar Energy* 86 (8): 2218–29. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.05.013>.
- Vogel, B., H. Vogel, D. Bäumer, M. Bangert, K. Lundgren, R. Rinke, and T. Stanelle. 2009. "The Comprehensive Model System COSMO-ART – Radiative Impact of Aerosol on the State of the Atmosphere on the Regional Scale." *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (22): 8661–80. <https://doi.org/10.5194/acp-9-8661-2009>.
- Wang, Na, Bo Jing, Pan Wang, Zhen Wang, Jiarong Li, Shufeng Pang, Yunhong Zhang, and Maofa Ge. 2019. "Hygroscopicity and Compositional Evolution of Atmospheric Aerosols Containing

- Water-Soluble Carboxylic Acid Salts and Ammonium Sulfate: Influence of Ammonium Depletion." *Environmental Science & Technology* 53 (11): 6225–34. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07052>.
- Wexler, Anthony S., and Simon L. Clegg. 2002. "Atmospheric Aerosol Models for Systems Including the Ions H⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, and H₂O." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107 (D14): ACH 14-1-ACH 14-14. <https://doi.org/10.1029/2001JD000451>.
- Whitby, KENNETH T. 1978. "THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SULFUR AEROSOLS." In *Sulfur in the Atmosphere*, edited by R. B. Husar, J. P. Lodge, and D. J. Moore, 135–59. Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022932-4.50018-5>.
- Woodcock, A. H. (1948). Note concerning human respiratory irritation associated with high concentrations of plankton and mass mortality of marine organisms. *J. Mar. Res.*, 1948, 7, 56–62.
- Wu, Jin. 1988. "Variations of Whitecap Coverage with Wind Stress and Water Temperature." *Journal of Physical Oceanography* 18 (10): 1448–53. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1988\)018<1448:VOWCWW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1988)018<1448:VOWCWW>2.0.CO;2).
- Wu, Jin. 2001. "Production Functions of Film Drops by Bursting Bubbles." *JOURNAL OF PHYSICAL OCEANOGRAPHY* 31.
- Wu, Shui-Ping, James Schwab, Bi-Lian Liu, Tsung-Chang Li, and Chung-Shin Yuan. 2015. "Seasonal Variations and Source Identification of Selected Organic Acids Associated with PM₁₀ in the Coastal Area of Southeastern China." *Atmospheric Research* 155 (March): 37–51. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.11.014>.
- Yang, Liming, Madhumita B. Ray, and Liya E. Yu. 2008. "Photooxidation of Dicarboxylic Acids—Part I: Effects of Inorganic Ions on Degradation of Azelaic Acid." *Atmospheric Environment* 42 (5): 856–67. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.029>.
- Zardini, A. A., S. Sjogren, C. Marcolli, U. K. Krieger, M. Gysel, E. Weingartner, U. Baltensperger, et T. Peter. 2008. « A Combined Particle Trap/HTDMA Hygroscopicity Study of Mixed Inorganic/Organic Aerosol Particles ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (18): 5589-5601. <https://doi.org/10.5194/acp-8-5589-2008>.
- Zhang, Na, Jianbin Zhang, Yongfeng Zhang, Jie Bai, Tianrui Huo, and Xionghui Wei. 2012. "Excess Molar Volumes and Viscosities of Poly(Ethylene Glycol) 300+water at Different Temperatures." *Fluid Phase Equilibria* 313 (January): 7–10. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.036>.
- Zhang, Q., J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, J. D. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M. R. Alfarra, et al. 2007. "Ubiquity and Dominance of Oxygenated Species in Organic Aerosols in Anthropogenically-Influenced Northern Hemisphere Midlatitudes." *Geophysical Research Letters* 34 (13). <https://doi.org/10.1029/2007GL029979>.
- Zhou, S., L. Gonzalez, A. Leithead, Z. Finewax, R. Thalman, A. Vlasenko, S. Vagle, et al. 2014. "Formation of Gas-Phase Carbonyls from Heterogeneous Oxidation of Polyunsaturated Fatty Acids at the Air–Water Interface and of the Sea Surface Microlayer." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (3): 1371–84. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1371-2014>.
- Zuend, A., C. Marcolli, A. M. Booth, D. M. Lienhard, V. Soonsin, U. K. Krieger, D. O. Topping, G. McFiggans, T. Peter, and J. H. Seinfeld. 2011. "New and Extended Parameterization of the

- Thermodynamic Model AIOMFAC: Calculation of Activity Coefficients for Organic-Inorganic Mixtures Containing Carboxyl, Hydroxyl, Carbonyl, Ether, Ester, Alkenyl, Alkyl, and Aromatic Functional Groups.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (17): 9155–9206. <https://doi.org/10.5194/acp-11-9155-2011>.
- Zuend, A., C. Marcolli, B. P. Luo, and T. Peter. 2008. “A Thermodynamic Model of Mixed Organic-Inorganic Aerosols to Predict Activity Coefficients.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (16): 4559–93. <https://doi.org/10.5194/acp-8-4559-2008>.
- Zuend, A., C. Marcolli, T. Peter, and J. H. Seinfeld. 2010. “Computation of Liquid-Liquid Equilibria and Phase Stabilities: Implications for RH-Dependent Gas/Particle Partitioning of Organic-Inorganic Aerosols.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (16): 7795–7820. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7795-2010>.
- Zuend, A., and J. H. Seinfeld. 2012. “Modeling the Gas-Particle Partitioning of Secondary Organic Aerosol: The Importance of Liquid-Liquid Phase Separation.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (9): 3857–82. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3857-2012>.
- Zuend, Andreas, and John H. Seinfeld. 2013. “A Practical Method for the Calculation of Liquid–Liquid Equilibria in Multicomponent Organic–Water–Electrolyte Systems Using Physicochemical Constraints.” *Fluid Phase Equilibria* 337 (January): 201–13. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.034>.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre présente les principaux dispositifs expérimentaux utilisés durant la réalisation de cette thèse. Il est divisé en 8 sections. La première section concerne le dispositif de lévitation acoustique, dans laquelle le principe de fonctionnement et les différentes parties qui le composent seront détaillés. Ce dispositif a été couplé avec la technique de la micro-spectrométrie Raman grâce à une chambre environnementale fabriquée sur mesure. Dans ce travail, ce dispositif expérimental a été utilisé pour : (i) la caractérisation chimique des particules fraîches d'aérosols, formées de mélanges internes de composés organiques et inorganiques et contenant éventuellement des produits de dégradation chimiques et photochimiques ; (ii) l'étude de la distribution spatiale des espèces chimiques dans les particules solides et/ou liquides (hétérogénéité) ; et (iii) la caractérisation de la morphologie des particules en fonction de l'humidité relative contrôlée dans la cellule.

La deuxième section est consacrée à décrire la préparation des particules dans le laboratoire et les méthodologies utilisées pour leur mise en lévitation.

Dans la suite, les sections trois à sept de ce chapitre détaillent les méthodologies utilisées pour la caractérisation physicochimique et morphologique des particules, l'étude des propriétés d'hygroscopicité des particules et leurs comportements de phases, et les études photochimiques. La dernière section présente une conclusion du chapitre.

1 Dispositif de lévitation acoustique couplé à la micro-spectrométrie Raman

En laboratoire, les aérosols sont généralement étudiés en utilisant des chambres atmosphériques (Nguyen et al. 2012; Yang et al. 2013), des réacteurs à écoulement laminaire, ou des réacteurs à écoulement Knudsen (Nicolas et al. 2009). Les études à l'échelle de la particule unique sont habituellement effectuées sur des particules déposées sur des substrats (Gupta et al. 2015; Sobanska et al. 2015), ou en utilisant des systèmes de lévitation, tels que la lévitation optique (Ishizaka et al. 2020; Castaño et al. 2019; Gong et al. 2018), la balance électrodynamique (Kohli et Davies 2021; Hermann et al. 2017), et la lévitation acoustique (Milsom et al. 2021; Cohen et al. 2020; Pfrang et al. 2017). Néanmoins, ces études sont principalement axées sur les propriétés hygroscopiques des particules (Ishizaka et al. 2020; Seng et al. 2018; Tobon et al. 2021), et rarement sur des réactions hétérogènes (Song et al. 2012; Lee et Chan 2007). Les études photochimiques sur des particules individuelles en lévitation sont pour leur part exceptionnelles ce qui fait la spécificité de nos thématiques sur les aérosols (Castaño et al. 2019; Seng et al. 2018; Tobon et al. 2017).

Les processus physiques et chimiques ayant lieu dans et à la surface des particules d'aérosols peuvent être suivis par une caractérisation de la particule à l'échelle unique. Malgré la présence d'un nombre assez élevé des techniques et des dispositifs permettant une caractérisation détaillée des particules d'intérêt atmosphérique, il en existe certaines qui sont

destructives ou fonctionnant sous vide comme la spectrométrie de masse et la microscopie électronique respectivement.

La micro-spectrométrie Raman est une technique non destructive adaptée pour la caractérisation chimique sans ambiguïté d'échantillons à l'échelle micrométrique, et est largement utilisée pour la caractérisation chimique des particules uniques (Liang et al. 2022). De plus, la micro-spectrométrie Raman a aussi été utilisée pour étudier la distribution spatiale des produits ou de phases des particules déposées sur des substrats hydrophobes (Gen et al. 2019; Olson et al. 2019; Robinson et al. 2013; Song et al. 2012; Zhou et al. 2014). Ainsi, durant ce travail de thèse, un dispositif de lévitation acoustique a été couplé à un micro-spectromètre Raman afin d'étudier les particules d'aérosols individuelles sans contact avec un support rigide.

1.1 Approches utilisées pour l'étude des particules individuelles

Afin d'étudier les particules individuelles par la spectrométrie Raman, il est préalablement nécessaire de déposer les particules sur un substrat, ou de les piéger dans l'air par des techniques de lévitation, telles que la lévitation optique, la balance électrodynamique, et la lévitation acoustique.

Les techniques de lévitation sont diverses et peuvent être généralement divisées en 3 types de piégeages :

- (i) Piégeage électrique : la balance électrodynamique (EDB) traditionnelle est conçue pour l'étude de particules uniques de diamètre allant de 1 à 100 μm (Davis et Ray 1980; Chan et al. 1992). Elle utilise l'effet d'un champ électrique de courant alternatif (AC) et de courant continu (DC) pour le piégeage d'une particule dont sa force gravitationnelle entre en équilibre avec la force électrostatique appliquée. Des balances électrodynamiques plus récentes ont été développées durant ces 5 dernières années permettant le piégeage de plusieurs gouttelettes d'une manière simultanée, telles que l'EDB quadripolaire (Q-EDB) (Singh et al. 2017; 2018; Kohli et Davies 2021) pour l'étude des particules de tailles inférieures à 40 μm (Jacobs et al. 2017), et l'EDB à cinétique comparative (CK-EDB) qui utilise une particule de référence ayant des propriétés hygroscopiques ainsi qu'une composition chimique bien connues (Davies et al. 2013; Rovelli et al. 2016; Marsh et al. 2019). Le CK-EDB permet de travailler sur des particules ayant, selon les auteurs, une taille supérieure à 5 μm (Rovelli et al. 2017), et de l'ordre de 25 μm (Marsh et al. 2019; Rovelli et al. 2016).
- (ii) Piégeage optique : le piégeage à pression de radiation de la lumière (aussi appelé pince optique), est la technique la plus généralement utilisée dans l'étude des particules d'aérosol. Elle se base sur la pression de radiation d'une source lumineuse, comme le laser hautement focalisé pour équilibrer le poids de la particule en lévitation, laquelle subit des forces de diffusion (causées par les

mouvements thermiques aléatoires des particules) et de gradient (résultent des variations d'intensité lumineuse dans le faisceau), permettant le piégeage de la particule. Ce piégeage permet de faire léviter des particules de diamètre entre 1 et 20 μm (Ashkin 1970; Ashkin et Dziedzic 1981; Mitchem et Reid 2008). Le piégeage photo-phorétique, est spécialement destiné aux particules qui absorbent la lumière, et le piégeage optique universel, permet la lévitation des particules transparentes en utilisant un faisceau creux ainsi que la force de pression de radiation et la force photo-phorétique (Gong et al. 2018).

- (iii) Piégeage acoustique : la lévitation acoustique permet de faire léviter des particules de diamètres supérieurs à 20 μm . Cette technique est la moins utilisée dans la chimie atmosphérique en raison de la complexité d'obtenir un flux acoustique stable (Cohen et al. 2020; Jones et al. 2021) et des tailles de particules peu représentatives. Cependant, des études récentes ont démontré que la pince acoustique a des avantages pour l'étude des particules d'aérosols, notamment la grande stabilité des particules lévitées dans le temps, et le couplage avec plusieurs techniques d'analyse (Seng et al. 2018; Milsom et al. 2021; Pfrang et al. 2017).

Une autre approche utilisée pour l'étude des particules individuelles, est leur déposition sur une surface assurant un support pratique pour l'étude des particules uniques par spectrométrie Raman, autorisant par la suite l'obtention d'un nombre élevé de particules individuelles, et donc d'accéder à d'autres caractérisations différées (Liang et al. 2022).

Finalement, parmi les différentes techniques précédemment décrites, la lévitation acoustique a été choisie et utilisée tout au long de ce projet de thèse dans le but d'étudier les particules d'aérosols en mélange interne ayant un diamètre supérieur à 20 μm . Le principe de fonctionnement de ce dispositif va donc être détaillé précisément dans le paragraphe suivant.

1.2 Principe de fonctionnement du dispositif de lévitation acoustique

La première expérience utilisant cette technique dans un tube de verre avec des particules de poussière sous l'effet d'une onde stationnaire a été rapportée par Kundt (1866). Un champ sonore générant une force constante temporaire appelée force de radiation acoustique est appliqué à des corps, tels que des gouttelettes, des bulles de gaz, ou des particules solides (Doinikov 2003).

Dans la lévitation acoustique, une onde stationnaire est générée par réflexion sur la paroi d'un réflecteur. Les petits objets sont piégés par le puits de potentiel du champ acoustique. Cette technique est fréquemment utilisée dans plusieurs domaines, tels que la physique des fluides, la nucléation, et divers processus biochimiques (Zang et al. 2017). Théoriquement, pour une particule en lévitation acoustique, le potentiel du champ sonore peut être simplifié par l'équation (2.1) suivante (Gor'kov 1962) :

$$U_{ac} = 2\pi r^3 \left[\frac{\langle p^2 \rangle}{3\rho_0 c_0} - \frac{\rho \langle v^2 \rangle}{2} \right] \quad (2.1)$$

Où U_{ac} est le potentiel du champ acoustique, r est le rayon de la particule piégée, p est la pression acoustique appliquée, ρ est la masse volumique de la particule, ρ_0 est la masse volumique de l'air, c_0 est la vitesse du son dans l'air, et v est la vitesse de la particule.

La théorie de la lévitation acoustique a été également décrite antérieurement en détail (King 1934; Gor'kov 1962; Seaver et al. 1998). Le lévitateur acoustique le plus simple dans sa conception et qui est le plus utilisé, est nommé "lévitateur à axe unique". Comme le montre la Figure 2.1-(a), il se compose d'un émetteur et d'un réflecteur (Xie et Wei 2001). Généralement, les particules solides ou liquides peuvent être mises en lévitation au niveau des nœuds de pression du champ sonore, chacun étant séparé par une distance de $\lambda/2$, où λ est la longueur d'onde de l'onde acoustique (Baer et al. 2012). La performance de cette technique réside dans le fait que les particules peuvent être piégées aux différentes positions des nœuds de pression (Figure 2.2).

Dans le cas d'une particule liquide, la pression de radiation acoustique sur la gouttelette n'est pas uniforme, étant généralement positive (compression) dans la zone polaire, et négative (aspiration) à l'équateur, comme l'illustre la Figure 2.1-(b). Il est donc indispensable d'équilibrer la force gravitationnelle et le champ acoustique à la surface de la gouttelette. À son tour, la gouttelette ajustera la courbure de sa surface pour s'adapter à la pression de radiation (Zang et al. 2017). Durant cette phase d'équilibrage, les forces sur la gouttelette en lévitation changent et deviennent instables en raison de l'effet Bernoulli résultant du flux acoustique. Pour cette raison, le réflecteur (Xie et Wei 2001) ou le réflecteur et le transducteur (Andrade et al. 2014) ont une géométrie concave pour améliorer la capacité de lévitation et la stabilité de la gouttelette.

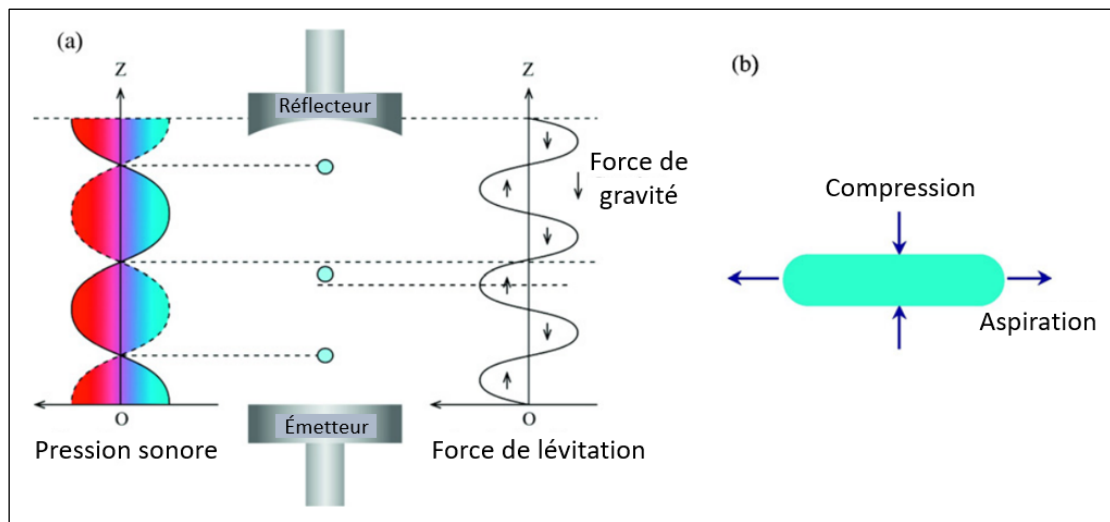


Figure 2.1: (a) Schéma montrant le principe de la lévitation acoustique d'un lévitateur à axe unique.

(b) Illustration du rayonnement acoustique sur une goutte de liquide en lévitation. Les flèches indiquent la direction de la force causée par le rayonnement acoustique (D'après Zang et al. 2017).

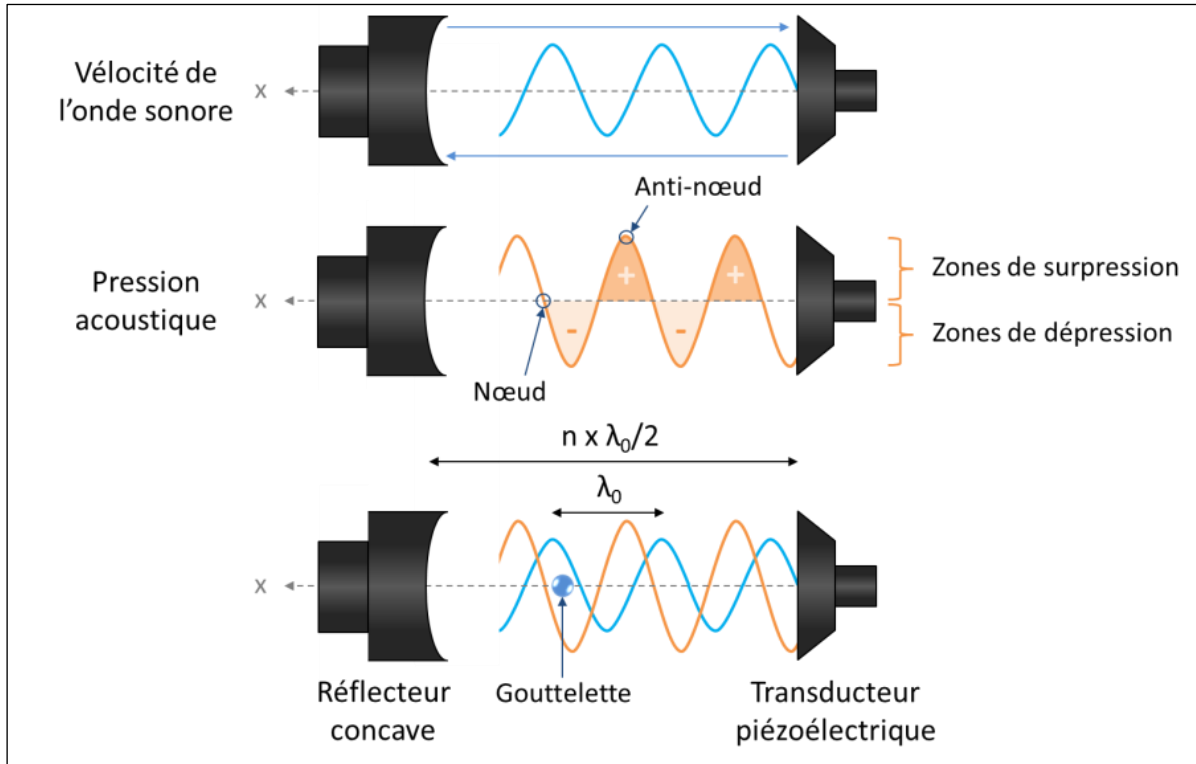


Figure 2.2: Rôle de la pression acoustique dans le phénomène de lévitation de particules dans une onde ultrasonique stationnaire (D'après Seng 2017).

Trois phénomènes sont à l'origine de la lévitation des particules dans l'air : (i) une onde à haute fréquence déforme le milieu dans lequel elle se propage dans la même direction de sa propagation, comme toute onde longitudinale ; (ii) cette onde est réfléchiée par un réflecteur suivant un angle égal à son angle incident et enfin ; (iii) l'onde réfléchiée génère une interférence grâce à l'interaction entre les zones de haute pression (anti-nœud) et les zones de basse pression (nœud) (Figure 2.2).

Ce système physique est à l'origine de la création d'une onde stationnaire. Elle produit une pression de radiation acoustique sur la particule, la faisant léviter et la piégeant en s'opposant à la force gravitationnelle. Les particules sont piégées près des nœuds de pression, où la pression acoustique qui est la source principale des forces de lévitation compense la force de pesanteur par une dépression (Brandt 2001). D'ailleurs, cette onde est générée lorsque la distance séparant le réflecteur et le transducteur est égale à $n \cdot \lambda_0 / 2$ (Figure 2.2), où n représente le nombre de oscillations dont l'onde stationnaire est composée, et λ_0 la distance qui sépare deux oscillations (Whymark 1975).

Le lévitateur acoustique utilisé dans ce travail de thèse fonctionne avec une fréquence de 100 kHz, et une longueur d'onde sonore de 3,4 mm (APOS BA 10, Tec5, Allemagne). Le lévitateur ultrasonique a été installé dans une chambre environnementale construite sur mesure (voir section [1.4](#) pour plus de détails) afin de la coupler au microscope optique du spectromètre Raman.

1.3 La micro-spectrométrie Raman confocale

1.3.1. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique non destructive qui étudie l'interaction de la lumière avec la matière. Découverte en 1928 par le physicien C. V. Raman (Raman et Krishnan 1928a; Raman 1928; Raman et Krishnan 1928b). Elle est basée sur la diffusion d'une lumière monochromatique. Lorsque la lumière monochromatique interagit avec un échantillon, trois types de diffusion de la lumière peuvent se produire (Figure 2.3) :

- Diffusion Rayleigh : il n'y a pas d'échange d'énergie entre les photons incidents et les molécules (et donc pas d'effet Raman).
- Diffusion de Stokes : les molécules absorbent l'énergie. Le photon résultant est moins énergétique que le photon incident.
- Dispersion anti-Stokes : la molécule perd de l'énergie. Le photon résultant est plus énergétique que le photon incident.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge qui permet d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule et fournit des informations sur la composition moléculaire des échantillons.

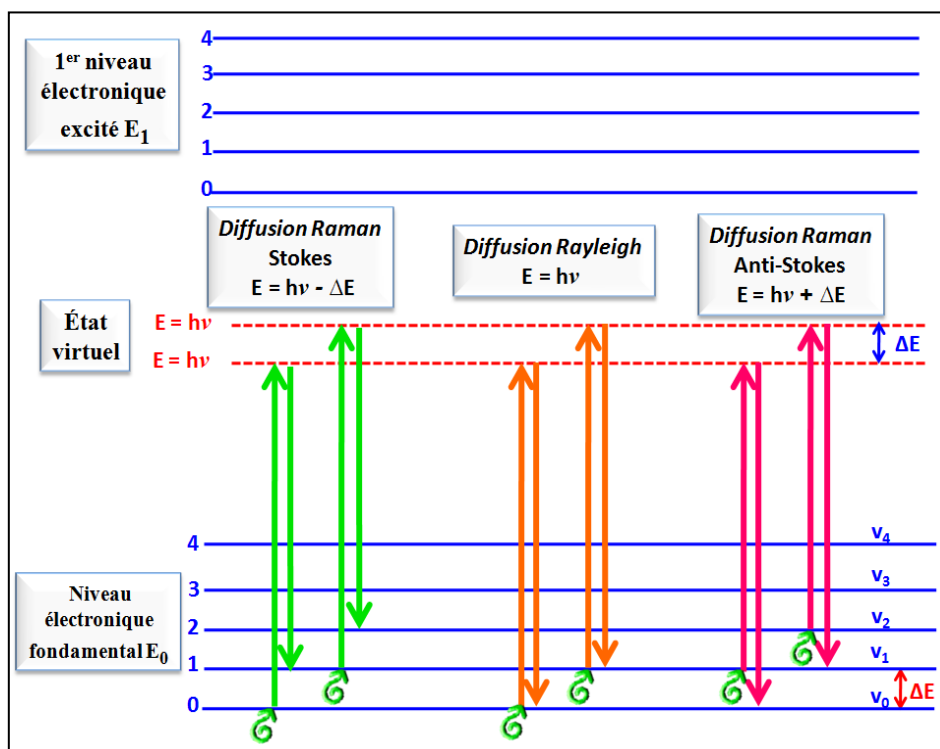


Figure 2.3: Types de diffusions obtenues après excitation de l'échantillon avec une lumière monochromatique.

1.3.2. La micro-spectrométrie Raman

La micro-spectrométrie Raman est une technique qui combine un spectromètre Raman à un microscope optique. Elle permet de focaliser un faisceau laser sur la surface d'un échantillon,

en utilisant un objectif de microscope à grande ouverture numérique. Cela permet d'obtenir un spot laser de petit diamètre et de sonder des volumes de l'ordre du μm^3 . En ajoutant un filtre spatial au microscope (trou confocal), le volume sondé de l'échantillon peut être contrôlé dans les axes XY (latéraux) et Z (profondeur), ce qui est connu sous le nom de microscopie Raman confocale.

Cette technique est destinée principalement à l'analyse de la composition des surfaces et des échantillons hétérogènes, et de distinguer différentes structures dans les trois dimensions (XYZ) grâce à sa résolution spatiale assez importante (de l'ordre de 1 μm de diamètre) (Han et al. 1998; Garton et al. 1993). La micro-spectrométrie Raman est largement utilisée dans différents domaines, par exemple pour suivre des réactions chimiques (Lin-Vien et al. 1991) et étudier des matériaux composites (Day et Young 1993).

La performance de la microscopie Raman confocale est définie principalement par son pouvoir de résolution sur le plan XY et en profondeur (axe Z). Plus la résolution spatiale est élevée, plus d'informations détaillées peuvent être obtenues. On parle de résolution latérale (R_L) pour les axes XY, et de résolution axiale ou verticale (Δz) pour l'axe Z.

Lorsqu'un laser est focalisé perpendiculairement à un échantillon au travers d'un objectif de microscope, celui-ci arrive à l'échantillon avec un diamètre spécifique qui dépend principalement de la longueur d'onde du laser incident (λ) et de l'ouverture numérique (NA) de l'objectif utilisé. En général, le diamètre du spot laser (d) est approché par la formule de la tâche d'Airy donné par l'équation (2.2) :

$$d = \frac{1,22 \lambda}{NA} \quad (2.2)$$

La résolution latérale (R_L) est donc définie comme la distance minimale entre deux objets différents pour qu'ils puissent être différenciés par micro-spectrométrie Raman (Équation 2.3). Elle est calculée selon le critère de Rayleigh, qui stipule que deux objets seront discernables si la distance les séparant est supérieure ou égale au rayon du disque d'Airy ($d/2$) :

$$R_L = \frac{0,61 \lambda}{NA} \quad (2.3)$$

Théoriquement, une longueur d'onde plus courte et une ouverture numérique plus grande permettent d'obtenir une R_L d'une valeur numérique plus petite, ce qui signifie une résolution latérale élevée, car deux objets séparés par une distance plus courte peuvent être distingués.

En ce qui concerne la résolution axiale (Δz), elle mesure la capacité d'un microscope à distinguer des objets qui se trouvent à des profondeurs différentes dans un échantillon le long de l'axe optique. La résolution axiale dépend de la longueur d'onde du laser incidente λ , de l'ouverture numérique (NA) de l'objectif, et également de l'indice de réfraction de l'échantillon (n). Elle est associée à la pénétration du laser dans l'échantillon. En théorie, pour

un microscope Raman confocal, Δz est estimée par l'expression (2.4) suivante (Juang et al. 1988) :

$$\Delta z \geq \pm \frac{4,4 n \lambda}{2\pi(NA)^2} \quad (2.4)$$

La micro-spectrométrie Raman a été utilisée tout au long de cette thèse dans le but d'étudier et de suivre l'évolution de la composition chimique des particules d'aérosols en lévitation. Les analyses ont été effectuées avec un micro-spectromètre Raman confocal LabRAM (Horiba scientifique), équipé d'un laser He-Ne émettant à 632,8 nm avec une puissance sur l'échantillon de 6 mW modulable entre 6 et $6 \cdot 10^{-4}$ mW à travers un ensemble de filtres de densité optique, d'un réseau de diffraction de 1800 tr.mm^{-1} , d'un détecteur CCD Synapse 1024×256 pixels, et d'un microscope Olympus BX40. La résolution spectrale a été estimée à environ 3 cm^{-1} . Une caméra vidéo haute résolution (Basler Ace NIR, 2048×2048 pixels) adaptée au microscope optique du spectromètre Raman, permet de capturer des images optiques des particules individuelles en lévitation, et de suivre leur évolution morphologique pendant les expériences. La puissance du laser sur la gouttelette en lévitation ainsi que le temps d'acquisition des spectres sont réglés lors de chaque expérience. Un compromis entre la stabilité de la particule et le rapport signal sur bruit des spectres a été optimisé. Le microscope Raman est équipé d'un objectif Nikon x45, $NA = 0,45$ avec une distance de travail de 13,8 mm, ce qui permet la collection des spectres Raman à travers la cellule environnementale de lévitation.

Pour une gouttelette d'eau en lévitation ($n = 1,33$) dans nos conditions d'étude (laser 632,8nm, objectif x50 $NA = 0,45$), les calculs théoriques du diamètre du spot du laser (d), de la résolution latérale (R_L) et de la résolution axiale (Δz) ont donné les valeurs suivantes : $d = 1,7 \text{ }\mu\text{m}$; $R_L = 858 \text{ nm}$ et $\Delta z \geq \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$.

- Avantages de la micro-spectrométrie RAMAN

En chimie atmosphérique, la micro-spectrométrie Raman est adaptée à l'étude des interactions gaz-particules, car les particules peuvent être exposées pendant de longues périodes (plusieurs jours) sous pression atmosphérique et sous environnement contrôlé (Lee et Chan 2007). De plus, cette technique peut fournir des informations sur la distribution spatiale des espèces chimiques à des niveaux 2D ou même 3D (Batonneau et al. 2006; Sobanska et al. 2014; Tripathi et al. 2009; Scolaro et al. 2009; Offroy et al. 2015; Falgayrac et al. 2018; Ao et al. 2020).

Par ailleurs, la diffusion Raman présente des avantages pour l'étude des échantillons en solution aqueuse car l'eau est peu sensible à l'effet Raman, et contrairement à l'infrarouge, il donne des bandes de très faibles (Nishikida et al. 2020).

Outre leur importance dans l'étude et le suivi de la composition chimique des particules d'aérosols, le couplage avec un microscope optique permet un suivi des transformations morphologiques des échantillons, par exemple la détection de la séparation de phase liquide-liquide (SPLL), la cristallisation et la solubilisation (You et al. 2012). Finalement, la

caractérisation chimique avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 μm et la possibilité d'imager un échantillon afin d'obtenir des informations sur la composition chimique des différentes phases de la particule (Bertram et al. 2011; Song et al. 2012) sont également deux atouts majeurs. Cependant, cette caractérisation serait difficile si plusieurs phases sont séparées sous forme de nombreuses petites inclusions (Buajarern et al. 2007).

- Inconvénients de la micro-spectrométrie RAMAN

L'inconvénient de la micro-spectrométrie Raman réside principalement par la limite de détection des composés. Généralement, cette technique n'est pas adaptée pour l'étude des solutions très diluées ($<10^{-3}$ M), dans des conditions non résonantes. Un autre inconvénient majeur de cette technique est le phénomène de fluorescence qui peut complètement rendre le spectre Raman non interprétable (Ivleva et al. 2007).

En outre, certains composés ioniques tels que NaCl (important dans la chimie atmosphérique) ne sont pas actifs en Raman, ce qui entraîne un manque d'informations obtenues (Liang et al. 2022; Li et al. 2017).

En terme de résolution spatiale, l'obtention de spectres Raman d'échantillons submicroniques est conditionnée par la limite de diffraction du laser à quelques centaines de nanomètres. De plus, l'étude des particules par imagerie Raman est réservée aux grosses particules. L'acquisition d'un grand nombre de spectres sur un échantillon avec un pas très petit afin de générer une image Raman de haute résolution nécessite généralement un temps d'acquisition long. Par exemple, la construction d'une image Raman d'une région d'intérêt de $10 \times 10 \mu\text{m}$, avec un pas de 1 μm nécessite l'enregistrement de 100 spectres. Avec un temps d'acquisition de 10s par spectre, la durée de la collection serait de 1000 secondes. Cependant, si le pas est réduit à 0,5 μm , le temps d'acquisition serait quatre fois plus important (400 spectres pour une région d'intérêt de $10 \times 10 \mu\text{m}$).

1.4 Couplage lévitation acoustique/micro-spectrométrie Raman

La combinaison de la micro-spectrométrie Raman et du dispositif de lévitation est une technique puissante qui permet d'étudier les propriétés et les processus de transformation physicochimiques des particules individuelles en lévitation.

La Figure 2.4 montre le dispositif de lévitation acoustique utilisé durant ce travail de thèse. Il consiste en un lévitateur ultrasonique commercial (APOS BA 10, Tec5, Allemagne) qui a été démonté de sa chambre originale pour être adapté à une cellule environnementale construite sur mesure afin de permettre le couplage avec le microscope optique du spectromètre Raman (Tobon et al. 2017).

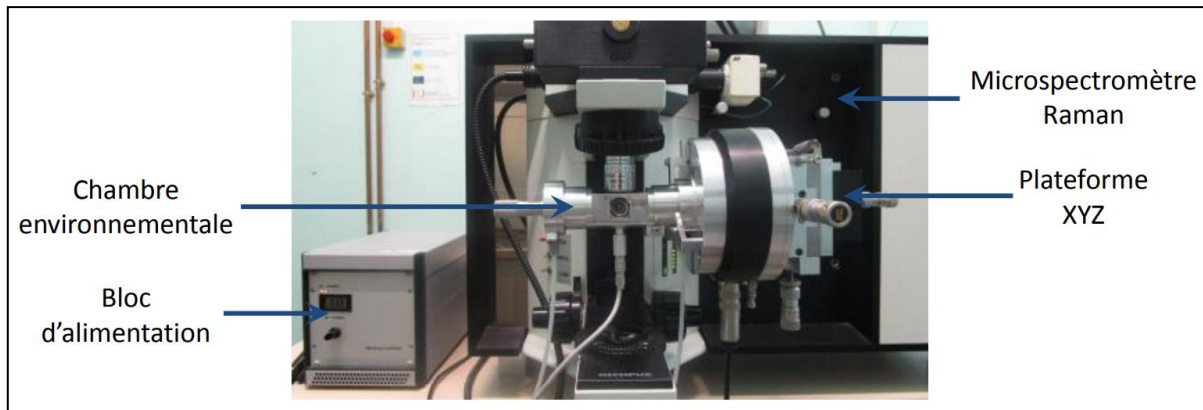


Figure 2.4: Dispositif de la lévitation acoustique couplé à la micro-spectrométrie Raman (Seng 2017).

La cellule environnementale consiste en 3 accès optiques équipés de fenêtres en quartz qui permettent la visualisation de la particule, la collection des spectres Raman et l'exposition à la lumière UV-Visible. La cellule a été conçue avec deux vannes pour l'entrée et la sortie de gaz, afin de pouvoir modifier et contrôler l'environnement à l'intérieur de la cellule, y compris l'humidité relative (RH). Un capteur SENSIRION SHT85 est également installé à l'intérieur de la cellule, à environ 6 mm des particules piégées, pour contrôler les changements de RH et de la température. La cellule environnementale a été installée horizontalement sur une platine XYZ sous l'objectif du microscope pour permettre un ajustement fin de la position de la particule et de la focalisation du laser Raman. Cette platine XYZ sert également à positionner le spot du laser sur différentes zones de la particule, même en profondeur (avec un pas de 1 μm), afin de distinguer les hétérogénéités à la surface, ou à l'intérieur de la particule si la transparence du milieu le permet.

Le dispositif expérimental complet utilisé au cours de ce travail de doctorat est présenté dans la Figure 2.5. Le dispositif de lévitation est relié à un générateur d'humidité automatique (SERV'Instrumentation), qui produit un flux d'azote avec un taux de vapeur d'eau spécifié. Ce générateur fonctionne en mélangeant automatiquement de l'azote sec avec de l'azote humidifié, grâce à deux débitmètres massiques. L'humidificateur ajuste automatiquement le taux d'humidité en fonction des consignes de la teneur en RH, avec une précision de $\pm 1,5\%$. Le débit de gaz de sortie humidifié est paramétrable et peut être ajusté selon les besoins de l'expérience, dans une plage de 10 et 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les expériences ont été effectuées sous pression atmosphérique ($P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$) et à température ambiante d'environ 20°C.

L'un des avantages de ce dispositif de génération d'humidité est qu'il fournit un débit constant et non pulsé d'azote humide, ce qui favorise la stabilité des particules en lévitation. Bien qu'il soit possible d'utiliser un autre gaz que l'azote, tel que de l'air synthétique. Nous avons exclusivement utilisé dans cette étude de l'azote de haute pureté (ALPHAGAZ™ 2 Azote; $\text{N}_2 \geq 99,9999\%$) afin d'éviter toute interaction des particules avec l'oxygène.

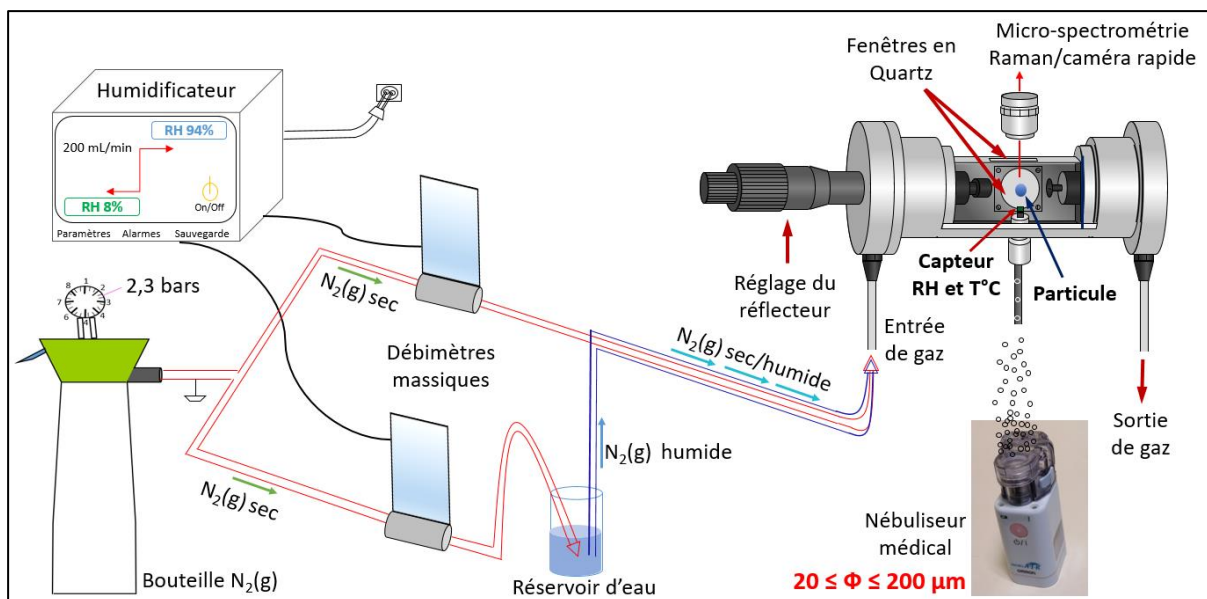


Figure 2.5: Schéma montrant le système complet utilisé pour l'étude in-situ des particules d'aérosols en lévitation.

2 Préparation et mise en lévitation d'aérosols synthétiques

Les particules modèles d'aérosols atmosphériques étudiées au cours de ce travail ont été préparées au laboratoire avant chaque expérience. La majorité des composés étudiés sont des solides à température ambiante, à l'exception du polyéthylène glycol, qui est un liquide à température ambiante. Tous les composés ont été utilisés sans purification préalable. Une description plus précise de chaque composé et de ses caractéristiques sera donnée dans chaque chapitre où le composé est utilisé.

Afin de préparer les mélanges de solutions aqueuses, des solutions mères ont été réalisées par dilution à partir de composés purs. Ces solutions ont ensuite été mélangées en utilisant des méthodes volumétriques pour obtenir les proportions souhaitées dans chaque expérience. L'eau utilisée pour la préparation de ces solutions est de type ultra pure Milli-Q™, présentant une résistivité spécifique de $1,8 \times 10^5 \Omega \cdot cm$.

Les gouttelettes sont introduites dans la cellule et mises en lévitation manuellement par l'intermédiaire d'un orifice d'entrée situé sur la face inférieure de la cellule. La solution contenant le mélange à étudier est placée dans un nébuleur médical (OMROM Micro Air U22), qui génère un grand nombre de gouttelettes de taille d'environ $5 \mu m$. Les petites gouttelettes qui ne sont pas stables dans le champ acoustique coalescent pour former des gouttes de taille plus importante, entre 30 et $200 \mu m$ pouvant être piégées près des nœuds de pression. La taille des particules piégées est aléatoire et ne peut pas être contrôlée. Plusieurs particules peuvent être piégées simultanément à l'intérieur de la chambre environnementale, mais seule une particule peut être focalisée sous le microscope Raman. Cependant, il est possible de changer ou de surveiller les autres particules pendant l'expérience, en déplaçant la cellule de lévitation à l'aide de la platine XYZ. Le choix de la

particule à analyser dépend de sa stabilité (stable visuellement sur les images optiques), de sa morphologie (goutte plus ou moins sphérique), et de ses dimensions (de préférence des gouttelettes de moins de 100 μm de diamètre).

Alternativement, les gouttelettes peuvent être introduites dans le champ acoustique à l'aide d'une micro-seringue. Lorsqu'une goutte de diamètre environ égal à 100 μm est insérée avec une micro-seringue, elle éclate au contact du transducteur à ultrasons, générant ainsi de petites gouttelettes qui peuvent rester piégées en lévitation. La Figure 2.6 illustre les méthodologies de préparation des aérosols.

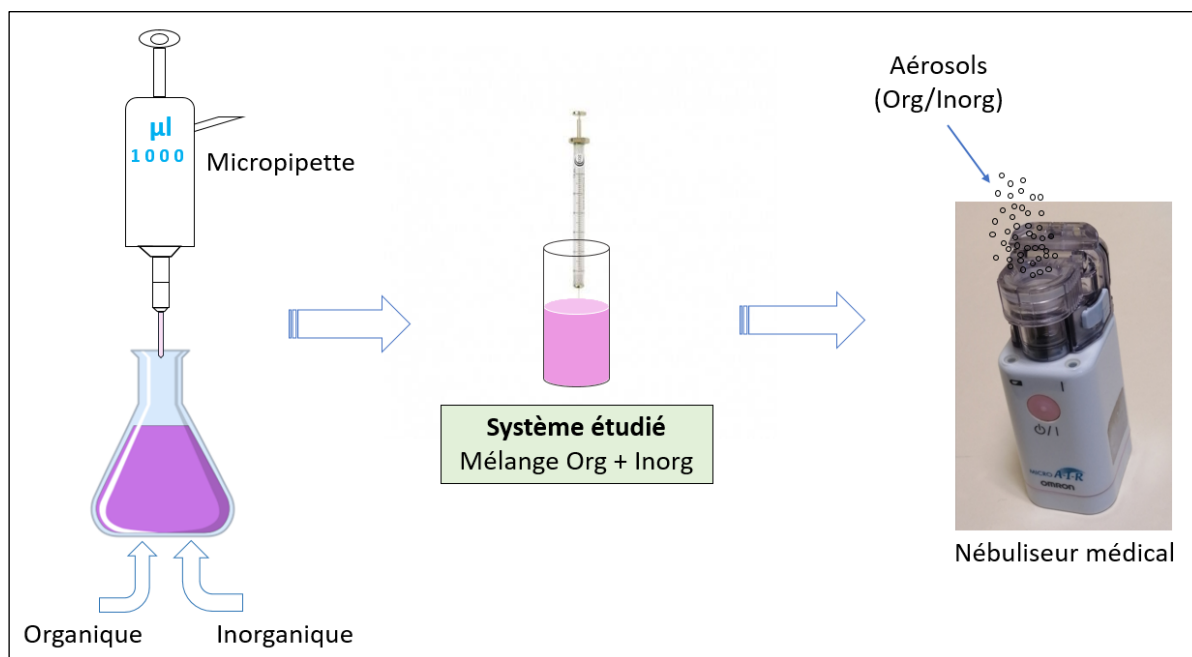


Figure 2.6: Schéma montrant la procédure de préparation et de la génération des aérosols.

3 Étude de la morphologie et de la composition chimique des particules en lévitation

La micro-spectrométrie Raman permet les études in-situ des particules d'aérosols atmosphériques sans altérer l'échantillon et sans effet lié à un support, offrant ainsi une caractérisation chimique précise grâce à l'identification de leurs bandes Raman caractéristiques. Par exemple, les processus d'évaporation peuvent être suivis in-situ en observant la disparition de raies caractéristiques dans les spectres Raman. De même, les changements d'état physique peuvent être identifiés par des variations dans la largeur à mi-hauteur des bandes (Braban et al. 2003; Wang et al. 2017), tandis que les modifications dans la composition chimique, les complexations ou les interactions moléculaires peuvent être caractérisées par des déplacements, des apparitions ou des disparitions de raies (Liang et al. 2022). La micro-spectrométrie Raman permet ainsi une analyse précise et sans ambiguïté de la composition qualitative des aérosols atmosphériques.

Dans cette thèse, l'évolution de la composition chimique des particules en lévitation a été étudiée in-situ au cours des processus de solubilisation, de cristallisation et d'irradiation par

la lumière UV-Visible. Les spectres Raman ont été collectés en fonction du RH et du temps de réaction. Le temps d'acquisition des spectres a été ajusté pour chaque expérience en fonction du rapport signal/bruit (5 minutes à 40 minutes). Le nombre de spectres collectés au cours d'un processus variait en fonction des changements observés dans chaque expérience.

Un autre avantage de la micro-spectrométrie Raman est la possibilité d'étudier simultanément la morphologie, la taille et l'apparence des particules grâce à la microscopie optique. Un grand nombre d'images optiques a été pris en fonction de l'humidification, du séchage et de l'irradiation par la lumière UV-Visible. Le nombre d'images enregistrées dépendait du processus et des changements observés pour chaque expérience (de 50 à 100 images optiques).

Enfin, le plus grand avantage du système de lévitation de particules couplé à un microscope Raman réside dans la possibilité d'étudier l'hétérogénéité chimique au sein d'une seule particule suspendue dans l'air. Ainsi, dans ce travail, des spectres Raman ont été enregistrés pour les particules en lévitation en variant les positions de focalisation du laser sur la surface de la particule (par exemple, partie supérieure, inférieure, centre...), et même en profondeur.

Des détails spécifiques seront abordés dans chaque chapitre dédié aux études réalisées sur les mélanges.

4 Propriétés d'hygroscopicité des particules

En fonction des propriétés hygroscopiques, les particules changent de taille et de morphologie avec l'humidité relative du milieu. Ainsi l'hygroscopicité modifie les propriétés optiques des particules altérant la visibilité et le forçage radiatif direct dans l'atmosphère. Ces particules ont également la capacité à servir de noyaux de condensation pour la formation des nuages (CCN), ce qui constitue ainsi un forçage radiatif indirect (Tang et al. 2019; Wu et al. 2018).

Au cours de cette étude, les propriétés d'hygroscopicité des particules ont été mesurées. Pour cela, les particules dans la chambre de lévitation ont été soumises à des cycles d'humidité, et un grand nombre d'images optiques (50-100 images optiques) a été collecté pendant l'augmentation et la diminution du RH (généralement dans une plage allant de 10% à 93-94%). Ensuite, ces images optiques ont été traitées afin de construire les humidogrammes et de déterminer les transitions de phase solide-liquide (déliquescence) et liquide-solide (efflorescence).

La méthodologie utilisée pour mesurer les variations de taille des particules en fonction du RH et pour construire les cycles d'humidité repose sur la mesure du facteur de croissance des particules (GF). Ce facteur de croissance est défini comme le rapport entre la taille de la particule à une humidité relative donnée et la taille de la particule sèche ([chapitre 1](#)).

La taille des particules sur les images optiques peut être mesurée soit par l'intermédiaire de leur diamètre lorsque la particule est observée complètement sphérique pendant tout le cycle

hygroscopique [Figure 2.7-(a)], soit par la mesure de leur surface (aire projetée) en 2D lorsque la particule n'est pas sphérique [Figure 2.7-(b)]. À noter que les incertitudes liées aux mesures de surface projetée sont d'environ 1 pixel, ce qui correspond à 0,26 μm .

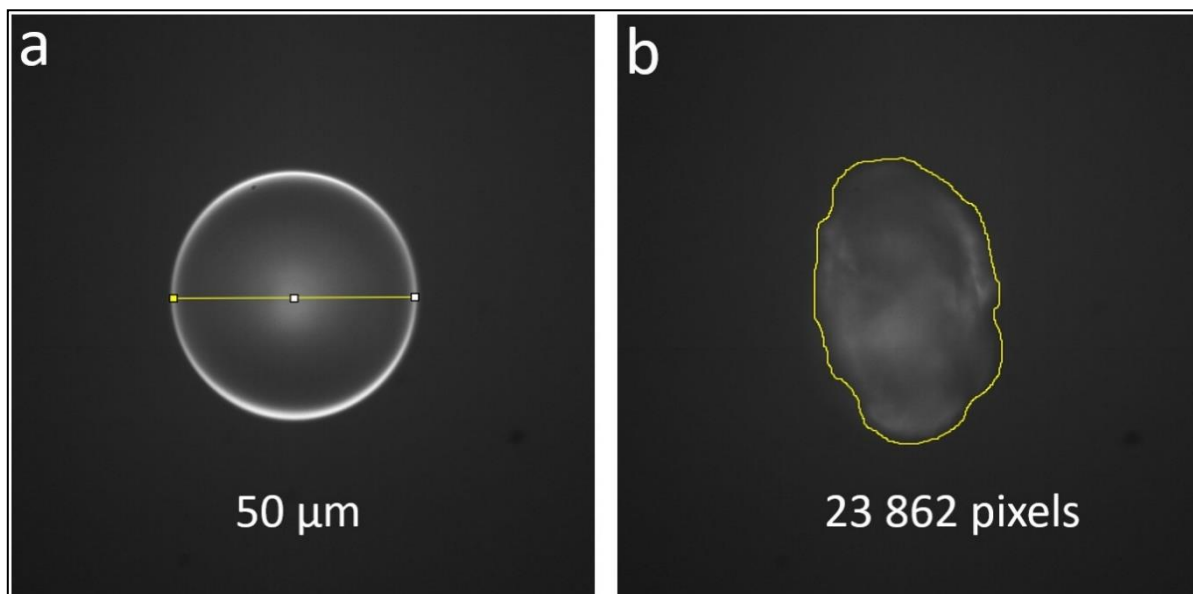


Figure 2.7: Images optiques d'une particule individuelle en lévitation. (a) particule sphérique et (b) particule asphérique.

Durant ce projet de thèse, la taille des particules à différentes humidités relatives a été mesurée avec le logiciel « Image J ». Ces tailles de particules ont ensuite été utilisées pour calculer les facteurs de croissance (GF) et tracer les courbes de GF en fonction de l'humidité relative (RH). Cela a permis d'obtenir les transitions de déliquescence et d'efflorescence des particules en lévitation au cours du cycle hygroscopique.

- Prédiction des propriétés de déliquescence des mélanges d'aérosols selon le modèle E-AIM : cas du mélange NaCl/acide malonique

Comme nous avons déjà mentionné dans le [chapitre 1](#), le modèle thermodynamique E-AIM (III) a été utilisé dans cette thèse pour prédire les propriétés de déliquescence des mélanges internes de NaCl et d'acide dicarboxylique. Dans ce contexte, nous expliquons dans cette section la méthodologie de simulation des propriétés de déliquescence des particules des mélanges internes d'acide malonique et de chlorure de sodium avec des fractions molaires de NaCl variant entre 0,00 et 1,00. Une combinaison du modèle thermodynamique E-AIM (III) avec le modèle UNIFAC modifié avec la paramétrisation de Peng et al. (2001) a été effectuée pour pouvoir prédire les coefficients d'activité de l'eau des composés organiques aqueux, avec deux groupes fonctionnels très polaires séparés par moins de trois ou quatre atomes de carbone. Les simulations ont été effectuées pour la plage de RH variant entre 1 et 99% et à une température constante de 298,15 K. Un ensemble de 100 points a été calculé dans cette plage, avec une variation de RH proche de 1%. Aucune limitation dans la dissociation de l'acide organique, la formation de solides, ou le partitionnement vers la phase gazeuse n'a été imposée. Une variation par pas de la fraction molaire de NaCl de 0,10 a été effectuée sur la

majeure partie de la plage RH, sauf à proximité du point eutonique, où une variation par pas plus fine de la fraction molaire de NaCl, de 0,02 a été utilisée. Les valeurs calculées des transitions de déliquescence (MDRH et DRH) ont été obtenues à partir des points d'inflexion observés dans les courbes de déliquescence simulées pour chaque fraction.

Étant donné que l'efflorescence est un processus cinétique, il est compliqué de le décrire théoriquement. Par conséquent, le modèle E-AIM ne permet pas de prédire les propriétés d'efflorescence des mélanges d'aérosols organiques/inorganiques. Par ailleurs, il n'existe pas de modèles généraux permettant de prédire le comportement d'efflorescence des aérosols formés de plusieurs composants.

5 Séparation de phases des particules

Les particules contenant des mélanges de composés organiques et inorganiques peuvent subir une séparation de phases lors des processus de séchage et d'humidification. Outre les transitions de déliquescence et d'efflorescence qui correspondent respectivement aux transitions solide-liquide et liquide-solide, les particules complexes peuvent subir une séparation de phase liquide-liquide (SPLL) qui correspond aux transitions monophasé-biphasé et biphasé-monophasé. Cette SPLL se produit généralement à des RH élevées.

Dans cette étude, la séparation de phases des particules complexes contenant des mélanges de composés organiques et inorganiques a été étudiée sur des particules en lévitation dans l'air à l'aide de la micro-spectrométrie Raman, et sur des particules déposées sur un substrat hydrophobe en utilisant la microscopie optique.

Études sur les particules en lévitation - La procédure est similaire à celle utilisée dans l'étude des propriétés hygroscopiques des particules. Cependant, une attention particulière a été portée au début du processus de déshydratation et après le point de déliquescence (DRH) pendant l'humidification. Avant de commencer la déshydratation, l'homogénéité de la gouttelette complètement solubilisée à une RH élevée (> 90%) est vérifiée en collectant des spectres Raman à différents points de la surface de la particule (A, B, C) et, en fonction de la taille de la particule, en profondeur près du cœur de la gouttelette (D), comme le montre la Figure 2.8.

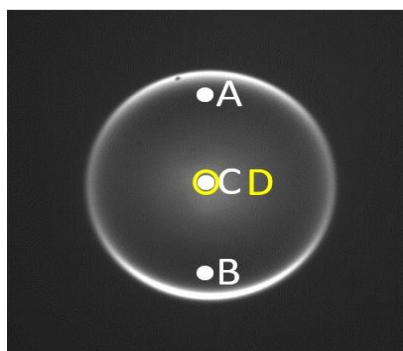


Figure 2.8: Image optique d'une particule en lévitation révélant les multiples points de focalisation laser Raman.

Le rapport d'intensité des bandes Raman caractéristiques des différents composés mélangés dans la gouttelette doit être le même pour tous les points de focalisation, ainsi qu'en profondeur. Une fois l'homogénéité de la particule vérifiée, l'humidité relative est réduite très lentement (par exemple de 1% à la fois), avec une stabilisation de 5 minutes par point. Pour toutes les valeurs de RH, une image optique est enregistrée et les spectres Raman sont vérifiés aux différents points de la gouttelette. Ce procédé est répété pour chaque diminution de RH jusqu'à la cristallisation (ERH), dans le but de détecter une éventuelle séparation de phases à la fois par les images optiques et par la composition chimique en chaque point. Pendant l'humidification, la procédure est similaire, mais cette fois, la RH est augmentée progressivement au-delà du point DRH de la particule jusqu'à atteindre une gouttelette complètement homogène, avec une vérification par les spectres Raman.

Particules déposées sur substrat hydrophobe - Pour préparer la surface hydrophobe, des lamelles couvre-objet en verre de 20mm x 20mm ont été recouvertes par un agent siliconé (Sigmacote® Sigma Aldrich). Ce produit confère de l'hydrophobicité aux surfaces. Les lamelles ont été immergées dans du Sigmacote pendant 5 minutes, puis laissées sécher à l'air. Les gouttes ont ensuite été déposées sur la surface de la lamelle à l'aide d'une micro-seringue, et la lamelle a été placée à l'intérieur d'une cellule environnementale équipée d'entrées et de sorties de gaz, de deux fenêtres optiques en verre et d'un capteur RH (SHT85 Sensirion). La cellule a été placée sous un microscope optique Zeiss. Enfin, un générateur d'humidité automatique (RHGen, LinKam) a été connecté, capable de travailler dans la plage de 5 à 90% d'humidité relative avec une stabilité de contrôle de $\pm 0,5\%$.

Les particules sur le substrat ont été analysées à l'intérieur de la cellule par microscopie optique en utilisant un microscope Zeiss automatisé. Des images optiques ont été collectées pendant un cycle complet d'humidité relative. La RH a été modifiée lentement (environ 0,5% d'humidité relative par minute) en permettant une stabilisation à chaque point.

6 Photolyse des particules individuelles en lévitation

La réactivité photochimique des particules en lévitation a été étudiée in-situ sous environnement contrôlé. Le dispositif d'irradiation utilisé durant ce travail de thèse est constitué d'une lampe UV-Visible Hg-Xe Hamamatsu LC8 (modèle L9588-02A) de 200 W, émettant des longueurs d'onde dans la gamme 200-800 nm. Tout au long de cette étude, un filtre optique interne permettant la transmission de lumière dans la gamme de 338 à 414 nm a été utilisé (Figure 2.9). Les particules ont été irradiées à haute humidité relative (> 80%) sous un débit constant d'azote humide, car à une humidité relative supérieure à 80%, toutes les espèces se trouvent à l'état aqueux et l'interaction des espèces est plus favorisée, ce qui n'est pas le cas lorsque les espèces sont à l'état solide (10%).

Le choix d'une irradiation dans cette plage de longueur d'onde s'explique par l'utilisation d'une gamme spectrale située dans la partie la plus énergétique du spectre solaire atteignant la troposphère ($\lambda > 280$ nm), ce qui peut favoriser les processus photochimiques. De plus, des

longueurs d'onde plus larges pourraient induire un échauffement local de la particule, entraînant des effets thermiques qui pourraient interférer avec les études menées.

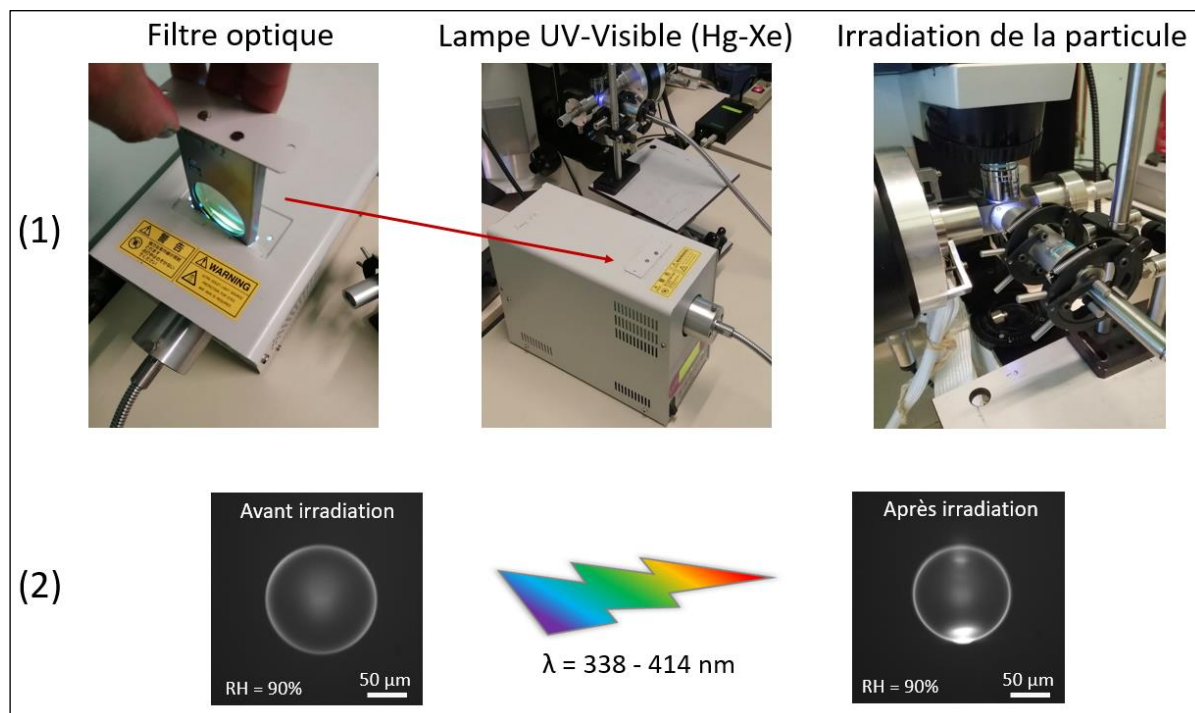


Figure 2.9: Procédure de la photolyse d'une gouttelette d'aérosol en lévitation. (1) Installation de filtre optique interne et irradiation. (2) Image optique d'une particule d'aérosol en lévitation avant et après irradiation par la lumière UV-Visible ($\lambda = 338 - 414 \text{ nm}$).

7 Étude de la morphologie des particules déposées sur un substrat hydrophobe

Une seconde approche a été utilisée durant cette thèse pour étudier le comportement de phases des particules d'aérosols formées des mélanges complexes des composés organiques, inorganiques, et d'oligomères. Il consiste à déposer des gouttelettes sur un substrat hydrophobe.

La lamelle ayant des propriétés hydrophobiques est préalablement préparée, et est placée dans une cellule environnementale faite sur mesure et les gouttelettes sont déposées sur la surface à l'aide d'une micro-seringue. La cellule fermée est placée sous un microscope optique (Zeiss) permettant la visualisation des changements de phases des particules en réponse aux variations de l'humidité relative. Les particules déposées ont été visualisées à travers des fenêtres optiques en verre.

Dans cette thèse, l'évolution de la morphologie des particules déposées sur un substrat hydrophobe a été étudiée au cours des processus d'hydratation et de déshydratation, en collectant des images optiques. Un inconvénient réside dans ce dispositif, c'est le manque d'une caractérisation chimique par Raman (contrairement au cas d'une particule en lévitation). Par conséquent, selon l'évolution de la morphologie de la goutte en réponse aux

variations de l'humidité relative, une identification par analogie avec les expériences de la micro-spectrométrie Raman a été effectuée.

Ce dispositif a été utilisé pour mettre en évidence l'influence de la surface de contact sur le comportement de phases des particules d'aérosols d'intérêt atmosphérique, et comparer ce comportement avec celui de la particule lévité dans l'air, comme nous allons voir dans le [chapitre 4](#) de ce manuscrit.

La Figure 2.10 représente le dispositif utilisé pour étudier les particules déposées sur un substrat hydrophobe.

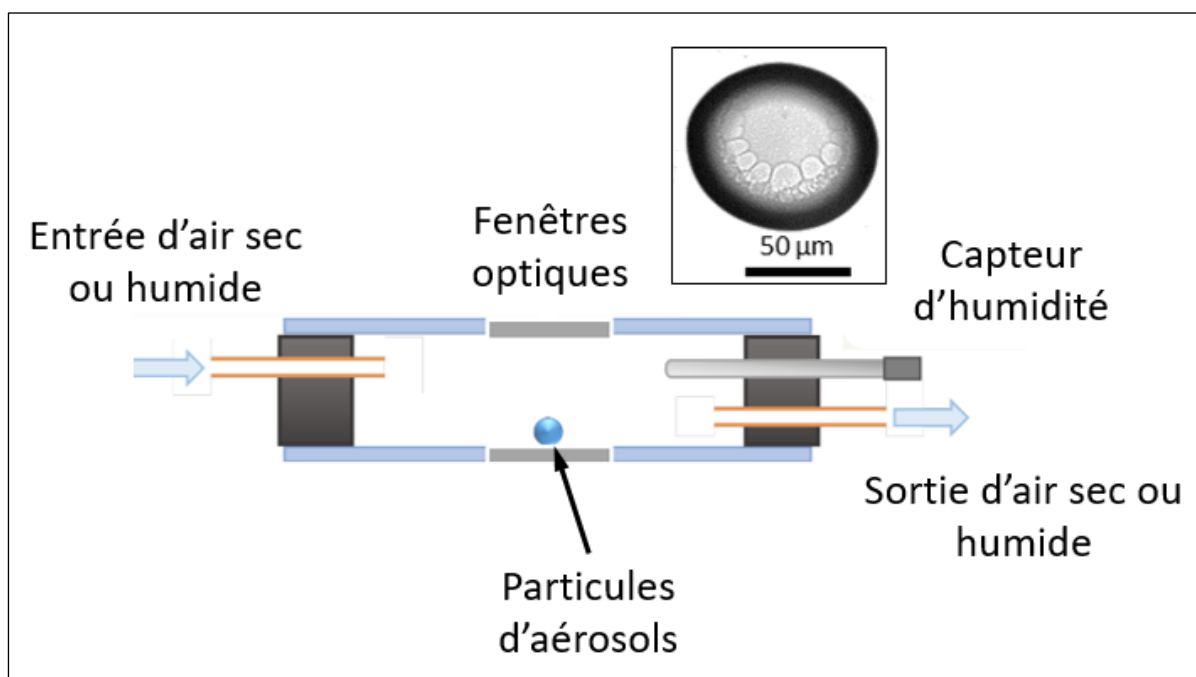


Figure 2.10: Dispositif d'analyse des particules déposées sur un substrat hydrophobe (LASIRE).

8 Conclusion

Ce chapitre décrit les méthodes de caractérisation des particules d'aérosols à l'échelle de la particule individuelle, utilisées tout au long de ce travail de thèse. L'accent est mis sur l'étude de l'hétérogénéité et de la caractérisation physicochimique des particules individuelles en lévitation, lors de l'interaction avec la vapeur d'eau, et les transformations lors des processus photochimiques. Ce chapitre présente donc l'approche novatrice utilisée dans cette thèse, pour une caractérisation détaillée à l'échelle des particules uniques sans présence de surface de contact, en combinant la lévitation acoustique avec la micro-spectrométrie Raman. Le dispositif de lévitation acoustique a été décrit en détail, y compris son principe de fonctionnement et les différentes parties qui le composent. La micro-spectrométrie Raman confocale a été également présentée, avec une description de son fonctionnement et de ses applications dans cette étude.

Le chapitre a abordé également les approches employées pour l'analyse des particules individuelles, y compris la procédure de préparation des particules en laboratoire et les méthodologies employées pour les maintenir en lévitation. Les diverses applications du couplage entre le dispositif de lévitation acoustique et la micro-spectrométrie Raman sont également mises en évidence, notamment la caractérisation chimique des particules d'aérosols générées, l'étude de la distribution spatiale des composés chimiques au sein des particules solides et/ou liquides, ainsi que la caractérisation de la morphologie des particules en fonction de l'humidité relative contrôlée au sein de la cellule environnementale. De plus, la méthodologie de l'irradiation des particules en lévitation par la lumière UV-Visible a été décrite. Finalement, une description approfondie de l'approche mise en œuvre pour l'analyse des particules déposées sur un support hydrophobe a été fournie dans la dernière section de ce chapitre.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons la photodégradation des particules individuelles en lévitation formées d'un mélange interne de l'acide malonique et de NaCl à différentes proportions molaires, et l'influence de la photoréactivité sur les transformations de phases de ces particules.

Liste des figures

Figure 2.1: (a) Schéma montrant le principe de la lévitation acoustique d'un lévificateur à axe unique. (b) Illustration du rayonnement acoustique sur une goutte de liquide en lévitation. Les flèches indiquent la direction de la force causée par le rayonnement acoustique (D'après Zang et al. 2017).	88
Figure 2.2: Rôle de la pression acoustique dans le phénomène de lévitation de particules dans une onde ultrasonique stationnaire (D'après Seng 2017).	89
Figure 2.3: Types de diffusions obtenues après excitation de l'échantillon avec une lumière monochromatique.	90
Figure 2.4: Dispositif de la lévitation acoustique couplé à la micro-spectrométrie Raman (Seng 2017).	94
Figure 2.5: Schéma montrant le système complet utilisé pour l'étude in-situ des particules d'aérosols en lévitation.	95
Figure 2.6: Schéma montrant la procédure de préparation et de la génération des aérosols.	96
Figure 2.7: Images optiques d'une particule individuelle en lévitation. (a) particule sphérique et (b) particule asphérique.	98
Figure 2.8: Image optique d'une particule en lévitation révélant les multiples points de focalisation laser Raman.	99
Figure 2.9: Procédure de la photolyse d'une gouttelette d'aérosol en lévitation. (1) Installation de filtre optique interne et irradiation. (2) Image optique d'une particule d'aérosol en lévitation avant et après irradiation par la lumière UV-Visible ($\lambda = 338 - 414 \text{ nm}$).	101
Figure 2.10: Dispositif d'analyse des particules déposées sur un substrat hydrophobe (LASIRE).	102

Références bibliographiques

- Andrade, Marco A. B., Tiago S. Ramos, Fábio T. A. Okina, and Julio C. Adamowski. 2014. "Nonlinear Characterization of a Single-Axis Acoustic Levitator." *Review of Scientific Instruments* 85 (4): 045125. <https://doi.org/10.1063/1.4872356>.
- Ao, Jianpeng, Yiqing Feng, Simin Wu, Tao Wang, Jiwei Ling, Liwu Zhang, and Minbiao Ji. 2020. "Rapid, 3D Chemical Profiling of Individual Atmospheric Aerosols with Stimulated Raman Scattering Microscopy." *Small Methods* 4 (2): 1900600. <https://doi.org/10.1002/smt.201900600>.
- Ashkin, A. 1970. "Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure." *Physical Review Letters* 24 (4): 156–59. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.156>.
- Ashkin, A., and J. M. Dziedzic. 1981. "Observation of Optical Resonances of Dielectric Spheres by Light Scattering." *Applied Optics* 20 (10): 1803–14. <https://doi.org/10.1364/AO.20.001803>.
- Baer, Sebastian, Marco A. B. Andrade, Cemal Esen, Julio Cezar Adamowski, and Andreas Ostendorf. 2012. "Development of a Single-Axis Ultrasonic Levitator and the Study of the Radial Particle Oscillations." *AIP Conference Proceedings* 1433 (1): 35–38. <https://doi.org/10.1063/1.3703133>.
- Batonneau, Yann, Sophie Sobanska, Jacky Laureyns, and Claude Bremard. 2006. "Confocal Microprobe Raman Imaging of Urban Tropospheric Aerosol Particles." *Environmental Science & Technology* 40 (4): 1300–1306. <https://doi.org/10.1021/es051294x>.
- Bertram, A. K., S. T. Martin, S. J. Hanna, M. L. Smith, A. Bodsworth, Q. Chen, M. Kuwata, A. Liu, Y. You, and S. R. Zorn. 2011. "Predicting the Relative Humidities of Liquid-Liquid Phase Separation, Efflorescence, and Deliquescence of Mixed Particles of Ammonium Sulfate, Organic Material, and Water Using the Organic-to-Sulfate Mass Ratio of the Particle and the Oxygen-to-Carbon Elemental Ratio of the Organic Component." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (21): 10995–6. <https://doi.org/10.5194/acp-11-10995-2011>.
- Braban, Christine F., Matthew F. Carroll, Sarah A. Styler, and Jonathan P. D. Abbatt. 2003. "Phase Transitions of Malonic and Oxalic Acid Aerosols." *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (34): 6594–6602. <https://doi.org/10.1021/jp034483f>.
- Brandt, E. H. 2001. "Suspended by Sound." *Nature* 413 (6855): 474–75. <https://doi.org/10.1038/35097192>.
- Buajarern, Jariya, Laura Mitchem, and Jonathan P. Reid. 2007. "Characterizing the Formation of Organic Layers on the Surface of Inorganic/Aqueous Aerosols by Raman Spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (46): 11852–59. <https://doi.org/10.1021/jp075021v>.
- Chan, Chak K., Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld. 1992. "Water Activities of NH₄NO₃/(NH₄)₂SO₄ Solutions." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26 (9): 1661–73. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90065-S](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90065-S).
- Cohen, Liron, Maria Isabel Quant, and D. James Donaldson. 2020. "Real-Time Measurements of pH Changes in Single, Acoustically Levitated Droplets Due to Atmospheric Multiphase Chemistry." *ACS Earth and Space Chemistry* 4 (6): 854–61. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00041>.

- Davies, James F., Allen E. Haddrell, Andrew M. J. Rickards, and Jonathan P. Reid. 2013. "Simultaneous Analysis of the Equilibrium Hygroscopicity and Water Transport Kinetics of Liquid Aerosol." *Analytical Chemistry* 85 (12): 5819–26. <https://doi.org/10.1021/ac4005502>.
- Davis, E. James, and A. K Ray. 1980. "Single Aerosol Particle Size and Mass Measurements Using an Electrodynamic Balance." *Journal of Colloid and Interface Science* 75 (2): 566–76. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90478-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90478-6).
- Day, R. J., and R. J. Young. 1993. "Raman Microscopy of Fibres and Composites." *Journal of Microscopy* 169 (2): 155–61. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1993.tb03290.x>.
- Doinikov, Alexander A. 2003. "Acoustic Radiation Forces: Classical Theory and Recent Advances." *Recent Research Developments in Acoustics* 1: 39–67.
- Falgayrac, Guillaume, Damian Siepka, Elżbieta A. Stefaniak, Guillaume Penel, and Sophie Sobanska. 2018. "Influence of Collecting Substrate on the Raman Imaging of Micron-Sized Particles." *Analytica Chimica Acta* 1014 (July): 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.015>.
- Garton, Andrew, David N. Batchelder, and Chunwei Cheng. 1993. "Raman Microscopy of Polymer Blends." *Applied Spectroscopy* 47 (7): 922–27. <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?uri=as-47-7-922>.
- Gen, Masao, Ruifeng Zhang, Dan Dan Huang, Yongjie Li, and Chak K. Chan. 2019. "Heterogeneous SO₂ Oxidation in Sulfate Formation by Photolysis of Particulate Nitrate." *Environmental Science & Technology Letters* 6 (2): 86–91. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00681>.
- Gómez Castaño, Jovanny, Luc Boussekey, Jean Verwaerde, Myriam Moreau, and Yeny Tobón. 2019. "Enhancing Double-Beam Laser Tweezers Raman Spectroscopy (LTRS) for the Photochemical Study of Individual Airborne Microdroplets." *Molecules* 24 (18): 3325. <https://doi.org/10.3390/molecules24183325>.
- Gong, Zhiyong, Yong-Le Pan, Gorden Videen, and Chuji Wang. 2018. "Optical Trapping and Manipulation of Single Particles in Air: Principles, Technical Details, and Applications." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 214: 94–119. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.04.027>.
- Gupta, D., H. Kim, G. Park, X. Li, H.-J. Eom, and C.-U. Ro. 2015. "Hygroscopic Properties of NaCl and NaNO₃ Mixture Particles as Reacted Inorganic Sea-Salt Aerosol Surrogates." *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (6): 3379–93. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3379-2015>.
- Han, H. Z. Y., S. S. Lee, J.-A. E. Månson, and J. G. Hilborn, eds. 1998. "Surface Effect on Phase Separation in a Polyester Urethane Acrylate Ter-Polymer." *Polymer Preprints*.
- Hermann, Gunter, Yan Zhang, Bernhard Wassermann, Henry Fischer, Marcel Quennet, and Eckart Rühl. 2017. "Charge Effects on the Efflorescence in Single Levitated Droplets." *The Journal of Physical Chemistry A* 121 (36): 6790–99. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05760>.
- Ishizaka, Shoji, Fangqin Guo, Xiaomeng Tian, Samantha Seng, Yeny A. Tobon, and Sophie Sobanska. 2020. "In Situ Observation of Efflorescence and Deliquescence Phase Transitions of Single NaCl and NaNO₃ Mixture Particles in Air Using a Laser Trapping Technique." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 93 (1): 86–91. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190285>.

- Ivleva, N. P., U. McKeon, R. Niessner, and U. Pöschl. 2007. "Raman Microspectroscopic Analysis of Size-Resolved Atmospheric Aerosol Particle Samples Collected with an ELPI: Soot, Humic-Like Substances, and Inorganic Compounds." *Aerosol Science and Technology* 41 (7): 655–71. <https://doi.org/10.1080/02786820701376391>.
- Jacobs, Michael I., James F. Davies, Lance Lee, Ryan D. Davis, Frances Houle, and Kevin R. Wilson. 2017. "Exploring Chemistry in Microcompartments Using Guided Droplet Collisions in a Branched Quadrupole Trap Coupled to a Single Droplet, Paper Spray Mass Spectrometer." Research-article. ACS Publications. October 31, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03704>.
- Jones, Stephanie H., Pascal Friederich, and D. James Donaldson. 2021. "Photochemical Aging of Levitated Aqueous Brown Carbon Droplets." *ACS Earth and Space Chemistry* 5 (4): 749–54. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00005>.
- Juang, Ching-Bo, Laura Finzi, and Carlos J. Bustamante. 1988. "Design and Application of a Computer-Controlled Confocal Scanning Differential Polarization Microscope." *Review of Scientific Instruments* 59 (11): 2399–2408. <https://doi.org/10.1063/1.1139918>.
- King, Louis Vessot. 1934. "On the Acoustic Radiation Pressure on Spheres." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 147 (861): 212–40. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0215>.
- Kohli, Ravleen Kaur, and James F. Davies. 2021. "Measuring the Chemical Evolution of Levitated Particles: A Study on the Evaporation of Multicomponent Organic Aerosol." *Analytical Chemistry*, August. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c02890>.
- Kundt, August. 1866. "Ueber Die Erzeugung von Klangfiguren in Orgelpfeifen Und Über Die Wirkung Tönender Luftsäulen Auf Flammen." *Annalen Der Physik* 204 (7): 337–55.
- Lee, Alex K. Y., and Chak K. Chan. 2007. "Single Particle Raman Spectroscopy for Investigating Atmospheric Heterogeneous Reactions of Organic Aerosols." *Atmospheric Environment* 41 (22): 4611–21. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.040>.
- Li, Xue, Dhruvajyoti Gupta, Jisoo Lee, Geonhee Park, and Chul-Un Ro. 2017. "Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry." *Environmental Science & Technology* 51 (1): 263–70. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>.
- Liang, Zhancong, Yangxi Chu, Masao Gen, and Chak K. Chan. 2022. "Single-Particle Raman Spectroscopy for Studying Physical and Chemical Processes of Atmospheric Particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* 22 (5): 3017–44. <https://doi.org/10.5194/acp-22-3017-2022>.
- Lin-Vien, Daimay, Norman B. Colthup, William G. Fateley, and Jeanette G. Grasselli. 1991. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Elsevier.
- Marsh, Aleksandra, Grazia Rovelli, Rachael E. H. Miles, and Jonathan P. Reid. 2019. "Complexity of Measuring and Representing the Hygroscopicity of Mixed Component Aerosol." *The Journal of Physical Chemistry A* 123 (8): 1648–60. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b11623>.
- Milsom, Adam, Adam M. Squires, Jacob A. Boswell, Nicholas J. Terrill, Andrew D. Ward, and Christian Pfrang. 2021. "An Organic Crystalline State in Ageing Atmospheric Aerosol Proxies: Spatially Resolved Structural Changes in Levitated Fatty Acid Particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* 21 (19): 15003–21. <https://doi.org/10.5194/acp-21-15003-2021>.

- Mitchem, Laura, and Jonathan P. Reid. 2008. "Optical Manipulation and Characterisation of Aerosol Particles Using a Single-Beam Gradient Force Optical Trap." *Chemical Society Reviews* 37 (4): 756–69. <https://doi.org/10.1039/B609713H>.
- Nguyen, Tran B., Alexander Laskin, Julia Laskin, and Sergey A. Nizkorodov. 2012. "Direct Aqueous Photochemistry of Isoprene High-NO_x Secondary Organic Aerosol." *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (27): 9702. <https://doi.org/10.1039/c2cp40944e>.
- Nicolas, Mélanie, Marieme Ndour, Oumar Ka, Barbara D'Anna, and Christian George. 2009. "Photochemistry of Atmospheric Dust: Ozone Decomposition on Illuminated Titanium Dioxide." *Environmental Science & Technology* 43 (19): 7437–42. <https://doi.org/10.1021/es901569d>.
- Nishikida, Koichi, Etsuo Nishio, and Robert W. Hannah. 2020. *Selected Applications of Modern FT-IR Techniques*. London: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203739983>.
- Offroy, Marc, Myriam Moreau, Sophie Sobanska, Peyman Milanfar, and Ludovic Duponchel. 2015. "Pushing Back the Limits of Raman Imaging by Coupling Super-Resolution and Chemometrics for Aerosols Characterization." *Scientific Reports* 5 (1): 12303. <https://doi.org/10.1038/srep12303>.
- Olson, Nicole E., Ziyang Lei, Rebecca L. Craig, Yue Zhang, Yuzhi Chen, Andrew T. Lambe, Zhenfa Zhang, Avram Gold, Jason D. Surratt, and Andrew P. Ault. 2019. "Reactive Uptake of Isoprene Epoxydiols Increases the Viscosity of the Core of Phase-Separated Aerosol Particles." *ACS Earth and Space Chemistry* 3 (8): 1402–14. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138>.
- P, Gor'kov L. 1962. "On the Forces Acting on a Small Particle in an Acoustical Field in an Ideal Fluid." *Sov. Phys. Dokl.* 6: 773–75. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570291226443959680>.
- Peng, Changgeng, Man Nin Chan, and Chak K. Chan. 2001. "The Hygroscopic Properties of Dicarboxylic and Multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC Predictions." *Environmental Science & Technology* 35 (22): 4495–4501. <https://doi.org/10.1021/es0107531>.
- Pfrang, C., K. Rastogi, E. R. Cabrera-Martinez, A. M. Seddon, C. Dicko, A. Labrador, T. S. Plivelic, N. Cowieson, et A. M. Squires. « Complex Three-Dimensional Self-Assembly in Proxies for Atmospheric Aerosols ». *Nature Communications* 8, n° 1 (décembre 2017): 1724. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01918-1>.
- Raman, C. V. 1928. "A Change of Wave-Length in Light Scattering." *Nature* 121 (3051): 619–619. <https://doi.org/10.1038/121619b0>.
- Raman, C. V., and K. S. Krishnan. 1928a. "A New Type of Secondary Radiation." *Nature* 121 (3048): 501–2. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- Raman, C. V., and K. S. Krishnan. 1928b. "The Optical Analogue of the Compton Effect." *Nature* 121 (3053): 711–711. <https://doi.org/10.1038/121711a0>.
- Robinson, Carly B., Gregory P. Schill, Kyle J. Zarzana, and Margaret A. Tolbert. 2013. "Impact of Organic Coating on Optical Growth of Ammonium Sulfate Particles." *Environmental Science & Technology* 47 (23): 13339–46. <https://doi.org/10.1021/es4023128>.

- Rovelli, Grazia, Rachael E. H. Miles, Jonathan P. Reid, and Simon L. Clegg. 2016. "Accurate Measurements of Aerosol Hygroscopic Growth over a Wide Range in Relative Humidity." *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (25): 4376–88. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b04194>.
- Rovelli, Grazia, Rachael E. H. Miles, Jonathan P. Reid, and Simon L. Clegg. 2017. "Hygroscopic Properties of Ammonium Sulfate Aerosols." *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (6): 4369–85. <https://doi.org/10.5194/acp-17-4369-2017>.
- Scolaro, S., S. Sobanska, J. Barbillat, J. Laureyns, F. Louis, D. Petitprez, and C. Brémard. 2009. "Confocal Raman Imaging and Atomic Force Microscopy of the Surface Reaction of NO₂ and NaCl(100) under Humidity." *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (2): 157–63. <https://doi.org/10.1002/jrs.2098>.
- Seaver, Mark, Andrew Galloway, and T. J. Manuccia. 1998. "Acoustic Levitation in a Free-jet Wind Tunnel." *Review of Scientific Instruments* 60 (11): 3452. <https://doi.org/10.1063/1.1140492>.
- Seng, Samantha. 2017. "Phototransformation de Composés d'intérêt Atmosphérique : Études Spectroscopiques En Phase Gaz, En Matrice Cryogénique et à l'échelle Des Particules Individuelles." These de doctorat, Lille 1. <https://www.theses.fr/2017LIL10127>.
- Seng, Samantha, Fangqin Guo, Yeny A. Tobon, Tomoki Ishikawa, Myriam Moreau, Shoji Ishizaka, and Sophie Sobanska. 2018. "Deliquescence Behavior of Photo-Irradiated Single NaNO₃ Droplets." *Atmospheric Environment* 183 (June): 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.007>.
- Singh, Mohit, Y. S. Mayya, Jitendra Gaware, and Rochish M. Thaokar. 2017. "Levitation Dynamics of a Collection of Charged Droplets in an Electrodynamic Balance." *Journal of Applied Physics* 121 (5): 054503. <https://doi.org/10.1063/1.4974470>.
- Singh, Mohit, Rochish Thaokar, Arshad Khan, and Y. S. Mayya. 2018. "Theoretical Analysis of Formation of Many-Drop Arrays in a Quadrupole Electrodynamic Balance." *Physical Review E* 98 (3): 032202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032202>.
- Sobanska, S., J. Barbillat, M. Moreau, N. Nuns, I. De Waele, D. Petitprez, Y. Tobon, and C. Brémard. 2015. "Influence of Stearic Acid Coating of the NaCl Surface on the Reactivity with NO₂ under Humidity." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (16): 10963–77. <https://doi.org/10.1039/C4CP05655H>.
- Sobanska, S., G. Falgayrac, J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, C. Brémard, and J. Barbillat. 2014. "Resolving the Internal Structure of Individual Atmospheric Aerosol Particle by the Combination of Atomic Force Microscopy, ESEM–EDX, Raman and ToF–SIMS Imaging." *Microchemical Journal* 114 (May): 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.12.007>.
- Sobanska, Sophie, Guillaume Falgayrac, Jacky Laureyns, and Claude Brémard. 2006. "Chemistry at Level of Individual Aerosol Particle Using Multivariate Curve Resolution of Confocal Raman Image." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 34th Colloquium Spectroscopicum Internationale, 64 (5): 1102–9. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.11.038>.
- Song, M., C. Marcolli, U. K. Krieger, A. Zuend, and T. Peter. 2012. "Liquid-Liquid Phase Separation and Morphology of Internally Mixed Dicarboxylic Acids/Ammonium Sulfate/Water Particles." *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (5): 2691–2712. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2691-2012>.

- Tang, Mingjin, Chak K. Chan, Yong Jie Li, Hang Su, Qingxin Ma, Zhijun Wu, Guohua Zhang, et al. 2019. "A Review of Experimental Techniques for Aerosol Hygroscopicity Studies." *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (19): 12631–86. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12631-2019>.
- Tobon, Yeny A., Samantha Seng, Lorena A. Picone, Yanina B. Bava, Luciana C. Juncal, Myriam Moreau, Rosana M. Romano, Jacques Barbillat, and Sophie Sobanska. 2017. "Photochemistry of Single Particles Using Acoustic Levitation Coupled with Raman Microspectrometry." *Journal of Raman Spectroscopy* 48 (8): 1135–37. <https://doi.org/10.1002/jrs.5181>.
- Tobon, Yeny, Danielle El Hajj, Samantha Seng, Ferdaous Bengrad, Myriam Moreau, Nicolas Visez, Isabelle Chiapello, Suzanne Crumeyrolle, and Marie Choël. 2021. "Impact of the Particle Mixing State on the Hygroscopicity of Internally Mixed Sodium Chloride–Ammonium Sulfate Single Droplets: A Theoretical and Experimental Study." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (26): 14391–403. <https://doi.org/10.1039/D1CP01574E>.
- Tripathi, Ashish, Rabih E. Jabbour, Jason A. Guicheteau, Steven D. Christesen, Darren K. Emge, Augustus W. Fountain, Jerold R. Bottiger, Erik D. Emmons, and A. Peter Snyder. 2009. "Bioaerosol Analysis with Raman Chemical Imaging Microspectroscopy." *Analytical Chemistry* 81 (16): 6981–90. <https://doi.org/10.1021/ac901074c>.
- Wang, Xiaowei, Bo Jing, Fang Tan, Jiabi Ma, Yunhong Zhang, and Maofa Ge. 2017. "Hygroscopic Behavior and Chemical Composition Evolution of Internally Mixed Aerosols Composed of Oxalic Acid and Ammonium Sulfate." *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (20): 12797–812. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12797-2017>.
- Whymark, R. R. 1975. "Acoustic Field Positioning for Containerless Processing." *Ultrasonics* 13 (6): 251–61. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(75\)90072-4](https://doi.org/10.1016/0041-624X(75)90072-4).
- Wu, Feng-Min, Xiao-Wei Wang, Bo Jing, Yun-Hong Zhang, and Mao-Fa Ge. 2018. "Liquid-Liquid Phase Separation in Internally Mixed Magnesium Sulfate/Glutaric Acid Particles." *Atmospheric Environment* 178 (April): 286–92. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.012>.
- Xie, W. J., and B. Wei. 2001. "Parametric Study of Single-Axis Acoustic Levitation." *Applied Physics Letters* 79 (6): 881. <https://doi.org/10.1063/1.1391398>.
- Yang, Liming, Duc Minh Nguyen, Shiguo Jia, Jeffrey S. Reid, and Liya E. Yu. 2013. "Impacts of Biomass Burning Smoke on the Distributions and Concentrations of C2–C5 Dicarboxylic Acids and Dicarboxylates in a Tropical Urban Environment." *Atmospheric Environment* 78 (October): 211–18. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.049>.
- You, Yuan, Lindsay Renbaum-Wolff, Marc Carreras-Sospedra, Sarah J. Hanna, Naruki Hiranuma, Saeid Kamal, Mackenzie L. Smith, et al. 2012. "Images Reveal That Atmospheric Particles Can Undergo Liquid-Liquid Phase Separations." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109 (33): 13188–93. <http://www.jstor.org/stable/41700894>.
- Zang, Duyang, Yinkai Yu, Zhen Chen, Xiaoguang Li, Hongjing Wu, and Xingguo Geng. 2017. "Acoustic Levitation of Liquid Drops: Dynamics, Manipulation and Phase Transitions." *Advances in Colloid and Interface Science* 243 (May): 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.003>.
- Zhou, Q., Pang, S.-F., Wang, Y., Ma, J.-B., Zhang, Y.-H., 2014. Confocal Raman Studies of the Evolution of the Physical State of Mixed Phthalic Acid/Ammonium Sulfate Aerosol Droplets and the Effect of Substrates. *The Journal of Physical Chemistry B* 118, 6198–6205. <https://doi.org/10.1021/jp5004598>.

Chapitre 3

Photodégradation et influence sur les propriétés d'hygroscopicité de particules de chlorure de sodium et d'acide malonique

Introduction

Les aérosols de sels marins frais également connus sous le nom de Sea Spray Aerosols (SSA), se composent de plusieurs sels inorganiques, principalement du chlorure de sodium (NaCl), ainsi que d'espèces organiques (Liao et al. 2006; Murphy et al. 2019). Au cours du vieillissement et du transport dans l'atmosphère, la composition des SSA continue d'évoluer vers un état de mélange chimique interne plus complexe. Des études ont montré que les particules submicrométriques contiennent des matières organiques insolubles dans l'eau, et celles supermicrométriques contiennent des matières organiques hydrosolubles (Cavalli 2004; Vignati et al. 2010). Des saccharides, des acides carboxyliques et des alcanes ont été détectés dans les particules d'origine marine (Hawkins et Russell 2010; Quinn et al. 2014; Russell et al. 2010).

Dans le milieu marin, une grande diversité de processus biologiques génère des composés organiques, notamment des acides monocarboxyliques (MCA) et des acides dicarboxyliques (DCA), qui peuvent être directement transférés de l'eau de mer vers les aérosols marins (Collins et al. 2016; Hu et al. 2018; Kang et al. 2017; Kawamura et al. 1996; Wu et al. 2015). Dans la région océanique, les acides oxalique, malonique et succinique ont été identifiés comme les principaux DCA présents dans les aérosols marins (Hu et al. 2018; Fu et al. 2013; Hoque et al. 2017).

La présence de DCA dans les SSA résulte principalement de la photo-oxydation de composés organiques volatils (COV) émis par des sources marines, ainsi que le transport de polluants d'origine continentale sur de longues distances (Bikkina et al. 2014; Fu et al. 2013; Hoque et al. 2017; Zhou et al. 2015). Des recherches en laboratoire ont démontré que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) jouent un rôle essentiel dans la dégradation de ces composés dans l'atmosphère (Charbouillot et al. 2012; Pavuluri et al. 2015).

Dans les particules atmosphériques, l'acide oxalique (OA_2) a été identifié comme le produit prédominant, car il constitue le produit final du mécanisme de réaction en chaîne résultant de l'oxydation des DCA et d'autres composés précurseurs. Ainsi, l'oxydation de l'acide malonique (MA_2) conduit à la formation d' OA_2 (Charbouillot et al. 2012; Pavuluri et al. 2015).

Par ailleurs, il a été observé que les DCA de faible poids moléculaire absorbent peu la lumière au-dessus de 290 nm, suggérant ainsi une dégradation photochimique négligeable dans la troposphère (Myhre et Nielsen 2004; Yang et al. 2008). Cependant, des études récentes ont mis en évidence l'accélération significative des réactions photochimiques à la surface des gouttelettes, car celles-ci agissent comme des amplificateurs optiques, renforçant la photoréactivité des espèces (Corral et al. 2022). En revanche, la photochimie directe sur du DCA contenu dans des particules individuelles en lévitation et en l'absence d'un précurseur oxydant n'a pas encore été étudiée.

Des recherches approfondies ont été menées sur la composition chimique, et le comportement hygroscopique du DCA dans les SSA (Choi et Chan 2002; Ghorai et al. 2014; Li

et al. 2017; Ma et al. 2013; Peng et al. 2016), ainsi que sur l'influence des acides organiques sur le comportement de phases, les propriétés hygroscopiques, l'absorption d'eau des particules de sel marin, et la capacité à former des gouttelettes nuageuses (Saxena et al. 1995). Par ailleurs, des études antérieures ont démontré qu'à l'échelle des particules, les acides organiques faibles réagissent avec le NaCl, entraînant la libération d'HCl dans la phase gazeuse et la formation de particules appauvries en chlorure mais enrichies en sels organiques de sodium (Ghorai et al. 2014; Laskin et al. 2012).

Dans ce contexte, ce chapitre est dédié à l'étude de la composition chimique et des propriétés hygroscopiques des particules individuelles contenant différentes proportions de NaCl et d'acide malonique (MA_2). Le premier objectif de ce chapitre est de caractériser la composition chimique des gouttelettes en suspension dans l'air par micro-spectrométrie Raman, et d'analyser leur propriétés d'hygroscopicité en lévitation. Le second objectif consiste à étudier l'impact de l'exposition des gouttelettes à la lumière UV-Visible sur leur composition chimique et leur propriétés hygroscopiques.

Ce chapitre est structuré en deux sections principales. La première section traite la composition chimique des particules avant et après leur exposition à la lumière, tandis que la seconde section se concentre sur les propriétés de déliquescence et d'efflorescence avant et après photodégradation. Les expériences avant et après photolyse ont été répétées au minimum trois fois.

À noter que les expériences concernant l'étude de la photochimie et le comportement hygroscopique de particules d'acide malonique pur font partie du travail de stage de l'étudiante Madeleine Surh (L3, U. Lille, 2019) encadrée par Mme TOBON.

1 Photodégradation des gouttelettes de MA_2 pur et mélangées avec NaCl

1.1 Préparation des gouttelettes et irradiation

Le chlorure de sodium solide (NaCl, Sigma-Aldrich, pureté 99.99%) et l'acide malonique solide (MA_2 , Alfa-aesar, pureté 99%) ont été utilisés sans purification préalable. Des solutions mères aqueuses de MA_2 (0,7 M) et de NaCl (1,0 M) ont été préparées en utilisant de l'eau ultrapure (Milli-Q™, 18 M Ω .cm). Quatre mélanges avec différentes fractions molaires de NaCl ont été préparés ($x_{\text{NaCl}} = 0,00 ; 0,10 ; 0,67$ et $0,90$). Ces mélanges ont été obtenus en combinant les solutions mères de NaCl et de MA_2 de manière volumétrique.

La préparation des solutions a été réalisée dans de bonnes conditions de propreté (solutions préparées sous une hotte, matériels propres et rincés à l'eau ultra-pure) pour éviter toute contamination extérieure. Les solutions préparées ont ensuite été nébulisées ou injectées dans la chambre de lévitation pour générer des gouttelettes de 50 à 150 μm de diamètre. Les gouttelettes ont été exposées à la lumière UV-Visible ($\lambda = 338\text{-}414$ nm) pendant deux heures.

1.2 Caractérisation chimique des gouttelettes avant irradiation

Aux concentrations utilisées, NaCl se dissocie totalement dans l'eau pour former Na^+ et Cl^- . L'acide malonique (MA_2) est un diacide faible ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) caractérisé par ses deux constantes d'acidité successives $\text{pK}_{a1} = 2,83$ et $\text{pK}_{a2} = 5,69$ à 25 °C. La formation consécutive des ions monomalonate (MA^- , $\text{HOOC-CH}_2\text{-COO}^-$) et dimalonate (MA^{2-} , $^-\text{OOC-CH}_2\text{-COO}^-$) est favorisée par la dilution, et la réaction est complètement réversible. Dans cette étude, le pH initial des solutions étudiées est compris entre 1,5 ($x_{\text{NaCl}}=0,00$) et 3,5 ($x_{\text{NaCl}}=0,90$). Par conséquent, à mesure que la fraction molaire de NaCl augmente, la concentration de MA_2 monodéprotoné (MA^-) devrait augmenter. Une élévation du pH au-delà de 5,7 favorisera une déprotonation complète de MA_2 , conduisant à la formation du malonate dianionique (MA^{2-}).

La réaction entre les acides organiques faibles et NaCl n'est pas thermodynamiquement favorisée en « bulk ». Cependant, cette réaction se produit dans les aérosols atmosphériques, à l'échelle de la particule, et est fortement favorisée par la libération d'HCl (Chen et al. 2021; Laskin et al. 2012; Li et al. 2021).

Afin de caractériser la composition des aérosols en lévitation, les spectres Raman des gouttelettes fraîches contenant les différentes proportions de NaCl et de MA_2 ont été collectés à une humidité relative élevée (~80%). La RH a ensuite été réduite à environ 10% et les spectres Raman des particules solides ont également été collectés.

La Figure 3.1 montre les spectres Raman des gouttelettes en lévitation en fonction des proportions de NaCl ($x_{\text{NaCl}} = 0,00$; 0,10 ; 0,67 et 0,90) dans la phase aqueuse. Ces spectres devraient principalement présenter les caractéristiques des composés MA_2 protonés et déprotonés, qui ont été bien étudiés dans la littérature (de Villepin et al. 1984; Li et al. 2017).

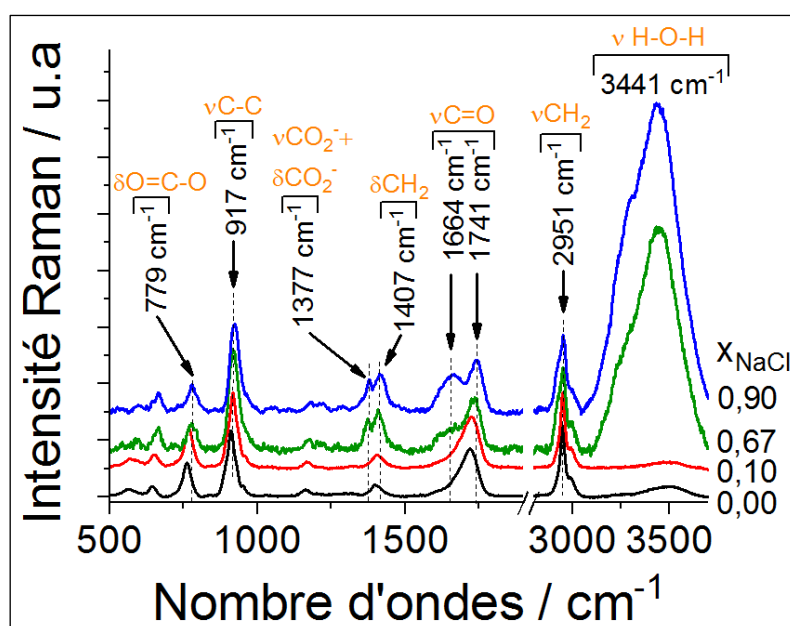
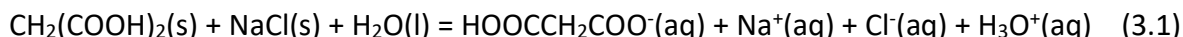


Figure 3.1: Spectres Raman des gouttelettes lévitées à environ 80% d'humidité relative contenant initialement un mélange de NaCl et de MA_2 ($x_{\text{NaCl}} = 0,00$; 0,10 ; 0,67 et 0,90) dans la région spectrale 500-1900 et 2800-3700 cm^{-1} . Les spectres ont été normalisés en utilisant les bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$.

La gouttelette aqueuse contenant uniquement du MA₂ (xNaCl=0,00) révèle une bande caractéristique centrée à 1717 cm⁻¹, correspondant à la vibration d'étirement du carbonyle (ν(C=O)) des groupes de l'acide carboxylique protonés. Lorsque la proportion de NaCl augmente, de nouvelles bandes Raman autour de 1664 cm⁻¹ et 1377 cm⁻¹ sont observées. Ces bandes sont respectivement identifiées comme les modes de vibration d'élongation C=O et de déformation CO₂⁻ du groupe carboxylate de l'espèce MA⁻, en accord avec des travaux antérieurs (Edsall 1937; Li et al. 2017). En phase aqueuse, MA₂ et NaCl sont effectivement dissociés selon l'équation 3.1.



La Figure 3.2 montre les spectres Raman des particules solides obtenus après la diminution de la RH à environ 10%.

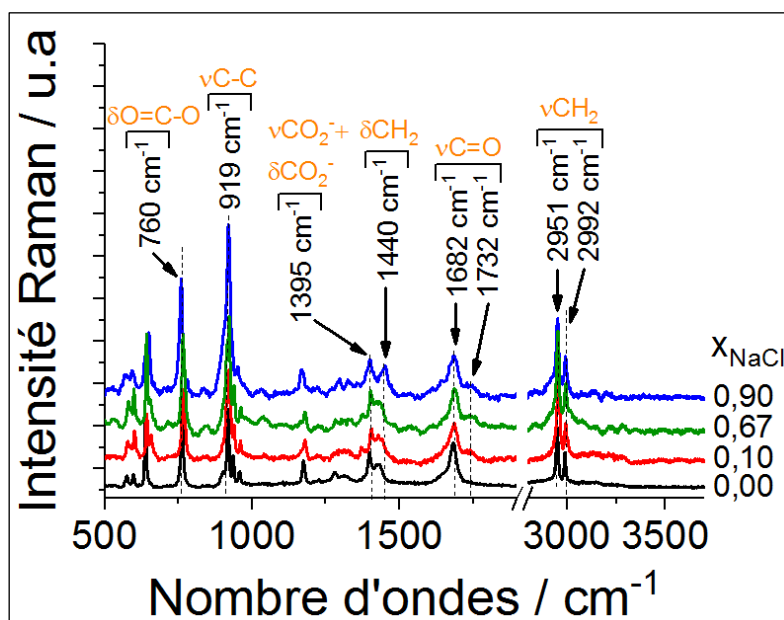


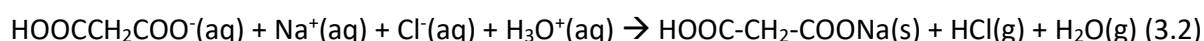
Figure 3.2: Spectres Raman des particules cristallisées lévitéees à environ 10% d'humidité relative contenant initialement un mélange de NaCl et de MA₂ (xNaCl = 0,00 ; 0,10 ; 0,67 et 0,90) dans la région spectrale 500-1900 et 2800-3750 cm⁻¹. Les spectres ont été normalisés en utilisant les bandes ν(C=O).

La présence d'eau est exclue en raison de l'absence de la large bande Raman caractéristique située entre 3100 et 3600 cm⁻¹. Le pH des particules devrait diminuer pendant le séchage, entraînant la protonation du groupe carboxylate du MA⁻ pour former MA₂. Néanmoins, les spectres Raman des particules mixtes NaCl/MA₂ révèlent quelques modifications, notamment dans la région située entre 1350 et 1750 cm⁻¹, attribuables à la formation irréversible du sel carboxylate NaMA.

Les spectres montrent que NaMA se forme de manière irréversible dans toutes les particules contenant un mélange de NaCl et de MA₂, libérant probablement HCl en phase gazeuse. La formation de Na₂M (malonate disodique) n'est pas observée, ce qui est en accord avec des recherches antérieures sur des gouttelettes individuelles contenant des mélanges de NaCl et

de MA₂ et déposées sur un substrat (Li et al. 2017). Après un cycle d'humidification complet avant l'irradiation, la réaction de MA₂ avec NaCl pour une fraction molaire de NaCl de 0,67 est encore incomplète, comme en témoigne la détection de traces de MA₂ dans les spectres Raman. En revanche, pour une fraction molaire de NaCl de 0,90 aucune trace de MA₂ n'est détectée dans la particule solide. La présence ou l'absence de NaCl dans les particules avec une fraction molaire de 0,10 n'a pas pu être vérifiée, car NaCl n'a pas de vibrations actives en Raman. Cependant, des études antérieures ont suggéré que dans les particules riches en MA₂, NaCl réagit et se transforme entièrement en NaMA (Li et al. 2017). Des résultats similaires ont été démontrés par Ghorai et al. (2014), qui ont montré l'absence d'ions chlorure dans les particules préparées à partir de mélanges MA₂/NaCl avec un rapport molaire 3:1.

Il est important de noter que la réaction entre un acide organique faible et NaCl pour former des sels organiques n'est pas thermodynamiquement favorable dans les solutions aqueuses en « bulk » en raison de la forte acidité de l'acide qui est formé (HCl). Cependant, des travaux antérieurs ont montré que HCl peut être libéré plus facilement dans la phase gazeuse à partir des gouttelettes d'aérosol atmosphérique (Ghorai et al. 2014; Laskin et al. 2012). Par conséquent, le processus de séchage de gouttelettes uniques en lévitation contenant du MA₂ et du NaCl favorise la formation irréversible de NaMA en libérant du HCl dans la phase gazeuse conformément à l'équation 3.2.



Par conséquent, après un cycle d'humidité, la composition finale des particules mélangées contenant initialement les fractions molaires de NaCl 0,10 et 0,90 peut être dérivée en supposant une réaction totale. Cependant, dans cette étude, il n'a pas été possible de déterminer de manière quantitative la composition finale pour la fraction molaire de NaCl 0,67 (Tableau 3.1).

Composition initiale	Composition finale
10% NaCl / 90% MA ₂	89% MA ₂ / 11% NaMA
67% NaCl / 33% MA ₂	% ? NaCl / % ? MA ₂ / % ? NaMA
90% NaCl / 10% MA ₂	89% NaCl / 11% NaMA

Tableau 3.1: Compositions initiale et finale des particules en lévitation obtenues en mélangeant différentes proportions de NaCl et de MA₂ après un cycle d'humidité, avant la photolyse.

1.3 Caractérisation chimique des gouttelettes après irradiation

Avant irradiation, les particules contenant une fraction molaire non nulle de NaCl réagissaient en lévitation pour former du NaMA. Par conséquent, la composition initiale des particules mélangées était mieux décrite comme un mélange de deux ou trois espèces différentes, à savoir le MA₂, le NaMA et le NaCl. Les gouttelettes individuelles lévitées ont été exposées à une longueur d'onde entre 338 et 414 nm pendant une période de 2 heures à température

ambiante (25°C). L'humidité relative a été maintenue à 80% pendant toute la durée de l'exposition à la lumière.

Les spectres Raman des gouttelettes ont été collectés après irradiation. Cependant, un fort fond de fluorescence a complètement noyé les spectres et n'a pas permis d'étudier la composition de la gouttelette dans la phase aqueuse. L'humidité relative a été réduite à 10% pour obtenir des particules solides et les spectres Raman ont ensuite été à nouveau collectés. Seuls les spectres Raman des particules sans NaCl ($x_{\text{NaCl}}=0,00$) et avec la plus petite quantité de NaCl ($x_{\text{NaCl}}=0,10$) ont pu être exploités. Les bandes Raman des particules avec des proportions plus élevées de NaCl sont demeurées indiscernables en raison des interférences causées par la fluorescence. Les Figure 3.3 et Figure 3.4 illustrent respectivement les spectres Raman des particules solides de composition $x_{\text{NaCl}}=0,00$ et 0,10 avant et après la photolyse.

Les spectres Raman d'une particule en l'absence de NaCl (Figure 3.3) montrent l'apparition de deux nouvelles bandes centrées à 846 et 1729 cm^{-1} après une exposition de 2 heures à la lumière UV-Visible. Ces bandes ont été identifiées comme étant caractéristiques de l'acide oxalique (OA_2 , HOCCOOH) (Ananthanarayanan 1960; Ma et al. 2013).

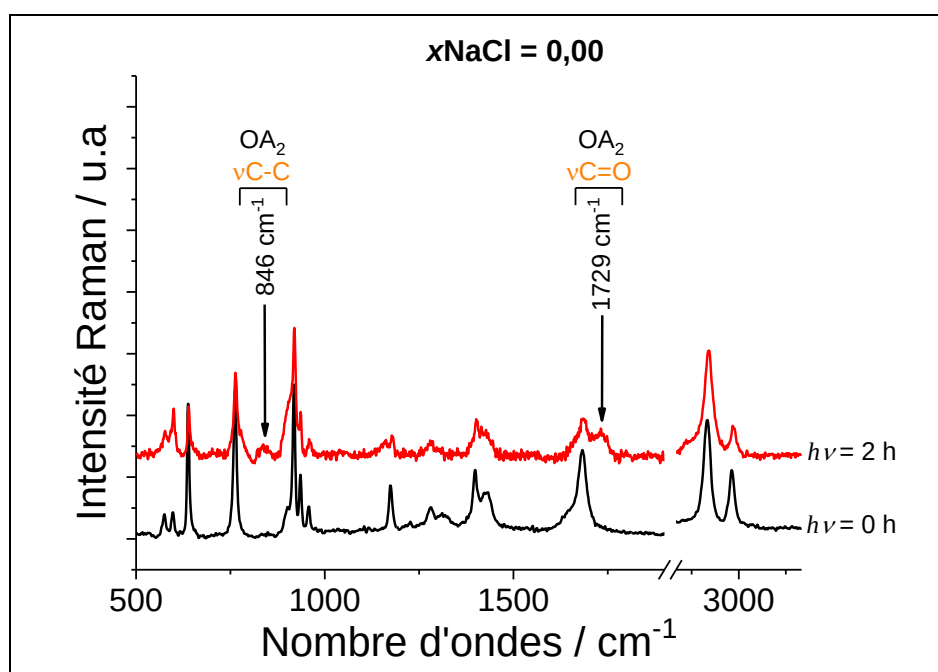


Figure 3.3: Spectres Raman dans les régions 500-1900 et 2900-3100 cm^{-1} d'une particule solide en lévitation contenant initialement du MA_2 ($x_{\text{NaCl}}=0,00$) à 10% d'humidité relative, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

L' OA_2 peut être produit dans l'atmosphère à partir de l'oxydation du MA_2 par des radicaux $\bullet\text{OH}$ (Charbouillot et al. 2012; Deshmukh et al. 2018). Une étude récente a montré que les émissions photochimiques constituent une source principale de la production des aérosols organiques dans l'eau, et l'acide oxalique a été identifié comme l'ADC le plus abondant dans ces aérosols hydrosolubles (Li et al. 2021a). Aucune source externe de radicaux $\bullet\text{OH}$ n'a été utilisée dans cette étude. En outre, étant donné que le MA_2 n'absorbe pas efficacement les

longueurs d'onde supérieures à 250 nm, sa photolyse dans la troposphère était peu probable (Myhre et Nielsen 2004). Cependant, cette étude démontre que l'OA₂ peut être également formé photochimiquement à l'échelle de la gouttelette individuelle, en l'absence d'une source oxydante externe. Ce phénomène peut être expliqué par une amplification de la lumière à l'intérieur des aérosols individuels, comme le montrent des travaux récents de Corral et al. (2022). En outre, Jones et al. (2021) ont également observé un décalage vers le rouge du maximum d'absorbance des espèces de carbone brun dans des gouttelettes en lévitation lors de l'évaporation. Les spectres Raman ne montrent aucun autre photoproduit dans la phase condensée, ce qui suggère qu'un composé volatil pourrait être formé comme sous-produit pendant la photolyse et rapidement libéré dans la phase gazeuse.

L'équation 3.3 illustre la réaction photochimique proposée pour la formation d'OA₂ à partir d'une gouttelette en lévitation contenant du MA₂ en l'absence de NaCl.



En présence d'une petite quantité de NaCl, le comportement photochimique des particules est différent (Figure 3.4). Les spectres Raman d'une particule irradiée contenant initialement 10% de NaCl montre une diminution des bandes MA₂ et NaMA. Parallèlement, de nouvelles bandes Raman apparaissent à 1749 et 2940 cm⁻¹, correspondant respectivement aux vibrations d'étirement C=O et C-H du groupement aldéhyde de l'acide glyoxylique (GlyA, HOCCOOH) (Fleury et Tabacik 1971; Yeung et Chan 2010). Le GlyA est un céto-acide important détecté dans les aérosols atmosphériques, pouvant être formés à partir de la dégradation du MA₂ par réaction avec les radicaux •OH (Charbouillot et al. 2012). Li et al. (2021a) ont démontré que l'acide glyoxylique est l'oxoacide le plus abondant dans les aérosols organiques solubles dans l'eau. La formation d'OA₂ a été exclue en raison de l'absence de ses bandes caractéristiques.

Cette étude représente à notre connaissance la première mise en évidence de la formation photochimique de GlyA dans des gouttelettes en lévitation à partir d'un mélange de MA₂ et de NaCl, en l'absence d'un précurseur radicalaire. Apparemment, la présence de NaCl favorise la photochimie de MA₂ et de NaMA. Par exemple, Luo et al. (2020) ont signalé une augmentation de la photolyse de l'acide pyruvique en présence de NaCl, due à un décalage vers le rouge du pic maximal du spectre d'absorption. Cependant, nous ne pouvons pas confirmer que le GlyA se forme également dans les autres proportions étudiées en raison de l'impossibilité de caractériser davantage de particules contenant une fraction molaire de NaCl plus élevée.

Aucun autre photoproduit n'a été observé dans les spectres Raman de cette particule. L'hypothèse de la libération d'un photoproduit volatil dans la phase gazeuse est donc évoquée (OCH₂). Une étude antérieure a reporté la détection des acides monocarboxyliques (MCA) et des aldéhydes comme produits principaux en phase gazeuse suite à la photoxydation des ADC présentent dans des particules d'aérosols (Ponczek et al. 2019).

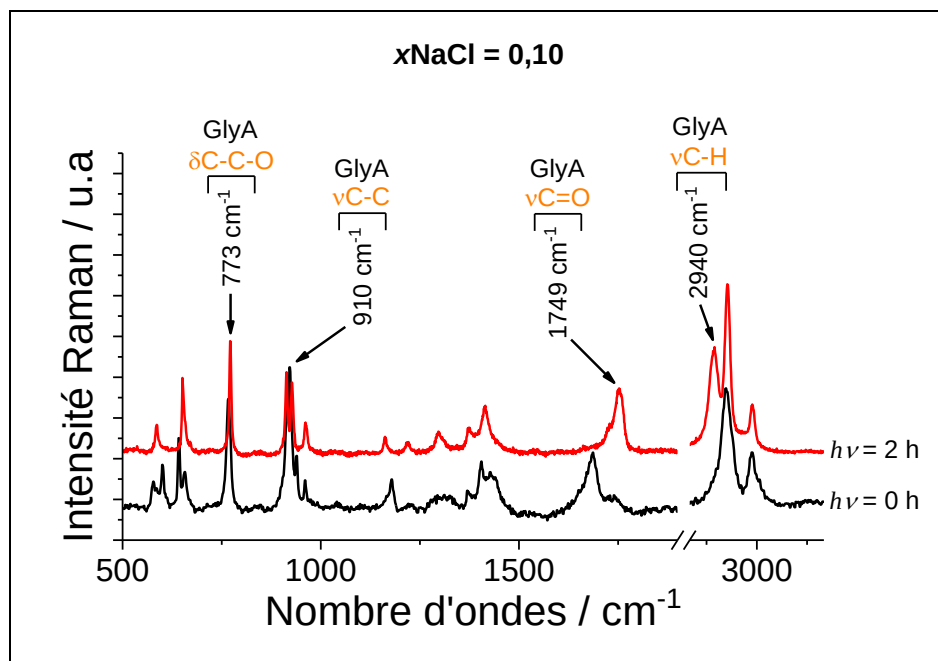


Figure 3.4: Spectres Raman dans les régions 500-1900 et 2900-3100 cm^{-1} de particules solides individuelles en lévitation contenant du NaCl/MA₂ ($x_{\text{NaCl}}=0,10$) à 10% d'humidité relative, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

L'équation 3.4 représente la réaction photochimique proposée pour la formation de GlyA à partir d'une gouttelette en lévitation contenant un mélange de MA₂ et de NaMA en présence de NaCl.



2 Propriétés d'hygroscopicité des gouttelettes avant et après irradiation

2.1 Préparation de gouttelettes et humidogrammes

Les gouttelettes ont été préparées suivant la même méthodologie décrite dans la section [1.1](#) de ce chapitre.

Les courbes de croissance et décroissance des particules ont été étudiées avant et après irradiation. Les particules en lévitation fraîches et irradiées ont été stabilisées à 80% d'humidité relative dans la chambre acoustique, afin d'assurer une homogénéisation complète de la particule dans un état aqueux. Le processus d'efflorescence des particules a été étudié en réduisant lentement la RH à l'intérieur de la chambre environnementale, jusqu'à atteindre une humidité relative de 10%, où les particules étaient complètement solidifiées. Le séchage complet de la particule a été vérifié par l'absence de la bande Raman caractéristique de l'eau liquide vers 3400 cm^{-1} . Ensuite, la RH a été augmentée de manière contrôlée jusqu'à 80% afin d'étudier le processus de déliquescence des particules. Des images optiques ont été collectées en fonction de la RH pendant tout le cycle hygroscopique.

Des humidogrammes (courbes de déliquescence et d'efflorescence) ont été construits en traçant les rapports de tailles des particules A/A_0 en fonction de l'humidité relative.

Les transitions de phase de déliquescence et d'efflorescence ont été déterminées graphiquement par les changements brusques de pente sur les courbes.

2.2 Processus de déliquescence avant et après irradiation

2.2.1 Particules de MA₂ pur

La Figure 3.5 illustre la courbe de croissance hygroscopique d'une particule en lévitation contenant uniquement MA₂ avant et après exposition à la lumière UV-Visible.

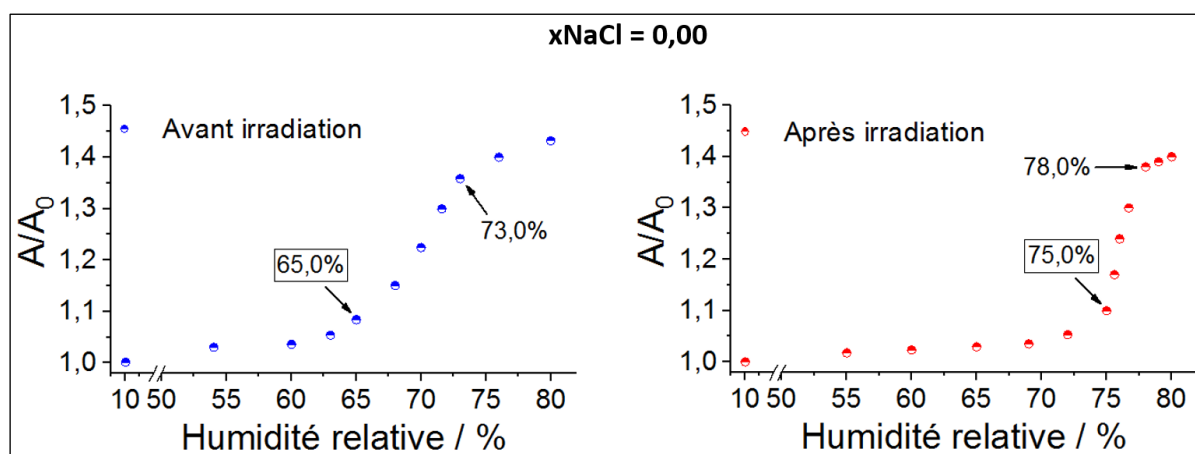


Figure 3.5: Courbes de croissance hygroscopique d'une particule de MA₂ en lévitation, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338-414$ nm.

Avant irradiation, la particule de MA₂ commence à absorber de l'eau à partir d'une humidité relative d'environ 30% et montre une transition de déliquescence graduelle entre 65 et 73% d'humidité relative. Le comportement hygroscopique du MA₂ a été préalablement étudié dans la littérature, et les résultats étaient variables en fonction de la méthodologie et de la taille des particules. Par exemple, les travaux de Peng et al. (2001) n'ont pas observé une transition de déliquescence du MA₂ dans des particules de 10 à 15 μm en lévitation, tandis que ceux de Braban et al. (2003) ont rapporté une humidité relative de déliquescence (DRH) d'environ 69%.

Après la photolyse, la transition de déliquescence est plus abrupte et se situe entre 75 et 78% d'humidité relative. Ce décalage de transition vers des RH plus élevées et le changement de forme de la transition de phase ont été attribués à la formation d'OA₂ comme produit de photodégradation. Il est important de noter que la déliquescence des particules pures d'OA₂ a été rapportée comme étant proche de 100% d'humidité relative (Braban et al. 2003; Peng et al. 2001). Ainsi, la transition de déliquescence se déplace vers une humidité relative plus élevée, car les particules deviennent moins hygroscopiques sous l'effet de l'interaction avec la lumière, en raison de la présence d'un mélange MA₂/OA₂.

Cette étude reporte pour la première fois la photolyse directe de gouttelettes de MA₂ en lévitation, la formation d'OA₂ comme produit de photodégradation, ainsi que son incidence sur les propriétés de déliquescence.

2.2.2 Particules de NaCl/MA₂

Les comportements de déliquescence des particules contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) ont été étudiés avant et après photolyse. De même, le modèle thermodynamique E-AIM a été utilisé afin de prédire l'humidité relative de déliquescence (DRH) des particules fraîches contenant des mélanges de NaCl et de MA₂. Dans la première section de ce chapitre, nous avons montré qu'avant la photolyse, MA₂ réagit avec NaCl pour former NaMA. La composition des particules avant la photolyse dépend de la composition initiale, et peut être décrite comme un mélange interne de NaCl/NaMA, MA₂/NaMA ou NaCl/MA₂/NaMA.

NaCl pur, MA₂ et NaMA ont fait l'objet d'études approfondies sur leur hygroscopicité. NaCl est très hygroscopique, présentant une transition DRH abrupte à environ 75% d'humidité relative (Ghorai et al. 2014; Peng et al. 2016; Pope 2010; Schill et al. 2015). MA₂, quant à lui, a une transition DRH plus lente, s'étendant de 65 à 73%, mais certains travaux le considèrent comme non déliquescent (Peng et al. 2001; Pope 2010). De même, le sel de NaMA est également considéré comme non déliquescent (Li et al. 2017).

Les gouttelettes en lévitation contenant des mélanges de NaCl et de MA₂ ont été séchées, puis l'humidité relative a été progressivement augmentée pour étudier leur comportement de déliquescence. La Figure 3.6 présente le comportement de déliquescence de particules représentatives contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) avant photolyse. Les courbes montrent deux transitions : la déliquescence mutuelle ou partielle (MDRH - humidité relative de déliquescence mutuelle), et la déliquescence totale (DRH - humidité relative de déliquescence totale).

La première transition observée est la MDRH, où le facteur de croissance augmente lentement jusqu'à un premier changement brusque de taille. À ce stade (MDRH), une phase solide et une phase aqueuse coexistent dans les particules. Par ailleurs, la phase aqueuse qui est une solution saturée de toutes les espèces présentes dans la particule mélangée correspond à la composition eutonique. La seconde transition survient brusquement à une valeur d'humidité relative typique qui dépend de la composition initiale de la particule. Cette transition est identifiée comme la DRH, dans laquelle la particule est constituée uniquement d'une phase aqueuse.

Dans d'autres travaux antérieurs, seule la transition de déliquescence totale avait été rapportée pour les particules mixtes NaCl/MA₂, sans observer de transition MDRH. En revanche, dans ce travail, une transition MDRH est observée pour toutes les compositions étudiées. Cependant, la valeur de MDRH s'est avérée variable pour les trois mélanges, ce qui

est en désaccord avec le diagramme de phase de déliquescence du mélange NaCl/MA₂ calculé par le modèle thermodynamique E-AIM (Figure 3.8). Ce résultat confirme la composition variable des particules en raison de la réaction irréversible de NaCl avec MA₂ pour former NaMA et libérer du gaz HCl.

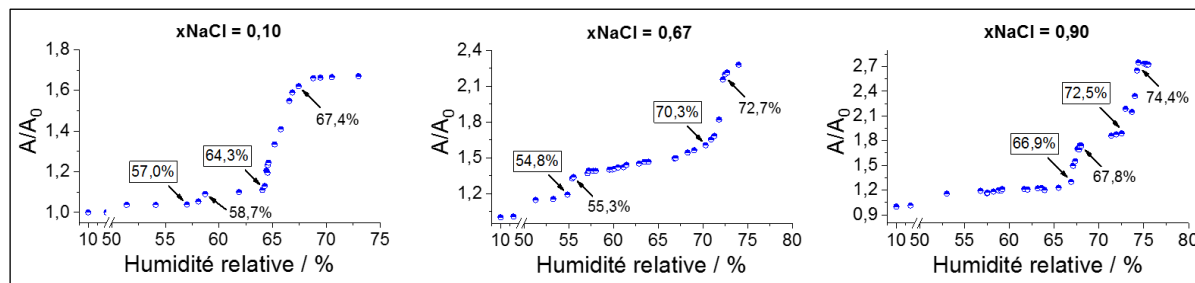


Figure 3.6: Courbes de croissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) avant photolyse.

Les particules avec $x_{NaCl}=0,10$ commencent à absorber progressivement de l'eau à partir d'une humidité relative d'environ 30%. Une première transition légère mais soudaine a été observée entre 57 et 58,7% d'humidité relative, identifiée comme le point MDRH. À ce stade, NaMA s'est solubilisé, ainsi qu'une fraction de MA₂. La seconde transition correspondant à la solubilisation totale (DRH) a lieu entre 64,3 et 67,4% de RH, et la gouttelette est composée uniquement de MA₂.

Les particules avec $x_{NaCl}=0,67$ commencent également à absorber de l'eau à faible humidité relative et montrent deux transitions. La première, entre 54,8 et 55,3% d'humidité relative, correspond à la solubilisation de MA₂ et de NaMA avec une fraction de NaCl. La seconde transition, entre 70,3 et 72,7% de RH correspond à la solubilisation du reste de NaCl, atteignant la déliquescence totale.

Enfin, les particules avec une fraction molaire de NaCl de 0,90 commencent à absorber légèrement l'eau à partir d'une humidité relative d'environ 30%. Une première transition est produite entre 66,9 et 67,8% de RH, correspondant à la déliquescence mutuelle de NaMA avec une fraction de NaCl. La déliquescence totale de la fraction de NaCl est observée entre 72,5 et 74,4% d'humidité relative.

La Figure 3.7 montre les changements dans les images optiques pour des particules représentatives contenant des fractions molaires de NaCl de 0,10, 0,67 et 0,90 avant la photolyse durant le processus de déliquescence.

Les valeurs de MDRH et DRH prédites par le modèle E-AIM pour diverses proportions de NaCl et de MA₂ sont présentées dans la Figure 3.8 en comparaison avec les valeurs expérimentales de MDRH et DRH obtenues par lévitation pour les mélanges étudiés dans cette étude. Les résultats expérimentaux de DRH sont en accord avec les valeurs des transitions prédites par le modèle E-AIM. Le MDRH, qui correspond au point eutonique, devrait normalement rester

constant pour tous les mélanges. Cependant, les valeurs expérimentales de MDRH se sont avérées très différentes et variables en raison de la formation irréversible de NaMA.

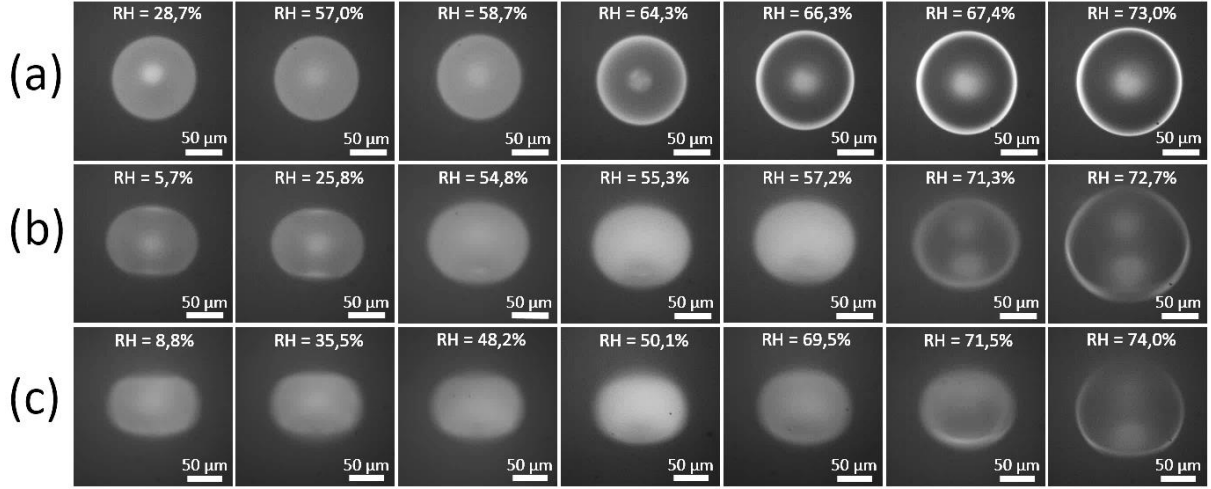


Figure 3.7: Images optiques représentatives de particules lévitées de NaCl/MA₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, avant photolyse.

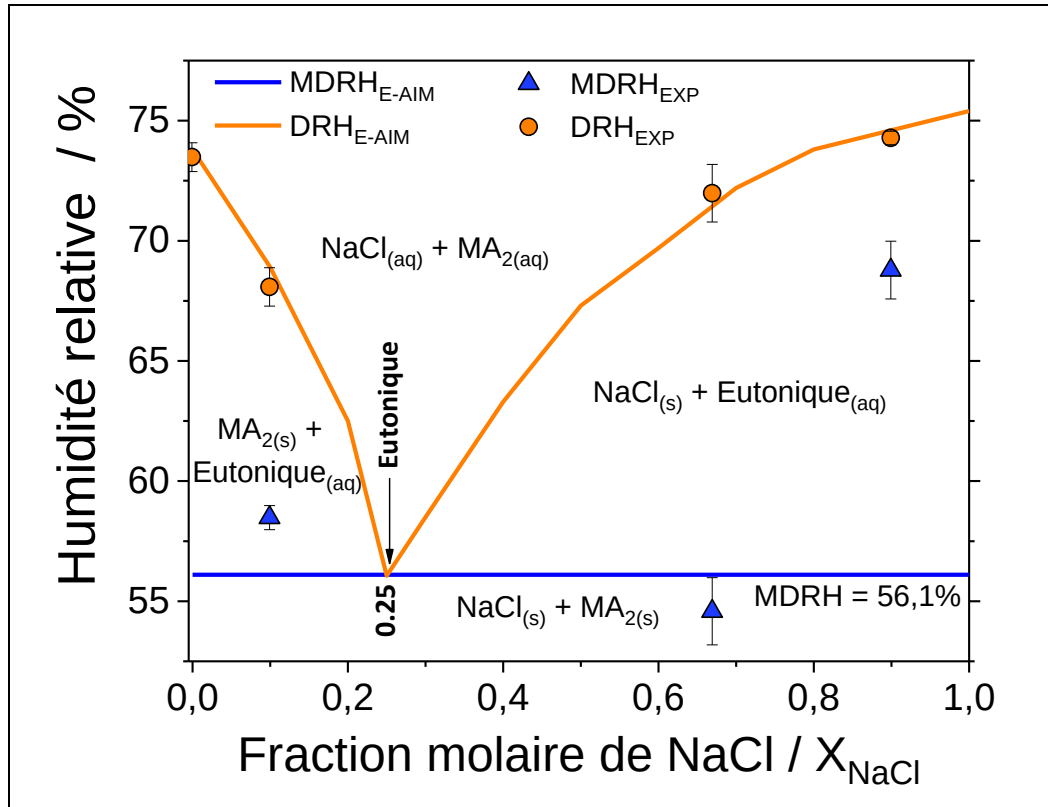


Figure 3.8: Diagramme de phase de déliquescence des particules de NaCl/MA₂ en fonction de la fraction molaire de NaCl. Comparaison des résultats expérimentaux (points bleus et oranges dispersés) avec ceux issus du modèle E-AIM (lignes bleue et orange) [UNIFAC (Peng et al. 2001)]. MDRH (bleue) et DRH (orange) se réfèrent respectivement à la déliquescence partielle et totale.

Après photolyse, les gouttelettes ont été séchées, puis progressivement exposées à l'humidité relative afin d'étudier leur comportement de déliquescence. Les courbes de croissance hygroscopique pour toutes les particules montrent des points d'inflexion différents de ceux

observés avant l'exposition à la lumière UV-Visible. Les transitions MDRH et DRH sont modifiées et déplacées vers des valeurs d'humidité relative plus élevées.

Les courbes de croissance hygroscopique de particules représentatives contenant des fractions molaires de NaCl de 0,1, 0,67 et 0,90 après photolyse sont illustrées dans la Figure 3.9.

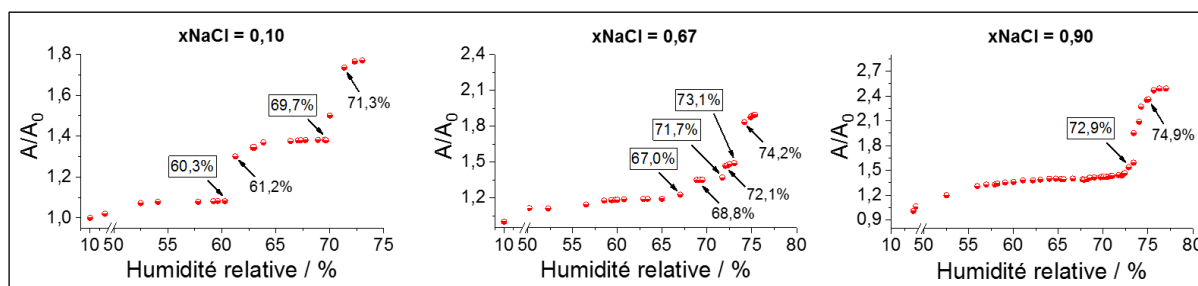


Figure 3.9: Courbes de croissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) après une photolyse de 2h à $\lambda = 338-414$ nm.

Les particules irradiées contenant une fraction molaire de NaCl de 0,10 commencent à absorber de l'eau à une humidité relative inférieure à 20%. La courbe montre deux transitions à environ 61,2% et 71,3% d'humidité relative. Le comportement de déliquescence des particules irradiées contenant une fraction molaire de NaCl de 0,67 est plus complexe : elle montre une absorption d'eau à partir d'une faible humidité relative, ainsi que trois points d'inflexion distincts, ce qui est cohérent avec un mélange interne plus complexe. Pour les particules irradiées contenant une fraction molaire de NaCl de 0,90, leur courbe de croissance hygroscopique montre une transition claire près de 75% d'humidité relative, bien qu'elles aient commencé à absorber de l'eau à partir de faible taux d'humidité relative.

Les images optiques des particules irradiées pendant l'humidification révèlent des changements morphologiques dans les particules irradiées contenant des fractions molaires de NaCl de 0,10, 0,67 et 0,90 pendant le processus d'humidification (Figure 3.10). Un phénomène particulière est observé dans les images optiques des particules irradiées contenant une fraction molaire de NaCl de 0,90. En effet, le facteur de croissance augmente progressivement sans montrer de changements brusques de taille pendant ces variations morphologiques observées entre 66 et environ 70% d'humidité relative. Cependant, dans cette plage d'humidité relative, ces particules semblent présenter deux phases bien définies qui pourraient correspondre à une phase solide interne de NaCl et à une phase eutonique aqueuse riche en espèces organiques [Figure 3.10-(c)].

Ces résultats sont cohérents avec la formation de GlyA en tant que produit issu de la photolyse. Des travaux antérieurs ont indiqué que GlyA est un composé non déliquescent, et ont suggéré la formation de gouttelettes métastables qui retiennent une certaine quantité d'eau même à faible humidité relative (Chan et al. 2008; Yeung et Chan 2010). Par conséquent, la courbe de croissance hygroscopique des particules de GlyA n'a pas montré de point d'inflexion dû à une transition de phase. Ce travail est la première étude qui rapporte la

photolyse directe en lévitation de particules contenant des mélanges de NaCl et de MA₂, la formation d'acide glyoxylique comme produit de photodégradation et son impact sur les propriétés d'hygroscopicité.

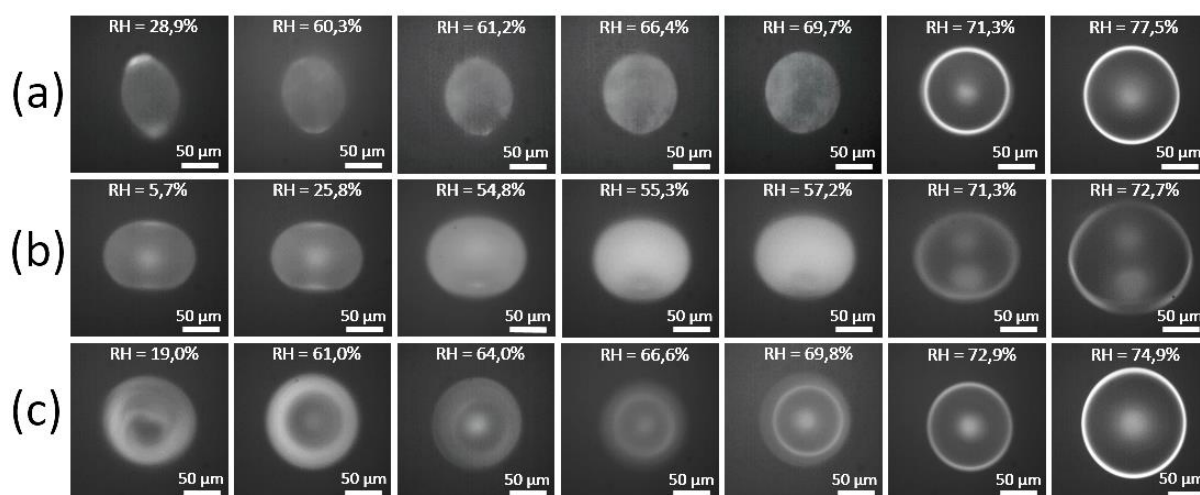


Figure 3.10: Images optiques de particules représentatives lévitées de NaCl/MA₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, après une photolyse de 2h à $\lambda = 338-414$ nm.

Il est crucial de souligner que le modèle thermodynamique E-AIM ne peut pas être utilisé pour comparer avec les résultats obtenus après irradiation de la particule NaCl/MA₂, car la composition finale est différente et plus complexe.

Le Tableau 3.2 résume les valeurs moyennes de MDRH et de DRH trouvées pour les particules mixtes NaCl/MA₂ en lévitation avant et après photolyse.

xNaCl	Avant photolyse		Après photolyse	
	MDRH (%)	DRH (%)	MDRH (%)	DRH (%)
0,00	-	73,4 ± 0,6	-	78,5 ± 0,7
0,10	58,4 ± 0,5	68,0 ± 0,8	60,4 ± 1,2	69,8 ± 2,1
0,67	54,5 ± 1,4	71,9 ± 1,2	67,8 ± 1,5 71,1 ± 1,4	72,8 ± 2,1
0,90	67,5 ± 0,4	74,0 ± 1,4	70,0 ± 0,5*	75,2 ± 0,4

* La transition a été déduite des changements morphologiques à partir des images

Tableau 3.2: Valeurs moyennes des RH correspondantes aux transitions de déliquescence partielle (MDRH) et totale (DRH) des particules mixtes NaCl/MA₂ pour différentes fractions molaires de NaCl, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338-414$ nm. Les incertitudes correspondent à l'écart type entre les points mesurés.

2.3 Processus d'efflorescence avant et après irradiation

2.3.1 Particules de MA₂ pur

La Figure 3.11 présente la décroissance hygroscopique (efflorescence) d'une particule en lévitation composée exclusivement de MA₂ avant et après son exposition à la lumière UV-

Visible. Les spectres Raman des particules irradiées ont montré la formation de l'acide oxalique (OA_2) comme produit de photodégradation.

Avant irradiation, la taille de la gouttelette de MA_2 diminue d'une manière progressive et constante sans montrer une transition abrupte. La cristallisation de la particule est constatée entre 28% et 25% d'humidité relative. Le comportement d'efflorescence du MA_2 précédemment étudié par Braban et al. (2003) ont montré une ERH à environ 6%, tandis que Peng et al. (2001) n'ont pas constaté de cristallisation. Ces résultats opposés sont dus à des différences de taille de particules et/ou à la présence éventuelle de germes de nucléation au sein des gouttelettes.

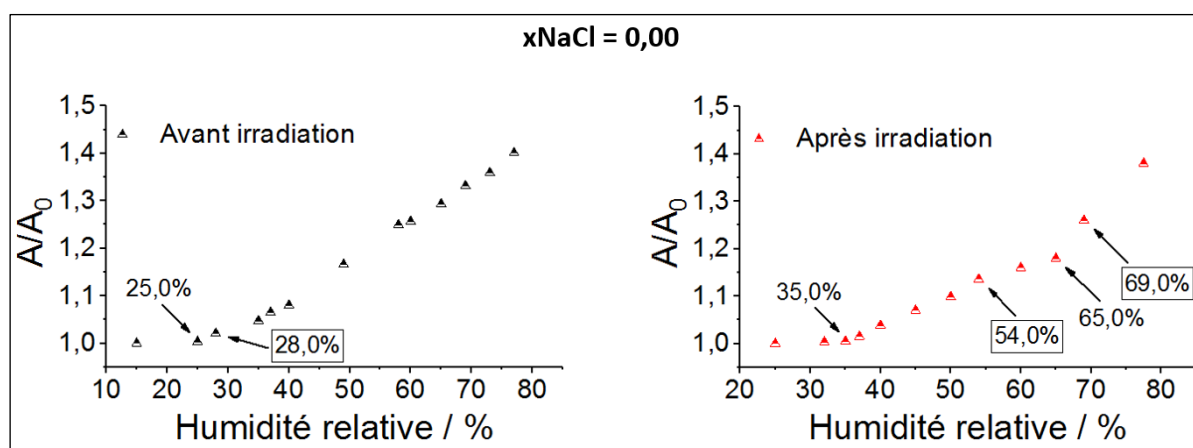


Figure 3.11: Courbes de décroissance hygroscopique d'une particule de MA_2 en lévitation, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

Après la photolyse de la particule, la courbe d'efflorescence présente un comportement relativement différent. Une diminution graduelle est observée, et un premier point d'inflexion non abrupte apparaît vers 65% de RH. Cette première transition de phase d'efflorescence (ERH) est probablement due à la nucléation homogène du MA_2 qui est le composé en excès. Cette valeur d'ERH dépend du rapport MA_2/OA_2 dans le mélange. Un second point d'inflexion est observé vers 35% de RH. Cette transition correspond à l'humidité relative d'efflorescence mutuelle (MERH) qui est provoquée par une nucléation hétérogène dans laquelle MA_2 et OA_2 restants cristallisent.

L'efflorescence de l' OA_2 a été également étudiée auparavant. Peng et al. (2001) ont signalé une efflorescence dans la gamme de 51,8 à 56,7% d'humidité relative. Cependant, Baxter et Lansing (1920) ont observé que l' OA_2 devient anhydre en dessous de 5%.

Dans notre étude, avec des particules de tailles similaires et préparées dans les mêmes conditions, la transition d'efflorescence se déplace vers des humidités relatives beaucoup plus élevées après irradiation en raison de la présence d'un mélange plus complexe. Ainsi, la lumière affecte les propriétés d'efflorescence en accélérant le phénomène de cristallisation de la gouttelette.

2.3.2 Particules de NaCl/MA₂

Les comportements d'efflorescence des particules contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) ont été étudiés avant et après la photolyse.

Des travaux antérieurs ont rapporté les propriétés d'efflorescence de NaCl pur, ainsi que des mélanges NaCl/MA₂ et NaCl/NaMA. L'efflorescence de NaCl pur dépend de la taille de la particule, et des valeurs variant entre 41 et 56% ont été rapportées (Li et al. 2017; Gupta et al. 2015; Li et al. 2014; Tang et al. 1977; Cohen et al. 1987; Cziczo et al. 1997; Weis et Ewing 1999; Wise et al. 2005; Hämeri et al. 2001; Biskos et al. 2006; Gao et al. 2007; Laskina et al. 2015). Quant à l'efflorescence des mélanges NaCl/MA₂ et NaCl/NaMA, des résultats différents en fonction des proportions molaires des espèces ont été rapportés. Par exemple, Li et al. (2017) ont observé une cristallisation à environ 30,9% pour un mélange équimolaire de NaCl/MA₂. Cependant, Choi et Chan (2002) ont montré une efflorescence dans la gamme 50,80-52,41%.

Lorsque le mélange est enrichi en MA₂, l'efflorescence est observée à environ 45%, tandis qu'un mélange riche en NaCl a montré une efflorescence vers 42% (Li et al. 2017). En revanche, aucune transition d'efflorescence n'a été observée pour une particule riche en MA₂ (Peng et al. 2016), et une efflorescence dans la zone 36,2-49,1% a été observée pour un aérosol riche en NaCl (Laskina et al. 2015). Des observations non claires quant aux transitions de phase d'efflorescence n'ont pas été révélées par une autre étude (Ghorai et al. 2014).

Cependant, la comparaison des valeurs de transitions d'efflorescence est difficile due à la différence de taille des particules et à d'autres facteurs, tels qu'une surface de contact ou à la présence des germes de nucléation. La déliquescence est un processus thermodynamique qui peut être prédit par des modèles thermodynamiques, tandis que l'efflorescence est un processus cinétique qui procède par nucléation à partir de solutions sursaturées. Ce phénomène est de ce fait plus difficile à décrire théoriquement.

Dans cette étude, les gouttelettes en lévitation contenant des mélanges de NaCl et de MA₂ ont été séchées par diminution progressive de l'humidité relative, afin d'étudier leur comportement d'efflorescence. Les courbes de décroissance hygroscopique ont montré des courbes complexes avec plusieurs points d'inflexion. D'une part, l'humidité relative d'efflorescence (ERH) est la transition à RH la plus élevée due à la nucléation homogène d'une des espèces (l'espèce en excès). D'autre part, des humidités relatives d'efflorescences mutuelles ou partielles (MERH) à des RH plus petites, correspondent à la nucléation hétérogène dans laquelle le reste des composés organiques cristallisent en une ou plusieurs transitions. La Figure 3.12 présente les courbes de décroissance hygroscopique de particules représentatives contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) avant photolyse.

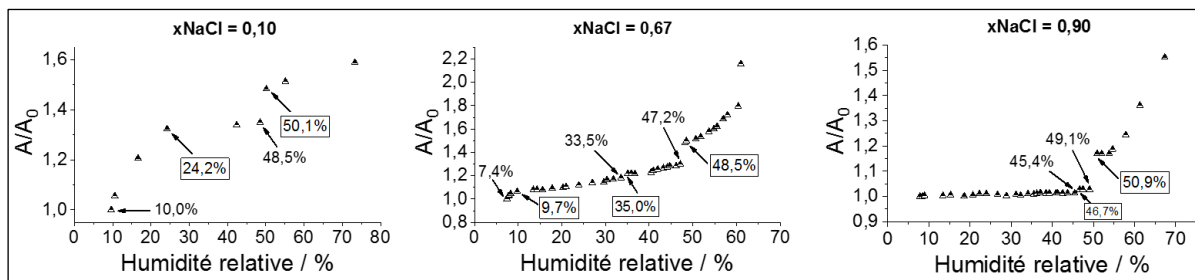


Figure 3.12: Courbes de décroissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) avant photolyse.

Les particules avec $x_{NaCl}=0,10$ montrent une première transition soudaine entre 50,1 et 48,5% d'humidité relative (ERH). Il est probable que la nucléation homogène de MA_2 est produite pendant cette transition. La seconde transition, correspondant à MERH a eu lieu entre 24,2% et 10,0% de RH, où la nucléation hétérogène de MA_2 restant et de NaMA se produit.

La courbe d'efflorescence des particules contenant une fraction molaire de NaCl de 0,67 montre trois points d'inflexion. Comme nous l'avons précédemment expliqué (section 1.2), la réaction de NaCl/ MA_2 était incomplète, et la composition de la particule correspond à un mélange ternaire de NaCl, NaMA et de MA_2 . Cette complexité peut expliquer le nombre de MERH de la particule. Une première transition abrupte est observée entre 48,5% et 47,2% et correspond au point d'ERH. À ce stade, la cristallisation homogène, probablement du NaCl se produit. Les transitions suivantes correspondent à la nucléation hétérogène entre les différents composés.

Finalement, les particules avec une fraction molaire de NaCl de 0,90 présentent une première transition soudaine entre 50,9 et 49,1% de RH, correspondant à la nucléation homogène du NaCl (ERH). Pendant la diminution de la RH, une deuxième transition se produit entre 46,7 et 45,4% d'humidité relative, correspondant à la cristallisation hétérogène de NaCl avec NaMA. À partir de 45,4%, aucune autre transition n'a été observée, et le rapport A/A_0 demeure presque constante jusqu'à la plus faible RH égale à 7,8%.

La Figure 3.13 montre les changements dans les images optiques pour des particules représentatives contenant des fractions molaires de NaCl de 0,10, 0,67 et 0,90 avant la photolyse durant le processus d'efflorescence.

Après photolyse, l'humidité relative a été diminuée progressivement afin d'étudier leur comportement d'efflorescence. Les courbes de décroissance hygroscopique de particules représentatives contenant des fractions molaires de NaCl de 0,10, 0,67 et 0,90 après photolyse sont illustrées dans la Figure 3.14. Les courbes montrent des points d'inflexion différents de ceux observés avant l'exposition à la lumière UV-Visible. Les transitions ERH et MERH ont été modifiées et déplacées vers des valeurs d'humidité relative plus élevées pour les particules riches en NaCl ($x_{NaCl}=0,67$ et 0,90). Dans le cas des particules de composition molaire de NaCl de 0,10, le comportement d'efflorescence est différent et les transitions ont été déplacées vers des valeurs d'humidité relative plus basses.

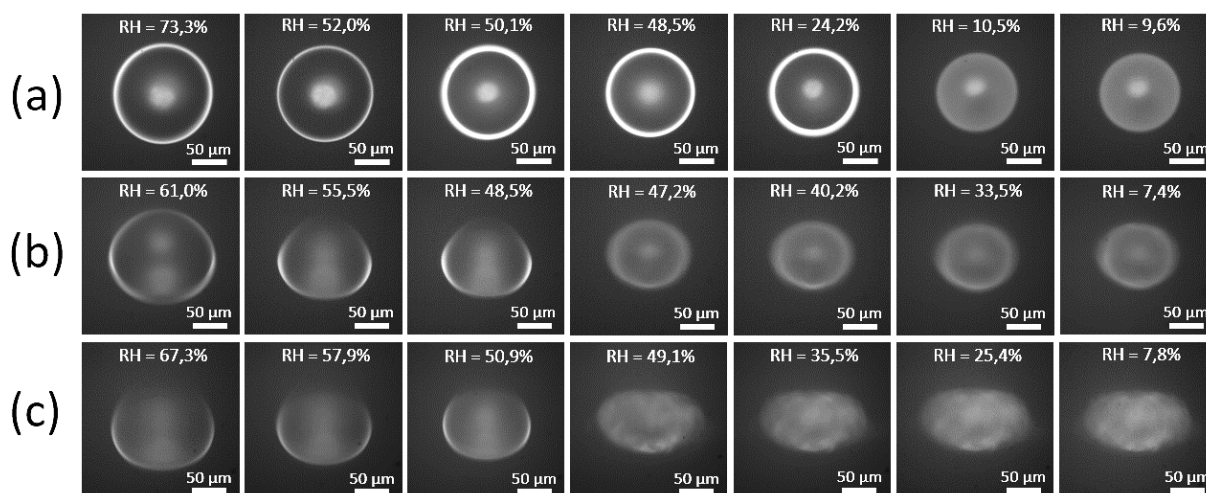


Figure 3.13: Images optiques représentatives de particules lévitées de NaCl/MA₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, avant photolyse.

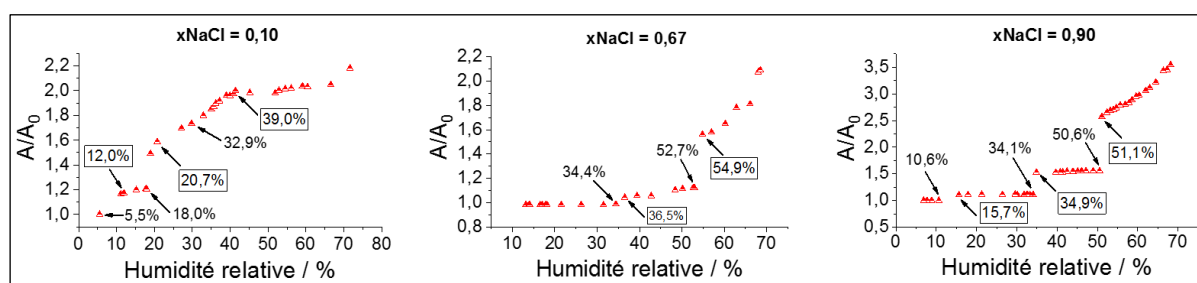


Figure 3.14: Courbes de décroissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) après une photolyse de 2h à $\lambda = 338-414$ nm.

Dans ce travail, l'acide glyoxylique a été identifié comme le principal produit de photodégradation des particules avec une fraction molaire initiale de NaCl de 0,10. Pour les autres fractions, il n'a pas été possible d'identifier les photoproduits de manière certaine. Des travaux antérieurs ont rapporté que GlyA est un composé non déliquescent et ont suggéré la formation de gouttelettes métastables qui retiennent un peu d'eau même à faible RH (Chan et al. 2008; Yeung et Chan 2010). Cependant, d'autres facteurs en plus de la composition peuvent également affecter le processus d'efflorescence, qui est complexe et difficile à déterminer.

La taille (A/A_0) des particules avec une fraction molaire de NaCl de 0,10 diminue légèrement entre 80 et 39% de RH. Contrairement au comportement d'efflorescence avant irradiation, aucune transition, avec un changement soudain de taille, n'est observée autour de 48%. La première transition (ERH) est observée entre 39% et 32,9%, suivie d'une transition abrupte entre 20,7 et 18% de RH. Une transition finale est observée entre 12 et 5,5% de RH. Les images optiques présentées dans la Figure 3.15-(a) montrent la formation de deux phases à partir d'une humidité relative de 66,6%. La phase externe augmente à mesure que la RH diminue jusqu'à 39%. À plus faible RH, la particule devient plus opaque, mettant en évidence la formation des premiers cristaux. Les particules irradiées contenant une fraction molaire de NaCl de 0,67 et 0,90 montrent plusieurs points d'inflexion distincts. Les deux courbes ont

montré une forte transition de phase vers 50% de RH : 52,7% ($x_{\text{NaCl}}=0,67$) et 50,6% ($x_{\text{NaCl}}=0,90$) correspondant à la nucléation homogène de NaCl au cœur de la particule. Deux autres transitions mutuelles se suivent, situées à 34,4% et à 34,1% pour $x_{\text{NaCl}}=0,67$ et $x_{\text{NaCl}}=0,90$ respectivement. Ces deux transitions représentent la cristallisation partielle de NaCl probablement situé au bord de la particule. Les transitions suivantes correspondent à la nucléation hétérogène entre les différents composés.

Les images optiques ont révélé des changements morphologiques dans les particules irradiées pendant le processus de déshydratation (Figure 3.15). De manière similaire aux particules contenant peu de sel ($x_{\text{NaCl}}=0,10$), les particules très enrichies en sel ($x_{\text{NaCl}}=0,90$) ont présenté également une structure "core-shell" avec deux phases bien délimitées à une RH de 50,6% [Figure 3.15-(c)]. Dans le cas de $x_{\text{NaCl}}=0,67$, une séparation de phases n'est pas évidente [Figure 3.15-(b)].

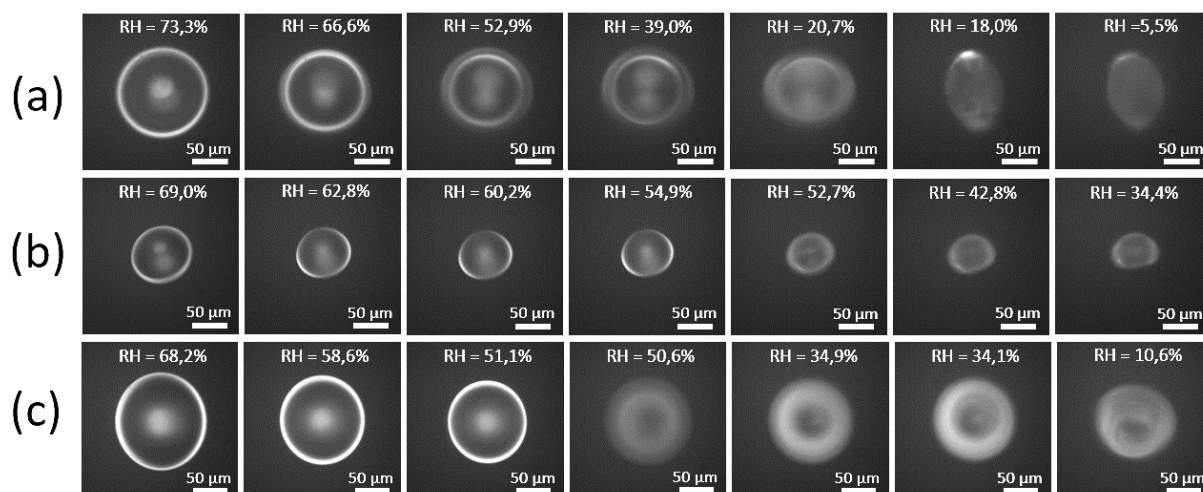


Figure 3.15: Images optiques représentatives de particules lévitées de NaCl/MA₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, après une photolyse de 2h à $\lambda = 338-414$ nm.

Le Tableau 3.3 résume les valeurs moyennes des premières transitions (ERH) et les cristallisations finales des particules (MERH) trouvées pour les particules mixtes MA₂/NaCl en lévitation avant et après la photolyse et l'écart type entre les mesures. Les différences des valeurs des ERH et de MERH observées avant et après photolyse sont dues aux formations des mélanges plus complexes après photolyse ayant des caractères hygroscopiques différentes que les mélanges initiaux.

xNaCl	Avant photolyse		Après photolyse	
	ERH (%)	MERH (%)	ERH (%)	MERH (%)
0,00	25,0 ± 1,5	-	65,0 ± 1,5	35,0 ± 1,5
0,10	48,8 ± 0,4	10,0 ± 0,1	32,9 ± 13,6	14,3 ± 12,4
0,67	47,8 ± 0,8	21,7 ± 6,4	52,7 ± 0,03	34,4 ± 5,8
0,90	49,6 ± 0,7	13,3 ± 1,4	58,6 ± 11,3	10,6 ± 3,8

Tableau 3.3: Valeurs moyennes des humidités relatives correspondant aux transitions d'efflorescence (ERH) et finale (MERH) des particules contenant différentes fractions molaires de NaCl, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414$ nm. Les incertitudes correspondent à l'écart type entre les valeurs mesurées.

3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la composition et les propriétés hygroscopiques de particules individuelles de MA₂ pur et en mélange interne avec du NaCl sous irradiation UV-Visible, en utilisant un système de lévitation acoustique couplé à un micro-spectromètre Raman. À notre connaissance, il s'agit de la première observation et caractérisation des produits de la réaction photochimique de l'acide malonique pur et mélangé avec NaCl dans des conditions de lévitation. En outre, nous avons examiné l'impact de la photodégradation sur les propriétés hygroscopiques des particules.

Le comportement de déliquescence et d'efflorescence des particules individuelles en lévitation préparées à partir de solutions de NaCl et de MA₂ de compositions initiales variables a été examiné par microscopie optique. La réaction entre MA₂ et NaCl a été observée dans les particules en lévitation pour tous les mélanges. Les spectres Raman des particules solides lévitées ont confirmé la formation irréversible de NaMA, conformément aux résultats précédents. Par conséquent, nous avons confirmé la coexistence de NaMA avec NaCl ou MA₂ dans les particules présentant un excès significatif de NaCl ou de MA₂, respectivement.

Pour prédire le comportement de déliquescence des particules mixtes NaCl/MA₂, nous avons utilisé le modèle thermodynamique E-AIM et comparé les résultats avec les propriétés de déliquescence expérimentales. Les valeurs d'humidité relative de déliquescence (DRH) déterminées expérimentalement étaient en accord avec les valeurs prédites. Cependant, les transitions de l'humidité relative de déliquescence partielle (MDRH) s'écartaient de manière significative des prédictions du modèle, indiquant une composition variable en fonction de la fraction molaire initiale de NaCl. Ce modèle ne pouvait pas être utilisé pour comparer les résultats avec les propriétés d'efflorescence, car le modèle E-AIM n'est pas adapté pour décrire ce processus. Par ailleurs, le comportement d'efflorescence est un processus cinétique dépendant de plusieurs facteurs.

Le comportement de déliquescence et d'efflorescence, ainsi que la composition des particules individuelles en lévitation préparées avec des proportions variables de NaCl et de MA₂ ont été étudiés après une photolyse de 2 heures sous lumière UV-Visible. L'analyse des spectres Raman a révélé la formation d'OA₂ dans les gouttelettes de MA₂ irradiées sans NaCl, tandis que la formation de GlyA a été observée dans les gouttelettes irradiées contenant initialement une certaine quantité de NaCl. C'est la première étude qui rapporte la formation de ces composés par photolyse directe de gouttelettes en lévitation contenant de l'acide malonique ou un mélange de malonate monosodique, d'acide malonique et de NaCl en l'absence d'oxydant. En outre, le processus de photolyse a induit des changements dans les propriétés hygroscopiques des particules, comme le montre le déplacement des transitions de déliquescence et d'efflorescence vers des valeurs d'humidité relative (RH) plus élevées. Nos résultats montrent que l'hygroscopicité de ces particules photo-irradiées a diminué en raison de la formation de composés non déliquescents et non efflorescents, et/ou de composés dont les points d'humidité relative de déliquescence (DRH) sont proches de 100%, tels que GlyA et OA₂.

Dans le contexte atmosphérique, la photolyse directe de MA₂ a été négligée jusqu'à présent en raison de sa faible absorption de la lumière au-dessus de 300 nm et de l'absence de la photoréactivité observée en « bulk » en laboratoire. Cependant, la surface des gouttelettes joue un rôle clé dans la réactivité des aérosols, et la photoréactivité est exaltée à l'échelle de la particule unique. Par conséquent, dans les aérosols atmosphériques, bien que l'oxydation du MA₂ avec des radicaux •OH soit la principale voie de formation de OA₂, la contribution de la photolyse directe de MA₂ ne peut être négligée. De même, la formation de GlyA à partir de la photolyse directe des mélanges internes de MA₂ et de NaMA avec les aérosols de sel marin ne doit pas être omise. Les résultats obtenus dans ce travail démontrent l'importance d'étudier la réactivité chimique et photochimique des aérosols à l'échelle de la particule unique, puisque les mécanismes de réactivité dans une petite particule peuvent être très différents de ceux observés en « bulk ».

Cette étude contribue à améliorer notre compréhension des processus physicochimiques impliquant les aérosols des sels marins (SSA) pendant leur transport atmosphérique, et leurs impacts ultérieurs sur les nuages et le climat.

Cette partie a fait l'objet d'une publication soumise dans le journal *Chemosphere* (IF = 8,8). L'article est actuellement en cours de révision, avec des perspectives favorables quant à leur acceptation (révisions mineures demandées). Une version de la publication est incluse dans l'[Annexe n°2](#) de ce manuscrit.

Dans le [chapitre 4](#), nous étudierons le comportement de phases des particules d'aérosols complexes, contenant un mélange ternaire de composés organiques, inorganiques et oligomères de polyéthylène glycol-300 (PEG), d'acide glycolique (AG), et de sulfate d'ammonium (SA). Nous examinerons plus particulièrement, les propriétés d'hygroscopicité et la mise en évidence de la séparation de phases de ces particules à l'échelle individuelle, par

la technique de lévitation acoustique combinée à la micro-spectrométrie Raman, et sur des substrats hydrophobes par microscopie optique. Nous aborderons également l'effet de la variation de la composition chimique, ainsi que l'effet de la photodégradation sur le comportement de phases de ces particules d'aérosols d'intérêt atmosphérique.

Liste des figures

Figure 3.1: Spectres Raman des gouttelettes lévitées à environ 80% d'humidité relative contenant initialement un mélange de NaCl et de MA ₂ (xNaCl = 0,00 ; 0,10 ; 0,67 et 0,90) dans la région spectrale 500-1900 et 2800-3700 cm ⁻¹ . Les spectres ont été normalisés en utilisant les bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$	117
Figure 3.2: Spectres Raman des particules cristallisées lévitées à environ 10% d'humidité relative contenant initialement un mélange de NaCl et de MA ₂ (xNaCl = 0,00 ; 0,10 ; 0,67 et 0,90) dans la région spectrale 500-1900 et 2800-3750 cm ⁻¹ . Les spectres ont été normalisés en utilisant les bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$	118
Figure 3.3: Spectres Raman dans les régions 500-1900 et 2900-3100 cm ⁻¹ d'une particule solide en lévitation contenant initialement du MA ₂ (xNaCl=0,00) à 10% d'humidité relative, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	120
Figure 3.4: Spectres Raman dans les régions 500-1900 et 2900-3100 cm ⁻¹ de particules solides individuelles en lévitation contenant du NaCl/MA ₂ (xNaCl=0,10) à 10% d'humidité relative, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	122
Figure 3.5: Courbes de croissance hygroscopique d'une particule de MA ₂ en lévitation, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	123
Figure 3.6: Courbes de croissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) avant photolyse.	125
Figure 3.7: Images optiques représentatives de particules lévitées de NaCl/MA ₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, avant photolyse.	126
Figure 3.8: Diagramme de phase de déliquescence des particules de NaCl/MA ₂ en fonction de la fraction molaire de NaCl. Comparaison des résultats expérimentaux (points bleus et oranges dispersés) avec ceux issus du modèle E-AIM (lignes bleue et orange) [UNIFAC (Peng et al. 2001)]. MDRH (bleue) et DRH (orange) se réfèrent respectivement à la déliquescence partielle et totale.	126
Figure 3.9: Courbes de croissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	127
Figure 3.10: Images optiques de particules représentatives lévitées de NaCl/MA ₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	128
Figure 3.11: Courbes de décroissance hygroscopique d'une particule de MA ₂ en lévitation, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	129
Figure 3.12: Courbes de décroissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) avant photolyse.	131
Figure 3.13: Images optiques représentatives de particules lévitées de NaCl/MA ₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, avant photolyse.	132
Figure 3.14: Courbes de décroissance hygroscopique de particules lévitées contenant différentes fractions molaires de NaCl (0,10 ; 0,67 et 0,90) après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	132
Figure 3.15: Images optiques représentatives de particules lévitées de NaCl/MA ₂ contenant une fraction molaire de NaCl de (a) 0,10, (b) 0,67 et (c) 0,90 en fonction de l'humidité relative, après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	133

Liste des tableaux

Tableau 3.1: Compositions initiale et finale des particules en lévitation obtenues en mélangeant différentes proportions de NaCl et de MA ₂ après un cycle d'humidité, avant la photolyse.	119
Tableau 3.2: Valeurs moyennes des RH correspondantes aux transitions de déliquescence partielle (MDRH) et totale (DRH) des particules mixtes NaCl/MA ₂ pour différentes fractions molaires de NaCl, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414$ nm. Les incertitudes correspondent à l'écart type entre les points mesurés.	128
Tableau 3.3: Valeurs moyennes des humidités relatives correspondant aux transitions d'efflorescence (ERH) et finale (MERH) des particules contenant différentes fractions molaires de NaCl, avant et après une photolyse de 2h à $\lambda = 338\text{-}414$ nm. Les incertitudes correspondent à l'écart type entre les valeurs mesurées.	134

Références bibliographiques

- Ananthanarayanan, V. 1960. « Raman Spectra of Single Crystals of Dicarboxylic Acids: Part I. β -Malonic Acid And β -Succinic Acid ». *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A* 51 (6): 328-35. <https://doi.org/10.1007/BF03045790>.
- Baxter, Gregory Paul, et John Ernest Lansing. 1920. « THE AQUEOUS PRESSURE OF SOME HYDRATED CRYSTALS. OXALIC ACID, STRONTIUM CHLORIDE AND SODIUM SULFATE. » *Journal of the American Chemical Society* 42 (3): 419-26. <https://doi.org/10.1021/ja01448a009>.
- Bikkina, Srinivas, Kimitaka Kawamura, Yuzo Miyazaki, et Pingqing Fu. 2014. « High Abundances of Oxalic, Azelaic, and Glyoxylic Acids and Methylglyoxal in the Open Ocean with High Biological Activity: Implication for Secondary OA Formation from Isoprene ». *Geophysical Research Letters* 41 (10): 3649-57. <https://doi.org/10.1002/2014GL059913>.
- Biskos, G., A. Malinowski, L. M. Russell, P. R. Buseck, et S. T. Martin. 2006. « Nanosize Effect on the Deliquescence and the Efflorescence of Sodium Chloride Particles ». *Aerosol Science and Technology* 40 (2): 97-106. <https://doi.org/10.1080/02786820500484396>.
- Braban, Christine F., Matthew F. Carroll, Sarah A. Styler, et Jonathan P. D. Abbatt. 2003. « Phase Transitions of Malonic and Oxalic Acid Aerosols ». *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (34): 6594-6602. <https://doi.org/10.1021/jp034483f>.
- Cavalli, F. 2004. « Advances in Characterization of Size-Resolved Organic Matter in Marine Aerosol over the North Atlantic ». *Journal of Geophysical Research* 109 (D24): D24215. <https://doi.org/10.1029/2004JD005137>.
- Chan, Man Nin, Sonia M. Kreidenweis, et Chak K. Chan. 2008. « Measurements of the Hygroscopic and Deliquescence Properties of Organic Compounds of Different Solubilities in Water and Their Relationship with Cloud Condensation Nuclei Activities ». *Environmental Science & Technology* 42 (10): 3602-8. <https://doi.org/10.1021/es7023252>.
- Charbouillot, Tiffany, Sophie Gorini, Guillaume Vuyard, Marius Parazols, Marcello Brigante, Laurent Deguillaume, Anne-Marie Delort, et Gilles Mailhot. 2012. « Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity ». *Atmospheric Environment* 56: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.079>.
- Chen, Zhe, Pai Liu, Yong Liu, et Yun-Hong Zhang. 2021. « Strong Acids or Bases Displaced by Weak Acids or Bases in Aerosols: Reactions Driven by the Continuous Partitioning of Volatile Products into the Gas Phase ». *Accounts of Chemical Research* 54 (19): 3667-78. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00318>.
- Choi, Man Yee, et Chak K. Chan. 2002. « The Effects of Organic Species on the Hygroscopic Behaviors of Inorganic Aerosols ». *Environmental Science & Technology* 36 (11): 2422-28. <https://doi.org/10.1021/es0113293>.
- 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. *Journal of Physical Chemistry* 91, 4563–4574.
- Collins, Douglas B., Timothy H. Bertram, Camille M. Sultana, Christopher Lee, Jessica L. Axson, et Kimberly A. Prather. 2016. « Phytoplankton Blooms Weakly Influence the Cloud Forming

- Ability of Sea Spray Aerosol ». *Geophysical Research Letters* 43 (18): 9975-83. <https://doi.org/10.1002/2016GL069922>.
- Corral Arroyo, Pablo, Grégory David, Peter A. Alpert, Evelyne A. Parmentier, Markus Ammann, et Ruth Signorell. 2022. « Amplification of light within aerosol particles accelerates in-particle photochemistry ». *Science* 376 (6590): 293-96. <https://doi.org/10.1126/science.abm7915>.
- Cziczo, D. J., J. B. Nowak, J. H. Hu, et J. P. D. Abbatt. 1997. « Infrared Spectroscopy of Model Tropospheric Aerosols as a Function of Relative Humidity: Observation of Deliquescence and Crystallization ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102 (D15): 18843-50. <https://doi.org/10.1029/97JD01361>.
- Deshmukh, Dhananjay K., Md. Mozammel Haque, Kimitaka Kawamura, et Yongwon Kim. 2018. « Dicarboxylic Acids, Oxocarboxylic Acids and α -Dicarbonyls in Fine Aerosols over Central Alaska: Implications for Sources and Atmospheric Processes ». *Atmospheric Research* 202 (avril): 128-39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.11.003>.
- de Villepin, J., Limage, M.-H., Novak, A., Touptry, N., Le Postollec, M., Poulet, H., Ganguly, S., Rao, C.N.R., 1984. Raman study of the high-temperature phase transition of malonic acid. *Journal of Raman Spectroscopy* 15, 41–46. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250150110>.
- Edsall, John T. 1937. « Raman Spectra of Amino Acids and Related Compounds IV. Ionization of Di- and Tricarboxylic Acids ». *The Journal of Chemical Physics* 5 (7): 508-17. <https://doi.org/10.1063/1.1750067>.
- Fleury, G., et V. Tabacik. 1971. « Acide glyoxylique: Symétrie de la molécule libre, spectres de vibration et attribution ». *Journal of Molecular Structure* 10 (3): 359-72. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(71\)85057-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(71)85057-3).
- Fu, Pingqing, Kimitaka Kawamura, Kouichi Usukura, et Kazuhiko Miura. 2013. « Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise ». *Marine Chemistry* 148: 22-32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.11.002>.
- Gao, Yonggang, Shing Bor Chen, et Liya E. Yu. 2007. « Efflorescence Relative Humidity of Airborne Sodium Chloride Particles: A Theoretical Investigation ». *Atmospheric Environment* 41 (9): 2019-23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.014>.
- Ghorai, Suman, Bingbing Wang, Alexei Tivanski, et Alexander Laskin. 2014. « Hygroscopic Properties of Internally Mixed Particles Composed of NaCl and Water-Soluble Organic Acids ». *Environmental Science & Technology* 48 (4): 2234-41. <https://doi.org/10.1021/es404727u>.
- Gupta, D., H. Kim, G. Park, X. Li, H.-J. Eom, et C.-U. Ro. 2015. « Hygroscopic Properties of NaCl and NaNO₃ Mixture Particles as Reacted Inorganic Sea-Salt Aerosol Surrogates ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (6): 3379-93. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3379-2015>.
- Hämeri, Kaarle, Ari Laaksonen, Minna Väkevä, et Tanja Suni. 2001. « Hygroscopic Growth of Ultrafine Sodium Chloride Particles ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (D18): 20749-57. <https://doi.org/10.1029/2000JD000200>.
- Hawkins, Lelia N., et Lynn M. Russell. 2010. « Polysaccharides, Proteins, and Phytoplankton Fragments: Four Chemically Distinct Types of Marine Primary Organic Aerosol Classified by Single Particle Spectromicroscopy ». *Advances in Meteorology* 2010 (août): e612132. <https://doi.org/10.1155/2010/612132>.

- Hoque, Mir Md Mozammel, Kimitaka Kawamura, et Mitsuo Uematsu. 2017. « Spatio-temporal distributions of dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α -dicarbonyls and fatty acids in the marine aerosols from the North and South Pacific ». *Atmospheric Research* 185: 158-68. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.10.022>.
- Hu, Qihou, Zhouqing Xie, Xinming Wang, Hui Kang, Yuqing Zhang, Xiang Ding, et Pengfei Zhang. 2018. « Monocarboxylic and Dicarboxylic Acids over Oceans from the East China Sea to the Arctic Ocean: Roles of Ocean Emissions, Continental Input and Secondary Formation ». *Science of The Total Environment* 640-641 (novembre): 284-92. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.311>.
- Jones, Stephanie H., Pascal Friederich, et D. James Donaldson. 2021. « Photochemical Aging of Levitated Aqueous Brown Carbon Droplets ». *ACS Earth and Space Chemistry* 5 (4): 749-54. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00005>.
- Kang, Mingjie, Fan Yang, Hong Ren, Wanyu Zhao, Ye Zhao, Linjie Li, Yu Yan, et al. 2017. « Influence of Continental Organic Aerosols to the Marine Atmosphere over the East China Sea: Insights from Lipids, PAHs and Phthalates ». *Science of The Total Environment* 607-608 (décembre): 339-50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.214>.
- Kawamura, Kimitaka, Hideki Kasukabe, et Leonard A. Barrie. 1996. « Source and Reaction Pathways of Dicarboxylic Acids, Ketoacids and Dicarbonyls in Arctic Aerosols: One Year of Observations ». *Atmospheric Environment*, Joint 8th CAGCP and 2nd IGAC Conference on Global Atmospheric Chemistry, 30 (10): 1709-22. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00395-9).
- Laskin, Alexander, Ryan C. Moffet, Mary K. Gilles, Jerome D. Fast, Rahul A. Zaveri, Bingbing Wang, Pascal Nigge, et Janani Shutthanandan. 2012. « Tropospheric Chemistry of Internally Mixed Sea Salt and Organic Particles: Surprising Reactivity of NaCl with Weak Organic Acids ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117 (D15). <https://doi.org/10.1029/2012JD017743>.
- Laskina, Olga, Holly S. Morris, Joshua R. Grandquist, Zhen Qin, Elizabeth A. Stone, Alexei V. Tivanski, et Vicki H. Grassian. 2015. « Size Matters in the Water Uptake and Hygroscopic Growth of Atmospherically Relevant Multicomponent Aerosol Particles ». *The Journal of Physical Chemistry A* 119 (19): 4489-97. <https://doi.org/10.1021/jp510268p>.
- Li, P., Pavuluri, C. M., Dong, Z., Xu, Z., Wang, Y., Fu, P., & Liu, C. Q. (2021a). Characteristics, Seasonality, and Secondary Formation Processes of Diacids and Related Compounds in Fine Aerosols During Warm and Cold Periods: Year-Round Observations at Tianjin, North China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(23), e2021JD035435.
- Li, Xue, Dhrubajyoti Gupta, Hyo-Jin Eom, HyeKyeong Kim, et Chul-Un Ro. 2014. « Deliquescence and Efflorescence Behavior of Individual NaCl and KCl Mixture Aerosol Particles ». *Atmospheric Environment* 82 (janvier): 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.011>.
- Li, Xue, Dhrubajyoti Gupta, Jisoo Lee, Geonhee Park, et Chul-Un Ro. 2017. « Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry ». *Environmental Science & Technology* 51 (1): 263-70. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>.
- Li, Xue, Li Wu, Ji-Soo Lee, et Chul-Un Ro. 2021. « Hygroscopic Behavior and Chemical Reactivity of Aerosols Generated from Mixture Solutions of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids and NaCl ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (18): 11052-64. <https://doi.org/10.1039/D1CP00590A>.

- Liang, Zhancong, Yangxi Chu, Masao Gen, et Chak K. Chan. 2022. « Single-Particle Raman Spectroscopy for Studying Physical and Chemical Processes of Atmospheric Particles ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 22 (5): 3017-44. <https://doi.org/10.5194/acp-22-3017-2022>.
- Liao, Hong, Wei-Ting Chen, et John H. Seinfeld. 2006. « Role of Climate Change in Global Predictions of Future Tropospheric Ozone and Aerosols ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111 (D12). <https://doi.org/10.1029/2005JD006852>.
- Luo, Man, Dorit Shemesh, Michael N. Sullivan, Michael R. Alves, Meishi Song, R. Benny Gerber, et Vicki H. Grassian. 2020. « Impact of PH and NaCl and CaCl₂ Salts on the Speciation and Photochemistry of Pyruvic Acid in the Aqueous Phase ». *The Journal of Physical Chemistry A*, mai. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01016>.
- Ma, Qingxin, Jinzhu Ma, Chang Liu, Chengyue Lai, et Hong He. 2013. « Laboratory Study on the Hygroscopic Behavior of External and Internal C₂–C₄ Dicarboxylic Acid–NaCl Mixtures ». *Environmental Science & Technology* 47 (18): 10381-88. <https://doi.org/10.1021/es4023267>.
- Murphy, Daniel M., Karl D. Froyd, Huisheng Bian, Charles A. Brock, Jack E. Dibb, Joshua P. DiGangi, Glenn Diskin, et al. 2019. « The Distribution of Sea-Salt Aerosol in the Global Troposphere ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (6): 4093-4104. <https://doi.org/10.5194/acp-19-4093-2019>.
- Myhre, C E Lund, et C J Nielsen. 2004. « Optical Properties in the UV and Visible Spectral Region of Organic Acids Relevant to Tropospheric Aerosols ». *Atmos. Chem. Phys.*, 11.
- Pavuluri, C. M., K. Kawamura, N. Mihalopoulos, et T. Swaminathan. 2015. « Laboratory Photochemical Processing of Aqueous Aerosols: Formation and Degradation of Dicarboxylic Acids, Oxocarboxylic Acids and α -Dicarbonyls ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (14): 7999-8012. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7999-2015>.
- Peng, Changgeng, Man Nin Chan, et Chak K. Chan. 2001. « The Hygroscopic Properties of Dicarboxylic and Multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC Predictions ». *Environmental Science & Technology* 35 (22): 4495-4501. <https://doi.org/10.1021/es0107531>.
- Peng, Chao, Bo Jing, Yu-Cong Guo, Yun-Hong Zhang, et Mao-Fa Ge. 2016. « Hygroscopic Behavior of Multicomponent Aerosols Involving NaCl and Dicarboxylic Acids ». *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (7): 1029-38. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09373>.
- Ponczek, Milena, Nathalie Hayeck, Corinne Emmelin, et Christian George. 2019. « Heterogeneous Photochemistry of Dicarboxylic Acids on Mineral Dust ». *Atmospheric Environment* 212 (septembre): 262-71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.032>.
- Pope, F. D. 2010. « Pollen Grains Are Efficient Cloud Condensation Nuclei ». *Environmental Research Letters* 5 (4): 044015. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/5/4/044015>.
- Quinn, Patricia K., Timothy S. Bates, Kristen S. Schulz, D. J. Coffman, A. A. Frossard, L. M. Russell, W. C. Keene, et D. J. Kieber. 2014. « Contribution of Sea Surface Carbon Pool to Organic Matter Enrichment in Sea Spray Aerosol ». *Nature Geoscience* 7 (3): 228-32. <https://doi.org/10.1038/ngeo2092>.
- Russell, Lynn M., Lelia N. Hawkins, Amanda A. Frossard, Patricia K. Quinn, et Tim S. Bates. 2010. « Carbohydrate-like Composition of Submicron Atmospheric Particles and Their Production

- from Ocean Bubble Bursting ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (15): 6652-57. <https://doi.org/10.1073/pnas.0908905107>.
- Saxena, Pradeep, Lynn M. Hildemann, Peter H. McMurry, et John H. Seinfeld. 1995. « Organics Alter Hygroscopic Behavior of Atmospheric Particles ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100 (D9): 18755-70. <https://doi.org/10.1029/95JD01835>.
- Schill, Steven R., Douglas B. Collins, Christopher Lee, Holly S. Morris, Gordon A. Novak, Kimberly A. Prather, Patricia K. Quinn, et al. 2015. « The Impact of Aerosol Particle Mixing State on the Hygroscopicity of Sea Spray Aerosol ». *ACS Central Science* 1 (3): 132-41. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00174>.
- Tang, I.N., H.R. Munkelwitz, et J.G. Davis. 1977. « Aerosol Growth Studies—II. Preparation and Growth Measurements of Monodisperse Salt Aerosols ». *Journal of Aerosol Science* 8 (3): 149-59. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(77\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(77)90002-7).
- Vignati, E., M. C. Facchini, M. Rinaldi, C. Scannell, D. Ceburnis, J. Sciare, M. Kanakidou, S. Myriokefalitakis, F. Dentener, et C. D. O'Dowd. 2010. « Global Scale Emission and Distribution of Sea-Spray Aerosol: Sea-Salt and Organic Enrichment ». *Atmospheric Environment* 44 (5): 670-77. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.013>.
- Weis, David D., et George E. Ewing. 1999. « Water Content and Morphology of Sodium Chloride Aerosol Particles ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104 (D17): 21275-85. <https://doi.org/10.1029/1999JD900286>.
- Wise, Matthew E., George Biskos, Scot T. Martin, Lynn M. Russell, et Peter R. Buseck. 2005. « Phase Transitions of Single Salt Particles Studied Using a Transmission Electron Microscope with an Environmental Cell ». *Aerosol Science and Technology* 39 (9): 849-56. <https://doi.org/10.1080/02786820500295263>.
- Wu, Shui-Ping, James Schwab, Bi-Lian Liu, Tsung-Chang Li, et Chung-Shin Yuan. 2015. « Seasonal Variations and Source Identification of Selected Organic Acids Associated with PM10 in the Coastal Area of Southeastern China ». *Atmospheric Research* 155 (mars): 37-51. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.11.014>.
- Yang, Liming, Madhumita B. Ray, et Liya E. Yu. 2008. « Photooxidation of Dicarboxylic Acids—Part I: Effects of Inorganic Ions on Degradation of Azelaic Acid ». *Atmospheric Environment* 42 (5): 856-67. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.029>.
- Yeung, Ming Chee, et Chak K. Chan. 2010. « Water Content and Phase Transitions in Particles of Inorganic and Organic Species and their Mixtures Using Micro-Raman Spectroscopy ». *Aerosol Science and Technology* 44 (4): 269-80. <https://doi.org/10.1080/02786820903583786>.
- Zhou, Yang, Xiaohui Hilda Huang, Qijing Bian, Stephen M. Griffith, Peter K. K. Louie, et Jian Zhen Yu. 2015. « Sources and Atmospheric Processes Impacting Oxalate at a Suburban Coastal Site in Hong Kong: Insights Inferred from 1 Year Hourly Measurements ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120 (18): 9772-88. <https://doi.org/10.1002/2015JD023531>.

Chapitre 4

Comportement de phases d'aérosols complexes d'oligomère, d'acide glycolique et de sulfate d'ammonium

Introduction

La structure des particules d'aérosols atmosphériques contient un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques, y compris des oligomères et des polymères. La nature des espèces dans le mélange complexe d'une particule influence de nombreuses propriétés et processus dans l'aérosol, y compris leur comportement de phases influencé par leur interaction avec la vapeur d'eau. Hormis les changements de phases de déliquescence (transition solide-liquide) et d'efflorescence (transition liquide-solide), le phénomène de séparation de phase liquide-liquide (SPLL) a lieu dans les particules de composition complexe contenant des composés organiques et inorganiques plus ou moins hydrophiles et exposés à une humidité variable (Freedman 2017; Zhang et al. 2018; 2019; Olson et al. 2019; Riva et al. 2019; Bouzidi et al. 2020; Song et al. 2020; Huang et al. 2021). Les répercussions de ce phénomène se font sentir sur les propriétés optiques (Brunamonti et al. 2015; Fard et al. 2018), la partition gaz-particules (Zuend et al. 2010; Zuend et Seinfeld 2012; Shiraiwa et al. 2013), les propriétés hygroscopiques (Hodas et al. 2016), et les processus d'activation des noyaux de condensation nuageux (CCN) (Ovadnevaite et al. 2017; Liu et al. 2018).

Dans l'atmosphère, les aérosols organiques secondaires continuent à évoluer pendant leur transport. Ils peuvent subir des processus d'oxydation, de dégradation ou d'évaporation, mais ils peuvent également former des composés plus complexes par des réactions non-oxydatives qui entraînent l'assemblage de deux monomères ou plus, pour former ce que l'on appelle des oligomères (composés contenant moins de 10 monomères). Cette oligomérisation n'est pas sans conséquence, car les oligomères sont des espèces lourdes et moins volatiles qui affectent de manière significative la partition gaz-particule, l'hygroscopicité, et la réactivité des particules. Les oligomères sont abondants dans les aérosols organiques et ils peuvent contribuer jusqu'à 50% de leur masse organique (Denkenberg et al. 2007; Kourtchev et al. 2016). De plus, lors de leur voyage dans des zones influencées par l'activité rurale ou urbaine, les aérosols peuvent interagir avec des gaz et d'autres particules, notamment des aérosols inorganiques secondaires, ce qui contribue à augmenter la complexité de la composition des particules.

Des études antérieures ont été consacrées à l'étude de la SPLL d'aérosols composés de mélanges organiques et inorganiques, y compris des oligomères, avec pour but d'approfondir les connaissances sur les mécanismes de séparation de phases, la cinétique des SPLL, la morphologie des particules, et les conséquences sur la réactivité et les propriétés des particules, telles que l'hygroscopicité et l'activité en tant que CCN (Ciobanu et al. 2009; Hodas et al. 2016; Xu et al. 2014; Bouzidi et al. 2020).

Des études de SPLL sur des particules individuelles ont été menées principalement sur des particules déposées sur des substrats et analysées par microscopie optique et micro-spectrométrie Raman. La microscopie optique permet d'observer directement la SPLL. Cette technique est basée sur les contrastes donnés par les indices de réfraction des différents des phases (You et al. 2012; Song et al. 2013). La micro-spectrométrie Raman des particules

individuelles permet d'examiner la SPL par microscopie optique et par spectroscopie Raman avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 μm , et d'obtenir des informations additionnelles sur la composition des phases (Bertram et al. 2011; Song et al. 2012). Cependant, la nature du substrat utilisé peut influencer le comportement de phases des particules (S. Ma et al. 2021). En effet, l'utilisation de substrats plus ou moins hydrophobes peut donner des résultats opposés pour un même mélange (Q. Zhou et al. 2014). Afin de s'affranchir de l'interférence du substrat, des études sur des particules uniques en lévitation doivent être menées. Une seule étude a été rapportée sur des particules lévitées optiquement (Ishizaka et al. 2021). Néanmoins, l'hétérogénéité éventuelle de la composition de la particule n'a pas été examinée.

Dans ce contexte, ce chapitre se concentre sur l'étude du comportement de phases d'aérosols modèles d'intérêt atmosphérique, contenant un mélange interne complexe des composés organiques et inorganiques dont la liste est présentée ci-après :

- (i) Le polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire moyenne de 300 g.mol^{-1} a été utilisé dans ce travail comme proxy d'un oligomère organique hydrosoluble. Il est caractérisé par une stabilité chimique élevée, une viscosité élevée (65 cSt), et une faible pression de vapeur ($<0,01$ hPa) (Sá Costa et al. 2014). Ce composé peut interagir avec l'eau en raison de ses bonnes propriétés de donneur et d'accepteur de protons (Kim et al. 2002), ainsi que de son aptitude à former de fortes liaisons hydrogène inter et intra moléculaires (Visak et al. 2011; Philippova et al. 1985). Toutes ces caractéristiques confèrent au PEG le pouvoir d'exercer une influence sur la modification des propriétés chimiques et hygroscopiques des autres composants constituant l'aérosols. Structuellement, le PEG est assimilé aux polyols, une classe importante de substances organiques identifiée dans les aérosols (Decesari et al. 2000) ;
- (ii) l'acide glycolique (AG, HOCH_2COOH) a été choisi comme modèle d'un acide organique d'origine biogénique et anthropique très soluble dans l'eau. Il est le plus petit hydroxy-acide qui possède une solubilité élevée dans l'eau (50 mg/mL à 25 $^{\circ}\text{C}$) (Apelblat et Manzurola 1990). L'ajout d'un acide carboxylique de faible poids moléculaire peut affecter d'une manière significative le comportement hygroscopique des particules, leur solubilité dans l'eau, et leur réactivité chimique dans un aérosol (Brooks et al. 2002; Drozd et al. 2014; Jing et al. 2016; 2018; Laskin et al. 2012; Li et al. 2017; Lightstone et al. 2000; Ma et al. 2013; Peng et al. 2016; Pradeep et al. 2003; Sjogren et al. 2007; Treuel et al. 2011; Wang et al. 2017; Yeung et Chan. 2010) ;
- (iii) le sulfate d'ammonium [SA, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] un sel inorganique très hygroscopique, choisi comme modèle d'aérosols inorganiques secondaires. Il est considéré comme l'un des sels inorganiques les plus importants trouvés dans les particules de tailles submicrométriques (Choi et Chan 2002). De plus, le SA possède des propriétés thermodynamiques et spectroscopiques bien caractérisées (Braban et Abbatt 2004; Ling et Chan 2008; Yeung et al. 2009).

L'objectif de ce chapitre est de caractériser à l'aide de la micro-spectrométrie Raman la composition chimique des aérosols individuels lévités dans l'air, et d'étudier la distribution spatiale des espèces pendant la séparation de phases, et leur dynamique durant les processus d'hydratation et de déshydratation. À notre connaissance, la caractérisation chimique de phases dans des particules en lévitation n'existe pas dans la littérature. Ces résultats seront ensuite comparés avec ceux obtenus sur des particules déposées sur un substrat hydrophobe, puis avec les prédictions du modèle thermodynamique AIOMFAC.

Ce chapitre concerne l'étude de trois systèmes ternaires de PEG/AG/SA avec des proportions massiques différentes avant irradiation. Ils sont étudiés par la technique de lévitation acoustique combinée à la micro-spectrométrie Raman, et sur des substrats hydrophobes par microscopie optique. Ce chapitre discute le comportement de phases des particules, et les différences entre les résultats obtenus par les deux approches. Enfin, les résultats expérimentaux seront comparés au modèle théorique AIOMFAC (Zuend et al. 2008; 2011). À noter que les expériences ont été effectuées au minimum trois fois.

Une partie de ce travail a été effectuée en collaboration avec le Pr. Andreas ZUEND de l'Université McGill (Canada), et avec le Dr. Hichem BOUZIDI du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (Douai, France).

1 Étude des particules avant photolyse

Pour mettre en évidence l'effet des espèces organiques et inorganiques sur le comportement de phases des aérosols complexes, trois mélanges ternaires, avec des proportions massiques différentes ont été étudiés. Les mélanges ont été préparés au laboratoire, et des gouttes de ces solutions ont été mises en lévitation et étudiées in-situ par micro-spectrométrie Raman, ou déposées sur un substrat hydrophobe et étudiées par microscopie optique. L'évolution de la morphologie de la particule a été suivie par des images optiques, tandis que la micro-spectrométrie Raman a permis de caractériser l'évolution de la composition chimique de la particule en réponse à la variation de l'humidité relative du milieu.

2 Préparation des gouttelettes de PEG/AG/SA

Le PEG-300, l'AG et le SA (tous Sigma Aldrich, pureté > 99%) ont été utilisés sans prétraitement particulier. Chaque composé a été pesé avec précision et dissous dans 1 mL d'eau ultra pure pour préparer des solutions de concentration massique de 50 mg.mL⁻¹.

Les solutions pour chaque proportion ont été préparées dans des tubes en verre et un volume spécifique de chaque solution a été prélevé à l'aide d'une micropipette pour préparer trois mélanges de proportions massiques différentes :

- PEG:AG:SA=1:1:1
- PEG:AG:SA=1:1:3
- PEG:AG:SA=3:1:1

Les préparations de solutions ont été effectuées dans de bonnes conditions de propreté (solutions préparées sous une hotte, matériels propres et rincés à l'eau ultra-pure) afin d'éviter toute contamination extérieure.

Pour les expériences en lévitation, le mélange a été transféré dans un nébuliseur médical ou vers une micro-seringue pour générer les aérosols dans la chambre et piéger la gouttelette dans le champ acoustique. Le choix d'introduire la goutte avec un nébuliseur ou une micro-seringue repose sur la qualité de la nébulisation obtenue. En effet, les solutions les plus visqueuses ne se nébulisent pas correctement. Dans cette étude, les gouttes avec une forte teneur en oligomères (PEG:AG:SA=3:1:1) ont été principalement générées à l'aide d'une micro-seringue. Les particules ont été piégées sous haute RH (> 90%). Après 20 minutes de stabilisation dans la chambre environnementale, des spectres Raman ont été collectés sur différents points de la gouttelette pour vérifier son homogénéité. Si la particule n'est pas homogène, la RH est augmentée vers 93%, et après un temps de stabilisation, l'homogénéité est à nouveau vérifiée. La RH est ensuite progressivement diminuée par pas de 1%, et après chaque stabilisation, une image optique est collectée ainsi que des spectres Raman sur les différents points de focalisation. Cette procédure est répétée jusqu'à la cristallisation de la particule. La RH est au final abaissée à 10-5% afin d'éliminer toute trace d'eau dans la particule avant de l'augmenter à nouveau par pas de 5 à 10% d'environ, jusqu'à la déliquescence. À partir de la déliquescence, la RH est augmentée par pas de 2% avec la collection des spectres Raman et des images optiques, jusqu'à la détection d'une goutte complètement homogène.

Pour les études sur un substrat, les gouttelettes ont été déposées avec une micro-seringue directement sous la lamelle traitée avec du Sigmacote®. Le substrat est placé à l'intérieur de la cellule environnementale sous une RH de 80%. Celle-ci est ensuite fermée, et placée sous le microscope optique. La RH est alors augmentée à 93%. Les gouttelettes sont stabilisées pendant 10 minutes, et l'homogénéité de la goutte est vérifiée par imagerie optique. La RH est ensuite lentement descendue (environ 0,5%.min⁻¹), et des images optiques sont collectées tout au long de la descente de RH jusqu'à 5%, puis de la remontée jusqu'à 92%.

3 Caractérisation des composés purs par micro-spectrométrie Raman

Les spectres Raman fournissent des informations chimiques sur la structure, l'état de phase et les interactions moléculaires, ainsi que des informations physiques sur les états de contraintes de pression et de la température. Afin que l'interaction entre les différents constituants du mélange soit bien comprise, et que l'influence exercée par chaque espèce soit détectée, une caractérisation spectroscopique par micro-spectrométrie Raman de chaque composé pur et en solution aqueuse a été réalisée au préalable.

La connaissance des caractéristiques spectrales des composés purs et en solution aidera à l'interprétation lors des processus d'humidification et de déshumidification dans les mélanges. En général, la largeur à mi-hauteur des bandes fournit des informations sur la phase de l'espèce. Ainsi, les composés purs présentent des bandes plus étroites, tandis que les bandes

s'élargissent lorsque les composés sont dissous dans l'eau. Les Figure 4.1, Figure 4.2, et Figure 4.3 présentent les spectres Raman des composés purs et des solutions aqueuses pour le SA, le PEG et l'AG respectivement, dans les régions spectrales les plus représentatives pour chaque composé.

Le spectre Raman du SA $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en phase aqueuse (tracé en rouge sur la Figure 4.1) est dominé par une bande intense à environ 981 cm^{-1} (Liang et al. 2022), correspondant au mode d'élongation totalement symétrique de l'ion sulfate, $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$. À l'état aqueux, les modes de déformation du sulfate $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ situés à environ 455 et 617 cm^{-1} sont caractérisés par des bandes larges et de faibles intensités. Les modes d'élongation asymétrique du sulfate, $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_4^{2-})$ apparaissent comme une seule bande très large et de très faible intensité centrée à environ 1108 cm^{-1} , et les modes d'élongation de l'ion ammonium, $\nu(\text{NH}_4^+)$ sont observés à 3099 et 3222 cm^{-1} . Les modes de déformation de l'ion ammonium, $\delta(\text{NH}_4^+)$, sont très faibles à l'état aqueux et ne sont pas observés dans ce travail (Dong et al. 2007; Colberg 2001). Une bande large, correspond à la bande caractéristique de l'eau est centrée à 3474 cm^{-1} (Dong et al. 2007; Colberg 2001).

Lorsque le SA passe de l'état aqueux à l'état solide, le spectre montre que la forme des raies Raman change (tracé en noir sur la Figure 4.1). Les bandes deviennent plus fines et plus intenses, et les modes de vibration du groupement sulfate se déplacent vers des longueurs d'onde plus faibles. Le mode $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ se déplace vers 975 cm^{-1} et devient plus intense et plus fin. Les modes $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ changent de forme, deviennent plus fins et intenses ; ils se déplacent vers 451 cm^{-1} et 612 cm^{-1} et un épaulement apparaît à 623 cm^{-1} . Les modes $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_4^{2-})$ sont observés comme deux bandes faibles centrées autour de 1064 et 1082 cm^{-1} . Contrairement aux bandes caractéristiques de l'ion sulfate, les bandes caractéristiques de l'ion ammonium sont déplacées vers des nombres d'onde de valeurs plus grandes dans la phase solide. Les modes $\nu(\text{NH}_4^+)$ sont observés à 3141 et 3301 cm^{-1} , et une bande de faible intensité est observée à 1415 cm^{-1} , attribuée aux modes $\delta(\text{NH}_4^+)$ (Tobon et al. 2021).

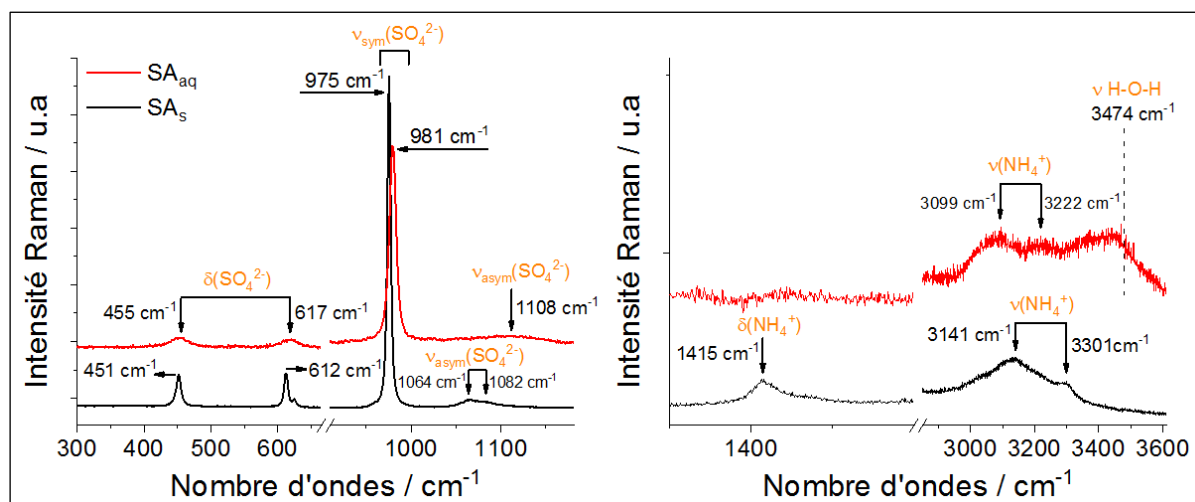


Figure 4.1: Spectres Raman du sulfate d'ammonium pur (solide) et en solution aqueuse (50 mg.mL^{-1}) dans les régions spectrales $300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et $1300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$.

Dans ce travail, le mode d'élongation symétrique de l'ion sulfate a été utilisé pour identifier et surveiller cette espèce dans les mélanges étudiés.

Le polyéthylène glycol pur, avec un poids moléculaire moyen de 300 (PEG), est de nature liquide à température ambiante. La Figure 4.2 présente les spectres Raman du PEG pur (phase liquide) et dissous dans l'eau avec une concentration de 50 mg.mL⁻¹ (phase aqueuse).

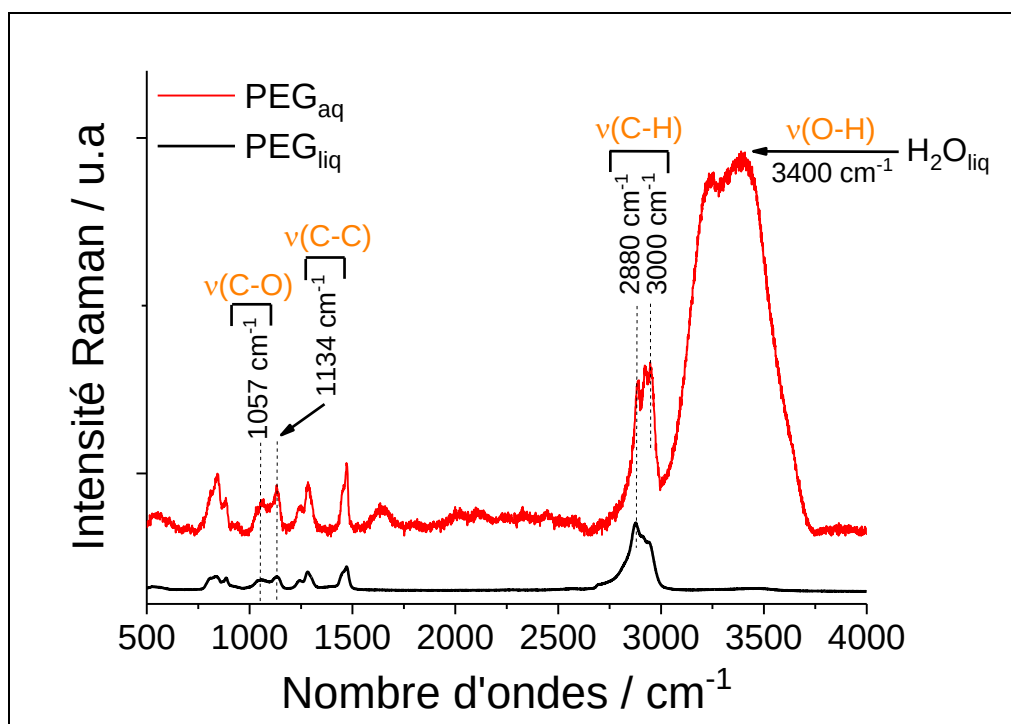


Figure 4.2: Spectres Raman du PEG pur et en solution aqueuse (50 mg.mL⁻¹).

Le spectre Raman du PEG pur est dominé par les bandes correspondantes aux modes d'élongation C-H qui se situent entre 2880 et 3000 cm⁻¹ (Di Noto et al. 1996); Matsuura et al. 1968). D'autres bandes de plus faible intensité sont situées en dessous de 1500 cm⁻¹. Ces bandes correspondent aux modes d'élongation C-C et C-O de la chaîne polymérique (1134 et 1057 cm⁻¹ respectivement) et aux différents modes de déformation des groupes CH₂ (1471, 1454, 1284, 1243, 886 et 835 cm⁻¹) (Miyazawa et al. 1962).

Lorsque le PEG est hydraté, la forme de la bande des modes d'élongation du CH₂ change, comme le montre le spectre rouge de la Figure 4.2. Cette bande large, est sensible au changement d'état du PEG (liquide-aqueux), et est utilisée dans ce travail pour identifier et surveiller le PEG dans les mélanges étudiés.

Le spectre du PEG aqueux montre en plus une bande supplémentaire très intense dans la plage des nombres d'onde allant de 3000 à 3700 cm⁻¹. Elle est attribuée aux modes d'étirement O-H symétrique et antisymétrique de la molécule d'eau (Dong et al. 2007; Colberg 2001).

La Figure 4.3 montre les spectres Raman de l'acide glycolique (AG), dans ses états solide et aqueux. Le spectre Raman change drastiquement avec l'état physique. Toutes les bandes perdent en intensité et gagnent en largeur à mi-hauteur lorsque l'AG est en solution aqueuse.

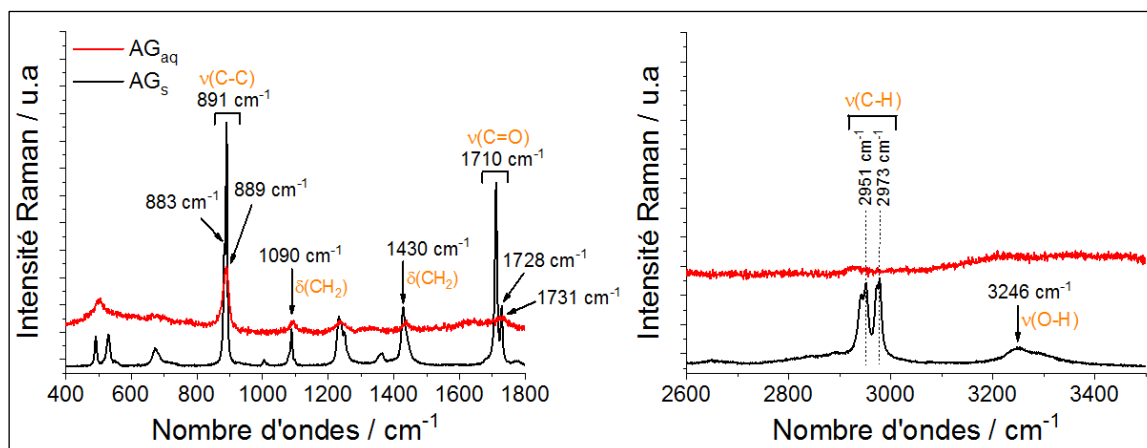


Figure 4.3: Spectres Raman l'acide alycolique pur (solide) et en solution aqueuse (50 mg.mL⁻¹) dans les régions spectrales 400-1800 cm⁻¹ et 2600-3500 cm⁻¹.

À l'état solide, le spectre est dominé par les bandes correspondant aux modes d'élongation C-C (ν C-C) et carbonyle (ν C=O) à environ 891 et 1710 cm⁻¹ respectivement. Chacune de ces bandes est accompagnée d'une autre bande de faible intensité (à 883 et 1728 cm⁻¹) correspondant probablement à une deuxième conformation stable de la molécule. La région > 2900 cm⁻¹ présente les bandes caractéristiques de l'étirement C-H (ν C-H) centrées à 2951 et 2973 cm⁻¹, et la bande de l'étirement OH (ν O-H) du groupe alcool de l'acide glycolique à 3246 cm⁻¹. D'autres bandes d'intensité moyenne entre 1000 et 1500 cm⁻¹ correspondent aux modes de déformation du groupe CH₂ (δ CH₂).

En phase aqueuse, la bande ν C-C est décalée à 889 cm⁻¹ et perd en intensité, tandis que le mode ν C=O disparaît pratiquement du spectre. Une bande très faible et large à 1731 cm⁻¹ est observée (Cassanas et al. 1993).

Les deux bandes caractéristiques ν C-C et ν C=O de l'AG qui sont sensibles au changement d'état physique sont utilisées dans ce travail pour identifier et surveiller l'AG dans les mélanges étudiés.

4 Comportement de phases des particules de PEG/AG/SA à humidité relative variable

Les processus d'absorption et d'évaporation d'eau d'une particule d'aérosol sont affectés par le changement des états physiques des espèces qui forment les particules, et à leur tour, influencés par un changement de l'humidité relative du milieu (Pajunoja et al. 2016; Rosati et al. 2020). La morphologie des particules est également influencée par ces changements, ce qui modifie la capacité de diffusion de la lumière et la formation des CCN (Tang et al. 2019). En outre, les compositions chimiques initiales des particules sont considérablement affectées par le vieillissement chimique et les réactions hétérogènes subies dans l'atmosphère, ce qui altère leurs propriétés hygroscopiques (Tang et Munkelwitz 1994; Gupta et al. 2015; Kim et al. 2012; Hoffman et al. 2004; Gupta et al. 2015a; Chan et al. Choi 2000), et le comportement de phases des particules. Ainsi, en plus des séparations des phases solide-liquide et liquide-solide, connues en chimie atmosphérique sous le nom de déliquescence et d'efflorescence

respectivement, les gouttelettes peuvent également subir une séparation de phase liquide-liquide. Il est possible que la coexistence de deux phases ou plus ait lieu dans la même gouttelette (Song et al. 2020; Marcolli et Krieger 2020; Huang et al. 2021; S. Ma et al. 2021; Huang et al. 2021).

Les particules d'aérosols sont des systèmes complexes et difficiles à étudier. En laboratoire, les études sont menées sur des systèmes contrôlés en utilisant des particules modèles de composition connue. Dans ce chapitre, nous abordons le comportement de phases du mélange ternaire PEG/AG/SA comme modèle d'un aérosol contenant des oligomères, des acides organiques et un sel hygroscopique. Ce mélange n'a pas été évalué antérieurement. Il est à noter que le comportement de phases des particules diffère selon qu'elles sont déposées sur des substrats ou étudiées en lévitation (S. Zhou et al. 2014; Ishizaka et al. 2021).

Dans ce contexte, cette section sera portée sur 2 expérimentations principales : (i) étude des propriétés hygroscopiques et mise en évidence du phénomène de séparation de phases des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation, sous humidité relative variable et à température constante ; (ii) étude des propriétés hygroscopiques et mise en évidence de phénomène de séparation de phases des gouttelettes de PEG/AG/SA déposées sur un substrat hydrophobe.

4.1 Propriétés hygroscopiques des particules individuelles en lévitation

Cette section présente l'étude des propriétés hygroscopiques de 3 mélanges ternaires de PEG/AG/SA à proportions massiques différentes. Les changements de morphologie des particules en fonction de l'humidité relative permettront la construction des courbes de déliquescence et d'efflorescence des particules en lévitation.

Les propriétés hygroscopiques du mélange PEG/AG/SA n'ont pas été rapportées dans la littérature. Le comportement de déliquescence du SA a été largement étudié théoriquement (Djikaev et al. 2001; Russell et Ming 2002) et expérimentalement (Hämeri et al. 2000; Biskos et al. 2006), mais la connaissance de leurs propriétés d'efflorescence reste encore restreinte, car elles dépendent de la cinétique de nucléation et de la présence d'impuretés (Liang et al. 2022). En revanche, les comportements hygroscopiques de l'AG et du PEG n'ont jamais été rapportés dans la littérature.

Dans ce travail, des gouttelettes contenant trois mélanges différents de PEG/AG/SA (1:1:1 ; 1:1:3 et 3:1:1) ont été piégées dans le champ acoustique. La taille des gouttelettes piégées variait entre 97 et 131 μm à environ 90% de RH.

Il est important de noter que les résultats obtenus pour les transitions de déliquescence dans cette thèse sont en accord avec les valeurs décrites dans la littérature pour le SA. En revanche, les valeurs de la transition d'efflorescence obtenues dans cette thèse sont surestimées, comme cela a été observé dans des travaux antérieurs avec d'autres particules de taille importante (Ebert et al. 2002; Gao et al. 2006). En effet, dans des grandes gouttes, la probabilité de trouver un germe de cristallisation est importante, ce qui favorise grandement la cristallisation des particules par un processus cinétique. Par conséquent, les valeurs d'ERH

obtenues dans ce travail seront utilisées uniquement pour comparer les résultats avant et après la photodégradation, mais elles ne seront pas comparées avec la littérature.

4.1.1 Processus d'efflorescence et de déliquescence des particules de PEG/AG/SA (1:1:1)

- Efflorescence

Dans le but d'assurer l'homogénéité de toutes les espèces dans la particule, la RH à l'intérieur de la chambre environnementale a été portée à 93%. Pour l'étude du processus d'efflorescence, la diminution de l'humidité relative (RH) a été effectuée à un taux de $0,5\%.\text{min}^{-1}$.

La Figure 4.4 illustre l'évolution du rapport de l'aire projetée en deux dimensions (2-D) d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation, mesurée à une RH donnée (A) sur l'aire projetée de la particule sèche (A_0) en fonction de la diminution de l'humidité relative. La diminution progressive de l'humidité relative de 93% à 80,7% se traduit par une réduction rapide du rapport A/A_0 de 2,07 à 1,17. Cette réduction de taille est également observée sur les images optiques de la Figure 4.5.

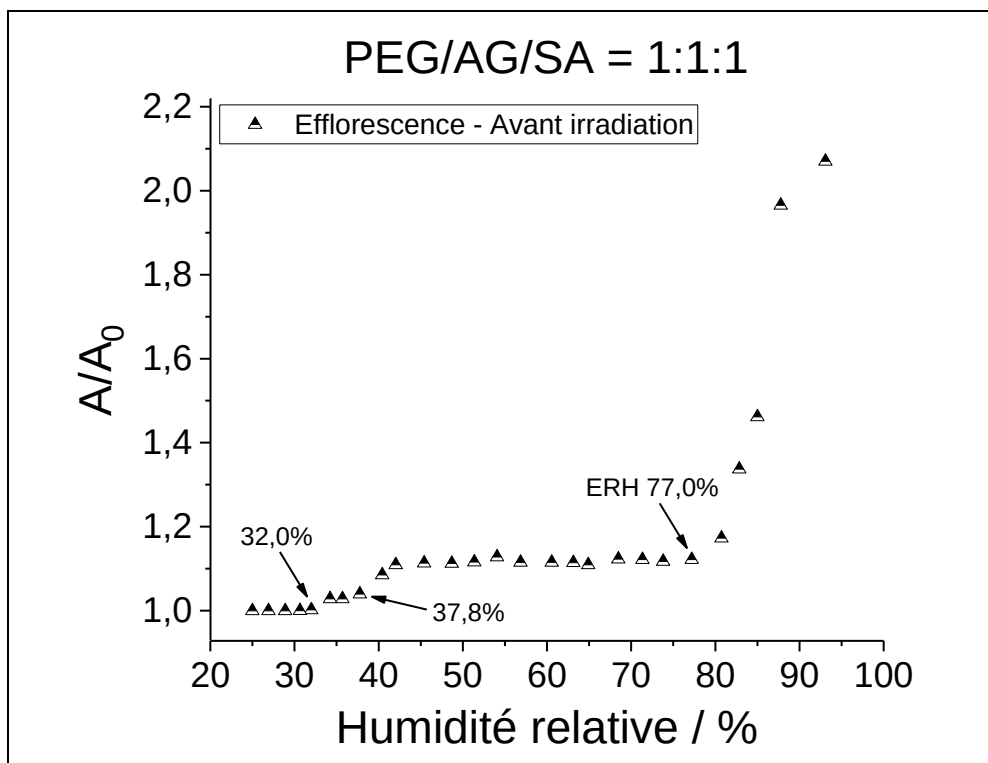


Figure 4.4: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation.

À une RH de $77 \pm 1,5\%$, un point d'inflexion abrupt dans la courbe d'efflorescence est observé et le rapport A/A_0 décroît à 1,12. Les images optiques montrent un changement dans la morphologie et la transparence de la particule. La particule devient plus opaque. Cette première transition est identifiée comme le point d'efflorescence (ERH), où une grande fraction de SA cristallise. Les spectres Raman confirment la cristallisation du SA, et la présence

d'eau est très faible (voir section 4.2.1). La cristallisation du SA à cette RH élevée n'est pas attendue, et est loin des valeurs rapportées dans la littérature ($35\% < RH < 45\%$) (Ciobanu et al. 2010; Yeung et al. 2009). Cependant, l'analyse Raman montrera d'autres phénomènes se produisant dans la gouttelette qui influencent cette cristallisation précoce. En outre, la taille de la gouttelette peut également accélérer la cristallisation.

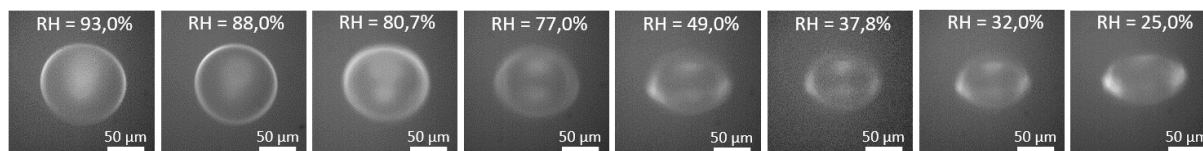


Figure 4.5: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus d'efflorescence.

Lorsque la RH continue à diminuer entre 77 et 40%, les images optiques ne montrent pas de variations significatives de la taille et de l'aspect de la particule. Au fur et à mesure que la RH continue à diminuer entre 40 et 25%, la taille de la particule diminue légèrement et deux points d'inflexion sont observés sur la courbe d'efflorescence à $37,8 \pm 1,5\%$ et $32 \pm 1,5\%$ qui correspondent à une perte échelonnée de traces d'eau du mélange contenant une faible quantité de SA, AG et PEG. Le PEG étant liquide à température ambiante, il ne cristallise pas, mais confère à la particule une haute viscosité. La diminution de taille est accompagnée d'un changement de la morphologie et d'un aspect plus opaque de la particule.

- Déliquescence

La Figure 4.6 illustre l'évolution du rapport de l'aire projetée en 2-D d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation mesurée à une RH donnée (A) sur l'aire projetée de la particule sèche (A_0) en fonction de l'augmentation de l'humidité relative. Pour l'étude du processus de déliquescence, la particule sèche à 25% de RH a été exposée à une augmentation progressive de la RH à un taux de $0,5\%.\text{min}^{-1}$.

La courbe de croissance hygroscopique montre deux transitions intermédiaires avant la déliquescence totale de la particule (DRH). Lors de l'augmentation de la RH, la taille de la particule demeure constante jusqu'à un premier changement abrupt de taille entre $36,2$ et $41,4 \pm 1,5\%$ de RH (MDRH_1). À ce point, la particule solide coexiste avec une fraction aqueuse. Cette fraction aqueuse est constituée d'une solution saturée de toutes les espèces du mélange, ce qui correspond à une première composition eutonique. Une deuxième solubilisation partielle est observée entre $51,7$ et $53,2 \pm 1,5\%$, de RH, notée MDRH_2 , où le rapport A/A_0 augmente de manière marginale par rapport à la première transition de déliquescence. Une deuxième fraction aqueuse comportant un mélange des composés est solubilisée, et coexiste avec un cœur de SA dans la particule.

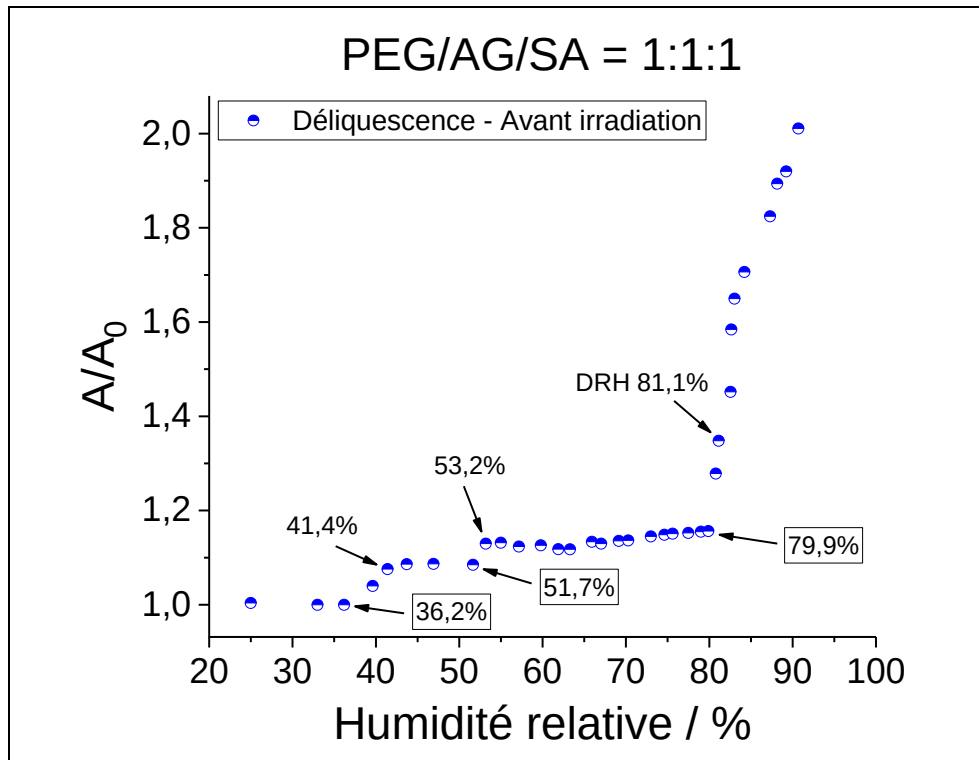


Figure 4.6: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation.

Au-delà de 53,2% de RH, la taille de la particule augmente de manière très négligeable jusqu'à atteindre son point de déliquescence totale (DRH) entre 79,9 et $81,1 \pm 1,5\%$ de RH, où la taille de la particule augmente brusquement. Le SA est complètement solubilisé, et la particule devient entièrement liquide. À partir du DRH, la gouttelette absorbe de l'eau et montre une augmentation rapide du rapport A/A_0 .

La Figure 4.7 montre les images optiques de la particule lorsque la RH augmente. La morphologie de la particule subit peu de changements au cours de deux transitions partielles, ce qui suggère que les fractions aqueuses produites avant la déliquescence totale, forment une couche mince sur la particule. C'est pourquoi, ni la bande de l'eau vers 3400 cm^{-1} , ni les bandes caractéristiques des composés en phase aqueuse ne sont pas observées sur les spectres Raman en raison de leur faible intensité.

À la DRH, une augmentation significative de la taille de la particule est observée en raison d'une forte absorption d'eau par la solubilisation totale du SA.

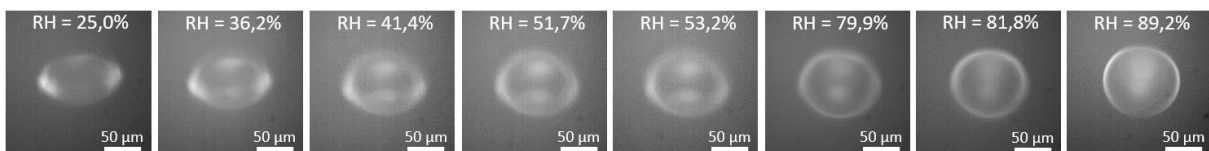


Figure 4.7: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus de déliquescence.

4.1.2 Processus d'efflorescence et de déliquescence des particules de PEG/AG/SA (1:1:3)

- Efflorescence

La Figure 4.8 montre l'évolution du rapport de surfaces projetée en 2-D (A/A_0) en fonction de la diminution de l'humidité relative pour une particule de PEG/AG/SA (1:1:3). La particule est initialement stabilisée à 93% de RH. Lors du processus de déshydratation, le rapport A/A_0 diminue graduellement de 2,26 à 1,17 entre 93 et 83 ± 1,5% d'humidité relative, où un premier changement brusque inattendu de la pente de la courbe est observé. Cette transition pourrait être identifiée comme un point d'efflorescence (ERH), car la taille de la particule diminue de manière significative, et sa forme ainsi que sa transparence changent également comme le montrent les images optiques de la Figure 4.9. La cristallisation du sulfate semble impossible, car l'humidité du milieu est supérieure au point de déliquescence du SA (~80%). Cependant, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, les analyses Raman révèlent un comportement inattendu du SA à l'intérieur de la particule, qui cristallise malgré une humidité élevée du milieu, probablement en raison d'une activité locale de l'eau inférieure à 0,8 due à la viscosité de la phase qui ralentit la migration des ions vers la phase aqueuse.

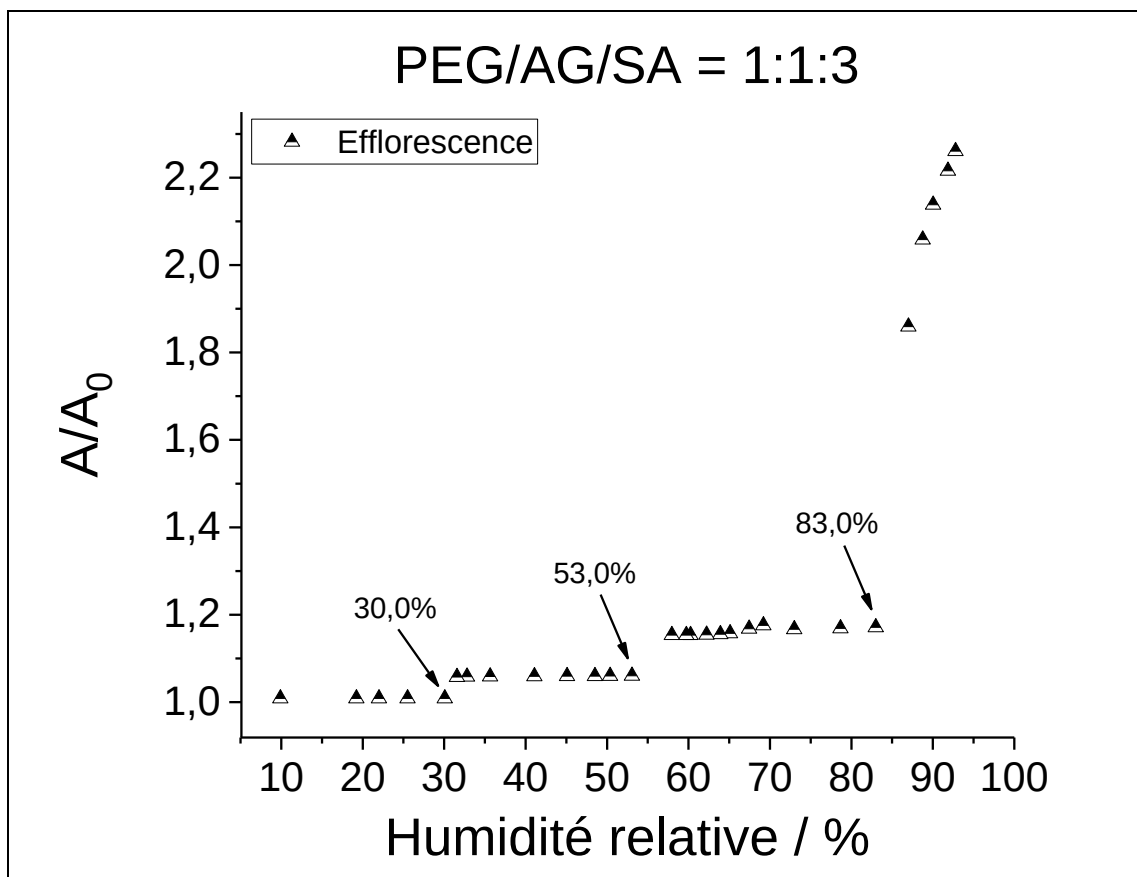


Figure 4.8: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation.

En poursuivant le processus de déshydratation de la gouttelette, le rapport A/A_0 demeure presque constant jusqu'à ce qu'il tombe à 1,06 marquant un deuxième point d'inflexion dans

la courbe à environ $53 \pm 1,5\%$. Avec cette deuxième transition, la particule devient plus opaque. Comme la RH continue à diminuer, la particule subit une troisième transition autour de $30 \pm 1,5\%$ de RH. La particule atteint sa plus petite taille qui reste alors inchangée jusqu'à la fin du processus de déshydratation de 10%, comme le montrent les Figure 4.8 et Figure 4.9. La viscosité conférée par le PEG ralentit la migration des ions dans la phase, ce qui produit une cristallisation échelonnée des composés.

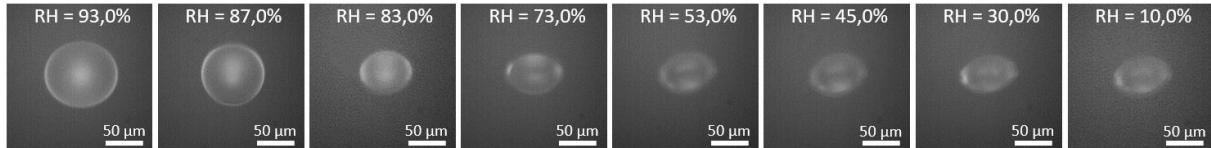


Figure 4.9: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation durant le processus d'efflorescence.

- Déliquescence

La courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) est présentée dans la Figure 4.10. La courbe montre trois transitions caractérisées par un changement abrupt de la pente de la courbe. La taille de la particule reste stable lorsque la RH du milieu est augmentée de 10 à 48%. Le rapport A/A_0 augmente de 1,00 à 1,07 lorsque la RH passe de 48,2 à $50,8 \pm 1,5\%$. Cette première transition indique l'absorption d'eau par la particule, où une fraction du mélange peut être solubilisée. La taille de la particule change très légèrement, mais elle semble moins opaque.

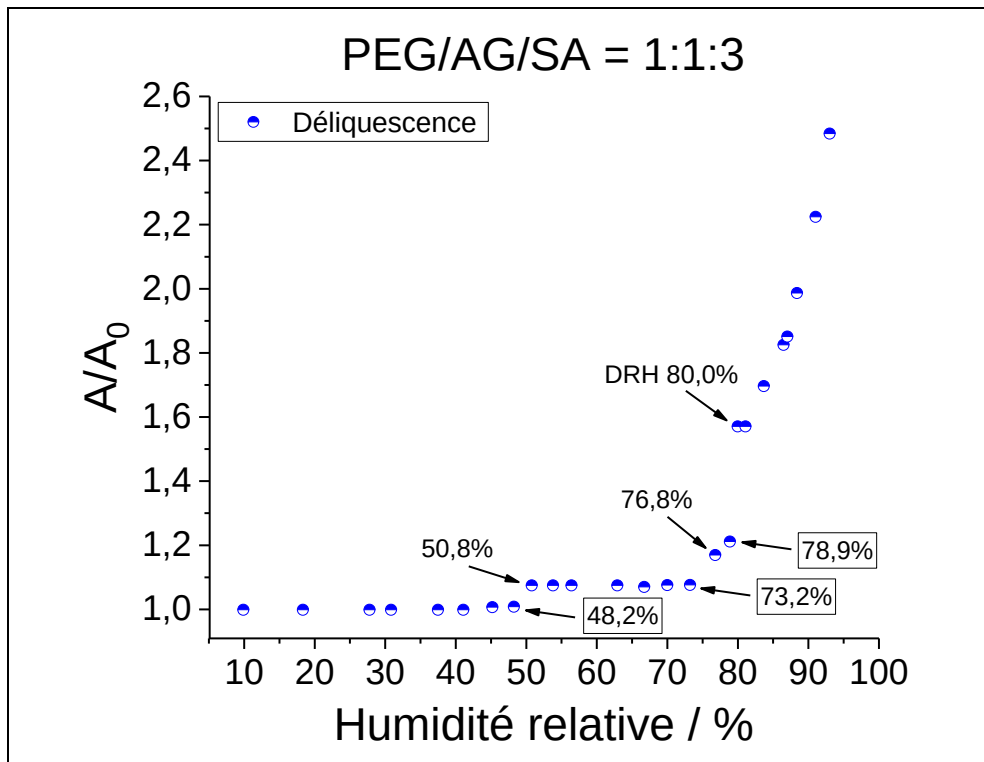


Figure 4.10: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation.

À mesure que l'humidité relative augmente, la taille de la particule ne subit aucun changement jusqu'à ce qu'une deuxième transition soit observée avec une augmentation soudaine du

rapport A/A_0 à 1,17 entre 73,2 et $76,8 \pm 1,5\%$. Lorsque la particule atteint la déliquescence totale entre 78,9 et $80 \pm 1,5\%$, le rapport A/A_0 augmente à 1,57. Cette transition est accompagnée d'un changement de la morphologie de la particule, où elle devient plus transparente et arrondie (Figure 4.11), ce qui témoigne d'une forte absorption d'eau par la solubilisation du SA. À partir de la déliquescence complète du SA, la particule continue à absorber de l'eau et à grossir pendant la montée de RH.

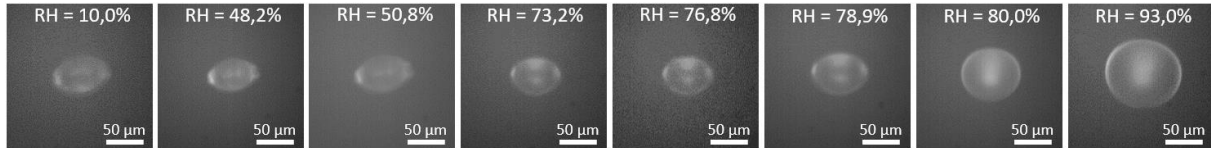


Figure 4.11: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation durant le processus de déliquescence.

4.1.3 Processus d'efflorescence et de déliquescence des particules de PEG/AG/SA (3:1:1)

- Efflorescence

Les Figure 4.12 et Figure 4.13 montrent la courbe de décroissance hygroscopique et les images optiques pendant la déshydratation d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1).

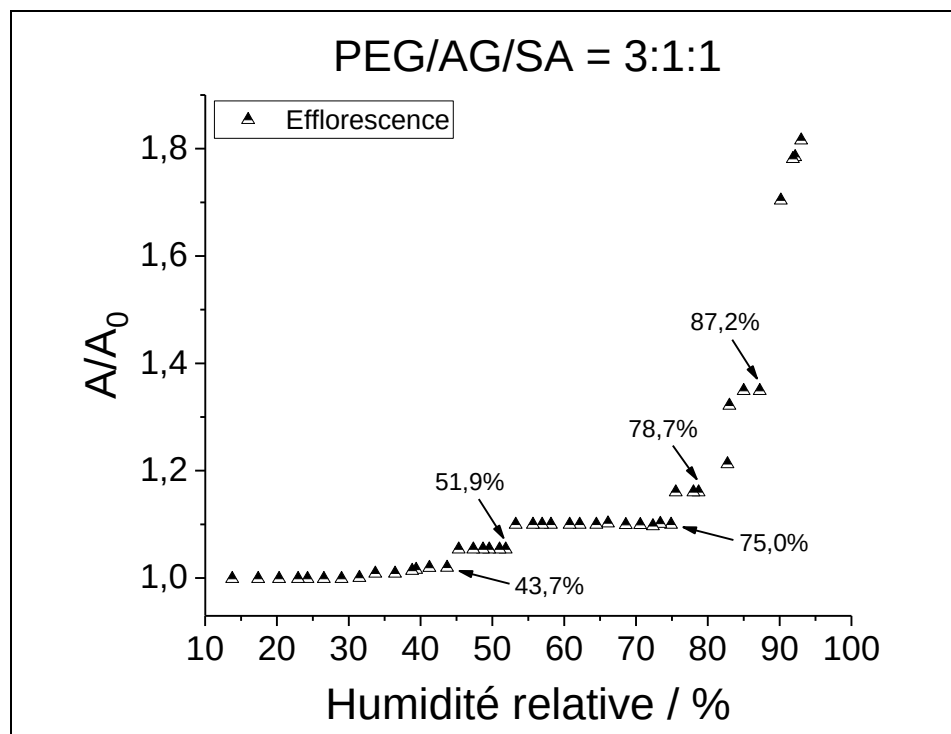


Figure 4.12: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation.

La courbe montre plusieurs changements brusques de taille pendant la déshumidification. La gouttelette stabilisée à 93% de RH a une taille importante ($A/A_0 = 1,82$). Une diminution progressive de l'humidité relative est accompagnée d'une décroissance graduelle en taille. Un premier point d'inflexion sur la courbe est observé vers $87,2 \pm 1,5\%$, ce qui s'accompagne d'une réduction drastique de la taille de la goutte ($A/A_0 = 1,35$). Une deuxième transition a

lieu à $78,7 \pm 1,5\%$; la particule devient plus opaque, ce qui pourrait signifier la formation de microcristaux distribués aléatoirement dans la particule. Le rapport A/A_0 diminue à 1,16. En poursuivant le processus de séchage, la taille de la gouttelette reste constante jusqu'à ce que le milieu atteigne un taux d'humidité de $75 \pm 1,5\%$. La morphologie de la gouttelette change alors brutalement en devenant une particule amorphe. Le rapport A/A_0 diminue légèrement à 1,10. À mesure que l'humidité relative continue à diminuer, la taille de la particule diminue encore légèrement vers 51,9% et 43,7% de RH mais sa morphologie est conservée.

Ces multiples transitions peuvent être dues à la haute viscosité de la gouttelette fournie par l'oligomère (PEG). Le SA et l'AG, initialement dissous dans l'eau et mélangés au PEG aqueux, sont piégés dans la matrice de PEG qui perd de l'eau. La vitesse de diffusion des espèces vers la fraction aqueuse est plus lente que la vitesse de diffusion de l'eau, ce qui entraîne une sursaturation locale et une cristallisation échelonnée. Les études par micro-spectrométrie Raman aideront à la compréhension de ces processus.

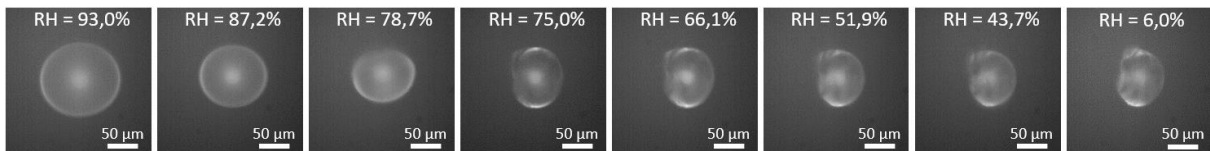


Figure 4.13: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation durant le processus d'efflorescence.

- Déliquescence

Les Figure 4.14 et Figure 4.15 montrent respectivement la courbe de croissance hygroscopique et les images optiques pendant l'humidification d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1).

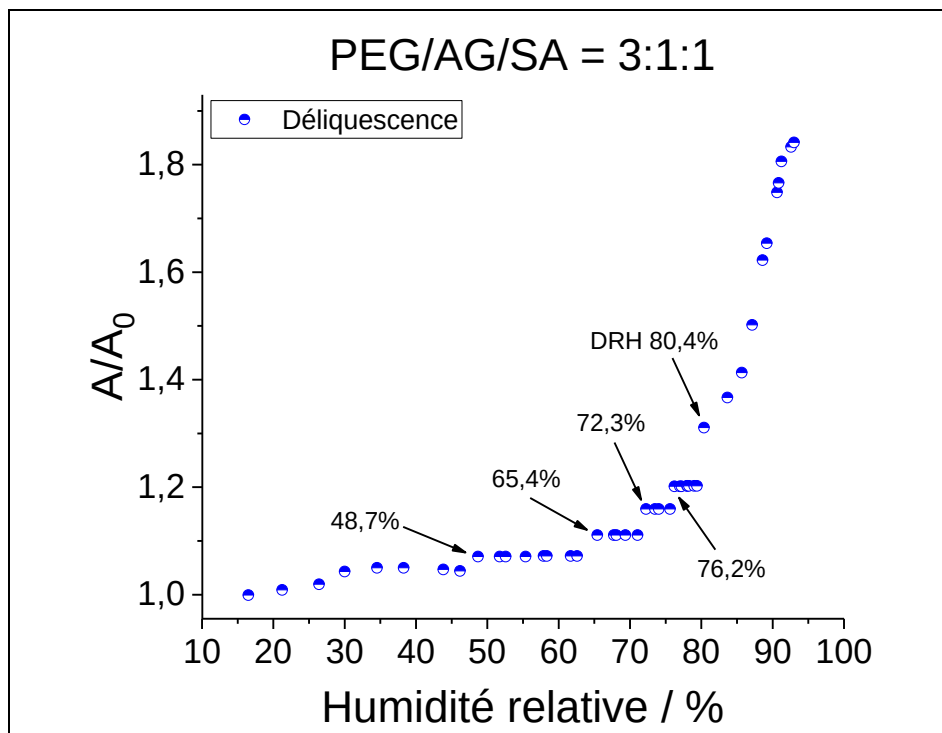


Figure 4.14: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation.

En ce qui concerne le processus de déliquescence, une augmentation de l'humidité relative du milieu conduit à l'absorption continue d'eau par la particule. La morphologie de la particule change peu à peu et semble être plus lisse avec l'augmentation de la RH. Les images optiques révèlent que la particule se transforme en gouttelette à une RH de $80,4 \pm 1,5\%$, ce qui correspond au point de déliquescence du SA. Le rapport A/A_0 est de 1,31 à cette RH. Après la déliquescence du SA, la gouttelette continue à absorber de l'eau et de croître régulièrement. Le rapport A/A_0 est de 1,84 à une RH de 93%.

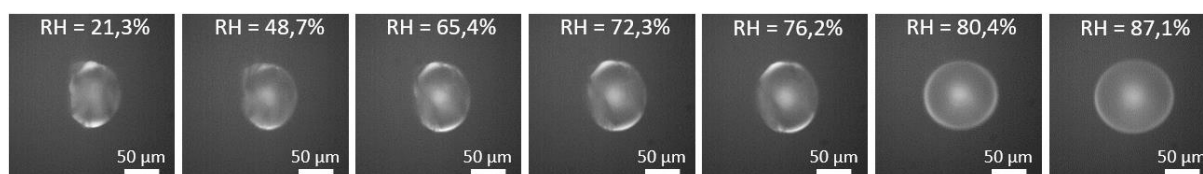


Figure 4.15: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation durant le processus de déliquescence.

Comparaison des propriétés hygroscopiques des mélanges de PEG/AG/SA

Le Tableau 4.1 résume les humidités relatives de cristallisation et de solubilisation du SA dans les mélanges étudiés de PEG/AG/SA déterminées à l'aide des images optiques. Les rapports A/A_0 à 90% de RH représentant le facteur de croissance des particules à cette humidité spécifique sont aussi répertoriés.

	PEG/AG/SA (1:1:1)	PEG/AG/SA (1:1:3)	PEG/AG/SA (3:1:1)
Efflorescence	SA: $77 \pm 1,5\%$ Totale : $32 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 3	SA: $83 \pm 1,5\%$ Totale : $30 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 3	SA: $87,2 \pm 1,5\%$ Totale : $43,7 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 5
Déliquescence	Début : $41,4 \pm 1,5\%$ SA : $80,8 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 3	Début : $50,8 \pm 1,5\%$ SA : $80 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 3	Début : $30 \pm 1,5\%$ SA : $80,4 \pm 1,5\%$ Absorption d'eau en continu
A/A_0 (90%)	1,96	2,09	1,72

Tableau 4.1: Humidités relatives de cristallisation et de solubilisation, et facteurs de croissance hygroscopique à 90% de RH, déterminés par microscopie optique pour les trois mélanges PEG/AG/SA étudiés.

Pour les trois proportions étudiées, l'humidité relative de déliquescence totale des particules est similaire. Elle est imposée par la solubilisation du SA, et les humidités relatives de déliquescence (DRH) trouvées correspondent aux DRH du SA pur pour toutes les proportions (Liang et al. 2022; Bouzidi et al. 2020; Brooks et al. 2002).

Cette première observation nous indique que la présence des composés organiques, l'AG et l'oligomère, ne diminue pas le DRH du SA dans les mélanges, comme cela se produit dans les aérosols composés de mélanges d'électrolytes (Gupta et al. 2015b; Li et al. 2021). L'acide glycolique est un acide faible qui se dissocie donc faiblement dans l'eau ($pK_a=3,83$). Cependant, la dissociation serait suffisante pour interagir avec le SA et former un mélange binaire d'électrolytes avec un comportement de déliquescence en deux étapes. Pour toutes

les proportions, la première transition correspond à l'humidité relative de déliquescence mutuelle (MDRH), où une fraction du mélange solubilise à une RH identique (point eutonique). La deuxième transition correspondra à la déliquescence totale (DRH), et celle-ci serait variable en fonction de la composition du mélange. Les résultats obtenus ici montrent plusieurs transitions partielles avant la déliquescence totale. Cependant, aucune de ces transitions partielles n'est commune aux trois mélanges, et les DRH sont identiques pour toutes les proportions, ce qui confirme l'absence d'interaction hygroscopique entre les électrolytes. Pour cette raison, dans cette thèse, les notations MDRH et MERH ne sont pas utilisées pour désigner les transitions partielles de déliquescence et d'efflorescence.

L'une des hypothèses pour lesquelles il n'y a pas d'interaction entre le SA et l'AG, est que l'AG interagit avec le PEG. En effet, des études antérieures ont suggéré une interaction entre le PEG et certains acides faibles (Castellanos et al. 2006; Norman et al. 2007).

Concernant la cristallisation prématurée du SA dans les particules, elle peut être accélérée dans les particules de grande taille (présence de germes, etc), mais pas à une RH supérieure au point de déliquescence du composé. Les résultats de cette thèse montrent en effet une cristallisation inattendue à des RH plus élevées que 80% dans deux des trois proportions étudiées. Cette cristallisation est un effet de la viscosité produite par le PEG, qui capture les ions qui doivent migrer vers la phase aqueuse, produisant une sursaturation locale et provoquant la formation de cristaux dans le PEG liquide.

La diminution de la RH a déjà été lente pendant les expériences de ce travail, en plus du temps lié à l'enregistrement des spectres Raman (~30 minutes à une RH donnée). Éventuellement, un temps additionnel de stabilisation permettra aux ions d'atteindre la phase aqueuse et de se resolubiliser.

Les courbes d'efflorescence ont également présenté plusieurs transitions partielles. Cependant, ces transitions seraient également un effet de la viscosité de la particule.

Enfin, la croissance hygroscopique à la même RH pour les trois compositions montre que le rapport A/A_0 à 90% de RH augmente avec la proportion relative de SA dans la particule. Ainsi, la particule de composition PEG:AG:SA = 1:1:3 (60% p/p de SA) présente la plus forte croissance hygroscopique des trois compositions, tandis que la particule de composition PEG:AG:SA = 3:1:1 (20% p/p de SA) présente la croissance hygroscopique la plus faible.

4.2 Mise en évidence de la séparation de phases des particules en lévitation

Après avoir étudié les propriétés hygroscopiques de la particule PEG/AG/SA, l'attention est désormais portée sur l'étude du phénomène de séparation de phases de cette particule à différentes proportions lorsque le milieu subit des changements d'humidité relative, tout en maintenant la température constante.

Néanmoins, la justification de ce comportement de phases ne peut pas être seulement expliquée par l'analyse des images optiques, en raison de l'absence de caractérisation

chimique. À cette fin, une analyse chimique approfondie sera effectuée à différents endroits de la particule PEG/AG/SA, à l'aide de la technique de micro-spectrométrie Raman. Cette technique permettra de déterminer de manière précise la composition chimique des phases liquides et solides, ainsi que celle des différents composants constitutifs, et de détecter les types de séparation de phases. De plus, une caractérisation physique concernant le changement de la morphologie de la particule sera réalisée simultanément en utilisant la microscopie optique à chaque étape de la séparation de phase.

La Figure 4.16 représente les différents points de focalisation du faisceau laser (633 nm) utilisé pour collecter les spectres Raman. La taille du spot du laser a été calculée à $\sim 1,7 \mu\text{m}$.

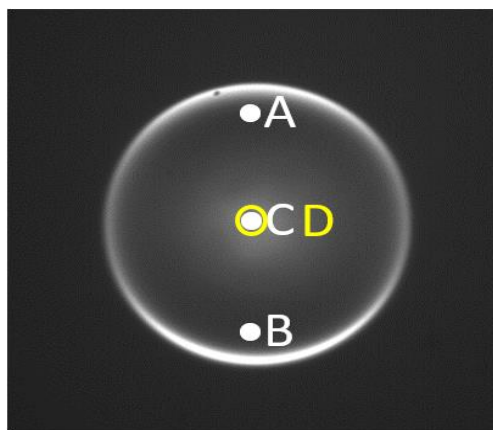


Figure 4.16: Points de focalisation du laser sur une particule de PEG/AG/SA.

Les points A, B et C représentent les points de focalisation sur la surface de la particule, tandis que le point D symbolise la focalisation en profondeur au centre de la particule. La distance à parcourir entre la surface et le noyau des particules (déplacement en z) dépend de la taille de chaque particule. Par exemple, dans le cas d'une particule de $70 \mu\text{m}$, le laser serait focalisé vers $30 \mu\text{m}$ en profondeur.

Les spectres Raman collectés sur les points de focalisation A, B, C et D d'une même gouttelette à une même RH seront normalisés en se référant à la bande d'étirement symétrique du sulfate $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ qui se trouve à un nombre d'onde de 981 cm^{-1} . Cela permettra de comparer les variations d'intensités des autres composés avec la position de la focalisation sur la particule et de détecter les hétérogénéités dans la gouttelette.

4.2.1 PEG/AG/SA (1:1:1)

- Séparation de phases pendant la déshydratation

Des spectres Raman ont été collectés tout au long du processus de déshydratation. La RH est diminuée très lentement ($0,5\%.\text{min}^{-1}$) et maintenue sur chaque palier pendant l'enregistrement des spectres Raman.

○ RH = 93%

Pour comprendre et observer efficacement la séparation de phases et l'aspect morphologique de la particule, il est crucial de l'observer dans un état aqueux et homogène. Pour cette raison, la particule a été soumise à une humidité relative de 93%, qui est la valeur maximale pouvant être atteinte par notre humidificateur. À cette RH, toutes les espèces (PEG, AG et SA) sont présentes dans leur état aqueux. Les vibrations des composés sont extrêmement sensibles à leur état physique. La position, la forme et l'intensité des bandes Raman varient en fonction de l'état physique, et l'identification peut être réalisée avec une grande précision.

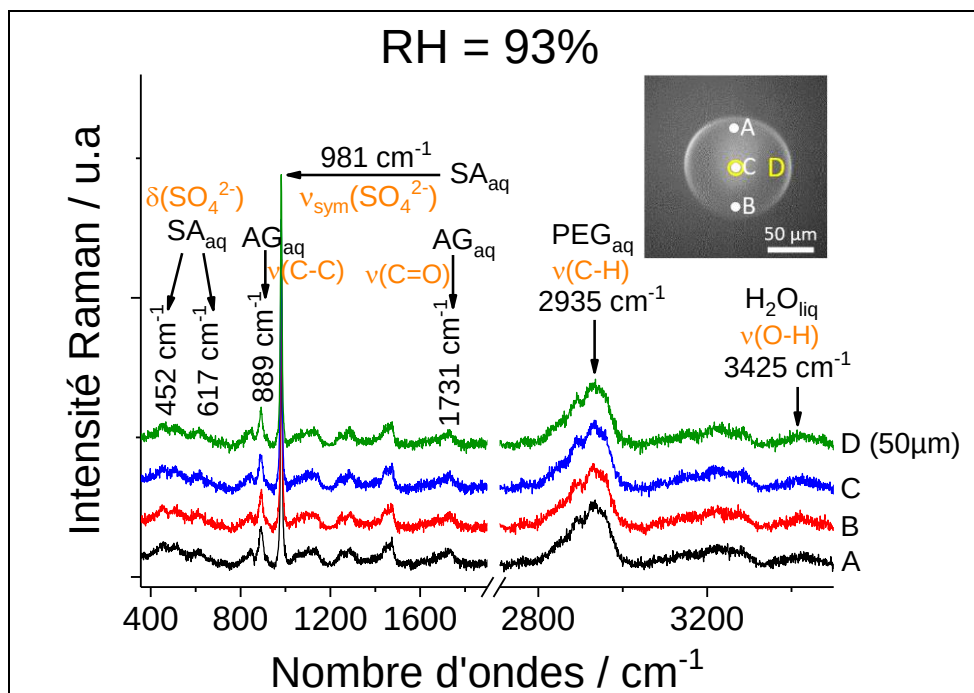


Figure 4.17: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 93% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

La Figure 4.17 présente les spectres Raman collectés et normalisés sur les quatre points de focalisation d'une goutte de 116 μm de diamètre. Le spectre D a été collecté à une profondeur de la goutte de $50 \pm 5 \mu\text{m}$. Les spectres Raman obtenus en surface et au bord de la particule (points A, B et C) et au cœur de celle-ci (point D), révèlent une convergence des rapports d'intensité des bandes. Ils témoignent de l'homogénéité de tous les composants présents à l'état aqueux.

En conséquence, à 93% de RH, la gouttelette est composée d'une seule phase aqueuse et toutes les espèces sont distribuées de manière homogène dans la goutte.

○ RH = 91%

À 91% de RH, la gouttelette diminue très légèrement en taille. Elle passe de 116 μm à 114 μm . La Figure 4.18 montre les spectres des points A, B, C et D à 91% de RH. Le rapport d'intensité des bandes pour les quatre points est conservé et tous les spectres sont dans leur état aqueux.

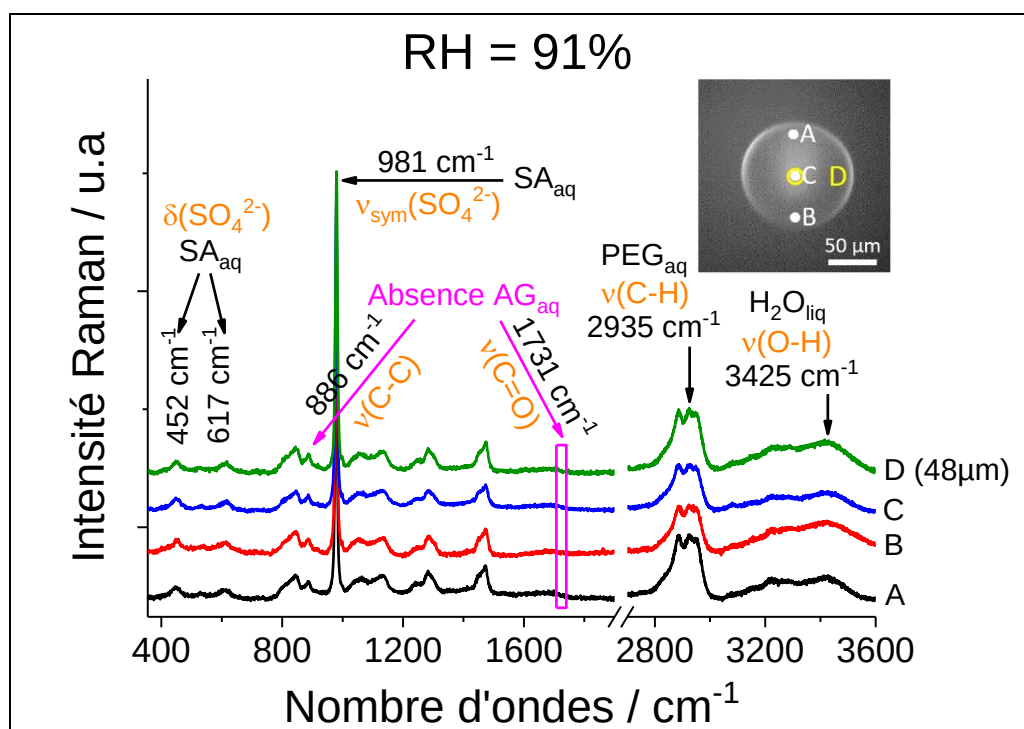


Figure 4.18: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 91% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

Cependant, un changement majeur est observé pour tous les spectres. En effet, les bandes caractéristiques de l'AG, situées à 886 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C})$) et 1731 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$) ne sont plus observées sur les spectres Raman. Deux hypothèses sont considérées : (i) une interaction moléculaire de l'AG avec le PEG qui modifie les intensités et les positions des bandes Raman ; ou (ii) la volatilisation de l'AG. Concernant la première hypothèse, une interaction moléculaire entre le PEG et l'acide carboxylique tel que l'AG pourrait expliquer la disparition de la bande à 1731 cm^{-1} . En plus, l'intensité de la bande à 886 cm^{-1} peut se déplacer et diminuer en intensité avec l'interaction, et peut être recouverte par les bandes du PEG situées dans cette région spectrale. En raison de la diminution très légère (environ $2 \mu\text{m}$) en taille de la particule, la focalisation du faisceau laser en profondeur (point D) a été effectuée à $48 \mu\text{m}$.

Afin d'identifier clairement les bandes de PEG et de l'AG observées dans le mélange, la Figure 4.19 illustre les spectres des composés purs en phase aqueuse.

Concernant l'hypothèse d'une volatilisation de l'AG, il est connu que l'évaporation d'un composé avec une certaine tension de vapeur peut être accélérée à l'échelle de la particule en raison de la surface spécifique élevée d'une gouttelette micrométrique. En effet, de nombreuses études ont montré que l'évaporation de certaines espèces peut être favorisée au cours des cycles d'hydratation et de déshydratation (Li et al. 2017; 2021; Cai et Zhao 2018; Q. Ma, Zhong, et al. 2019; Q. Ma, Liu, et al. 2019; Wu et al. 2020). La micro-spectrométrie Raman peut étudier ces processus in-situ en observant la disparition ou la diminution de l'intensité de raies caractéristiques au cours de temps. (Braban et al. 2003; Wang et al. 2017).

La volatilisation de l'AG est aussi justifiée par la disparition de la bande d'étirement C-H autour de 2935 cm^{-1} . Dans le mélange, cette bande change légèrement la forme de la bande située à 2935 cm^{-1} correspondant aux modes d'étirement C-H du PEG aqueux (Figure 4.19). Cependant, la disparition des autres bandes caractéristiques de l'AG est aussi accompagnée par la disparition de cette bande observée par le changement d'allure de la région $\nu(\text{C-H})$ du PEG.

En bref, à 91% de RH, l'acide glycolique (AG) a été évaporé, et la gouttelette est composée d'une seule phase aqueuse, et toutes les espèces sont distribuées de manière homogène dans la gouttelette.

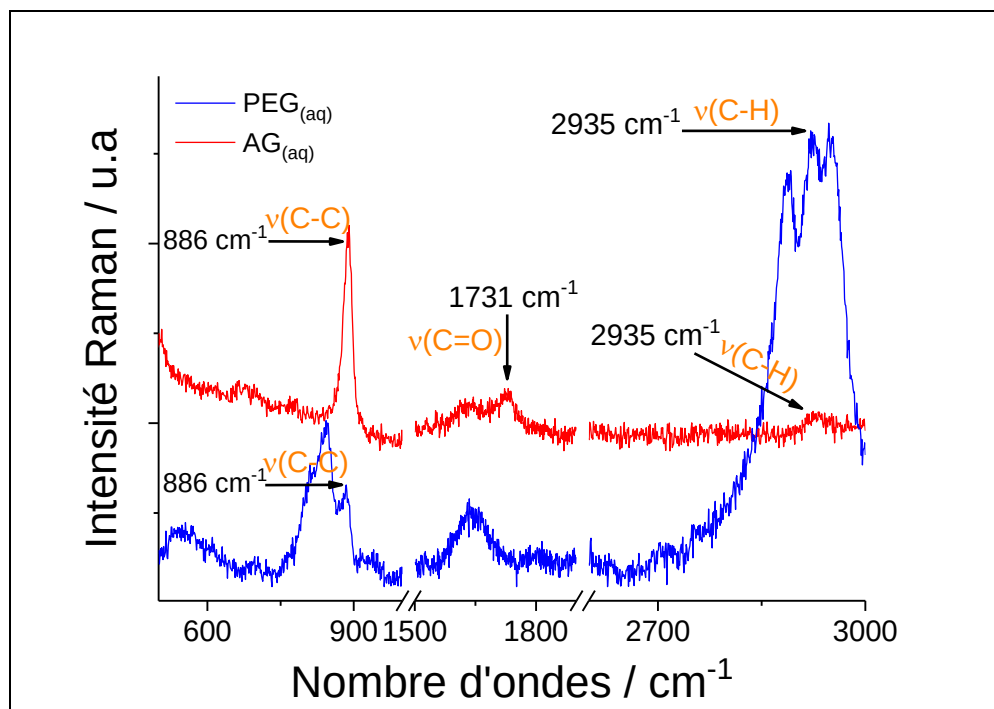


Figure 4.19: Spectres Raman des solutions aqueuses du PEG et de l'AG dans les régions spectrales 500-1000, 1500-1900 et 2600-3000 cm^{-1} .

○ RH = 87,8%

Lorsque l'humidité relative diminue à 87,8 %, le diamètre de la particule continue à diminuer très faiblement. Elle mesure $112\text{ }\mu\text{m}$. En raison de cette diminution très légère en taille, la focalisation du faisceau laser en profondeur (point D) a été effectuée à $46\text{ }\mu\text{m}$. Des spectres Raman ont été collectés sur les points de focalisation A, B, C et D (Figure 4.20). À cette RH, tous les composés dans la particule sont à l'état aqueux sur tous les spectres des points A, B, C, et D. Les bandes caractéristiques de l'AG ne sont pas observées à cette humidité.

Cependant, les rapports des bandes ne sont pas les mêmes sur tous les points de focalisation. Les bandes caractéristiques du PEG varient en intensité par rapport aux bandes du SA sur les différents points. Les spectres montrent que les bandes ont conservé leur forme et leur position, mais pas leur intensité relative. Cela indique que la particule est hétérogène, et que les composés sont plus ou moins concentrés en différents endroits. Par exemple, le point B montre une concentration inférieure de PEG aqueux, tandis que le point C montre une

concentration supérieure. Les bandes du SA ont la même intensité sur les quatre points de focalisation, car les spectres ont été normalisés par la bande la plus intense du SA.

À 87,8% d'humidité relative, une séparation de phase aqueuse-aqueuse a été constatée. L'image optique de la particule à cette humidité (Figure 4.20) ne permet pas de visualiser cette séparation de phases aqueuses. Ce phénomène a été détecté uniquement à partir des spectres Raman réalisés sur les différentes zones de la particule.

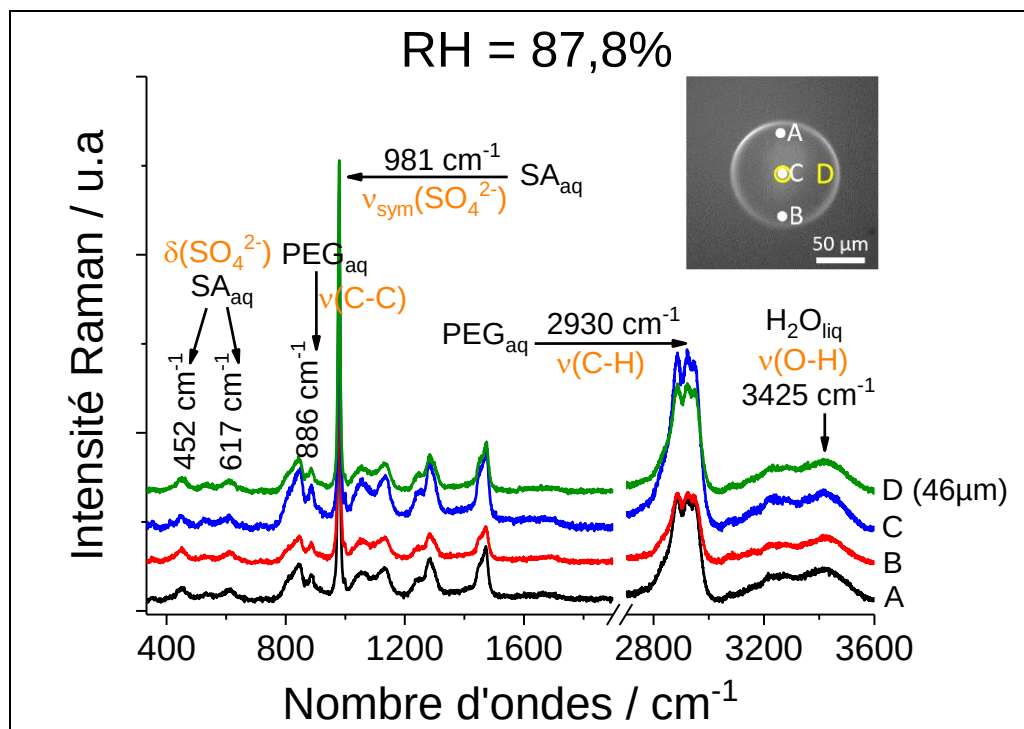


Figure 4.20: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 87,8% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

○ RH = 85%

L'humidité relative est diminuée à 85%, et la taille de la gouttelette continue à évoluer. Elle mesure 89 μm . Des spectres Raman ont été collectés sur les points de focalisation A, B, C et D (44 μm). À cette RH, un comportement de phases atypique a été observé. La Figure 4.21-(a) présente la région spectrale de la bande $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA, et la Figure 4.21-(b) celle des bandes $\nu(\text{C-H})$ du PEG.

La Figure 4.21-(a) montre que la bande $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA des points A, B et C est devenue plus fine et s'est déplacée vers 975 cm^{-1} , ce qui signifie que le sulfate se trouve dans une phase cristalline. Au point D, cette bande est observée à 980 cm^{-1} , nombre d'onde caractéristique du SA à l'état aqueux, mais avec un épaulement à 975 cm^{-1} .

Ce phénomène est inattendu, car comme indiqué précédemment dans ce chapitre, la déliquescence totale du SA est atteinte à environ 80% de RH. Cela implique qu'un autre phénomène dans la gouttelette peut être responsable d'une cristallisation à une RH supérieure au seuil de déliquescence.

Concernant la région spectrale la plus caractéristique du PEG [Figure 4.21-(b)], il est constaté que la forme des bandes $\nu(\text{C-H})$ du PEG change par rapport à celle de la Figure 4.20. La forme des bandes des points A, B et C est caractéristique du PEG liquide (sec), et la forme des bandes du point D montre un mélange du PEG dans son état liquide et aqueux.

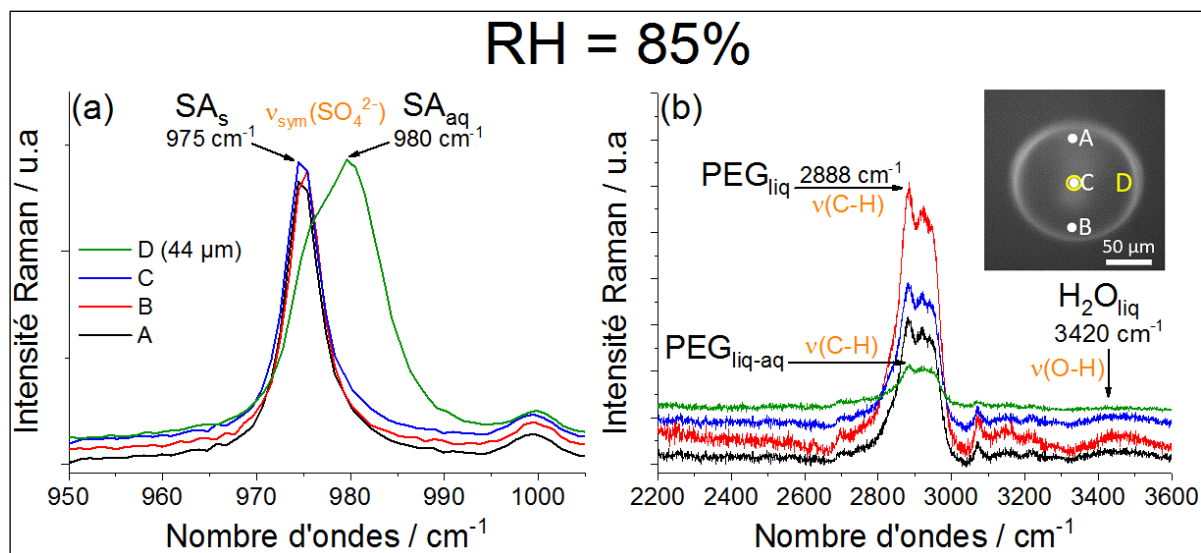


Figure 4.21: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm^{-1} (a) et 2200-3600 cm^{-1} (b), à 85% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

Les points A, B et C sont des points de focalisation du laser Raman sur la surface de la goutte, ce qui permet d'inférer que le SA aqueux est principalement concentré vers le cœur de la particule, tandis que le PEG liquide migre vers la surface. De plus, la bande du PEG liquide sur les points A, B et C varie en intensité, caractéristique d'une hétérogénéité dans la phase.

La formation prématurée des cristaux de SA est donc une conséquence du séchage du PEG. Les ions ammonium et sulfate initialement mélangés avec le PEG aqueux, migrent vers le cœur de la particule qui est riche en eau. Cependant, la vitesse de diffusion de l'eau est supérieure à celle des ions, ce qui cause une sursaturation locale des ions dans la matrice de PEG. L'activité de l'eau diminue localement ($< 0,8$) et cause la formation de microcristaux de SA. Une étude précédente sur des gouttelettes de PEG de masse moléculaire 400 (PEG-400) et de SA a montré que la vitesse de migration des ions inorganiques vers la phase interne de la particule est moins rapide que celle de l'eau. Les auteurs ont estimé que le temps nécessaire à la migration des ions inorganiques vers le cœur de la particule était de 45 minutes (Ciobanu et al. 2009). Des autres études ont montré le rôle de la viscosité sur les taux de diffusion et l'influence de l'eau au sein des particules (Renbaum-Wolff et al. 2013; Power et al. 2013; Kidd et al. 2014).

En conséquence, on peut en déduire qu'à 85% d'humidité relative, la particule est organisée en structure « core-shell ». Dans cette structure, la couche interne est riche en sel inorganique (le SA très solubles dans l'eau), tandis que la couche externe est riche en PEG.

Finalement, à une RH de 85%, trois phases coexistent : solide-liquide-aqueuse, représentées par les phases de SA solide, de PEG liquide et d'une solution aqueuse de SA (contenant une faible teneur en PEG). L'image optique collectée à 85% ne montre pas ce type de séparation dans la goutte. La caractérisation chimique résolue spatialement par micro-spectrométrie Raman a été fondamentale pour détecter ce comportement.

Des études antérieures sur des particules mixtes organiques/inorganiques contenant du PEG-400 et des sels tels que NaCl et SA avaient montré une séparation de phase liquide-liquide (Marcolli et Krieger 2006; Ciobanu et al. 2009). Ce travail est le premier à démontrer la formation de sulfate d'ammonium solide à une humidité relative supérieure à 80%, ainsi que la séparation des phases solide-liquide-aqueuse dans une gouttelette.

o RH entre 83 et 25%

La diminution de l'humidité relative se poursuit. La morphologie et la composition de la particule sont suivies pendant la variation lente de la RH. La Figure 4.22 présente deux zones représentatives des spectres Raman pendant la diminution de la RH entre 83 et 25%. Les spectres ont été collectés au centre de la particule (point C). Il convient de noter que les bandes caractéristiques de l'acide glycolique n'ont été observées dans aucun spectre au cours de la descente. La taille des particules évolue également de 82 μm à 83% de RH à 74 μm pour la particule sèche à 25% de RH.

L'analyse des spectres Raman à la surface de la particule dans la région spectrale du mode $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ du SA [Figure 4.22-(a)] révèle que du SA solide continue à être observé entre 83% et 81% de RH. Cependant, à une RH de 80%, le SA se trouve à l'état aqueux, car la bande à 975 cm^{-1} est décalée vers 980 cm^{-1} , et une augmentation de la largeur à mi-hauteur de cette bande est également observée. Ces résultats montrent que le SA solubilise, c'est-à-dire que les ions ont finalement diffusé vers la couche riche en eau. Des spectres sur les autres points de focalisation (A, B et D) ont été collectés et montrent le même résultat.

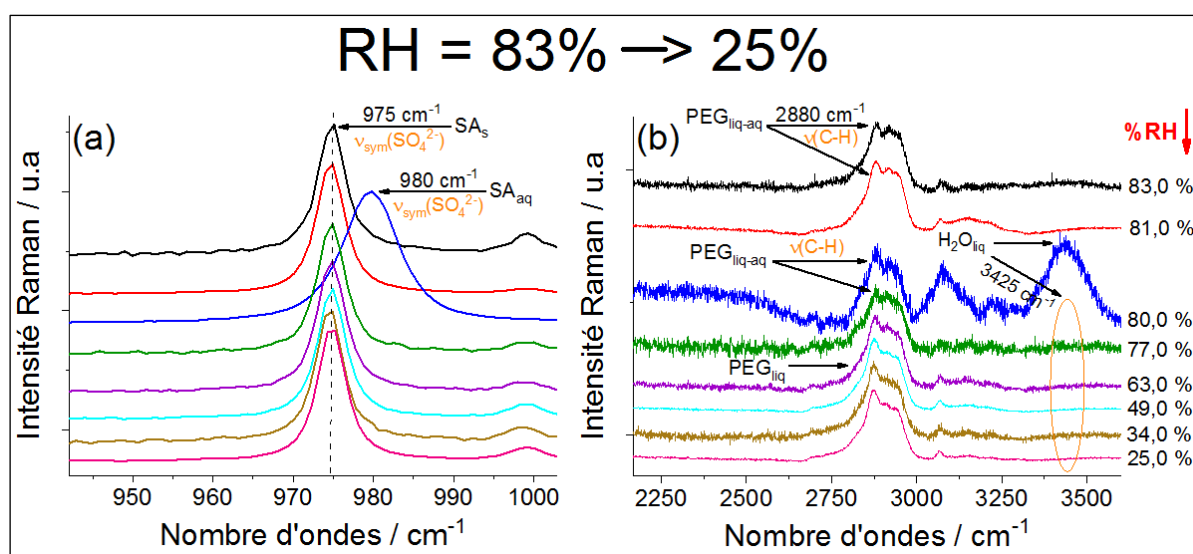


Figure 4.22: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm^{-1} (a) et 2200-3600 cm^{-1} (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 83 et 25%.

Parallèlement, la forme des bandes de la région spectrale du $\nu(\text{C-H})$ du PEG [Figure 4.22-(b)] révèle qu'entre 83% et 80%, le PEG liquide coexiste avec une phase aqueuse. Cependant, la phase liquide (PEG sec) prédomine à la surface de la gouttelette.

À un taux d'humidité de 77%, la cristallisation complète du SA dans la particule est observée par la position de la bande à 975 cm^{-1} et sa forme plus fine. Des spectres ont été pris sur des autres points de la particule, et le SA aqueux n'a pas été détecté. La forme de la bande du PEG suggère la présence de quelques traces d'eau, car il est observé un mélange de PEG liquide-aqueux avec une prédominance de la phase liquide. Le PEG est observé complètement sec à une RH de 63%.

À un taux d'humidité inférieur à 63%, et jusqu'à la fin de la déshydratation (25%), tous les spectres présentent des caractéristiques spectroscopiques similaires en termes de largeur, forme et position des bandes. La taille de la particule continue à diminuer légèrement entre 63 et 25% de RH due à quelques traces d'eau qui n'ont pas été détectées par les spectres Raman (voir Figure 4.4 et Figure 4.5).

Le Tableau 4.2 résume les étapes de la séparation des phases lors de la déshydratation des gouttelettes.

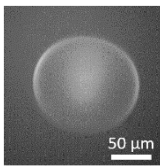
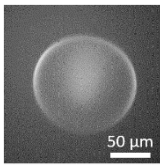
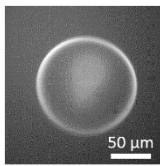
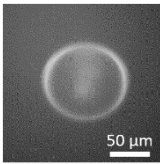
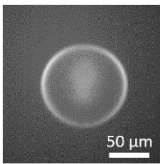
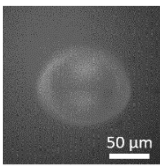
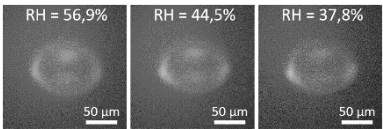
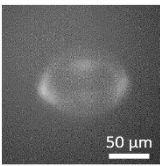
RH $\pm 1,5\%$	Phases	Caractéristiques
93% 	Monophasique : Phase aqueuse	Toutes les espèces en phase aqueuse sont réparties de manière homogène dans la particule
91% 	Monophasique : Phase aqueuse	Toutes les espèces en phase aqueuse sont réparties de manière homogène dans la particule. Disparition de l'AG
87,8 % 	Biphase : Aqueuse-Aqueuse	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces en phase aqueuse : Une phase riche en PEG + une phase riche en SA
85% 	Triphase : Aqueuse-Liquide-Solide	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces : Une phase aqueuse riche en SA Une phase liquide de PEG sec une phase solide de cristaux de SA
80% 	Biphase : Liquide-Aqueuse	Une phase aqueuse riche en SA Une phase liquide de PEG sec Structure « core-shell »
77% 	Triphase : Aqueuse-Liquide-Solide	Traces de PEG en phase aqueuse Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Une phase solide de SA au cœur de la particule
<63% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Une phase solide de cristaux de SA au cœur de la particule Traces d'eau dans la particule
32% 	Biphase (composés purs) Solide-Liquide	Particule sèche

Tableau 4.2: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1).

- Séparation de phases pendant l'hydratation

La séparation de phases des particules complexes n'est pas exclusivement dédiée au processus d'efflorescence. Or, il a été démontré dans des études antérieures qu'une séparation de phase liquide-liquide peut avoir lieu lorsque l'humidité relative du milieu augmente, c'est-à-dire pendant le processus de déliquescence de la particule, que celle-ci soit composée d'un mélange organique/inorganique (Ciobanu et al. 2009) ou d'un mélange organique/organique (Song et al. 2020). Le phénomène de séparation de phase liquide-liquide est donc un processus réversible en fonction de l'augmentation ou de la diminution de l'humidité relative.

Dans ce contexte, nous examinons dans cette section l'évolution du phénomène de séparation de phases de la gouttelette PEG/AG/SA (1:1:1) à mesure que l'humidité relative du milieu augmente, c'est-à-dire durant le processus de déliquescence de la particule.

La particule à 25% de RH est exposée à l'humidité relative. Les spectres Raman ne montrent aucun changement important entre 25 et 60% de RH, où la particule est composée de SA solide au cœur de la particule, et de PEG liquide (sec) placé principalement à la périphérie de la particule. Les bandes caractéristiques de l'acide glycolique n'ont pas été observées dans aucun spectre au cours de l'augmentation de RH. La Figure 4.23 présente deux zones représentatives des spectres Raman pendant l'augmentation de la RH entre 60% et 89,2%. Les spectres ont été collectés au centre de la particule.

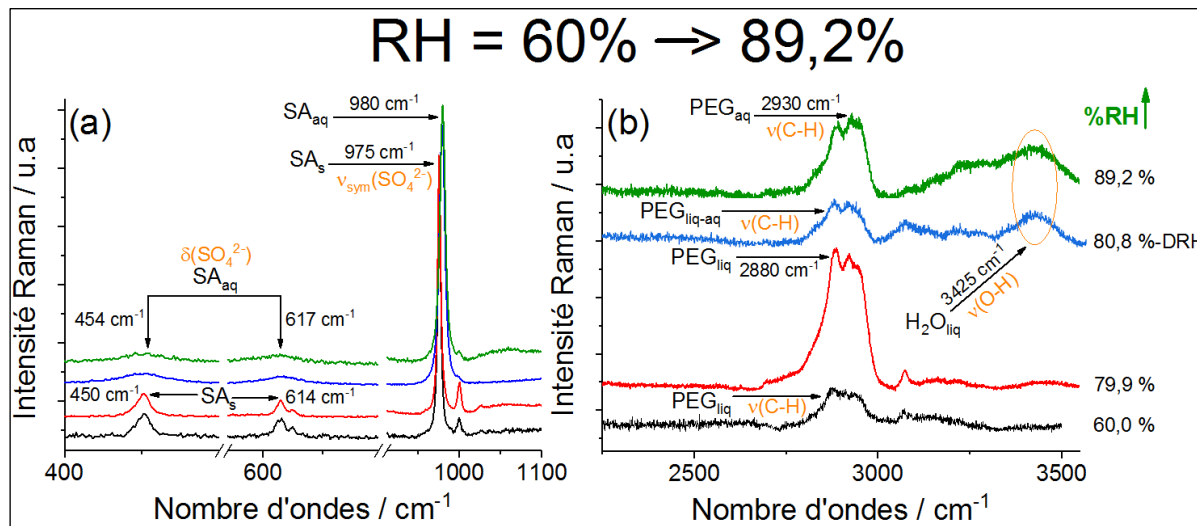


Figure 4.23: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales (a) région 400-1100 cm⁻¹ et (b) 2250-3500 cm⁻¹, lorsque l'humidité relative augmente entre 60 et 89,2%.

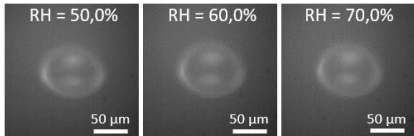
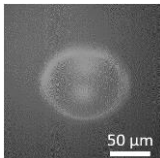
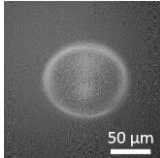
À un taux d'humidité relative de 60%, la particule est composée de SA solide et de PEG liquide. Les positions et les formes distinctives de leurs bandes caractéristiques fines en sont les preuves, indiquant que la particule n'avait pas encore commencé à absorber l'eau à cette RH (spectre noir). Cette constatation est confirmée par l'image optique qui présente une opacité significative à 60% (Tableau 4.3).

Cette situation perdure jusqu'à ce que la particule approche du point de déliquescence du SA (DRH). À 79,8% de RH, le spectre Raman montre que le SA est encore à l'état solide et le PEG est liquide (sec). La bande du PEG est plus intense dans le spectre à cette humidité, ce qui peut être dû à un endroit sur la particule où la couche de PEG est plus épaisse. Une légère augmentation de la bande Raman caractéristique de l'étirement O-H de l'eau vers 3425 cm^{-1} a été observée. Cette absorption d'eau a également été observée sur l'image optique qui semble moins opaque.

À 80,8%, le SA se solubilise (point de déliquescence totale du SA). Le spectre Raman montre un changement sur les bandes du SA qui deviennent plus larges, et principalement la raie à 975 cm^{-1} est décalée vers 980 cm^{-1} . Le PEG absorbe encore de l'eau : sa bande montre un mélange de PEG liquide et aqueux avec une prédominance de la phase aqueuse accompagnée d'une augmentation de l'intensité de la bande d'étirement O-H de l'eau liquide. De plus, l'image optique collectée à 80,8% révèle une augmentation de la transparence et de la taille de la particule en raison de cette absorption d'eau.

À 89,2%, l'analyse du spectre Raman montre que toutes les espèces sont à l'état aqueux. Une augmentation très significative de la bande de l'eau est observée, ainsi qu'une augmentation de la taille de la particule comme le montre son image optique (Tableau 4.3).

En conclusion, juste avant la déliquescence du SA à 79,9% de RH, la particule a commencé à absorber de l'eau mais le spectre ne montre aucune espèce en phase aqueuse, probablement en raison des faibles quantités présentes. Ensuite, après la déliquescence du SA à 80,8% de RH, la phase aqueuse riche en SA est séparée de la phase liquide de PEG. Le PEG est finalement solubilisé complètement vers 89,2% de RH. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 4.3.

RH $\pm 1,5\%$	Phases	Caractéristiques
<79,9% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Une phase solide de cristaux de SA au cœur de la particule
79,9% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Une phase solide de cristaux de SA au cœur de la particule
80,8% 	Triphase Aqueuse-Aqueuse-Liquide	Une phase aqueuse riche en SA Une phase aqueuse riche en PEG Une phase liquide de PEG sec

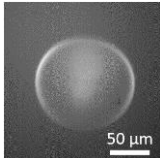
RH $\pm 1,5\%$	Phases	Caractéristiques
89,2% 	Monophasique : Phase aqueuse	Toutes les espèces sont en phase aqueuse

Tableau 4.3: Évolution des phases pendant l'hydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1).

4.2.2 PEG/AG/SA (1:1:3)

Dans cette section, l'objectif est d'examiner (uniquement pendant la déshydratation) l'effet d'un excès de SA sur la séparation de phases des particules.

La taille de la gouttelette PEG/AG/SA (1:1:3) présentée ici était d'environ 97 μm à 93% de RH. Dans cette optique, la mise au point du laser à l'intérieur de la particule a été réalisée à une profondeur maximale de 40 μm , puis a été modifiée en fonction de la variation de taille de la particule en réponse à l'humidité relative.

Les spectres Raman ont été collectés pendant la diminution de la RH et à différents points de focalisation du laser sur la goutte et les résultats sont détaillés ci-dessous.

o RH = 93%

La Figure 4.24 montre les spectres Raman collectés aux différentes positions de focalisation dans une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:3) à 93% d'humidité relative.

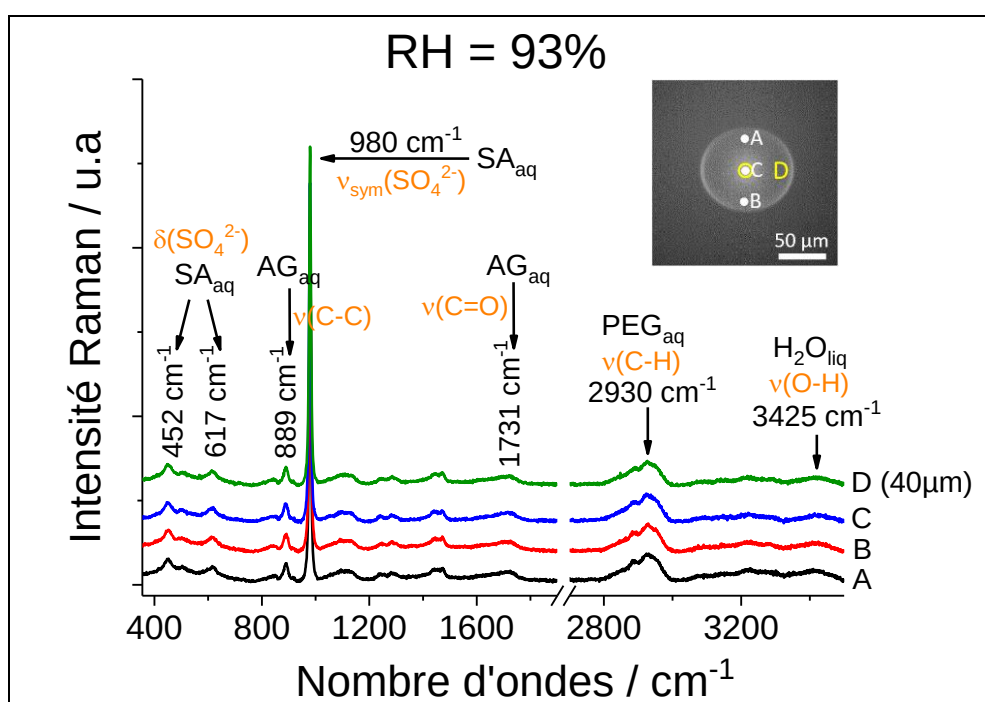


Figure 4.24: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 93% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

Comme pour le rapport PEG/AG/SA = 1:1:1, à 93% d'humidité relative, toutes les espèces se trouvent dans une phase aqueuse à l'intérieur de la gouttelette et sont réparties de manière homogène pour former une seule phase. Le rapport entre les bandes reste le même dans toutes les zones de la gouttelette. L'acide glycolique est clairement observé par la bande d'intensité moyenne à 889 cm^{-1} qui est toujours accompagnée par des bandes d'intensité faible de l'étirement C=O à 1731 cm^{-1} et de l'étirement C-H à 2930 cm^{-1} qui se superpose aux bandes C-H du PEG. Les bandes caractéristiques des ions sulfate et ammonium sont intenses en raison de leur concentration élevée dans le mélange. La position du mode d'étirement SO_4^{2-} à 980 cm^{-1} et leur largeur des bandes confirment l'état aqueux du SA. L'allure de la bande large du PEG dans la région entre 2800 et 3000 cm^{-1} montre que cette espèce ne se trouve que dans la phase aqueuse.

En résumé, aucune séparation de phase n'a été observée à une humidité relative de 93%.

○ RH = 91%

Les spectres Raman aux différents endroits de la particule PEG/AG/SA (1:1:3) à une humidité relative de 91% sont illustrés dans la Figure 4.25.

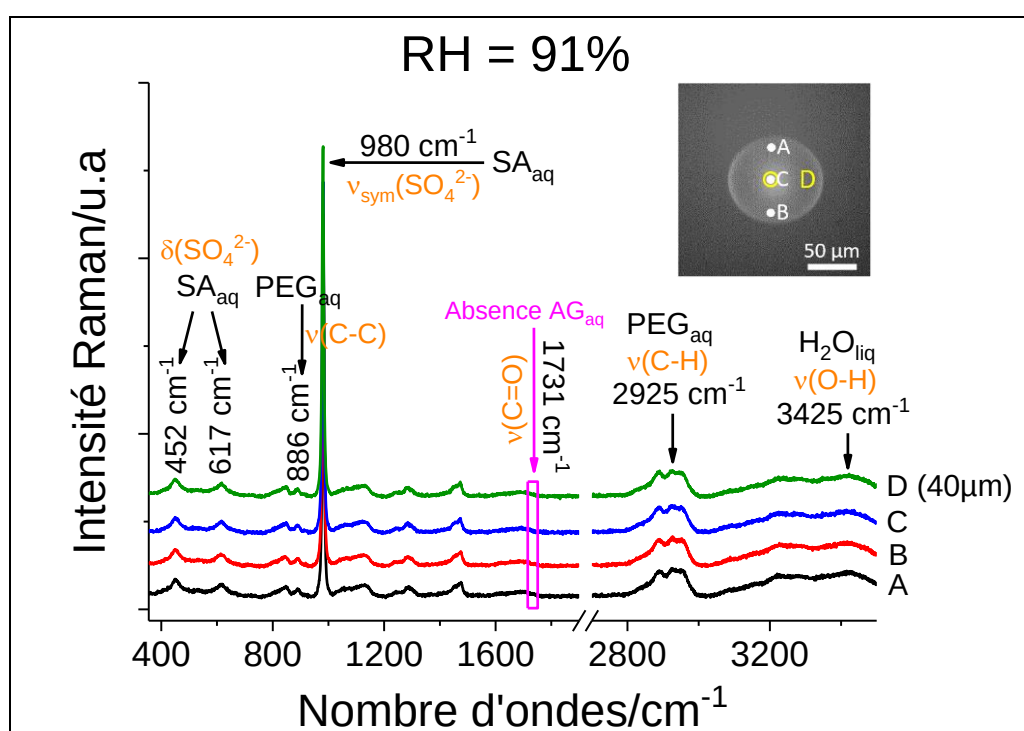


Figure 4.25: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales $400\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ et $2700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, à 91% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

La position, la forme et la largeur des bandes à mi-hauteur indiquent que toutes les espèces se trouvent dans la phase aqueuse. Tout comme pour le rapport PEG/AG/SA = 1:1:1, à une humidité relative de 91%, les bandes caractéristiques de l'AG, localisées à 889 cm^{-1} et 1731 cm^{-1} , sont absentes dans les spectres acquis à divers emplacements de la gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:3). Le changement dans la forme de la bande du PEG située à 2925 cm^{-1} est

également dû à la disparition de l'AG, qui présente une raie de faible intensité à ce nombre d'onde. Par conséquent, cette bande correspond toujours au PEG en solution aqueuse.

Tous les spectres collectés aux différents points de la particule montrent que les rapports d'intensités des bandes présentes sont constants pour tous les spectres collectés. Par conséquent, aucune séparation de phase n'a été constatée à 91% de RH. Les espèces sont réparties de manière homogène et forment une seule phase.

○ RH = 89%

Une diminution très faible de l'humidité relative a été poursuivie pour atteindre 89%. Les spectres Raman sur les différents emplacements de la particule sont présentés dans la Figure 4.26. Le SA a été utilisé pour normaliser les spectres et pourtant, les bandes du PEG varient de manière relative au SA. Les spectres A, B, C et D révèlent que les intensités des bandes de PEG sont différentes pour toutes les positions, avec des diminutions importantes au cœur de la particule (point D).

En bref, à 89% de RH, le PEG est encore en phase aqueuse. Les PEG et SA sont répartis de manière hétérogène et forment deux phases aqueuses : une phase aqueuse riche en SA et une phase aqueuse riche en PEG.

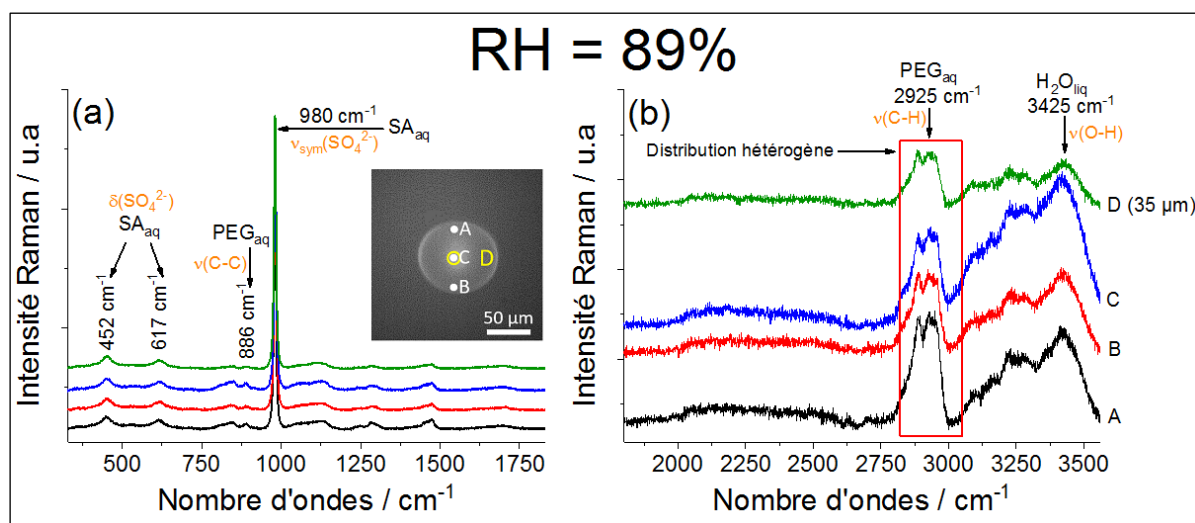


Figure 4.26: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 400-1800 cm^{-1} (a) et 1800-3550 cm^{-1} (b), à 89% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

○ RH = 87%

Les spectres Raman de la particule collectés à 87% sont illustrés dans la Figure 4.27. La position et la forme de la bande du mode de vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA sur les spectres des points A, C et D confirment la présence du SA en solution aqueuse [Figure 4.27-(a)]. En revanche, le spectre collecté au point B (spectre rouge) montre une double bande avec une raie plus fine et intense autour de 975 cm^{-1} et un épaulement vers 980 cm^{-1} . La raie à plus faible nombre d'onde est attribuée sans aucune ambiguïté au SA solide.

Tout comme dans le cas du mélange PEG/AG/SA (1:1:1), une cristallisation partielle prématurée du SA est observée à une RH bien supérieure au point de déliquescence du SA. La concentration élevée en SA a accéléré ce processus, qui résulte de la faible vitesse de diffusion des ions à travers le milieu visqueux de PEG en direction de la phase aqueuse au cœur de la particule. Cette cristallisation accélérée est induite par une réduction locale de l'activité de l'eau au sein du PEG ($< 0,8$), entraînant une sursaturation des ions sulfate et ammonium. Ces ions cristallisent alors au sein de la matrice de PEG liquide sec.

Les spectres Raman de la région spectrale d'intérêt pour observer le comportement du PEG [Figure 4.27-(b)] montrent des mélanges de PEG liquide et PEG aqueux distribués de manière hétérogène dans la particule.

En résumé, à 87% de RH, une séparation des phases solide-liquide-aqueuse a eu lieu.

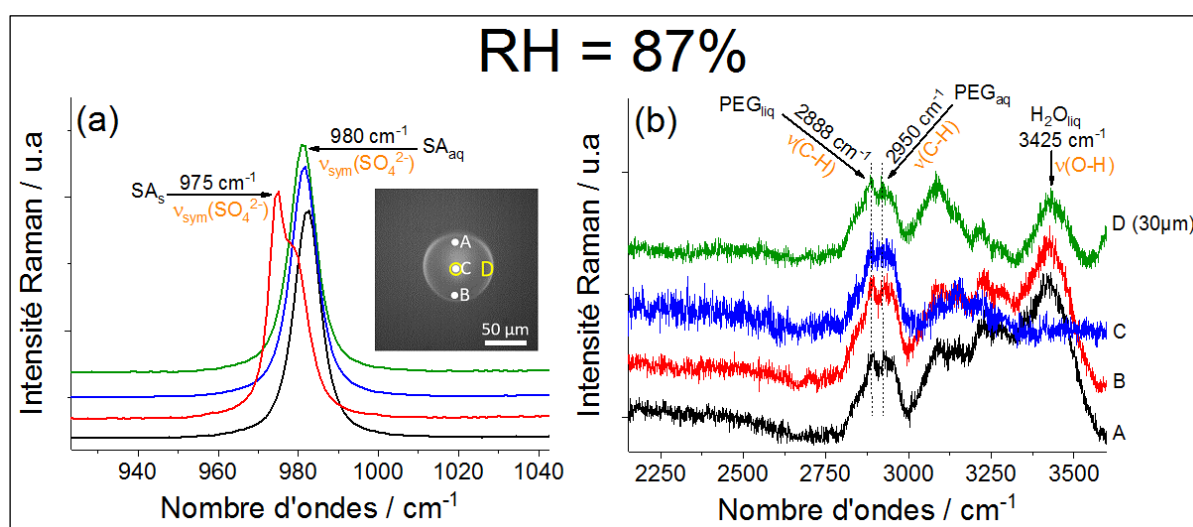


Figure 4.27: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 925-1040 cm^{-1} (a) et 2125-3650 cm^{-1} (b), à 87% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

○ RH entre 83 et 30%

Les spectres Raman collectés durant la diminution de l'humidité relative entre 83 et 30% sont présentés dans la Figure 4.28. À 83%, le SA est encore à l'état solide, tandis que le PEG coexiste encore sous deux phases : liquide et aqueuse. La bande Raman caractéristique de l'eau n'a pas été détectée sur la surface de la gouttelette. Cependant, l'eau est encore présente dans certains endroits car du PEG aqueux est encore présent. La taille de la particule diminue brusquement due à l'évaporation rapide d'une grande quantité d'eau de la couche externe principalement enrichie en PEG, ce qui conduit à une cristallisation importante du SA au sein de la phase visqueuse du PEG. Au cours de l'expérience, on a laissé la particule se stabiliser à 83% de RH pendant environ 1h, mais le spectre montrait toujours du SA solide. Il semble que les ions sulfate et ammonium aient besoin de beaucoup plus de temps pour diffuser, et que le temps accordé pendant l'expérience n'ait pas été suffisant pour permettre aux ions de se solubiliser dans le cœur de la particule riche en eau. Malgré cela, la diminution de l'humidité relative s'est poursuivie et par conséquent, le SA a complètement cristallisé lorsque la RH était

inférieure à 80%. C'est pourquoi la courbe de décroissance hygroscopique (Figure 4.8) a montré un point d'efflorescence à 83% d'humidité relative.

À 79%, le SA est à l'état solide et le PEG en surface se révèle complètement sec (PEG_{liq}). La cristallisation du SA est accélérée par la préexistence des cristaux. À 58% de RH, la particule semble contenir uniquement du PEG liquide (sec) et du SA solide. Cependant, la taille de la particule diminue légèrement entre 79 et 30% d'humidité relative, ce qui signifie qu'il y avait encore des traces d'eau dans la particule qui n'ont pas été détectées sur le spectre Raman.

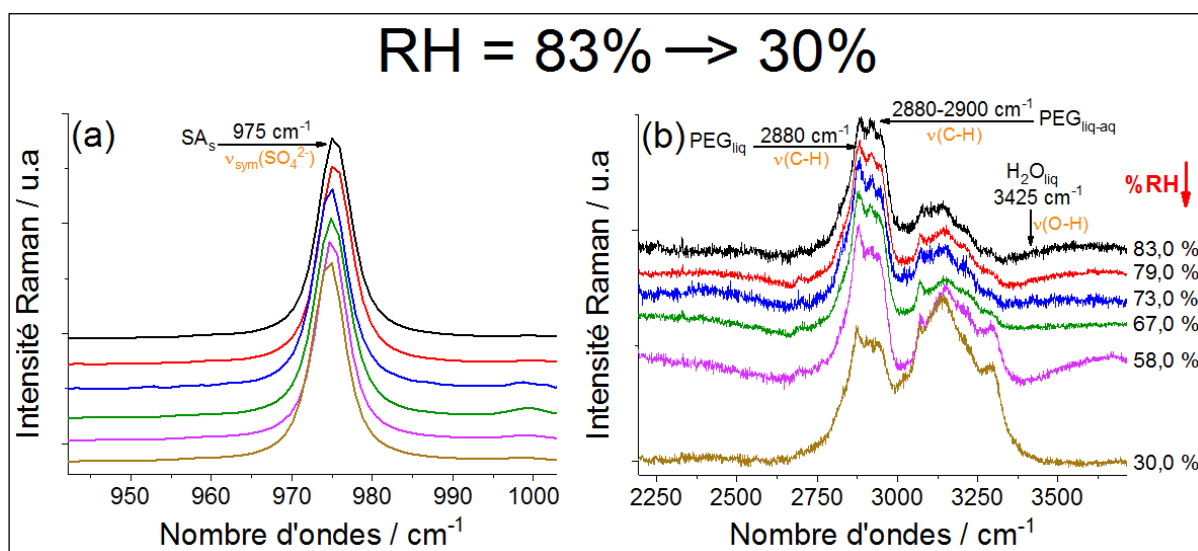
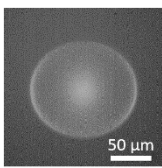
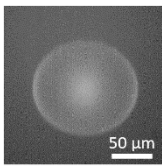
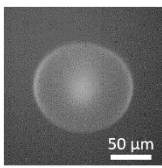


Figure 4.28: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 940-1005 cm⁻¹ (a) et 2250-3600 cm⁻¹ (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 83 et 30%.

Le Tableau 4.4 résume les étapes de la séparation des phases lors de la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA = 1:1:3.

RH ±1,5%	Phases	Caractéristiques
93% 	Monophasique : Phase aqueuse	Toutes les espèces en phase aqueuse sont réparties de manière homogène dans la particule
91% 	Monophasique : Phase aqueuse	Toutes les espèces en phase aqueuse sont réparties de manière homogène dans la particule Disparition de l'AG
89% 	Biphase : Aqueuse- Aqueuse	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces en phase aqueuse : Une phase riche en PEG + une phase riche en SA

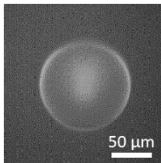
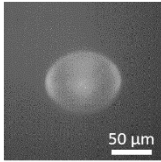
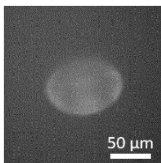
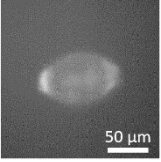
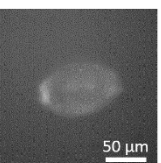
RH $\pm 1,5\%$	Phases	Caractéristiques
87% 	Triphase : Aqueuse-Liquide - Solide	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces : Une phase aqueuse riche en SA Une phase liquide de PEG sec Une phase solide de cristaux de SA
83% 	Triphase : Aqueuse-Liquide- Solide	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces : Une phase aqueuse de SA (faible quantité). Une phase liquide de PEG sec Une phase solide de SA
79% 	Triphase : Aqueuse-Liquide- Solide	Traces de PEG en phase aqueuse Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Cristallisation totale d'une phase solide de SA au cœur de la particule
58% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Une phase solide de cristaux de SA au cœur de la particule Des traces d'eau encore présentes dans la particule
30% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec à la périphérie de la particule Une phase solide de cristaux de SA au cœur de la particule Particule sèche

Tableau 4.4: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:3).

4.2.3 PEG/AG/SA (3:1:1)

La séparation de phases qui se produit durant la déshydratation d'une gouttelette contenant un excès d'oligomère (PEG/AG/SA = 3:1:1) sera traitée dans cette section. Cette expérience permettra d'examiner l'effet d'un excès de l'oligomère sur le comportement de phases des particules.

La taille de la gouttelette PEG/AG/SA (3:1:1) présenté ici était d'environ 131 μm à 92,2% de RH. Dans cette optique, la mise au point du laser à l'intérieur de la particule a été réalisée à une profondeur maximale de 60 μm , et a été modifiée en fonction de la variation de taille de la particule en réponse à l'humidité relative.

Les spectres Raman ont été collectés pendant la diminution de la RH et aux différents points de focalisation du laser sur la goutte et les résultats sont détaillés ci-dessous.

○ RH = 92,2%

La Figure 4.29 illustre les spectres Raman collectés à différentes positions de focalisation dans une gouttelette de PEG/AG/SA (3:1:1) à une humidité relative de 92,2%. À cette humidité relative, toutes les espèces, SA, AG et PEG sont en solution aqueuse, ce qui se manifeste par la forme et la position des bandes caractéristiques de chaque composé. L'acide glycolique est bien présenté mais sa bande caractéristique à 889 cm^{-1} est fortement noyée par le PEG en excès. Il est toutefois perceptible, car le rapport de bandes du PEG de cette région spectrale est légèrement différent. Additionnement, la bande caractéristique de l'AG à 1731 cm^{-1} est de faible intensité et l'échelle du spectre ne permet pas de l'observer correctement.

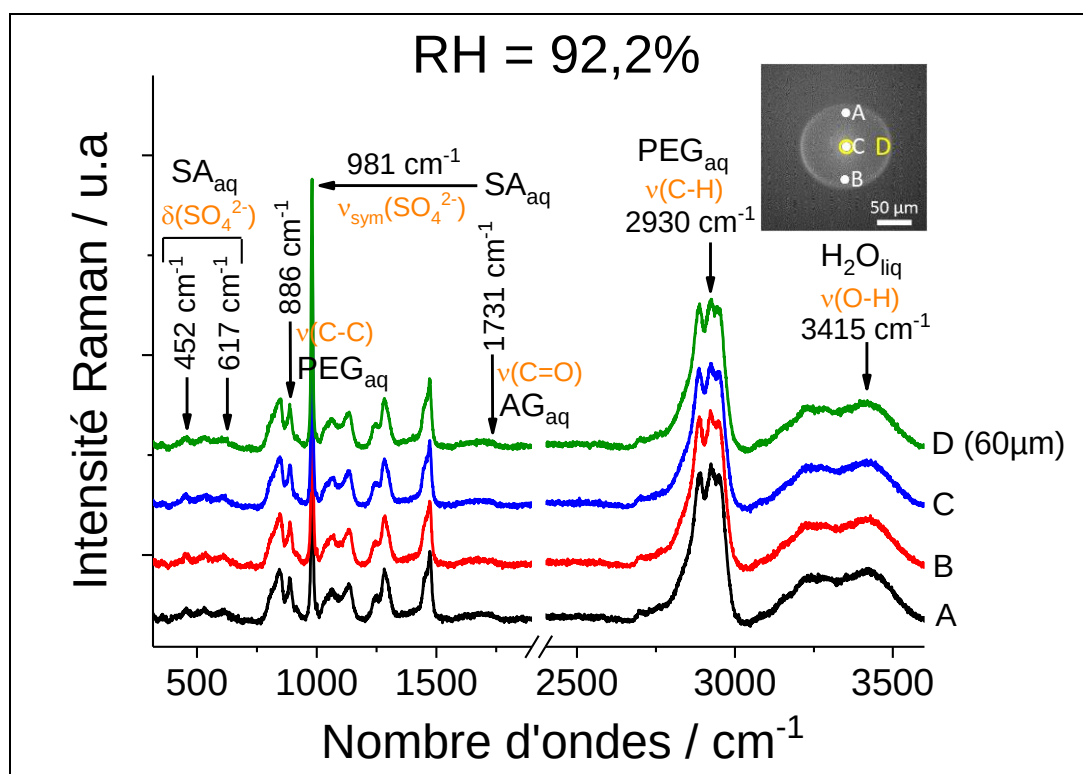


Figure 4.29: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2400-3600 cm^{-1} , à 92,2% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

Les rapports d'intensité des bandes sont identiques en tout point de la particule (A, B, C et D). Par conséquent, toutes les espèces en solution aqueuse sont distribuées de manière homogène, et forment une seule phase dans la gouttelette de PEG/AG/SA (3:1:1) à une humidité relative de 92,2%.

○ RH = 91,9%

Les spectres Raman collectés aux différents points de focalisation sur la gouttelette sont présentés dans la Figure 4.30. Les bandes de faible intensité attribuées à l'AG ne sont pas observées à 91,9% de RH. La disparition de l'AG est susceptible de se produire également dans les gouttes contenant un excès d'oligomère, comme cela a été observé dans les autres rapports et à une humidité relative similaire.

La position et la largeur des bandes du SA sont conservées, et aucune formation de cristaux de SA n'est observée. La phase aqueuse de la particule semble homogène dans presque tous les points de focalisation. En examinant spécifiquement la région spectrale du PEG entre 2800 et 3000 cm^{-1} sur le spectre du point B, une légère modification de la forme de la bande indiquant la formation d'une phase de PEG liquide (sec) est observée. La forme du pic du PEG au point B suggère donc un mélange de deux phases de PEG : une phase aqueuse et une phase liquide.

Par conséquent, un début de séparation de phase liquide-aqueuse est observé à 91,9% de RH. Cela est dû probablement à la présence excessive de PEG dans la particule.

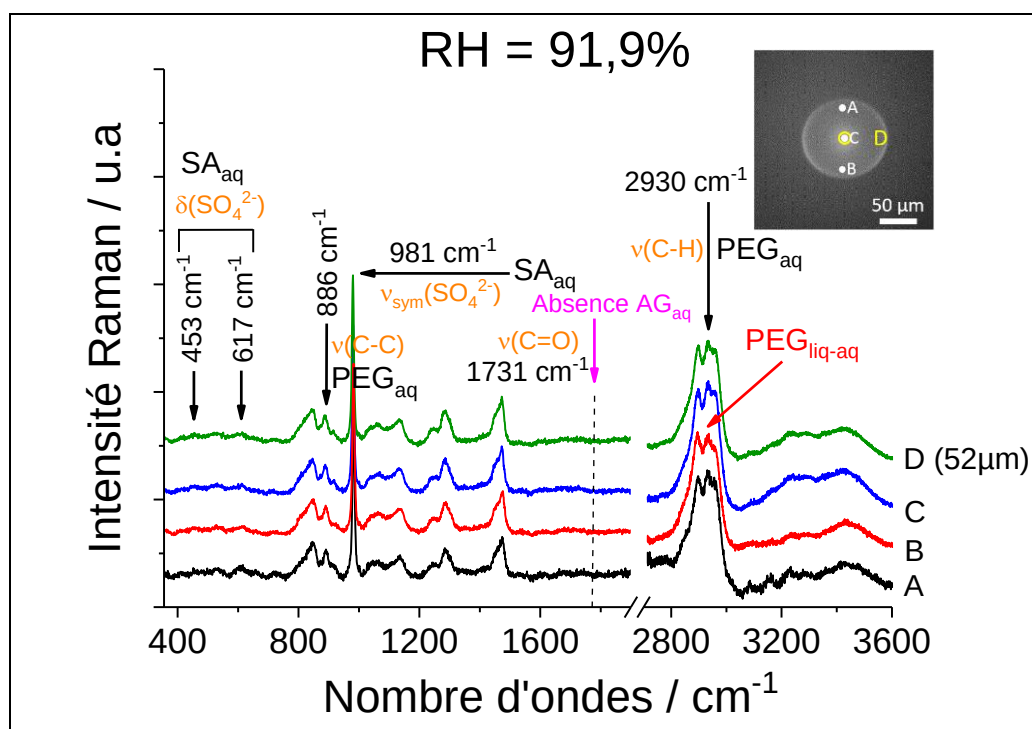


Figure 4.30: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 91,9% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

○ RH = 90,2%

L'humidité relative a été diminuée progressivement à 90,2% et les spectres Raman collectés sont présentés dans la Figure 4.31. Les spectres Raman obtenus à différents points de la particule révèlent que l'état aqueux du SA est conservé.

En ce qui concerne le PEG, la forme de la bande du mode d'étirement C-H située entre 2800 et 3000 cm^{-1} indique la coexistence de deux phases de PEG, liquide (sec) et aqueuse. De plus, le rapport d'intensité des bandes du PEG changent avec la position dans la particule, ce qui signifie que sa concentration varie dans différents endroits de la particule.

En résumé, à une RH de 90,2%, la phase liquide de PEG augmente et coexiste avec deux phases aqueuses réparties de manière non homogène dans la gouttelette : une phase riche en SA, et une phase riche en PEG. Par conséquent, une séparation des phases aqueuse-aqueuse-liquide est détectée à une RH de 90,2%.

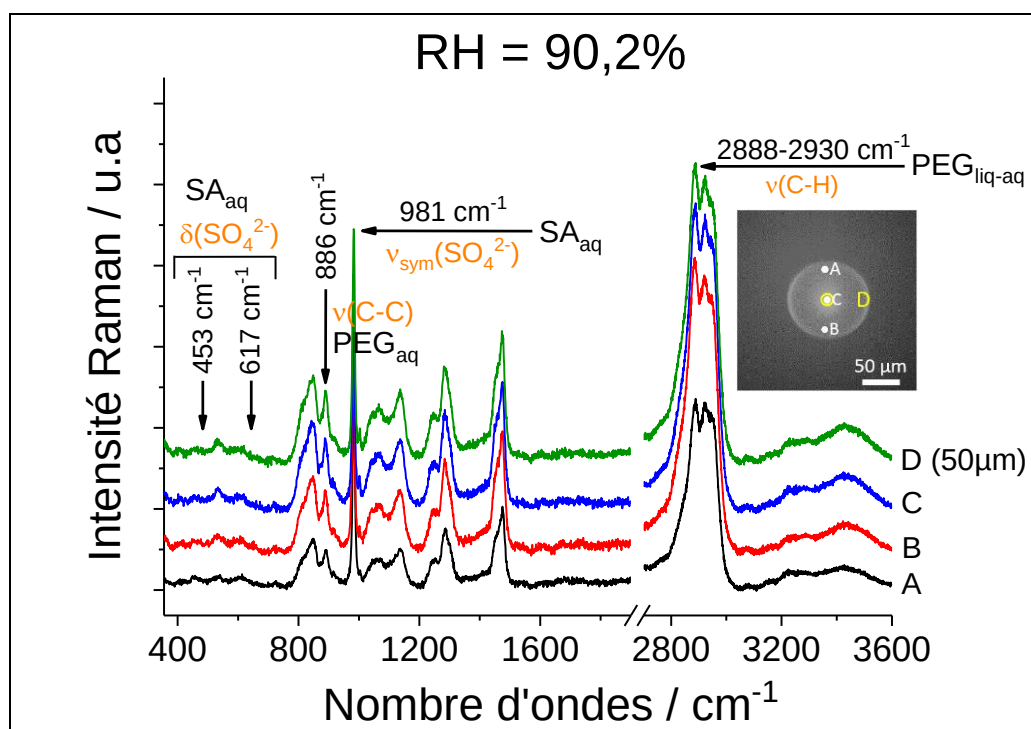


Figure 4.31: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 90,2% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

○ RH = 87,2%

L'humidité relative est diminuée à 87,2% et vers cette humidité, la courbe de décroissance hygroscopique (Figure 4.12) avait montré un premier point d'inflexion signalant une transition possible de phase où la particule diminuait considérablement de taille. La Figure 4.32 présente les spectres Raman collectés à des positions différentes de la particule. À cette humidité relative, les spectres montrent clairement que le SA demeure en solution aqueuse sur tous les points de focalisation, tandis que les rapports des intensités des bandes d'étirement C-H attribuées au mélange PEG liquide-aqueux varient aux différents endroits de la particule, indiquant la présence d'un gradient de concentration.

Par ailleurs, la Figure 4.32 révèle une diminution de l'intensité de la bande d'étirement O-H de l'eau liquide. Ceci indique qu'à 87,2% d'humidité relative, la gouttelette libère davantage d'eau et la couche de PEG liquide (sec) s'épaissit.

Ainsi, à 87,2% d'humidité relative, la particule s'enrichit en PEG sec qui coexiste avec les phases aqueuses de SA et de PEG.

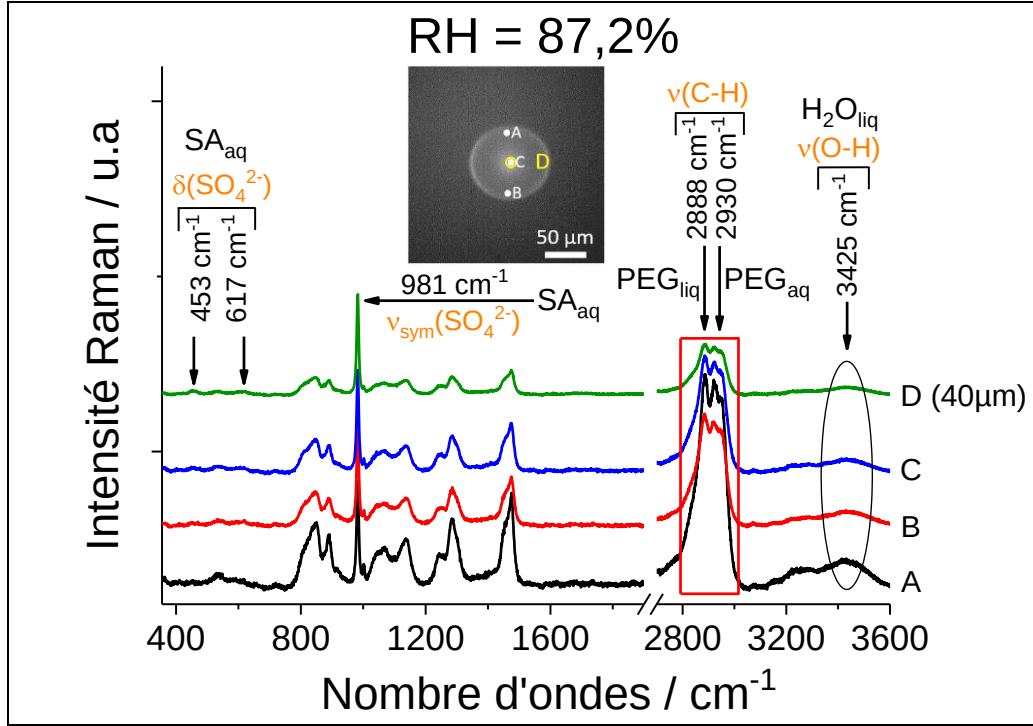


Figure 4.32: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 87,2% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

○ RH = 85%

La RH a été progressivement réduite à 85%. La Figure 4.33 montre les spectres Raman de la gouttelette collectés après stabilisation en différents points de la particule. Les spectres montrent un changement dans le comportement de phases.

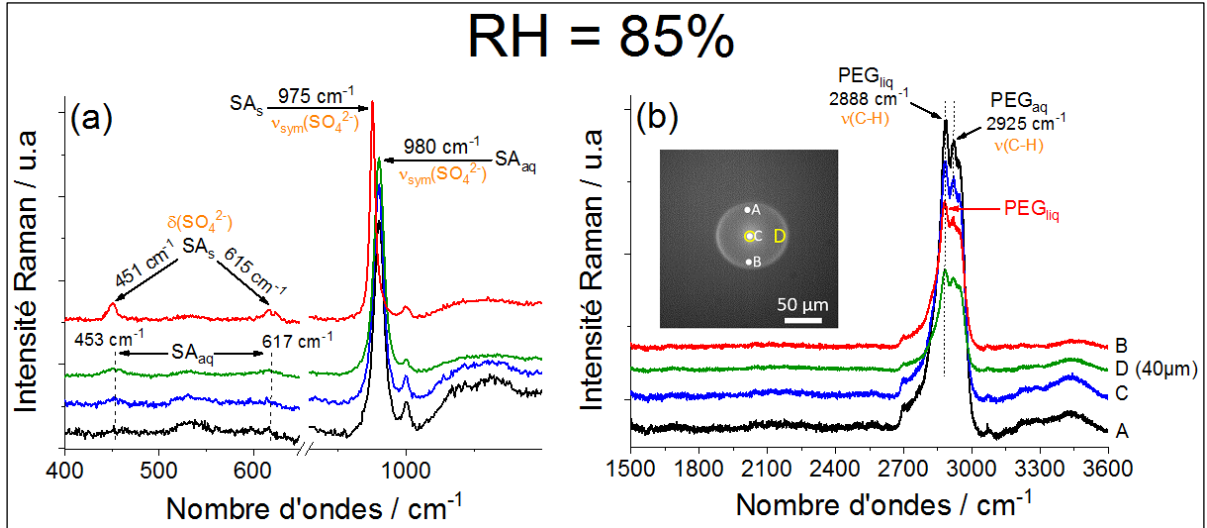


Figure 4.33: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1100 cm^{-1} (a) et 1500-3600 cm^{-1} (b), à 85% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

La Figure 4.33-(a) illustre clairement que le SA présente deux états physiques distincts : un état solide et un état aqueux. Aux points de focalisation A, C et D, les spectres montrent les bandes du SA caractéristiques d'un état aqueux. Toutefois, le spectre collecté au point B a

révélé une cristallisation du SA qui est indiscutablement détecté par le changement des bandes Raman devenues plus fines et déplacées vers les nombres d'ondes plus faibles.

La Figure 4.33-(b) montre que la gouttelette présente toujours une coexistence des phases liquide et aqueuse du PEG. La différence dans le rapport des intensités des bandes entre les différents endroits de la gouttelette montre que ces phases sont distribuées de manière hétérogène dans la particule. Au point B, seule la forme liquide du PEG (sec) a été détectée avec la présence de cristaux de SA.

La cristallisation du SA, tout comme dans le cas de deux mélanges étudiés précédemment (1:1:1 et 1:1:3) dépend de l'évaporation de l'eau et de la vitesse de migration des ions de la périphérie de la particule, qui est la région contenant relativement moins d'eau, vers le cœur de la particule, qui est la région la plus riche en eau.

Ainsi, l'analyse spectroscopique met en évidence une structure morphologique de la particule constituée d'une phase externe qui commence à s'enrichir en PEG sec et une phase aqueuse interne riche en ions sulfate et ammonium.

L'images optique de la gouttelette en lévitation ne permet pas de visualiser ce comportement de phases, d'où l'importance cruciale de l'étude par micro-spectrométrie Raman.

En conclusion, cette analyse nous a permis de déduire qu'à une humidité relative de 85%, une séparation de phase solide-aqueuse du SA et une séparation de phase liquide-aqueuse du PEG ont eu lieu dans la particule.

○ RH = 81,8%

La diminution très lente de l'humidité s'est poursuivie jusqu'à ce que l'humidité relative atteigne 81,8% et les spectres Raman associés sont présentés dans la Figure 4.34.

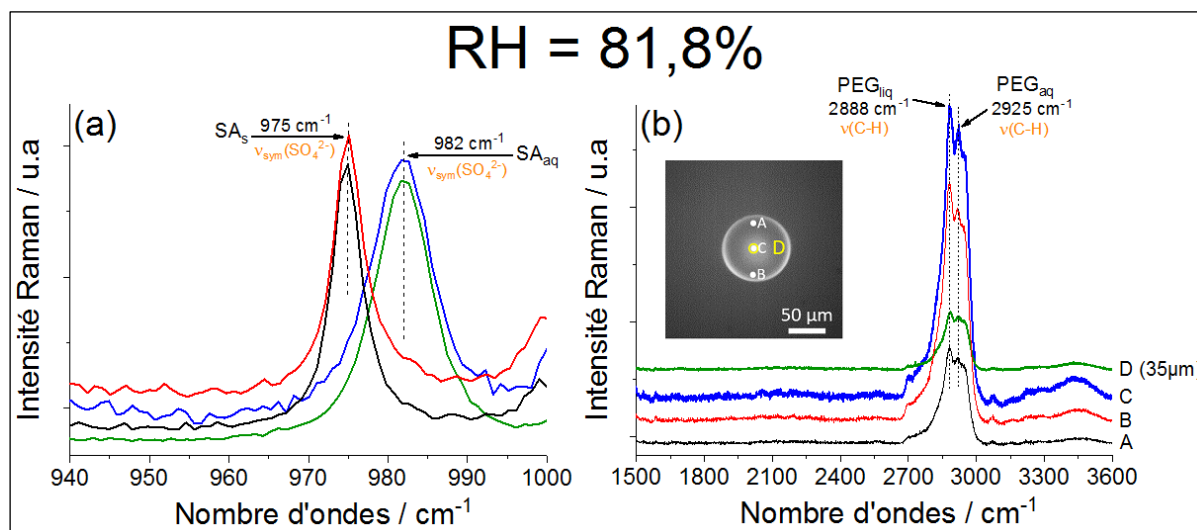


Figure 4.34: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 940-1000 cm⁻¹ (a) et 1500-3600 cm⁻¹ (b), à 81,8% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.

Le comportement de phases à cette humidité relative est similaire à celui observé pour une RH de 85% : présence des cristaux de SA localisés dans une couche de PEG liquide, SA aqueux et PEG aqueux dans des zones séparées. La couche de PEG pur (liquide) s'épaissit et la concentration de PEG aqueux diminue dans la particule [Figure 4.34-(b)]. Le SA solide n'atteint pas la couche aqueuse et une quantité encore plus importante de SA se retrouve piégée dans le PEG en cours de séchage [Figure 4.34-(a)].

En conclusion, à une humidité relative de 81,8%, les fractions de PEG liquide et de SA solide augmentent.

○ RH < 80%

Une diminution ultérieure de l'humidité relative a été réalisée jusqu'à atteindre 78%, où un nouveau changement de phase a été observé (Figure 4.35). À cette RH, le SA cristallise complètement : les bandes caractéristiques sont déplacées vers 975 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$, et vers 450 cm^{-1} et 612 cm^{-1} pour les modes de déformation $\delta(\text{SO}_4^{2-})$. De plus, les raies Raman deviennent plus fines [Figure 4.35-(a)].

La région spectrale d'intérêt pour le PEG [Figure 4.35-(b)] montre majoritairement du PEG en phase liquide (PEG sec), avec une très faible quantité de PEG en phase aqueuse qui persiste jusqu'à 48,7% de RH. La bande large vers 3130 cm^{-1} correspond aux modes d'étirement N-H de l'ion NH_4^+ visibles dans certains spectres, où le SA solide domine.

Bien que la bande d'étirement O-H de l'eau (centrée autour de 3425 cm^{-1}) n'ait pas été observée pendant la diminution de la RH de 78 et 6%, la courbe de décroissance hygroscopique ainsi que les images optiques pendant l'efflorescence (Figure 4.12 ; Figure 4.13) révèlent une réduction de la taille de la particule jusqu'à atteindre une RH d'environ 40%. Cette diminution met en évidence une libération progressive de petites quantités d'eau contenue dans la particule.

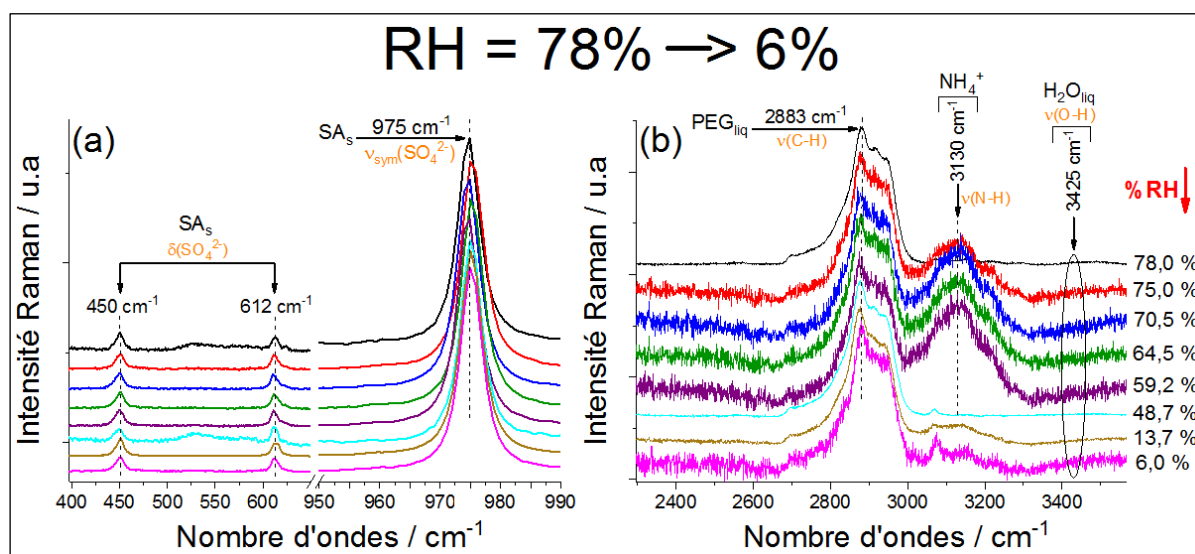


Figure 4.35: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-990 cm^{-1} (a) et 2300-3550 cm^{-1} (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 78 et 6%.

Ainsi, grâce à l'analyse par micro-spectrométrie Raman, il a été possible de constater que l'efflorescence de la particule contenant un excès de PEG a été obtenue à une humidité relative de 78%. Le Tableau 4.5 résume les étapes de la séparation des phases lors de la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA = 3:1:1.

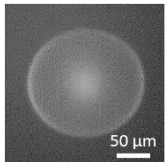
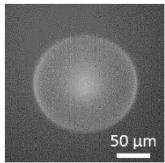
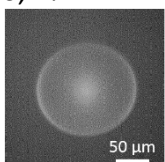
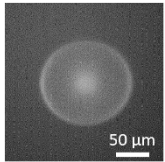
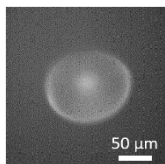
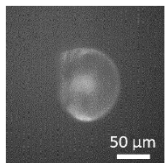
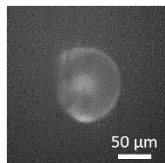
RH $\pm 1,5\%$	Phases	Caractéristiques
92,2 % 	Monophase : Phase aqueuse	Toutes les espèces en phase aqueuse sont réparties de manière homogène dans la particule
91,9% 	Biphase : Aqueuse-Liquide	Une couche de PEG liquide commence à apparaître. Toutes les espèces en phase aqueuse sont réparties de manière homogène dans la particule (PEG, SA). Disparition de l'AG
90,2 % 	Triphase : Aqueuse-Aqueuse-Liquide	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces en phase aqueuse : Une phase riche en PEG Une phase riche en SA Une phase de PEG liquide (PEG sec)
85% 	4 phases : Liquide-Solide-Aqueuse-Aqueuse	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces : Une phase aqueuse riche en SA Une phase liquide de PEG (sec) Une phase aqueuse de PEG Une phase solide de cristaux de SA
78% 	Triphase : Liquide-Solide-Aqueuse	Une phase liquide de PEG sec Une phase solide de SA Une faible quantité de PEG aqueux
48,7% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec Une phase solide de cristaux de SA Traces d'eau
39,8% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG sec Une phase solide de cristaux de SA Particule sèche

Tableau 4.5: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (3:1:1).

4.2.4 Comparaison des phénomènes de séparation de phases des particules de PEG/AG/SA en lévitation

Le Tableau 4.6 compare les processus de séparation de phases des gouttelettes contenant les mélanges de PEG/AG/SA (1:1:1; 1:1:3 et 3:1:1) pendant la déshydratation.

Mélange 1		Mélange 2		Mélange 3	
RH±1,5%	PEG/AG/SA (1:1:1)	RH±1,5%	PEG/AG/SA (1:1:3)	RH±1,5%	PEG/AG/SA (3:1:1)
93	Pas de SP	93	Pas de SP	92,2	Pas de SP
91,9	Pas de SP	91,9	Pas de SP	91,9	SP liq/aq Disparition de l'AG
91	Pas de SP, Disparition de l'AG	91	Pas de SP, Disparition de l'AG	90,2	SP liq/aq/aq
87,8	SP aq/aq	89	SP aq/aq	87,2	SP liq/aq/aq Augmentation de PEG sec
85	SP s/liq/aq	87	SP s/liq/aq	85	SP s/liq/aq
80	SP liq/aq	83	SP s/liq/aq Augmentation de SA solide	81,8	SP s/liq/aq Augmentation de SA solide
77	SP s/liq/aq Cristallisation totale du SA	79	SP s/liq/aq Cristallisation totale du SA	78	SP s/liq/aq Cristallisation totale du SA
63	SP liq/s Présence de traces d'eau	58	SP liq/s Présence de traces d'eau	48,7	SP liq/s Présence de traces d'eau
32	Particule sèche	30	Particule sèche	39,8	Particule sèche

Tableau 4.6: Comparaison de la séparation de phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation pendant la déshydratation.

Lorsqu'on compare les trois proportions étudiées, les composés sont à l'état aqueux et repartis de manière homogène dans la gouttelette entre 92 et 93% de RH. La disparition des bandes caractéristiques de l'AG est constatée pour les trois mélanges entre 92 et 91% d'humidité relative. Vers 91% de RH, aucun phénomène de séparation de phase n'a été observé pour les mélanges 1:1:1 et 1:1:3. En revanche, pour le mélange 3:1:1, une faible quantité de PEG liquide commence à se séparer et une séparation de phase liquide/aqueux est observée. Cela est dû à la présence d'une quantité de PEG en excès. La formation de PEG liquide ne peut être totalement exclue dans les autres mélanges, car la couche formée pourrait être si mince qu'elle serait indétectable, même par micro-spectrométrie Raman.

À l'exception du PEG liquide séparé à haute humidité dans le mélange 3:1:1, la dynamique de séparation de phases se décompose en quatre étapes principales :

1. Séparation des phases aqueuses (aq/aq) ;
2. Séparation partielle du PEG et cristallisation partielle du SA (s/liq/aq) ;
3. Cristallisation totale du SA (s/liq/aq) ;
4. Séchage total du PEG.

La séparation de phase aqueuse-aqueuse comportant une phase riche en SA et une autre phase riche en PEG varie entre 87,8 et 90,2% dans les mélanges. En tenant compte de

l'incertitude du capteur d'humidité, la séparation de phase aqueuse-aqueuse des trois mélanges a eu lieu à des RH relativement proches.

La formation prématurée de cristaux de SA a été observée pour tous les mélanges entre 85 et 87% de RH. Le mélange avec une forte concentration de SA a montré un début de cristallisation à une humidité relative plus élevée. Cependant, dans le mélange 1:1:1, les cristaux de SA ont été resolubilisés, ce qui indique que les ions ont diffusé vers la fraction de la particule plus riche en eau. Néanmoins, pour les mélanges 1:1:3 et 3:1:1, une resolubilisation complète n'a pas été atteinte pendant la durée de l'expérience. Dans le mélange 1:1:3, cela est probablement dû à la concentration élevée de SA, et au séchage rapide du PEG qui a retenu davantage de cristaux. Dans le mélange 3:1:1, cette situation est probablement due au besoin d'un temps de diffusion plus long des ions à travers la couche plus épaisse de PEG.

Enfin, en comparant l'humidité relative à laquelle la cristallisation complète du SA a été atteinte, le Tableau 4.6 montre que le mélange 1:1:3 a cristallisé plus rapidement dans l'absolu, mais les valeurs de RH demeurent proches en tenant compte de l'incertitude du capteur d'humidité ($\pm 1,5\%$). Additionnement, il convient de noter que la cristallisation est un processus cinétique dépendant de plusieurs facteurs, tels que la taille de la particule, la présence de germes, ainsi que la présence d'impuretés.

L'étude de trois proportions massiques différentes dans le mélange PEG/AG/SA a révélé une observation adéquate de la séparation de phase liquide-liquide pendant le processus d'efflorescence, entre 90% et 85%. Une étude antérieure sur des particules d'aérosols organiques/inorganiques/oligomères avait également proposé une séparation de phase liquide-liquide à des niveaux d'humidité relative compris entre 89% et 83%, en fonction de la composition de la particule mélangée (Bouzidi et al. 2020). Nos observations expérimentales sont également en accord avec les résultats obtenus par Huang et al (2021), quant à la formation d'une couche inorganique au cœur, et une couche organique à la périphérie de la particule.

La caractérisation par micro-spectrométrie Raman a clairement mis en évidence la détection de petits cristaux piégés dans la phase de PEG liquide, ce qui n'avait pas été décelé dans les études précédentes. De plus, cette étude a mis en évidence la présence de deux phases distinctes à l'intérieur de la particule : une phase interne contenant de l'eau et présentant une concentration significative de SA, et une phase externe constituée de PEG liquide. L'AG n'a pas pu être suivi pendant le processus dû à sa disparition prématurée. Une volatilisation de ce composé est hautement probable.

L'indice O:C en l'absence et en présence d'AG a été calculé pour les trois mélanges PEG/AG/SA étudiés dans ce chapitre. L'indice O:C représente le ratio de l'oxygène par rapport au carbone dans un composé organique ou dans un mélange. Il est une estimation approximative de l'état d'oxydation moyen d'un mélange de composés organiques. Dans le cas de mélanges des composés organiques avec du sulfate d'ammonium, des études antérieures ont montré de

manière générale que la séparation liquide-liquide a lieu si l'indice O:C est inférieur à 0,56. Les mélanges avec un indice O:C supérieur à 0,8 ne subissent pas une SPLL et les mélanges avec des indices compris entre 0,56 et 0,8 présentent des résultats variables qui dépendent des caractéristiques du système étudié (Freedman 2017; You et al. 2014).

L'AG a une formule moléculaire $C_2H_4O_3$, ce qui en fait une molécule riche en oxygène. Cependant, en présence d'AG, les rapports O:C des mélanges PEG/AG/SA dans les proportions 1:1:1; 3:1:1; 1:1:3 sont respectivement 0,93, 0,74 et 0,93. Étant donné que les bandes caractéristiques de l'AG n'ont pas été observées lors du processus de déshydratation, l'indice O:C diminuerait à 0,58 pour les trois mélanges. Ainsi, les mélanges 1:1:1 et 1:1:3 ne sont pas favorables à la séparation de phases, mais une perte totale ou partielle d'AG favoriserait la séparation de phases. Le mélange 3:1:1 est déjà favorable à la séparation de phases (O:C=0,74), mais l'indice O:C diminuerait avec une perte d'AG (O:C=0,56), favorisant la séparation de phases.

En ce qui concerne l'effet de la taille des particules sur le phénomène de séparation de phases, il convient de noter que les expériences réalisées pendant ce travail de thèse ont été répétées plusieurs fois avec des particules de tailles différentes entre 60 et 131 μm de diamètre à 90% de RH. Des comportements de phases similaires ont été obtenus. D'autres études ont rapporté des comportements de phases similaires sur des particules de différentes tailles. Ciobanu et al. (2009) ont rapporté par exemple le même comportement de phases sur des particules de tailles entre 14 et 67 μm de diamètre sec, et Song et al. (2020) en sont arrivés aux mêmes conclusions en travaillant sur des particules entre 30 et 100 μm de diamètre. Cependant, le comportement de phases peut être différent dans les particules de taille nanométrique ce qui n'a pas encore été rapporté dans la littérature.

4.3 Études des particules déposées sur un substrat hydrophobe

Dans les sections précédentes de ce chapitre, des gouttelettes d'aérosol complexe ont été étudiées sans contact, à l'échelle de la particule individuelle, à l'aide de la technique de lévitation acoustique couplée à la micro-spectrométrie Raman. Dans cette section, les particules d'aérosols déposées sur un substrat hydrophobique seront étudiées par microscopie optique.

Il a été rapporté dans la littérature que le comportement de phases en particulier la séparation de phase liquide-liquide, dépend du type de substrat sur lequel la particule d'aérosol est déposée (S. Zhou et al. 2014). Une étude s'est focalisée sur le comportement d'aérosols contenant un mélange de composés organique et inorganique déposés sur deux types de substrats : l'un hydrophobe et l'autre hydrophile. Les résultats ont montré une séparation de phase liquide-liquide quel que soit le type de substrat utilisé, mais la disposition des couches organiques et inorganiques dans l'aérosol était opposée dans les deux cas (S. Zhou et al. 2014). D'autres études ont montré que différents substrats peuvent influencer le comportement de phases des particules déposées (S. Ma et al. 2021).

Dans ce contexte, afin de comparer les deux approches (sur substrat et en lévitation), cette section examine le comportement de phases des particules avec des proportions identiques à celles étudiées précédemment : PEG/AG/SA = 1:1:1, 1:1:3 et 3:1:1. Pour chaque proportion mentionnée, les processus d'efflorescence et de déliquescence sont analysés.

Pour chaque mélange contenant du polyéthylène glycol 300, de l'acide glycolique et du sulfate d'ammonium dans des proportions massiques différentes, une goutte de taille micrométrique a été déposée sur un substrat hydrophobe et placée à l'intérieur de la cellule environnementale (voir [chapitre 2](#)). Pendant l'hydratation et la déshydratation des particules, l'humidité relative a été contrôlée à l'intérieur de la cellule entre 5% et 92% ($\pm 1,5\%$).

4.3.1 PEG/AG/SA (1:1:1)

La Figure 4.36 représente les images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:1) de 95 μm à 91,5% de RH, déposée sur un substrat hydrophobe.

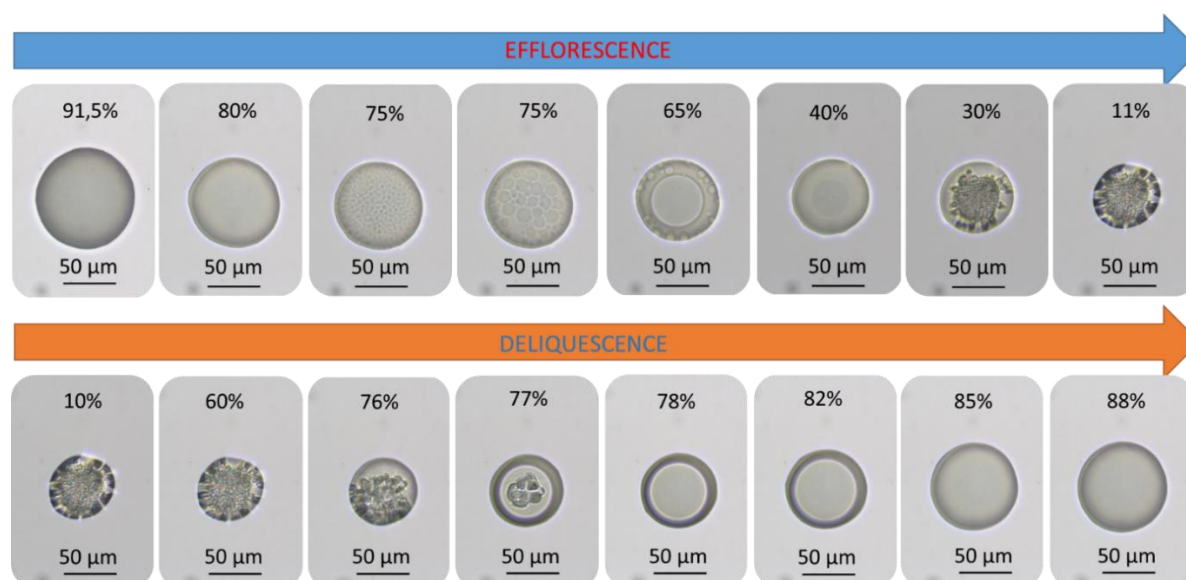


Figure 4.36: Images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:1) déposée sur un substrat hydrophobe.

À 91,5% d'humidité relative, l'image optique montre une goutte composée d'une seule phase, sans présence de cristaux, dénotant ainsi l'homogénéité du mélange. En descendant à 80% d'humidité relative, une fine couche extrêmement mince commence à émerger aux bords de la particule, suggérant probablement la présence de PEG à l'état liquide. De plus, une perte de masse est clairement observée dans la particule, avec deux hypothèses possibles : une évaporation de l'eau contenue dans la gouttelette, et/ou une volatilisation de l'AG (comme précédemment démontré dans le cas de la particule en lévitation).

Lorsque l'humidité relative atteint 75% de RH, une séparation de phase liquide-liquide à l'intérieur de la goutte est observée. Pour ces expériences, la dénomination liquide peut être assimilée à une phase aqueuse de PEG liquide (pur), car une caractérisation chimique n'a pas été effectuée par micro-spectrométrie Raman. De petites gouttelettes commencent à

apparaître à l'intérieur de la goutte puis s'assemblent entre elles pour une même humidité relative. Cela conduit à la formation d'une couche interne à une humidité relative de 65%. La micro-spectrométrie Raman des particules en lévitation avait montré que les ions sulfate et ammonium migraient vers le cœur de la particule qui est riche en eau. Sur la périphérie de la particule déposée, deux couches sont observées. Une couche mince, plus une couche externe qui entoure la goutte, composée probablement de PEG sec et une couche intermédiaire plus grosse composée d'une couche aqueuse riche en PEG. Cependant, la microscopie optique ne permet pas de visualiser la formation des microcristaux dans la couche externe de PEG.

Lorsque l'humidité relative diminue à 40%, la taille de la particule diminue, la couche externe s'épaissit tandis que la couche interne se rétrécit, indiquant ainsi le début d'une transformation de phase du SA. Celui-ci cristallise complètement à une humidité relative de 30%, correspondant à l'humidité relative d'efflorescence (ERH). La particule est entièrement séchée à une humidité relative de 11%.

En résumé, au cours du processus de déshydratation, lorsqu'une particule de PEG/AG/SA, en proportion équivalente en masse est déposée sur un substrat hydrophobe, la séparation de phase liquide-aqueuse débute à environ 80% d'humidité relative avec la formation de PEG liquide. Une séparation de phase aqueuse-aqueuse en plus de la couche mince de PEG liquide est formée vers 75% de RH et séparée en une structure « core-shell » vers 65%. Enfin, le SA cristallise à environ 30% de RH.

Dans le processus d'hydratation, la particule n'absorbe pas d'eau entre 10% et 60% d'humidité relative, et aucune modification morphologique significative n'est observée. À 76% d'humidité relative, la particule absorbe une petite quantité d'eau et une solubilisation partielle, probablement de SA et de PEG a eu lieu.

À 77% d'humidité relative, la taille de la particule augmente, et quatre phases sont observées : un cœur de SA solide entouré d'une solution aqueuse riche en SA, une couche intermédiaire probablement aqueuse riche en PEG, et enfin une couche externe probablement du PEG liquide. À 78% d'humidité relative, le diamètre de la gouttelette augmente. Les cristaux de SA sont totalement solubilisés, et trois phases liquides sont observées : une phase aqueuse riche en SA au cœur de la particule, une couche intermédiaire probablement aqueuse riche en PEG et une couche de PEG liquide à la périphérie de la goutte. La goutte continue à absorber de l'eau à mesure que l'humidité relative augmente. À 82%, les trois phases sont maintenues avec une augmentation des phases aqueuses. À 85% de RH, les deux couches aqueuses fusionnent pour former une seule couche aqueuse de SA et de PEG. Une couche mince de PEG liquide semble être encore présente à 88% de RH.

En résumé, pendant l'humidification d'une particule de PEG/AG/SA à proportion massique égale déposée sur un substrat hydrophobe, quatre phases coexistent : solide-aqueuse-aqueuse-liquide. Lorsque l'humidité relative atteint 77%, le début de la déliquescence du SA a lieu. La solubilisation complète des cristaux de SA est atteinte à 78% de RH et une séparation

des phases liquide-aqueuse-aqueuse est observée. La fusion des phases aqueuses est achevée à environ 85% de RH.

4.3.2 PEG/AG/SA (1:1:3)

La Figure 4.37 représente les images optiques collectées au cours des processus de déshydratation et d'hydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:3) de 65 μm de diamètre à 90% de RH, déposée sur un substrat hydrophobe.

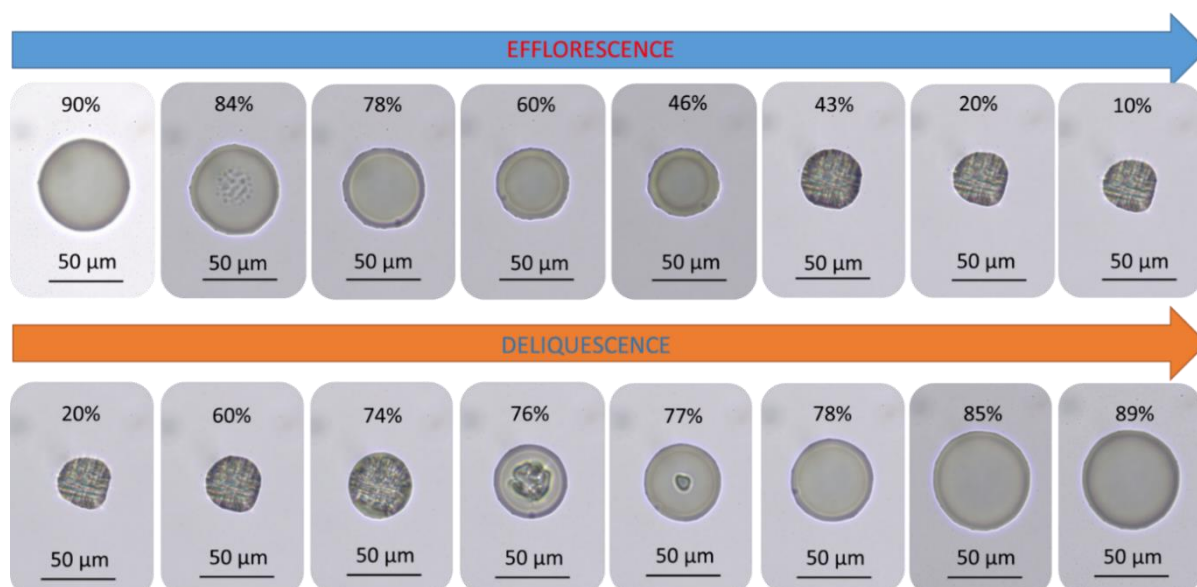


Figure 4.37: Images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:3) déposée sur un substrat hydrophobe.

À 90% d'humidité relative, la gouttelette est constituée d'une phase aqueuse presque complètement homogène. En réduisant progressivement l'humidité relative à 84%, la taille de la gouttelette diminue, et la morphologie de la particule subit des changements. Une fine couche apparaît au bord de la particule, et des petites gouttelettes se forment au centre. Il s'agit d'une séparation de deux phases aqueuses, accompagnée d'une fine couche à la périphérie de la particule. Par analogie avec les expériences réalisées par micro-spectrométrie Raman sur les particules en lévitation, il s'agit de PEG liquide.

À 78% de RH, le diamètre de la goutte diminue. La goutte se compose de trois couches distinctes : une couche externe vraisemblablement constituée de PEG sec, une fine couche aqueuse intermédiaire riche en PEG et une couche aqueuse interne riche en ions sulfate et ammonium. La taille de la gouttelette continue à diminuer avec la diminution de la RH. À 60%, la couche intermédiaire disparaît, et la goutte se compose de deux couches : une couche aqueuse riche en SA au cœur de la particule, et une couche externe probablement constituée de PEG liquide. La taille de la couche aqueuse interne diminue à 46% de RH. Le SA cristallise soudainement à une humidité relative de 43%, marquant la fin du processus d'efflorescence et entraînant un changement morphologique de la particule.

En bref, au cours de la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:3) déposée sur un substrat hydrophobe, la séparation des phases liquide-aqueuse-aqueuse est initiée à une humidité relative d'environ 84%. À 60% de RH, la particule a une structure « core-shell » avec une phase de PEG liquide, entourée d'une phase aqueuse riche en SA. Le SA cristallise soudainement à 43% de RH.

Pendant l'hydratation, lorsque l'humidité relative passe de 20% à 60%, on observe une légère augmentation de la taille de la particule. L'absorption d'eau se poursuit avec l'augmentation de la RH et à environ 74%, on observe une faible dispersion des cristaux de SA. À une humidité relative de 76%, le SA commence à se solubiliser au cœur de la particule, et se dissout complètement à une humidité relative de 78%. À cette RH, la gouttelette est constituée de trois phases, dont la nature des phases est présumée à partir d'une analyse antérieure par micro-spectrométrie Raman : une phase du PEG liquide externe, une phase aqueuse intermédiaire riche en PEG, et une phase aqueuse interne riche en SA. La taille de la goutte continue à augmenter à mesure que l'humidité relative augmente. À environ 85% de RH, les deux phases aqueuses internes coalescent.

Durant le processus de déliquescence d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) déposée sur un substrat hydrophobe, quatre phases coexistent à 76% de RH : solide-aqueuse-aqueuse-liquide. La déliquescence totale du SA a lieu à 78%, et trois couches se forment (liquide-aqueuse-aqueuse). Finalement, la fusion des phases aqueuses a lieu à environ 85% de RH.

4.3.3 PEG/AG/SA (3:1:1)

Les images optiques des processus de déshydratation et d'hydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (3:1:1) de 167 μm de diamètre à 90% de RH, déposée sur un support hydrophobe sont représentées dans la Figure 4.38.

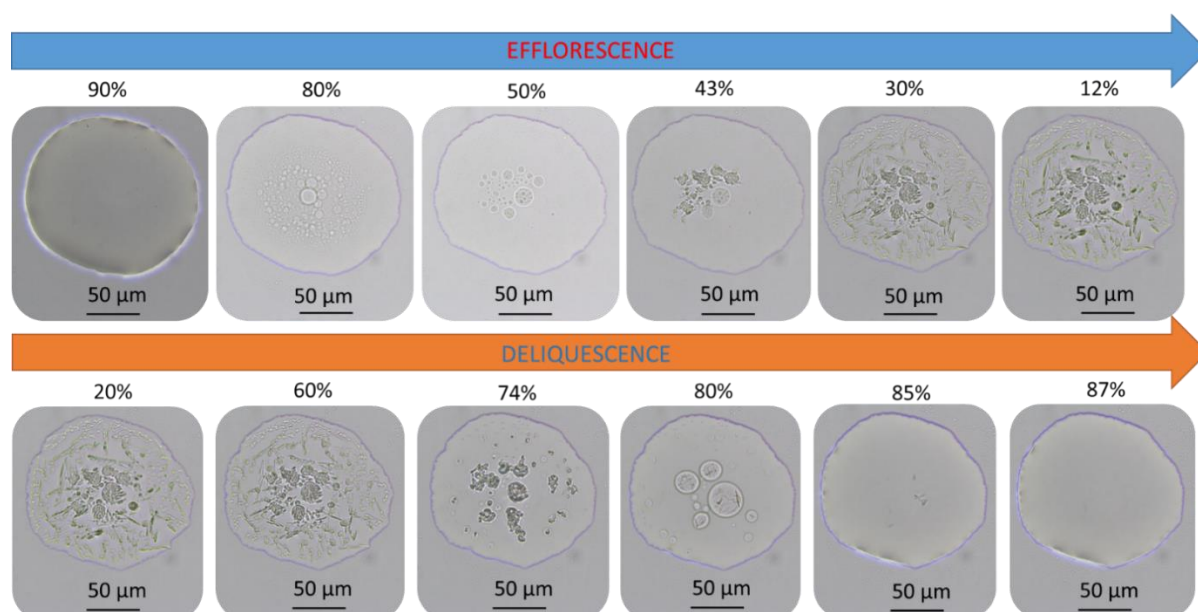


Figure 4.38: Images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (3:1:1) déposée sur un substrat hydrophobe.

Pendant la déshydratation, la gouttelette est initialement à 90% d'humidité relative. Elle semble homogène, et une seule phase est observée (phase aqueuse). Le processus de séchage se poursuit, et à 80% de RH, de petites gouttelettes commencent à émerger au milieu de la goutte, ce qui indique qu'une séparation de phase liquide-liquide a commencé. Les images optiques seules ne permettent pas de connaître la nature des phases. Il n'est pas possible de confirmer s'il y a une séparation de deux phases aqueuses ou une séparation du PEG liquide de la phase aqueuse.

Par analogie avec les expériences en lévitation des particules étudiées par micro-spectrométrie Raman, il est possible qu'il y ait une séparation de deux phases aqueuses : une phase riche en SA, et une phase riche en PEG, ainsi qu'une petite quantité de PEG liquide qui se sépare et migre vers la surface en formant une fine couche à la périphérie de la gouttelette. Cependant cette fine couche de PEG liquide n'est pas clairement visualisée par les images optiques.

L'humidité relative continue à diminuer et, lorsqu'elle atteint 50%, les gouttelettes séparées à l'intérieur de la goutte migrent vers le centre et fusionnent. Par rapport aux expériences en lévitation, cette phase formée au centre est riche en ions ammonium et sulfate. Le PEG est en grand excès, et est distribué dans toute la goutte. La nature du PEG (liquide ou aqueux) ne peut être confirmée par la seule analyse des images optiques, mais des autres phases sont observées à l'intérieur des gouttes de SA formés.

Les premiers cristaux de SA apparaissent au cœur de la particule à environ 43% de RH et une efflorescence totale du SA est observée à 30%. On observe également des petits cristaux repartis de manière aléatoire dans la particule, tant sur les bords qu'au cœur de la particule.

En résumé, durant le processus d'efflorescence d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) déposée sur un substrat hydrophobe, la séparation de deux phases liquides est amorcée à 80% d'humidité relative. À 5% de RH, la particule présente une phase PEG vraisemblablement liquide (sec) entourant des gouttes aqueuses doublement séparées. La cristallisation du SA débute à environ 43%, et une efflorescence totale est observée à environ 30%.

Pendant l'hydratation de la particule, les images optiques ne montrent aucun changement lorsque l'humidité relative passe de 20% à 60%. À 74% de RH, les petits cristaux de sulfate d'ammonium situés à la périphérie de la particule commencent à se solubiliser. Le SA ne se dissout pas complètement à 80% de RH, et au cœur de la gouttelette, de fins cristaux de SA coexistent avec les phases de PEG (aqueuse et/ou liquide) et de SA aqueux. La déliquescence totale (DRH) du SA est observée à environ 85%. Cette DRH anormalement élevée peut-être due à la nécessité de ralentir le taux de variation de l'humidité relative pendant l'expérience. Bien que cette variation de l'humidité soit lente, la particule à plus forte teneur en PEG, déposée sur une surface nécessite une augmentation du temps pour permettre à la gouttelette d'atteindre l'équilibre hydrique.

Finalement, au cours du processus de déliquescence d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) déposée sur un substrat hydrophobe, la solubilisation de SA prend plus de temps. Le processus commence à environ 74% et les cristaux se dissolvent au-dessus de 80% d'humidité relative, dans les conditions de l'expérience. La séparation des phases liquides est observée vers 80%. Il convient de noter que les images optiques ne montrent pas des changements significatifs du diamètre de la particule au cours de l'absorption et de la désorption de l'eau. Cela peut être dû à une croissance inhomogène dans les trois dimensions de la particule sur le substrat en raison de l'excès de PEG.

4.3.4 Comparaison des phénomènes de séparation de phases des particules de PEG/AG/SA déposées sur un substrat hydrophobe

Pendant la déshydratation, au-dessus de 90% d'humidité relative, les gouttelettes semblent être homogènes et constituées d'une phase unique. La séparation en deux phases liquides débute pour toutes les proportions à une humidité relative comprise entre 80 et 84%. La dynamique de séparation de la phase aqueuse riche en SA se manifeste par la formation de petites inclusions liquides à l'intérieur de la gouttelette, lesquelles migrent vers le cœur de la goutte et fusionnent. L'apparition de ces inclusions est accélérée dans le mélange 1:1:3, avec une haute proportion de SA, qui débute à 84% de RH au lieu de 80% pour les mélanges 1:1:1 et 3:1:1. De plus, ce mélange 1:1:3 présente également une accélération de la cristallisation du SA à 43%. Les mélanges 1:1:1 et 3:1:1 cristallisent entièrement à environ 30%. En revanche, la cristallisation du mélange 3:1:1 riche en PEG, se produit de manière progressive, débutant aux alentours de 43% de RH.

Le Tableau 4.7 compare les processus de séparation de phases des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1 ; 1:1:3 et 3:1:1) déposées sur des substrats hydrophobes, pendant la déshydratation.

Mélange 1		Mélange 2		Mélange 3	
RH±1,5%	PEG/AG/SA (1:1:1)	RH±1,5%	PEG/AG/SA (1:1:3)	RH±1,5%	PEG/AG/SA (3:1:1)
91	Pas de SP	90	Pas de SP	90	Pas de SP
80	SP liq/aq	84	SP liq/aq/aq Inclusions liquides dispersées	80	SP aq/aq Inclusions liquides dispersées
75	SP liq/aq/aq Inclusions liquides dispersées	78	SP liq/aq/aq multicouches	50	SP liq/aq/aq
65	SP liq/aq multicouches	60	SP liq/aq « core-shell »	43	SP s/liq/aq Début de la cristallisation
30%	SP s/liq Cristallisation totale du SA	43	SP s/liq Cristallisation totale du SA	30%	SP s/liq Cristallisation totale du SA

Tableau 4.7: Comparaison de la séparation de phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA déposées sur des surfaces hydrophobes pendant la déshydratation.

Par contre, pendant le processus d'hydratation, le SA commence à se solubiliser aux alentours de 74% (mélange 3:1:1) et 76% (mélanges 1:1:1 et 1:1:3). La solubilisation complète des mélanges 1:1:1 et 1:1:3 est observée vers 78%. Cependant, le mélange 3:1:1, qui contient une proportion plus élevée de PEG, montre une solubilisation totale vers 85%, indiquant que l'eau

diffuse plus lentement dans la couche épaisse de PEG. Un temps de stabilisation plus long serait donc nécessaire.

4.4 Comparaison de la SPLL des particules de PEG/AG/SA en lévitation et déposées sur un substrat hydrophobe

Dans cette section, les différences et les similitudes dans le comportement de phases des particules étudiées en lévitation et celles déposées sur un substrat hydrophobe seront mises en évidence. Les Tableau 4.8, Tableau 4.9, et Tableau 4.10 comparent certaines humidités relatives clés durant les processus d'hydratation et de déshydratation des particules composées de différentes proportions de PEG/AG/SA.

PEG/AG/SA (1:1:1)	Lévitation	Particule déposée (substrat hydrophobe)
Diamètre de la particule humide (μm)	116	95
Homogénéité de la particule	~ 91%	~ 91%
Séparation de phase aq/aq pendant la déshydratation	~ 88%	~ 75%
Efflorescence (ERH)	~77%	~30%
Déliquescence (DRH)	~80%	~76-78%
Morphologie	Couche externe : organique Couche interne : inorganique	Couche externe : organique Couche interne : inorganique

Tableau 4.8: Comportement de phase d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation et déposée sur un substrat hydrophobe.

PEG/AG/SA (1:1:3)	Lévitation	Particule déposée (substrat hydrophobe)
Diamètre de la particule humide	97	65
Homogénéité de la particule	~ 90%	~ 90%
Séparation de phase aq/aq	~ 89%	~ 84%
Efflorescence (ERH)	~79%	~43%
Déliquescence (DRH)	~80%	~76-78%
Morphologie	Couche externe : organique Couche interne : inorganique	Couche externe : organique Couche interne : inorganique

Tableau 4.9: Comportement de phase d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation et déposée sur un substrat hydrophobe.

PEG/AG/SA (3:1:1)	Lévitation	Particule déposée (substrat hydrophobe)
Diamètre de la particule humide	131	167
Homogénéité de la particule	~ 92%	~ 90%
Séparation de phase aq/aq	~ 90%	~ 80%
Efflorescence (ERH)	~78%	~ 43-30%
Déliquescence (DRH)	~80%	~74-85%

PEG/AG/SA (3:1:1)	Lévitiation	Particule déposée (substrat hydrophobe)
Morphologie	Couche externe : organique Couche interne : inorganique	Couche externe : organique Couche interne : inorganique

Tableau 4.10: Comportement de phases d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation et déposée sur un substrat hydrophobe.

Pour toutes les proportions étudiées, les gouttelettes en lévitation ou en contact avec une surface hydrophobe sont constituées d'une seule phase à des humidités relatives supérieures à 90%. Toutes les espèces sont réparties de manière homogène dans la goutte. Concernant l'humidité relative à laquelle une séparation de phase aqueuse-aqueuse était observée, cette séparation a été repérée à des humidités relatives plus importantes (entre 88 et 90%) pour les particules lévitées et des humidités relatives plus basses (entre 75 et 84%) pour les particules déposées sur un substrat hydrophobe.

Les deux expériences montrent des résultats qui diffèrent de 5 à 10% d'humidité relative entre les deux expériences et pour toutes les proportions. Ces différences significatives peuvent être dues à un effet de surface qui entrave l'absorption de l'eau par la gouttelette, mais aussi à la haute sensibilité de la micro-spectrométrie Raman pour détecter à l'échelle moléculaire l'état de phase des composés. En effet, les changements spectroscopiques peuvent être détectés avant que les changements visuels puissent être observés par microscopie optique.

De même, en ce qui concerne l'efflorescence totale du SA, les particules déposées sur le substrat hydrophobe atteignent leur cristallisation à des humidités relatives beaucoup plus faibles que celles étudiées en lévitation. Cela est particulièrement vrai pour le mélange 1:1:1, où une cristallisation complète du SA a été observée à une humidité relative de 30%, se rapprochant de l'ERH du SA rapportée dans la littérature (Huang et al. 2021).

Cependant, en lévitation, la formation prématurée des cristaux de SA ($RH > 80\%$) a été détectée en raison de la faible vitesse de diffusion des ions dans la matrice visqueuse de PEG. Cette situation aurait pu accélérer la cristallisation complète du sel, favorisée par la préexistence de germes et de microcristaux. La formation prématurée des cristaux de SA n'a pas été mise en évidence par microscopie optique sur les particules déposées, bien qu'ils puissent être plus petits que la résolution spatiale du microscope. Cependant, la surface semble avoir favorisé la migration des ions vers les zones des gouttes les plus riches en eau, ralentissant ainsi leur cristallisation.

Par conséquent, le phénomène d'efflorescence des particules de PEG/AG/SA semble être influencé par la présence ou l'absence d'une surface de contact. Lorsque la particule est maintenue en suspension dans l'air, les effets environnementaux sont beaucoup plus prononcés que pour une particule déposée, en raison des différences dans la manière dont l'air interagit avec une particule en suspension. Les interactions gaz-particule sont davantage restreintes par la surface de contact.

En ce qui concerne la déliquescence de la particule, il a été observé une cohérence entre les valeurs de point de déliquescence relative (DRH) obtenues dans le cas des particules en lévitation et celles obtenues sur des particules déposées (entre 78 et 80%) pour les trois proportions étudiées. Les particules avec une haute proportion de PEG ont besoin d'un temps de stabilisation plus important pour permettre la diffusion des espèces et de l'eau dans la particule déposée.

Additionnement, les résultats de ce travail suggèrent que les particules contenant des mélanges de PEG/AG/SA et exposées à une faible RH, adoptent une structure « core-shell », avec une couche externe riche en PEG, et une couche interne riche en sulfate d'ammonium. Ces résultats sont en accord avec une étude antérieure portant sur la séparation de phases des particules de PEG-400/SA déposées sur un substrat hydrophobe, qui a également montré une distribution de phases similaire de type « core-shell » (Ciobanu et al. 2009).

5 Modèle théorique AIOMFAC : Étude de la SPL et comparaison avec les résultats obtenus expérimentalement

Dans cette étude, le modèle thermodynamique AIOMFAC (Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) a été utilisé pour prédire le phénomène de séparation de phases des mélanges de PEG-300, d'AG et de SA pendant le processus de déshydratation de la particule.

Les calculs du nombre et de la composition des phases du mélange PEG/AG/SA (1:1:1) sur la base d'AIOMFAC ont été effectués en utilisant un modèle d'équilibre tel que celui développé par Zuend et al. (Zuend et al. 2010; 2011; Zuend et Seinfeld 2012; Zuend et Seinfeld 2013). La prédiction du modèle prend en compte la variation de la fraction massique de chaque composant constituant le mélange d'aérosol PEG/AG/SA en réponse à la variation de l'activité de l'eau pendant le processus de déshydratation de la particule.

La Figure 4.39 montre les diagrammes des types de phases et leur composition prédits avec le modèle AIOMFAC pendant la déshydratation des particules de PEG/AG/SA = 1:1:1, 1:1:3 et 3:1:1.

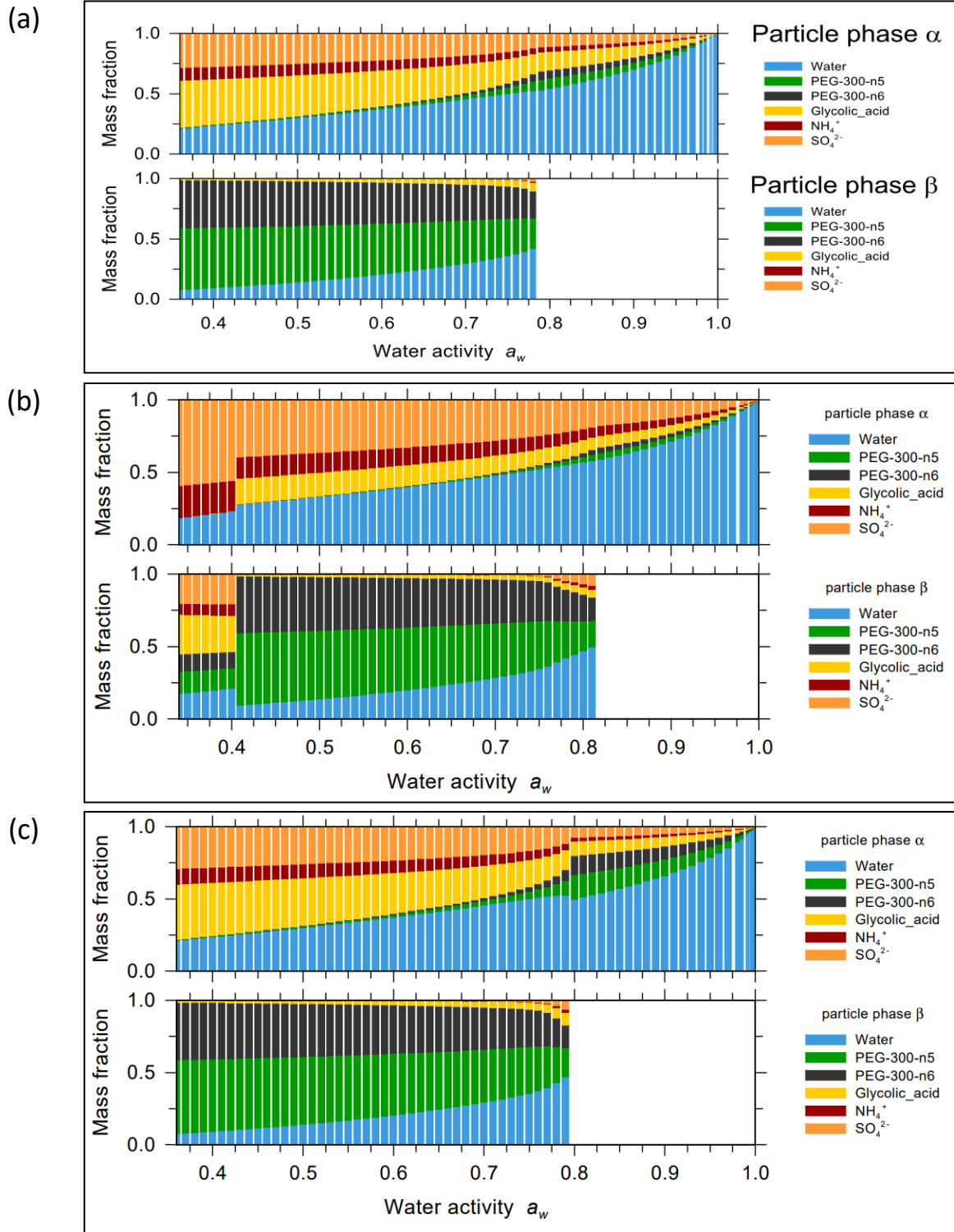


Figure 4.39: Prédiction basée sur AIOMFAC pour le nombre de phases et les compositions en fonction de l'activité de l'eau dans la condition de déshydratation des particules de PEG/AG/SA = 1:1:1 (a) ; 3:1:1 (b) ; 1:1:3 (c) (Calculés par Pr. A. Zuend).

Pour les trois mélanges, le modèle prédit la formation de deux phases liquide-liquide à des humidités relatives respectives d'environ 78, 81 et 79% : une phase alpha (α) riche en électrolytes (principalement de sulfate d'ammonium, d'acide glycolique et d'eau) et une

phase (β) riche en espèces organiques, principalement de PEG et d'eau. Ces résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales par microscopie optique. Cependant, elles sont éloignées des observations en lévitation. Récemment, le modèle thermodynamique AIOMFAC a été utilisé pour prédire la SPLL de différentes proportions massiques du système binaire PEG/SA. Les RH de SPLL pour ces systèmes (1:1, 1:3 et 3:1) ont été calculées respectivement à 89,56%, 89,49%, et 87,56% (Bouzidi et al. 2020). Ces résultats sont plus en accord avec ceux obtenus expérimentalement par lévitation. Ils supportent l'hypothèse d'une perte de l'AG par évaporation pendant le début de la déshydratation, favorisée lorsque la particule est en lévitation.

En conclusion, la prédiction théorique réalisée par AIOMFAC met en évidence l'intérêt de la modélisation pour la compréhension du comportement de phases des particules d'aérosols organiques/inorganiques/oligomères, et confirme dans l'ensemble certains de nos résultats expérimentaux.

6 Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent l'étude du comportement de phases de particules d'aérosols complexes contenant différentes proportions massiques de polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne = 300 g.mol⁻¹, d'acide glycolique, et de sulfate d'ammonium, ainsi que de l'évolution de leur composition chimique pendant les processus d'hydratation et de déshydratation des particules. Les particules individuelles de taille micrométrique ont été étudiées sans contact avec un support à l'aide d'un dispositif de lévitation acoustique couplé à la micro-spectrométrie Raman, et déposées sur un support hydrophobe à l'aide de la microscopie optique. Les résultats expérimentaux des séparations de phases ont été comparés avec les prédictions du modèle thermodynamique AIOMFAC.

Nous avons étudié les propriétés hygroscopiques des particules individuelles de PEG/AG/SA suspendues dans l'air, dans des proportions massiques de 1:1:1, 1:1:3 et 3:1:1. En analysant exclusivement l'évolution de la taille des particules en fonction de l'humidité relative, nous avons observé des courbes de croissance et de décroissance hygroscopique présentant plusieurs points d'inflexion. Les courbes d'efflorescence ont montré une première transition abrupte accompagnée d'une diminution significative de la taille des particules, associée à des changements morphologiques à des humidités relatives de 77, 83 et 87,2% respectivement, pour les mélanges 1:1:1, 1:1:3, et 3:1:1. Cependant, il est important de noter que les valeurs de ERH supérieures à 80% ne sont pas cohérentes, car elles dépassent le point de déliquescence du SA. En ce qui concerne les courbes de déliquescence, nous avons observé des points de déliquescence totale des particules à 80,8, 80 et 80,4% respectivement pour les mélanges 1:1:1, 1:1:3, et 3:1:1, ce qui est en accord avec le point de déliquescence attendu du SA.

Nous avons également examiné la séparation de phase liquide-liquide de particules de PEG/AG/SA suspendues dans des proportions massiques (1:1:1, 1:1:3 et 3:1:1), qu'elles soient

en suspension dans l'air ou déposées sur des surfaces hydrophobes. Le couplage de la lévitation acoustique et de la micro-spectrométrie Raman s'est avéré extrêmement précieux pour explorer le comportement de phases des particules en fonction de l'humidité relative. Cette approche a permis une interprétation physicochimique des résultats tirés des analyses des images optiques lors des études d'hygroscopicité. Nous avons pu analyser les effets de la concentration des espèces organiques et inorganiques sur les propriétés d'efflorescence et de déliquescence, ainsi que caractériser le phénomène de séparation de phases des particules.

L'analyse résolue spatialement par micro-spectrométrie Raman des particules en lévitation pendant la déshydratation a révélé une évaporation rapide de l'acide glycolique des particules, ainsi qu'une cristallisation prématurée et inattendue du SA à des humidités relatives supérieures à 80%. Ce travail est une première preuve que des cristaux de SA peuvent transitoirement se former dans des phases organiques visqueuses d'aérosols à haute RH en raison de la faible vitesse de diffusion des ions dans la matrice visqueuse. Cette situation pourrait accélérer la cristallisation totale du sel par la préexistence des germes et de microcristaux. Cependant, les études sur des particules déposées n'ont pas montré de formation de cristaux à des humidités relatives élevées. La surface de contact semble favoriser la migration des ions vers les parties des gouttes riches en eau, ralentissant ainsi leur cristallisation.

La micro-spectrométrie Raman des particules en lévitation a révélé que celles-ci suivent généralement une dynamique de séparation de phases en plusieurs étapes : (i) formation de deux phases aqueuses (séparation aqueuse-aqueuse à des RH entre 87 et 90%) ; (ii) séparation du PEG des phases aqueuses et formation d'une couche de PEG liquide pure s'épaississant avec la réduction de RH (séparation liquide-aqueuse-aqueuse à des RH variables en fonction du mélange) ; (iii) formation d'inclusions de SA solide dans la couche de PEG liquide (séparation solide-liquide-aqueuse-aqueuse à des RH > 80%) ; et (iv) cristallisation totale du SA. Les valeurs des points de cristallisation totale du SA (ERH) obtenues en lévitation par micro-spectrométrie Raman sont relativement élevées (entre 77 et 79% de RH) mais inférieures au DRH du SA.

Les études sur des particules déposées réalisées par microscopie optique, ont montré une dynamique de séparation de phases similaire à celle des particules en lévitation, mais avec des humidités relatives de séparation de phases de 5 à 10% plus faibles que pour les particules en lévitation, ainsi que des ERH inférieures à 43%. Ainsi, la surface de contact influence l'interaction de la particule avec la vapeur d'eau de l'environnement.

Les deux approches ont montré que les particules adoptent généralement une morphologie de type « core-shell », avec une phase interne inorganique composée d'ions ammonium, sulfate et eau, entourée d'une phase externe organique contenant principalement du PEG.

Les résultats obtenus expérimentalement ont été comparés au modèle thermodynamique AIOMFAC. Les RH de séparation de phases des particules de PEG/AG/SA prédites par le modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les particules

déposées sur une surface hydrophobe. Cependant, les résultats expérimentaux obtenus pour les particules en lévitation, correspondent davantage aux RH de séparation de phases prédites pour des mélanges de PEG/SA, en l'absence d'AG, ce qui renforce l'hypothèse d'une perte d'AG due à l'évaporation pendant le début de la déshydratation, processus favorisé en lévitation.

Finalement, à la lumière des informations précédentes, nous pouvons affirmer que le comportement de phases des particules d'aérosols organiques/inorganiques/oligomères est influencé par leur composition et par la variabilité des conditions d'humidité relative du milieu, mais aussi par la méthodologie choisie pour l'étude : présence ou absence d'une surface de contact (particule déposée ou en lévitation). Cette étude approfondie des particules d'aérosols complexes a permis de mieux comprendre l'impact de la composition chimique et de l'état de mélange sur la morphologie, l'hygroscopicité, le comportement de phases et en fin de compte, sur la réactivité chimique et photochimique de ces particules dans l'atmosphère.

De plus, afin d'approfondir les connaissances sur le comportement de phases des particules, il serait nécessaire de prendre en compte l'influence de la taille dans les futures études. Ainsi, il serait pertinent d'explorer des particules de plus petite taille en utilisant différentes techniques analytiques et optiques. Par exemple, l'utilisation des techniques de lévitation, comme la balance électrodynamique et la lévitation optique permettrait d'étudier des particules en suspension ayant un diamètre inférieur à 10 μm .

Une publication concernant les résultats de ce chapitre est en cours de préparation pour « Atmospheric environment ».

Dans le [chapitre 5](#), la photochimie d'une gouttelette de PEG/AG/SA à proportion égale, et le rôle de la lumière UV-Visible sur la composition, le comportement de phases (SPLL), la morphologie, et les propriétés hygroscopiques de ces aérosols complexes seront abordés.

Liste des figures

Figure 4.1: Spectres Raman du sulfate d'ammonium pur (solide) et en solution aqueuse (50 mg.mL ⁻¹) dans les régions spectrales 300-1200 cm ⁻¹ et 1300-3600 cm ⁻¹ .	152
Figure 4.2: Spectres Raman du PEG pur et en solution aqueuse (50 mg.mL ⁻¹).	153
Figure 4.3: Spectres Raman l'acide alycolique pur (solide) et en solution aqueuse (50 mg.mL ⁻¹) dans les régions spectrales 400-1800 cm ⁻¹ et 2600-3500 cm ⁻¹ .	154
Figure 4.4: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation.	156
Figure 4.5: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus d'efflorescence.	157
Figure 4.6: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation.	158
Figure 4.7: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus de déliquescence.	158
Figure 4.8: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation.	159
Figure 4.9: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation durant le processus d'efflorescence.	160
Figure 4.10: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation.	160
Figure 4.11: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation durant le processus de déliquescence.	161
Figure 4.12: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation.	161
Figure 4.13: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation durant le processus d'efflorescence.	162
Figure 4.14: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation.	162
Figure 4.15: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation durant le processus de déliquescence.	163
Figure 4.16: Points de focalisation du laser sur une particule de PEG/AG/SA.	165
Figure 4.17: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm ⁻¹ et 2700-3500 cm ⁻¹ , à 93% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	166
Figure 4.18: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm ⁻¹ et 2700-3600 cm ⁻¹ , à 91% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	167
Figure 4.19: Spectres Raman des solutions aqueuses du PEG et de l'AG dans les régions spectrales 500-1000, 1500-1900 et 2600-3000 cm ⁻¹ .	168
Figure 4.20: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm ⁻¹ et 2700-3600 cm ⁻¹ , à 87,8% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	169
Figure 4.21: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm ⁻¹ (a) et 2200-3600 cm ⁻¹ (b), à 85% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	170
Figure 4.22: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm ⁻¹ (a) et 2200-3600 cm ⁻¹ (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 83 et 25%.	171
Figure 4.23: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales (a) région 400-1100 cm ⁻¹ et (b) 2250-3500 cm ⁻¹ , lorsque l'humidité relative augmente entre 60 et 89,2%.	174
Figure 4.24: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 400-1900 cm ⁻¹ et 2700-3500 cm ⁻¹ , à 93% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	176

Figure 4.25: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 91% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D. ...	177
Figure 4.26: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 400-1800 cm^{-1} (a) et 1800-3550 cm^{-1} (b), à 89% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	178
Figure 4.27: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 925-1040 cm^{-1} (a) et 2125-3650 cm^{-1} (b), à 87% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	179
Figure 4.28: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) dans les régions spectrales 940-1005 cm^{-1} (a) et 2250-3600 cm^{-1} (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 83 et 30%.....	180
Figure 4.29: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2400-3600 cm^{-1} , à 92,2% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	182
Figure 4.30: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 91,9% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	183
Figure 4.31: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 90,2% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	184
Figure 4.32: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3600 cm^{-1} , à 87,2% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	185
Figure 4.33: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-1100 cm^{-1} (a) et 1500-3600 cm^{-1} (b), à 85% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	185
Figure 4.34: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 940-1000 cm^{-1} (a) et 1500-3600 cm^{-1} (b), à 81,8% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D.	186
Figure 4.35: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) dans les régions spectrales 400-990 cm^{-1} (a) et 2300-3550 cm^{-1} (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 78 et 6%.....	187
Figure 4.36: Images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:1) déposée sur un substrat hydrophobe.	192
Figure 4.37: Images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:3) déposée sur un substrat hydrophobe.	194
Figure 4.38: Images optiques collectées durant l'hydratation et la déshydratation d'une gouttelette de PEG/AG/SA (3:1:1) déposée sur un substrat hydrophobe.	195
Figure 4.39: Prédiction basée sur AIOMFAC pour le nombre de phases et les compositions en fonction de l'activité de l'eau dans la condition de déshydratation des particules de PEG/AG/SA = 1:1:1 (a) ; 3:1:1 (b) ; 1:1:3 (c) (Calculés par Pr. A. Zuend).....	201

Liste des tableaux

Tableau 4.1: Humidités relatives de cristallisation et de solubilisation, et facteurs de croissance hygroscopique à 90% de RH, déterminés par microscopie optique pour les trois mélanges PEG/AG/SA étudiés.....	163
Tableau 4.2: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1).	173
Tableau 4.3: Évolution des phases pendant l'hydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1)... ..	176
Tableau 4.4: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:3).	181
Tableau 4.5: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (3:1:1).	188
Tableau 4.6: Comparaison de la séparation de phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation pendant la déshydratation.	189
Tableau 4.7: Comparaison de la séparation de phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA déposées sur des surfaces hydrophobes pendant la déshydratation.	197
Tableau 4.8: Comportement de phase d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation et déposée sur un substrat hydrophobe.....	198
Tableau 4.9: Comportement de phase d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:3) en lévitation et déposée sur un substrat hydrophobe.....	198
Tableau 4.10: Comportement de phases d'une particule de PEG/AG/SA (3:1:1) en lévitation et déposée sur un substrat hydrophobe.....	199

Références bibliographiques

- Apelblat, Alexander, et Emanuel Manzurola. 1990. « Solubility of Suberic, Azelaic, Levulinic, Glycolic, and Diglycolic Acids in Water from 278.25 K to 361.35 K ». *The Journal of Chemical Thermodynamics* 22 (3): 289-92. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90201-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90201-Z).
- Bertram, A. K., S. T. Martin, S. J. Hanna, M. L. Smith, A. Bodsworth, Q. Chen, M. Kuwata, A. Liu, Y. You, et S. R. Zorn. 2011. « Predicting the Relative Humidities of Liquid-Liquid Phase Separation, Efflorescence, and Deliquescence of Mixed Particles of Ammonium Sulfate, Organic Material, and Water Using the Organic-to-Sulfate Mass Ratio of the Particle and the Oxygen-to-Carbon Elemental Ratio of the Organic Component ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (21): 10995-6. <https://doi.org/10.5194/acp-11-10995-2011>.
- Biskos, G., D. Paulsen, L. M. Russell, P. R. Buseck, et S. T. Martin. 2006. « Prompt Deliquescence and Efflorescence of Aerosol Nanoparticles ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (12): 4633-42. <https://doi.org/10.5194/acp-6-4633-2006>.
- Bouzidi, Hichem, Andreas Zuend, Jakub Ondráček, Jaroslav Schwarz, et Vladimír Ždímal. 2020. « Hygroscopic Behavior of Inorganic–Organic Aerosol Systems Including Ammonium Sulfate, Dicarboxylic Acids, and Oligomer ». *Atmospheric Environment* 229 (mai): 117481. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117481>.
- Braban, C. F., et J. P. D. Abbatt. 2004. « A Study of the Phase Transition Behavior of Internally Mixed Ammonium Sulfate - Malonic Acid Aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (5): 1451-59. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1451-2004>.
- Braban, Christine F., Matthew F. Carroll, Sarah A. Styler, et Jonathan P. D. Abbatt. 2003. « Phase Transitions of Malonic and Oxalic Acid Aerosols ». *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (34): 6594-6602. <https://doi.org/10.1021/jp034483f>.
- Brooks, Sarah D., Matthew E. Wise, Melinda Cushing, et Margaret A. Tolbert. 2002. « Deliquescence Behavior of Organic/Ammonium Sulfate Aerosol ». *Geophysical Research Letters* 29 (19): 23-1-23-24. <https://doi.org/10.1029/2002GL014733>.
- Brunamonti, S., U. K. Krieger, C. Marcolli, et T. Peter. 2015. « Redistribution of Black Carbon in Aerosol Particles Undergoing Liquid-Liquid Phase Separation ». *Geophysical Research Letters* 42 (7): 2532-39. <https://doi.org/10.1002/2014GL062908>.
- Cai, Chen, et Chunsheng Zhao. 2018. « Optical Levitation Measurement on Hygroscopic Behaviour and SVOC Vapour Pressure of Single Organic/Inorganic Aqueous Aerosol ». *Atmospheric Environment* 189 (septembre): 50-60. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.040>.
- Cassanas, G., G. Kister, E. Fabrière, M. Morssli, et L. Bardet. 1993. « Raman Spectra of Glycolic Acid, L-Lactic Acid and d,l-Lactic Acid Oligomers ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 49 (2): 271-79. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(93\)80181-9](https://doi.org/10.1016/0584-8539(93)80181-9).
- Castellanos, Patricia, Alexander I. Norman, et Sandra C. Greer. 2006. « Conformational Change of Poly(ethylene Glycol) near the Critical Point of Isobutyric Acid + Water ». *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (44): 22172-77. <https://doi.org/10.1021/jp056154o>.

- Chan, Chak K, Zhanyao Ha, et Man Yee Choi. 2000. « Study of Water Activities of Aerosols of Mixtures of Sodium and Magnesium Salts ». *Atmospheric Environment* 34 (28): 4795-4803. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00252-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00252-1).
- Choi, Man Yee, et Chak K. Chan. 2002. « The Effects of Organic Species on the Hygroscopic Behaviors of Inorganic Aerosols ». *Environmental Science & Technology* 36 (11): 2422-28. <https://doi.org/10.1021/es0113293>.
- Ciobanu, V. Gabriela, Claudia Marcolli, Ulrich K. Krieger, Uwe Weers, et Thomas Peter. 2009. « Liquid-Liquid Phase Separation in Mixed Organic/Inorganic Aerosol Particles ». *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (41): 10966-78. <https://doi.org/10.1021/jp905054d>.
- Ciobanu, V. Gabriela, Claudia Marcolli, Ulrich K. Krieger, Andreas Zuend, et Thomas Peter. 2010. « Efflorescence of Ammonium Sulfate and Coated Ammonium Sulfate Particles: Evidence for Surface Nucleation ». *The Journal of Physical Chemistry A* 114 (35): 9486-95. <https://doi.org/10.1021/jp103541w>.
- Colberg, Christina Anja. 2001. « Experimente an levitierten $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolteilchen: Atmosphärische Relevanz von Letovizit ». PhD Thesis, ETH Zurich.
- Decesari, Stefano, Maria Cristina Facchini, Sandro Fuzzi, et Emilio Tagliavini. 2000. « Characterization of Water-Soluble Organic Compounds in Atmospheric Aerosol: A New Approach ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105 (D1): 1481-89. <https://doi.org/10.1029/1999JD900950>.
- Denkenberger, K.A., Moffet, R.C., Holecek, J.C., Rebotier, T.P., Prather, K.A., 2007. Real-Time, Single-Particle Measurements of Oligomers in Aged Ambient Aerosol Particles. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5439–5446. <https://doi.org/10.1021/es070329I>
- Di Noto, Vito, Marco Bettinelli, Maurizio Furlani, Sandra Lavina, et Maurizio Vidali. 1996. « Conductivity, Luminescence and Vibrational Studies of the Poly(Ethylene Glycol) 400 Electrolyte Based on Europium Trichloride ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 197 (1): 375-88. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021970129>.
- Djikaev, Y. S., R. Bowles, H. Reiss, K. Hämeri, A. Laaksonen, et M. Väkevä. 2001. « Theory of Size Dependent Deliquescence of Nanoparticles: Relation to Heterogeneous Nucleation and Comparison with Experiments ». *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (32): 7708-22. <https://doi.org/10.1021/jp010537e>.
- Dong, Jin-Ling, Xiao-Hong Li, Li-Jun Zhao, Han-Shuang Xiao, Feng Wang, Xin Guo, et Yun-Hong Zhang. 2007. « Raman Observation of the Interactions between NH_4^+ , SO_4^{2-} , and H_2O in Supersaturated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Droplets ». *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (42): 12170-76. <https://doi.org/10.1021/jp072772o>.
- Drozd, G., J. Woo, S. a. K. Häkkinen, A. Nenes, et V. F. McNeill. 2014. « Inorganic Salts Interact with Oxalic Acid in Submicron Particles to Form Material with Low Hygroscopicity and Volatility ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (10): 5205-15. <https://doi.org/10.5194/acp-14-5205-2014>.
- Ebert, Martin, Marion Inerle-Hof, et Stephan Weinbruch. 2002. « Environmental Scanning Electron Microscopy as a New Technique to Determine the Hygroscopic Behaviour of Individual Aerosol Particles ». *Atmospheric Environment* 36 (39-40): 5909-16. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00774-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00774-4).

- Fard, Mehrnoush M., Ulrich K. Krieger, et Thomas Peter. 2018. « Shortwave Radiative Impact of Liquid–Liquid Phase Separation in Brown Carbon Aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (18): 13511-30. <https://doi.org/10.5194/acp-18-13511-2018>.
- Freedman, Miriam Arak. 2017. « Phase Separation in Organic Aerosol ». *Chemical Society Reviews* 46 (24): 7694-7705. <https://doi.org/10.1039/C6CS00783J>.
- Gao, Y., Chen, S. B., & Yu, L. E. (2006). Efflorescence relative humidity for ammonium sulfate particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(24), 7602-7608
- Gupta, D., H.-J. Eom, H.-R. Cho, et C.-U. Ro. 2015. « Hygroscopic Behavior of NaCl–MgCl₂ Mixture Particles as Nascent Sea-Spray Aerosol Surrogates and Observation of Efflorescence during Humidification ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (19): 11273-90. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11273-2015>.
- Gupta, D., H. Kim, G. Park, X. Li, H.-J. Eom, et C.-U. Ro. 2015a. « Hygroscopic Properties of NaCl and NaNO₃ Mixture Particles as Reacted Inorganic Sea-Salt Aerosol Surrogates ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (6): 3379-93. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3379-2015>.
- Gupta, D., H. Kim, G. Park, X. Li, H.-J. Eom, et C.-U. Ro. 2015b. « Hygroscopic Properties of NaCl and NaNO₃ Mixture Particles as Reacted Inorganic Sea-Salt Aerosol Surrogates ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (6): 3379-93. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3379-2015>.
- Hämeri, Kaarle, Minna Väkevä, Hans-Christen Hansson, et Ari Laaksonen. 2000. « Hygroscopic Growth of Ultrafine Ammonium Sulphate Aerosol Measured Using an Ultrafine Tandem Differential Mobility Analyzer ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105 (D17): 22231-42. <https://doi.org/10.1029/2000JD900220>.
- Hodas, Natasha, Andreas Zuend, Katherine Schilling, Thomas Berkemeier, Manabu Shiraiwa, Richard C. Flagan, et John H. Seinfeld. 2016. « Discontinuities in Hygroscopic Growth below and above Water Saturation for Laboratory Surrogates of Oligomers in Organic Atmospheric Aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (19): 12767-92. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12767-2016>.
- Hoffman, Rachel C., Alexander Laskin, et Barbara J. Finlayson-Pitts. 2004. « Sodium nitrate particles: physical and chemical properties during hydration and dehydration, and implications for aged sea salt aerosols ». *Journal of Aerosol Science* 35 (7): 869-87. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.02.003>.
- Huang, Yuanzhou, Fabian Mahrt, Shaun Xu, Manabu Shiraiwa, Andreas Zuend, et Allan K. Bertram. 2021. « Coexistence of Three Liquid Phases in Individual Atmospheric Aerosol Particles ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118 (16). <https://doi.org/10.1073/pnas.2102512118>.
- Ishizaka, Shoji, Chihiro Yamamoto, et Himeka Yamagishi. 2021. « Liquid–Liquid Phase Separation of Single Optically Levitated Water–Ionic Liquid Droplets in Air ». *The Journal of Physical Chemistry A* 125 (35): 7716-22. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c06130>.
- Jing, Bo, Shengrui Tong, Qifan Liu, Kun Li, Weigang Wang, Yunhong Zhang, et Maofa Ge. 2016. « Hygroscopic Behavior of Multicomponent Organic Aerosols and Their Internal Mixtures with Ammonium Sulfate ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (6): 4101-18. <https://doi.org/10.5194/acp-16-4101-2016>.

- Jing, Bo, Zhen Wang, Fang Tan, Yucong Guo, Shengrui Tong, Weigang Wang, Yunhong Zhang, et Maofa Ge. 2018. « Hygroscopic Behavior of Atmospheric Aerosols Containing Nitrate Salts and Water-Soluble Organic Acids ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (7): 5115-27. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5115-2018>.
- Kidd, Carla, Véronique Perraud, Lisa M. Wingen, et Barbara J. Finlayson-Pitts. 2014. « Integrating Phase and Composition of Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of α -Pinene ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (21): 7552-57. <https://doi.org/10.1073/pnas.1322558111>.
- Kim, HyeKyeong, Mi-Jung Lee, Hae-Jin Jung, Hyo-Jin Eom, Shila Maskey, Kang-Ho Ahn, et Chul-Un Ro. 2012. « Hygroscopic Behavior of Wet Dispersed and Dry Deposited NaNO_3 Particles ». *Atmospheric Environment* 60 (décembre): 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.011>.
- Kim, In-Whan, Myung Duk Jang, Young Kyun Ryu, Eun Hee Cho, Young Kyu Lee, et Jung Hag Park. 2002. « Dipolarity, Hydrogen-Bond Basicity and Hydrogen-Bond Acidity of Aqueous Poly(Ethylene Glycol) Solutions ». *Analytical Sciences* 18 (12): 1357-60. <https://doi.org/10.2116/analsci.18.1357>.
- Kourtchev, Ivan, Chiara Giorio, Antti Manninen, Eoin Wilson, Brendan Mahon, Juho Aalto, Maija Kajos, et al. 2016. « Enhanced Volatile Organic Compounds Emissions and Organic Aerosol Mass Increase the Oligomer Content of Atmospheric Aerosols ». *Scientific Reports* 6 (1): 35038. <https://doi.org/10.1038/srep35038>.
- Laskin, Alexander, Ryan C. Moffet, Mary K. Gilles, Jerome D. Fast, Rahul A. Zaveri, Bingbing Wang, Pascal Nigge, et Janani Shutthanandan. 2012. « Tropospheric Chemistry of Internally Mixed Sea Salt and Organic Particles: Surprising Reactivity of NaCl with Weak Organic Acids ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117 (D15). <https://doi.org/10.1029/2012JD017743>.
- Li, Xue, Dhrubajyoti Gupta, Jisoo Lee, Geonhee Park, et Chul-Un Ro. 2017. « Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry ». *Environmental Science & Technology* 51 (1): 263-70. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>.
- Li, Xue, Li Wu, Ji-Soo Lee, et Chul-Un Ro. 2021. « Hygroscopic Behavior and Chemical Reactivity of Aerosols Generated from Mixture Solutions of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids and NaCl ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (18): 11052-64. <https://doi.org/10.1039/D1CP00590A>.
- Liang, Zhancong, Yangxi Chu, Masao Gen, et Chak K. Chan. 2022. « Single-Particle Raman Spectroscopy for Studying Physical and Chemical Processes of Atmospheric Particles ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 22 (5): 3017-44. <https://doi.org/10.5194/acp-22-3017-2022>.
- Lightstone, James M., Timothy B. Onasch, Dan Imre, et Susan Oatis. 2000. « Deliquescence, Efflorescence, and Water Activity in Ammonium Nitrate and Mixed Ammonium Nitrate/Succinic Acid Microparticles ». *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (41): 9337-46. <https://doi.org/10.1021/jp002137h>.
- Ling, Tsz Yan, et Chak K. Chan. 2008. « Partial Crystallization and Deliquescence of Particles Containing Ammonium Sulfate and Dicarboxylic Acids ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113 (D14). <https://doi.org/10.1029/2008JD009779>.

- Liu, Pengfei, Mijung Song, Tianning Zhao, Sachin S. Gunthe, Suhan Ham, Yipeng He, Yi Ming Qin, et al. 2018. « Resolving the Mechanisms of Hygroscopic Growth and Cloud Condensation Nuclei Activity for Organic Particulate Matter ». *Nature Communications* 9 (1): 4076. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06622-2>.
- Ma, Qingxin, Chang Liu, Jinzhu Ma, Biwu Chu, et Hong He. 2019. « A Laboratory Study on the Hygroscopic Behavior of H₂C₂O₄-Containing Mixed Particles ». *Atmospheric Environment* 200 (mars): 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.056>.
- Ma, Qingxin, Jinzhu Ma, Chang Liu, Chengyue Lai, et Hong He. 2013. « Laboratory Study on the Hygroscopic Behavior of External and Internal C₂-C₄ Dicarboxylic Acid-NaCl Mixtures ». *Environmental Science & Technology* 47 (18): 10381-88. <https://doi.org/10.1021/es4023267>.
- Ma, Qingxin, Cheng Zhong, Chang Liu, Jun Liu, Jinzhu Ma, Lingyan Wu, et Hong He. 2019. « A Comprehensive Study about the Hygroscopic Behavior of Mixtures of Oxalic Acid and Nitrate Salts: Implication for the Occurrence of Atmospheric Metal Oxalate Complex ». *ACS Earth and Space Chemistry* 3 (7): 1216-25. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00077>.
- Ma, Shuaishuai, Zhe Chen, Shufeng Pang, et Yunhong Zhang. 2021. « Observations on Hygroscopic Growth and Phase Transitions of Mixed 1, 2, 6-Hexanetriol  (NH₄)₂SO₄ Particles: Investigation of the Liquid-Liquid Phase Separation (LLPS) Dynamic Process and Mechanism and Secondary LLPS during the Dehumidification ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 21 (12): 9705-17. <https://doi.org/10.5194/acp-21-9705-2021>.
- Marcolli, Claudia, et Ulrich K. Krieger. 2006. « Phase Changes during Hygroscopic Cycles of Mixed Organic/Inorganic Model Systems of Tropospheric Aerosols ». *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (5): 1881-93. <https://doi.org/10.1021/jp0556759>.
- Marcolli, Claudia, et Ulrich K. Krieger. 2020. « Relevance of Particle Morphology for Atmospheric Aerosol Processing ». *Trends in Chemistry* 2 (1): 1-3. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.11.008>.
- Matsuura, Hiroatsu, et Tatsuo Miyazawa. 1968. « Intrachain Force Field and Normal Vibrations of Polyethylene Glycol ». *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 41 (8): 1798-1808. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1798>.
- Miyazawa, Tatsuo, Kunio Fukushima, et Yoshiko Ideguchi. 1962. « Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol ». *The Journal of Chemical Physics* 37 (12): 2764-76. <https://doi.org/10.1063/1.1733103>.
- Norman, A.I., Fei, Y., Ho, D.L., Greer, S.C., 2007. Folding and Unfolding of Polymer Helices in Solution. *Macromolecules* 40, 2559–2567. <https://doi.org/10.1021/ma0622783>
- Olson, Nicole E., Ziyang Lei, Rebecca L. Craig, Yue Zhang, Yuzhi Chen, Andrew T. Lambe, Zhenfa Zhang, Avram Gold, Jason D. Surratt, et Andrew P. Ault. 2019. « Reactive Uptake of Isoprene Epoxidiols Increases the Viscosity of the Core of Phase-Separated Aerosol Particles ». *ACS Earth and Space Chemistry* 3 (8): 1402-14. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00138>.
- Ovadnevaite, Jurgita, Andreas Zuend, Ari Laaksonen, Kevin J. Sanchez, Greg Roberts, Darius Ceburnis, Stefano Decesari, et al. 2017. « Surface Tension Prevails over Solute Effect in Organic-

- Influenced Cloud Droplet Activation ». *Nature* 546 (7660): 637-41. <https://doi.org/10.1038/nature22806>.
- Pajunoja, Aki, Weiwei Hu, Yu J. Leong, Nathan F. Taylor, Pasi Miettinen, Brett B. Palm, Santtu Mikkonen, Don R. Collins, Jose L. Jimenez, et Annele Virtanen. 2016. « Phase State of Ambient Aerosol Linked with Water Uptake and Chemical Aging in the Southeastern US ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (17): 11163-76. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11163-2016>.
- Peng, Chao, Bo Jing, Yu-Cong Guo, Yun-Hong Zhang, et Mao-Fa Ge. 2016. « Hygroscopic Behavior of Multicomponent Aerosols Involving NaCl and Dicarboxylic Acids ». *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (7): 1029-38. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09373>.
- Philippova, O. E., S. I. Kuchanov, I. N. Topchieva, et V. A. Kabanov. 1985. « Hydrogen Bonds in Dilute Solutions of Poly(Ethylene Glycol) ». *Macromolecules* 18 (8): 1628-33. <https://doi.org/10.1021/ma00150a018>.
- Power, R. M., S. H. Simpson, J. P. Reid, et A. J. Hudson. 2013. « The Transition from Liquid to Solid-like Behaviour in Ultrahigh Viscosity Aerosol Particles ». *Chemical Science* 4 (6): 2597. <https://doi.org/10.1039/c3sc50682g>.
- Pradeep Kumar, P., K. Broekhuizen, et J. P. D. Abbatt. 2003. « Organic Acids as Cloud Condensation Nuclei: Laboratory Studies of Highly Soluble and Insoluble Species ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (3): 509-20. <https://doi.org/10.5194/acp-3-509-2003>.
- Renbaum-Wolff, Lindsay, James W. Grayson, Adam P. Bateman, Mikinori Kuwata, Mathieu Sellier, Benjamin J. Murray, John E. Shilling, Scot T. Martin, et Allan K. Bertram. 2013. « Viscosity of α -pinene secondary organic material and implications for particle growth and reactivity ». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110 (20): 8014-19. <http://www.jstor.org/stable/42656628>.
- Riva, Matthieu, Yuzhi Chen, Yue Zhang, Ziyang Lei, Nicole E. Olson, Hallie C. Boyer, Shweta Narayan, et al. 2019. « Increasing Isoprene Epoxydiol-to-Inorganic Sulfate Aerosol Ratio Results in Extensive Conversion of Inorganic Sulfate to Organosulfur Forms: Implications for Aerosol Physicochemical Properties ». *Environmental Science & Technology* 53 (15): 8682-94. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01019>.
- Rosati, Bernadette, Andreas Paul, Emil Mark Iversen, Andreas Massling, et Merete Bilde. 2020. « Reconciling Atmospheric Water Uptake by Hydrate Forming Salts ». *Environmental Science: Processes & Impacts* 22 (8): 1759-67. <https://doi.org/10.1039/D0EM00179A>.
- Russell, Lynn M., et Yi Ming. 2002. « Deliquescence of Small Particles ». *The Journal of Chemical Physics* 116 (1): 311. <https://doi.org/10.1063/1.1420727>.
- Sá Costa, Bernardo de, Edwin Elard Garcia-Rojas, Jane Sélia dos Reis Coimbra, José Antônio Teixeira, et Javier Telis-Romero. 2014. « Density, Refractive Index, Apparent Specific Volume, and Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Poly(Ethylene Glycol) 1500 at Different Temperatures ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 59 (2): 339-45. <https://doi.org/10.1021/je400802t>.
- Shiraiwa, Manabu, Andreas Zuend, Allan K. Bertram, et John H. Seinfeld. 2013. « Gas-Particle Partitioning of Atmospheric Aerosols: Interplay of Physical State, Non-Ideal Mixing and Morphology ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (27): 11441. <https://doi.org/10.1039/c3cp51595h>.

- Sjogren, S., M. Gysel, E. Weingartner, U. Baltensperger, M.J. Cubison, H. Coe, A.A. Zardini, C. Marcolli, U.K. Krieger, et T. Peter. 2007. « Hygroscopic Growth and Water Uptake Kinetics of Two-Phase Aerosol Particles Consisting of Ammonium Sulfate, Adipic and Humic Acid Mixtures ». *Journal of Aerosol Science* 38 (2): 157-71. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2006.11.005>.
- Song, M., C. Marcolli, U. K. Krieger, A. Zuend, et T. Peter. 2012. « Liquid-Liquid Phase Separation in Aerosol Particles: Dependence on O:C, Organic Functionalities, and Compositional Complexity ». *Geophysical Research Letters* 39 (19). <https://doi.org/10.1029/2012GL052807>.
- Song, Mijung, Claudia Marcolli, Ulrich K. Krieger, Daniel M. Lienhard, et Thomas Peter. 2013. « Morphologies of Mixed Organic/Inorganic/Aqueous Aerosol Droplets ». *Faraday Discussions* 165 (0): 289-316. <https://doi.org/10.1039/C3FD00049D>.
- Song, Young-Chul, Ariana G. Bé, Scot T. Martin, Franz M. Geiger, Allan K. Bertram, Regan J. Thomson, et Mijung Song. 2020. « Liquid–Liquid Phase Separation and Morphologies in Organic Particles Consisting of α -Pinene and β -Caryophyllene Ozonolysis Products and Mixtures with Commercially Available Organic Compounds ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 20 (19): 11263-73. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11263-2020>.
- Tang, I. N., et H. R. Munkelwitz. 1994. « Water Activities, Densities, and Refractive Indices of Aqueous Sulfates and Sodium Nitrate Droplets of Atmospheric Importance ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99 (D9): 18801-8. <https://doi.org/10.1029/94JD01345>.
- Tang, Mingjin, Chak K. Chan, Yong Jie Li, Hang Su, Qingxin Ma, Zhijun Wu, Guohua Zhang, et al. 2019. « A Review of Experimental Techniques for Aerosol Hygroscopicity Studies ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (19): 12631-86. <https://doi.org/10.5194/acp-19-12631-2019>.
- Tobon, Yeny A., Danielle El Hajj, Samantha Seng, Ferdaous Bengrad, Myriam Moreau, Nicolas Visez, Isabelle Chiapello, Suzanne Crumeyrolle, et Marie Choël. 2021. « Impact of the Particle Mixing State on the Hygroscopicity of Internally Mixed Sodium Chloride–Ammonium Sulfate Single Droplets: A Theoretical and Experimental Study ». *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (26): 14391-403. <https://doi.org/10.1039/D1CP01574E>.
- Treuel, Lennart, Alice Sandmann, et Reinhard Zellner. 2011. « Spatial Separation of Individual Substances in Effloresced Crystals of Ternary Ammonium Sulphate/Dicarboxylic Acid/Water Aerosols ». *ChemPhysChem* 12 (6): 1109-17. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000738>.
- Visak, Zoran P., Laura M. Ilharco, Ana Rosa Garcia, Vesna Najdanovic-Visak, João M. N. A. Fareleira, Fernando J. P. Caetano, Mirjana L. Kijevcanin, et Slobodan P. Serbanovic. 2011. « Volumetric Properties and Spectroscopic Studies of Pyridine or Nicotine Solutions in Liquid Polyethylene Glycols ». *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (26): 8481-92. <https://doi.org/10.1021/jp202464h>.
- Wang, Xiaowei, Bo Jing, Fang Tan, Jiabi Ma, Yunhong Zhang, et Maofa Ge. 2017. « Hygroscopic Behavior and Chemical Composition Evolution of Internally Mixed Aerosols Composed of Oxalic Acid and Ammonium Sulfate ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (20): 12797-812. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12797-2017>.
- Wu, Li, Clara Becote, Sophie Sobanska, Pierre-Marie Flaud, Emilie Perraudin, Eric Villenave, Young-Chul Song, et Chul-Un Ro. 2020. « Hygroscopic Behavior of Aerosols Generated from Solutions of 3-Methyl-1,2,3-Butanetricarboxylic Acid, Its Sodium Salts, and Its Mixtures with NaCl ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 20 (22): 14103-22. <https://doi.org/10.5194/acp-20-14103-2020>.

- Xu, Wen, Song Guo, Mario Gomez-Hernandez, Misti L. Zamora, Jeremiah Secrest, Wilmarie Marrero-Ortiz, Annie L. Zhang, Don R. Collins, et Renyi Zhang. 2014. « Cloud Forming Potential of Oligomers Relevant to Secondary Organic Aerosols ». *Geophysical Research Letters* 41 (18): 6538-45. <https://doi.org/10.1002/2014GL061040>.
- Yeung, Ming Chee, et Chak K. Chan. 2010. « Water Content and Phase Transitions in Particles of Inorganic and Organic Species and their Mixtures Using Micro-Raman Spectroscopy ». *Aerosol Science and Technology* 44 (4): 269-80. <https://doi.org/10.1080/02786820903583786>.
- Yeung, Ming Chee, Alex K. Y. Lee, et Chak K. Chan. 2009. « Phase Transition and Hygroscopic Properties of Internally Mixed Ammonium Sulfate and Adipic Acid (AS-AA) Particles by Optical Microscopic Imaging and Raman Spectroscopy ». *Aerosol Science and Technology* 43 (5): 387-99. <https://doi.org/10.1080/02786820802672904>.
- You, Yuan, Lindsay Renbaum-Wolff, Marc Carreras-Sospedra, Sarah J. Hanna, Naruki Hiranuma, Saeid Kamal, Mackenzie L. Smith, et al. 2012. « Images Reveal That Atmospheric Particles Can Undergo Liquid–Liquid Phase Separations ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (33): 13188-93. <https://doi.org/10.1073/pnas.1206414109>.
- You, Yuan, Mackenzie L. Smith, Mijung Song, Scot T. Martin, et Allan K. Bertram. 2014. « Liquid–liquid phase separation in atmospherically relevant particles consisting of organic species and inorganic salts ». *International Reviews in Physical Chemistry* 33 (1): 43-77. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2014.890786>.
- Zhang, Yue, Yuzhi Chen, Andrew T. Lambe, Nicole E. Olson, Ziyang Lei, Rebecca L. Craig, Zhenfa Zhang, et al. 2018. « Effect of the Aerosol-Phase State on Secondary Organic Aerosol Formation from the Reactive Uptake of Isoprene-Derived Epoxydiols (IEPOX) ». *Environmental Science & Technology Letters* 5 (3): 167-74. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00044>.
- Zhang, Yue, Yuzhi Chen, Ziyang Lei, Nicole E. Olson, Matthieu Riva, Abigail R. Koss, Zhenfa Zhang, et al. 2019. « Joint Impacts of Acidity and Viscosity on the Formation of Secondary Organic Aerosol from Isoprene Epoxydiols (IEPOX) in Phase Separated Particles ». *ACS Earth and Space Chemistry* 3 (12): 2646-58. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00209>.
- Zhou, Qiang, Shu-Feng Pang, Yang Wang, Jia-Bi Ma, et Yun-Hong Zhang. 2014. « Confocal Raman Studies of the Evolution of the Physical State of Mixed Phthalic Acid/Ammonium Sulfate Aerosol Droplets and the Effect of Substrates ». *The Journal of Physical Chemistry B* 118 (23): 6198-6205. <https://doi.org/10.1021/jp5004598>.
- Zhou, S., L. Gonzalez, A. Leithead, Z. Finewax, R. Thalman, A. Vlasenko, S. Vagle, et al. 2014. « Formation of Gas-Phase Carbonyls from Heterogeneous Oxidation of Polyunsaturated Fatty Acids at the Air–Water Interface and of the Sea Surface Microlayer ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (3): 1371-84. <https://doi.org/10.5194/acp-14-1371-2014>.
- Zuend, A., C. Marcolli, A. M. Booth, D. M. Lienhard, V. Soonsin, U. K. Krieger, D. O. Topping, G. McFiggans, T. Peter, et J. H. Seinfeld. 2011. « New and Extended Parameterization of the Thermodynamic Model AIOMFAC: Calculation of Activity Coefficients for Organic-Inorganic Mixtures Containing Carboxyl, Hydroxyl, Carbonyl, Ether, Ester, Alkenyl, Alkyl, and Aromatic Functional Groups ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (17): 9155-9206. <https://doi.org/10.5194/acp-11-9155-2011>.

- Zuend, A., C. Marcolli, B. P. Luo, et T. Peter. 2008. « A Thermodynamic Model of Mixed Organic-Inorganic Aerosols to Predict Activity Coefficients ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (16): 4559-93. <https://doi.org/10.5194/acp-8-4559-2008>.
- Zuend, A., C. Marcolli, T. Peter, et J. H. Seinfeld. 2010. « Computation of Liquid-Liquid Equilibria and Phase Stabilities: Implications for RH-Dependent Gas/Particle Partitioning of Organic-Inorganic Aerosols ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (16): 7795-7820. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7795-2010>.
- Zuend, A., et J. H. Seinfeld. 2012. « Modeling the Gas-Particle Partitioning of Secondary Organic Aerosol: The Importance of Liquid-Liquid Phase Separation ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (9): 3857-82. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3857-2012>.
- Zuend, Andreas, et John H. Seinfeld. 2013. « A Practical Method for the Calculation of Liquid–Liquid Equilibria in Multicomponent Organic–Water–Electrolyte Systems Using Physicochemical Constraints ». *Fluid Phase Equilibria* 337 (janvier): 201-13. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.034>.

Chapitre 5

Photodégradation d'une particule d'aérosol de PEG/AG/SA en lévitation : Influence sur la composition et le comportement de phases

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné le comportement de phases d'un système complexe d'aérosols présentant différentes proportions massiques de PEG/AG/SA. L'étude a été menée à deux échelles distinctes : tout d'abord, à l'échelle de particules individuelles en suspension, puis sur des particules déposées sur des surfaces hydrophobes. Cependant, il convient de noter que l'exposition des particules à divers facteurs environnementaux, tels que les rayonnements UV-Visible, peut considérablement altérer les propriétés physicochimiques des gouttelettes dans l'atmosphère.

Ce chapitre se concentrera sur la dégradation photochimique des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation, visant à mettre en évidence l'impact de la lumière sur le comportement de phases (propriétés hygroscopiques et séparation de phases). En raison de contraintes temporelles, seul le mélange PEG/AG/SA en proportions égales (1:1:1) a été exposé à la lumière UV-Visible et étudié au cours de cette partie de la thèse.

1 Préparation des gouttelettes et photolyse

Les processus de préparation des solutions de PEG, AG et SA, ainsi que celui du mélange PEG/AG/SA (1:1:1) et sa mise en lévitation, sont identiques aux méthodes détaillées dans le [chapitre 4](#) de ce manuscrit.

La particule est piégée à une humidité relative élevée (>90%) afin de garantir l'homogénéité de la goutte en phase aqueuse. La gouttelette en suspension est stabilisée dans la chambre environnementale pendant environ 20 minutes, et des mesures Raman sont collectées sur divers points de la gouttelette pour contrôler son homogénéité. La gouttelette est ensuite exposée à un rayonnement UV-Visible ($\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$) pendant 6 heures sous une humidité relative supérieure à 90%. Cette exposition a été réalisée au moyen d'une lampe à arc Hg-Xe, spécifiquement équipée d'un filtre optique interne. Une description détaillée des caractéristiques de cette lampe est présentée dans le [chapitre 2](#) de cette thèse.

Des images optiques, ainsi que des spectres Raman sont collectés avant, pendant, et après l'irradiation pour examiner l'évolution de la morphologie, et de la composition chimique de la particule au cours du processus photochimique.

2 Caractérisation des gouttelettes pendant la photolyse

Les gouttelettes fraîchement mises en lévitation, contenant un mélange de PEG/AG/SA en proportions 1:1:1, ont été exposées à la lumière UV-Visible, et des images optiques et des spectres Raman ont été enregistrés avant et au cours de l'irradiation. La Figure 5.1 présente les spectres Raman d'une gouttelette enregistrés à plusieurs temps d'irradiation entre 0 et 60 minutes. D'autres spectres Raman, à une durée d'exposition plus élevée ne sont pas présentés, car les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus après 45 et 60 minutes

d'irradiation. Les spectres Raman ont été normalisés en utilisant la bande Raman $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ à 981 cm^{-1} .

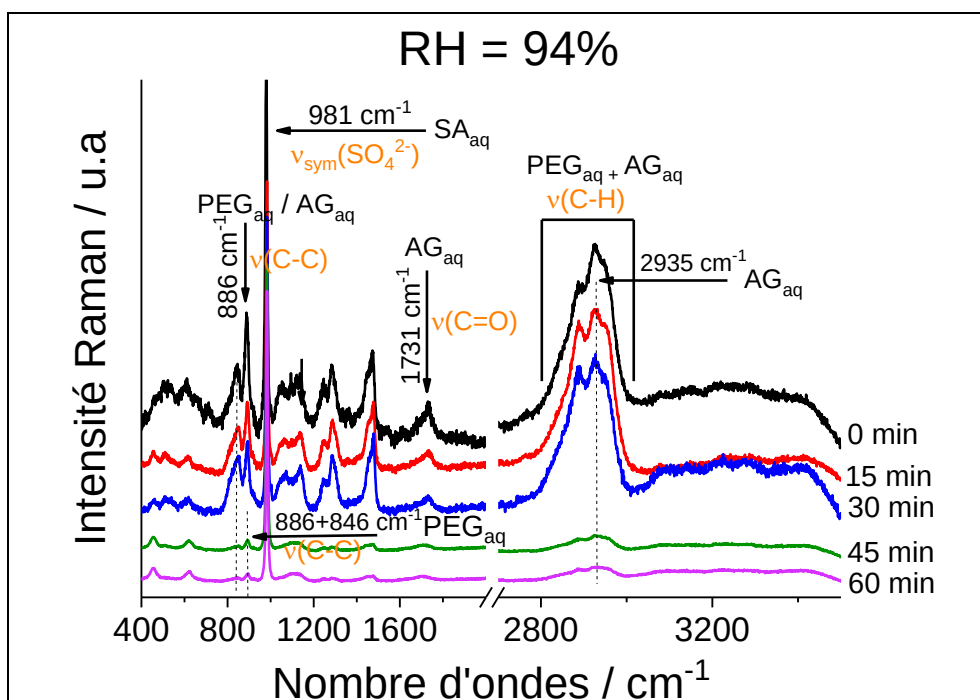


Figure 5.1: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans la région spectrale $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ et $2700\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$, à 94% d'humidité relative, avant et après 15, 30, 45 et 60 minutes d'irradiation.

La comparaison des spectres Raman aux différents temps d'irradiation montre que les quantités d'AG et de PEG diminuent progressivement jusqu'à 45 minutes d'irradiation. Alors que l'intensité des bandes du sulfate est constante en raison de la normalisation utilisant cette bande comme référence, on observe une diminution relative de l'intensité des bandes caractéristiques de l'AG aqueux, correspondantes aux modes de vibration $\nu\text{C-C}$ (à 886 cm^{-1}) et $\nu\text{C=O}$ (1731 cm^{-1}), ainsi que les bandes caractéristiques de PEG aqueux, correspondantes aux modes de vibration $\nu\text{C-C}$ (à 846 cm^{-1}), $\delta\text{C-H}$ (bandes entre 1040 et 1500 cm^{-1}) et $\nu\text{C-H}$ (bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1}). L'AG n'est plus détecté sur le spectre Raman après 60 minutes d'irradiation, tandis que les bandes de PEG diminuent mais ne disparaissent pas.

Aucune nouvelle bande n'est observée dans les spectres Raman malgré la disparition des bandes de l'AG et la diminution de l'intensité des bandes du PEG. La diminution des intensités de bandes de PEG peut être attribuée à la formation de composés de photodégradation très volatils qui ne restent pas en phase condensée, mais qui sont immédiatement libérés en phase gazeuse, ou à la formation de polymères de poids moléculaire plus ou moins élevé présentant une activité Raman inférieure que leur précurseur. Dans le chapitre précédent, nous avons constaté une évaporation rapide de l'AG pendant le processus d'efflorescence. L'évaporation d'AG serait également produite pendant l'exposition à la lumière. Cependant, une évaporation du PEG est peu probable, car sa pression de vapeur est très faible ($< 1 \text{ Pa}$ à 25°C), et la température n'augmente pas pendant l'irradiation. La photodécomposition de l'AG et du PEG est peu probable en « bulk », car le PEG et l'AG n'absorbent pas significativement la

lumière au-delà de 290 nm. Toutefois, des réactions chimiques et photochimiques peuvent être déclenchées à l'échelle des particules, comme l'ont démontré des travaux récents (Corral et al. 2022; Jones et al. 2021).

La Figure 5.2 présente les images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) à 94% de RH entre 0 et 360 minutes d'irradiation. La taille des particules diminue de 35% pendant les 6 heures d'irradiation. Cependant, 25% de cette taille est perdue au cours des 45 premières minutes de photolyse.

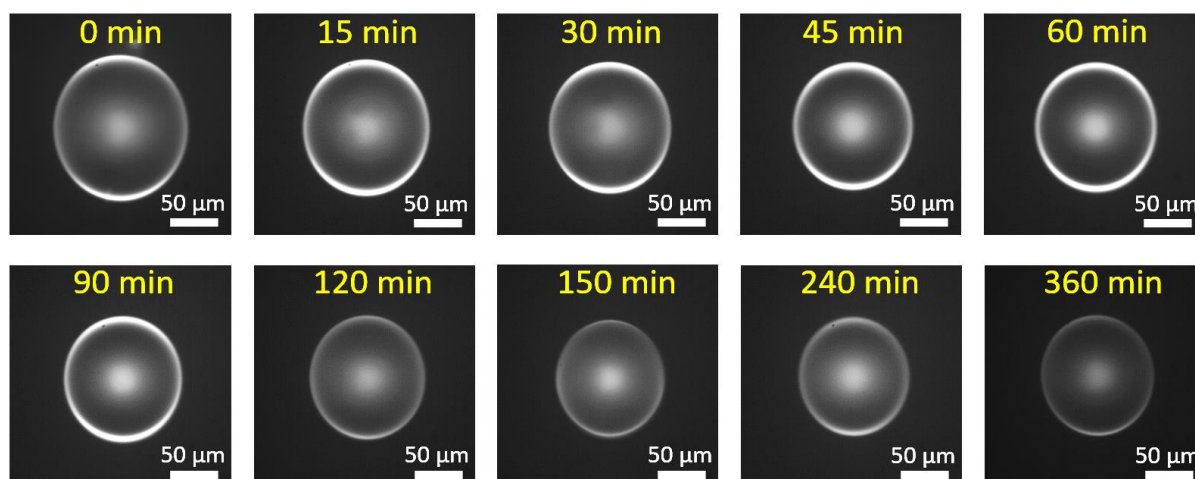


Figure 5.2: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation collectées avant et pendant irradiation par la lumière UV-Visible ($\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$).

Pour aider à déterminer la séquence des changements, les intensités intégrées des bandes Raman de PEG et d'AG ont été mesurées en fonction du temps d'irradiation. La Figure 5.3 représente l'évolution des bandes Raman correspondant à l'élongation de la liaison C-H du PEG (2800 et 3000 cm^{-1}) et à l'élongation de la liaison C-C de l'AG (886 cm^{-1}).

L'AG est rapidement consommé lors de l'irradiation. Sa concentration diminue constamment jusqu'à disparition du spectre Raman après 45 minutes de photolyse. La teneur en PEG semble constante pendant les premières 30 minutes d'irradiation, puis diminue subitement entre 30 et 45 minutes de photolyse. Des variations peu significatives sont observées entre 45 et 360 minutes (6h) d'irradiation.

Ces résultats montrent une corrélation entre la diminution de la taille des particules, et la perte des composés pendant l'irradiation, soit par évaporation et/ou par transformation photochimique d'espèces volatiles, qui se libèrent immédiatement en phase gazeuse, ou éventuellement, par la formation de composés non volatils qui restent dans la gouttelette mais qui ne sont pas détectés en Raman. Malheureusement, le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse ne permet pas d'étudier la phase gazeuse à l'intérieur de la cellule. D'autre part, la photochimie de ces composés n'a pas été rapportée dans la littérature.

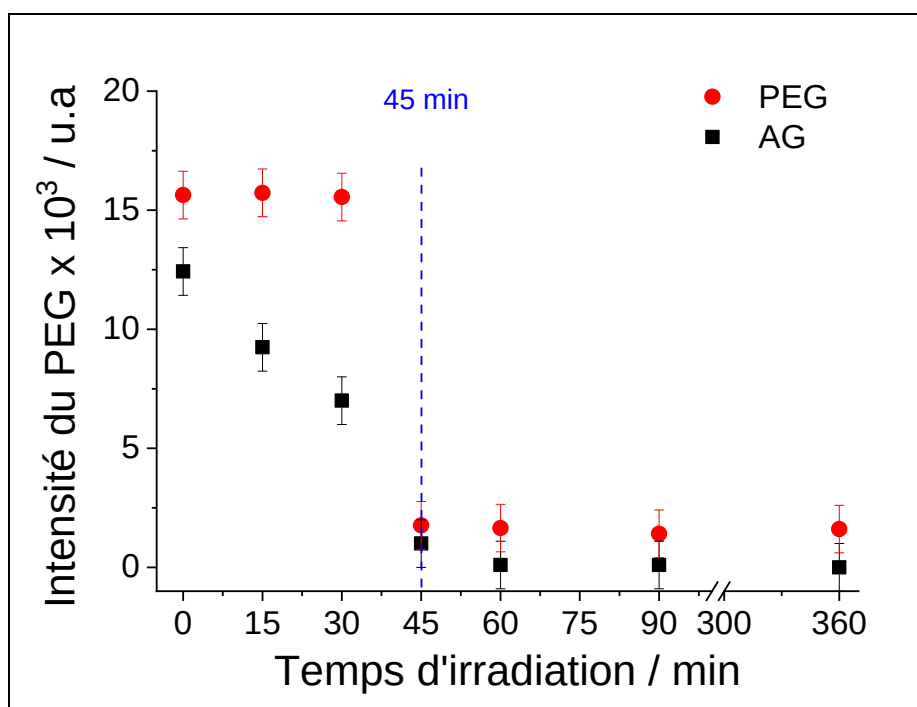


Figure 5.3: Évolution des intensités intégrées des bandes Raman de PEG et d'AG en fonction du temps d'irradiation d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation.

3 Comportement de phases de la particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation après la photolyse

L'interaction de la lumière avec les particules atmosphériques affecte incontestablement l'hygroscopicité des particules en raison de l'altération de leur composition (Rosati et al. 2021). Par conséquent, il est crucial d'étudier le comportement de phases des particules d'aérosols complexes lorsqu'elles sont exposées à la lumière.

Dans ce contexte, nous abordons dans cette section l'étude des propriétés hygroscopiques, et la mise en évidence du phénomène de séparation de phases d'une gouttelette de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation, après six heures d'irradiation, sous une humidité relative variable, et à température constante.

3.1 Propriétés hygroscopiques de la particule après la photolyse

Cette section présente l'étude des propriétés hygroscopiques des particules après la photolyse. Les courbes de déliquescence et d'efflorescence des particules en lévitation sont construites en mesurant respectivement les changements de la morphologie des particules en fonction de l'humidité relative durant l'augmentation et la diminution de l'humidité relative.

Les conditions de piégeage et de stabilisation des particules ainsi que la variation de l'humidité relative au cours des études de croissance et de décroissance hygroscopiques étaient similaires aux conditions d'études des particules avant la photolyse (voir [chapitre 4](#)).

3.1.1 Processus d'efflorescence

La Figure 5.4 illustre l'évolution du rapport des aires A/A_0 d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation après la photolyse en fonction de la diminution de l'humidité relative. La diminution progressive de l'humidité relative de 94% à 67% se traduit par une réduction rapide du rapport A/A_0 de 2,24 à 1,26. Cette réduction de taille est également observée sur les images optiques de la Figure 5.5. À une RH de $66 \pm 1,5\%$, un point d'inflexion abrupt est observé et le rapport A/A_0 décroît à 1,16. Les images optiques montrent un changement dans la morphologie et la transparence de la particule, où elle devient plus opaque (Figure 5.5). Cette première transition est identifiée comme le point d'efflorescence (ERH), où une grande fraction de SA cristallise. Les spectres Raman confirment la cristallisation du SA et la présence de traces d'eau résiduelle (voir section [3.2.1](#)).

Lorsque la RH continue à diminuer entre 66 et 31%, la morphologie de la particule change, mais l'aire projetée des particules ne varie pas de manière significative. Entre 31 et 10% de RH, le rapport A/A_0 diminue légèrement entre 1,16 et 1,00, avec trois points d'inflexion observés sur la courbe à $29 \pm 1,5\%$, $22 \pm 1,5\%$ et $10 \pm 1,5\%$, qui correspondent à une perte échelonnée de traces d'eau par deux fractions différentes du mélange. La diminution de la taille est accompagnée d'un changement de la morphologie de la gouttelette qui devient plus ou moins aplatie, avec un aspect plus opaque (Figure 5.5).

Par rapport à la courbe avant irradiation, la première transition d'efflorescence (ERH) a été observée à une RH plus élevée (77% au lieu de 66%), probablement due à la modification de la composition après photolyse.

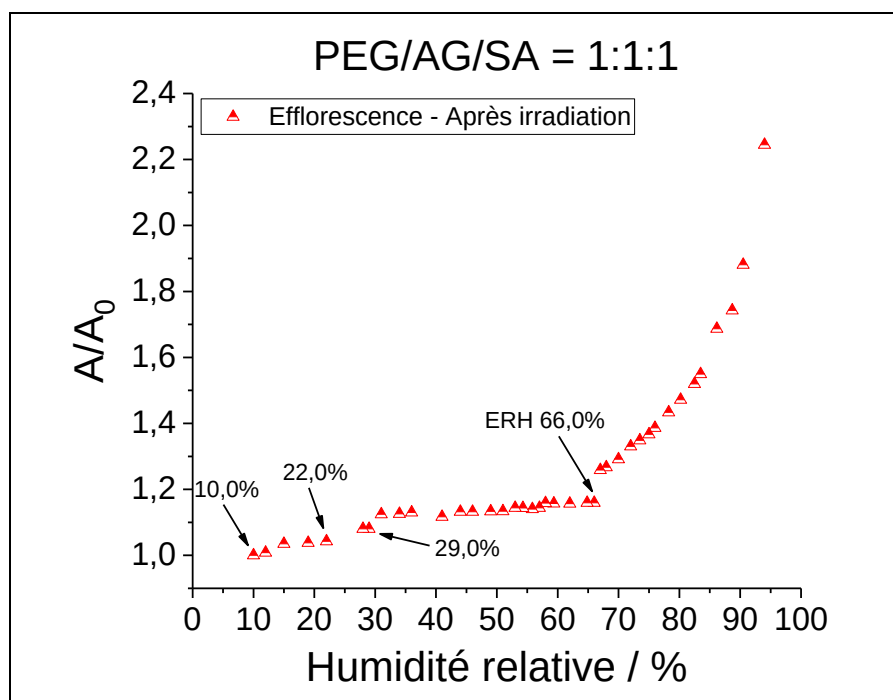


Figure 5.4: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

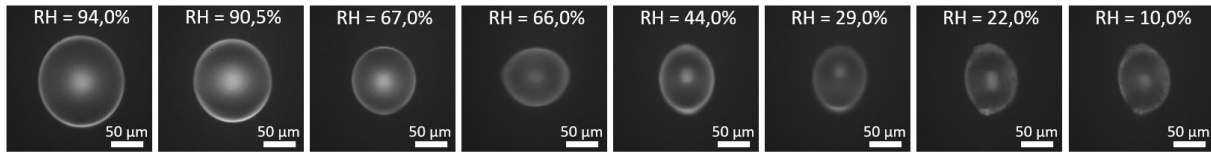


Figure 5.5: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus d'efflorescence, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

3.1.2 Processus de déliquescence

La Figure 5.6 présente l'évolution du rapport A/A_0 d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation en fonction de l'augmentation de l'humidité relative.

La courbe de croissance hygroscopique montre quatre points d'inflexion sur la courbe. Lors de l'augmentation de la RH, la taille de la particule demeure constante jusqu'à une première transition entre $26,6$ et $29,2 \pm 1,5\%$ de RH (MDRH₁), et le rapport A/A_0 augmente légèrement à $1,05$. Une deuxième solubilisation partielle (MDRH₂) est observée entre $36,8$ et $42,4 \pm 1,5\%$ de RH, où le rapport A/A_0 augmente vers $1,15$. Entre 53 et $55 \pm 1,5\%$ de RH, le rapport A/A_0 augmente soudainement à $1,22$ et décrit une troisième transition partielle (MDRH₃). Dans chacune des transitions partielles, une fraction différente de la particule est solubilisée, et la particule solide coexiste avec une fraction aqueuse.

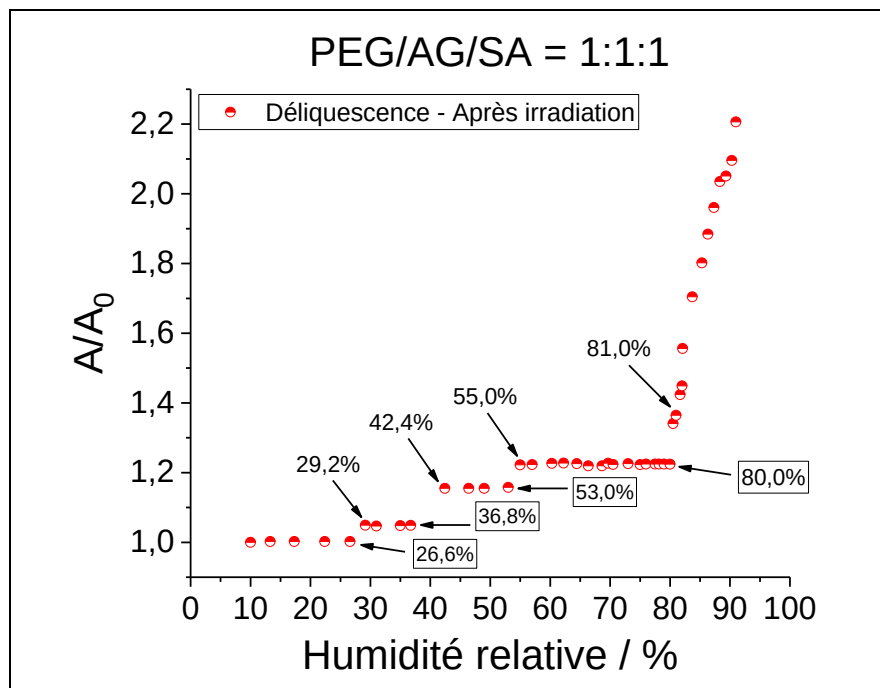


Figure 5.6: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation, après photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

Au-delà de 55% de RH, la particule ne montre pas une augmentation du rapport A/A_0 , et sa taille n'évolue quasiment plus jusqu'au point de déliquescence totale (DRH) entre 80 et $81 \pm 1,5\%$ de RH, où la taille de la particule augmente brusquement. Le SA est complètement solubilisé et la particule devient entièrement liquide. À partir du DRH, la gouttelette absorbe de l'eau et montre une augmentation rapide du rapport A/A_0 . Après l'irradiation, la courbe de croissance hygroscopique est plus complexe, ce qui peut signifier la formation d'un ou de

plusieurs produits de dégradation. Cependant, la déliquescence totale associée à la solubilisation complète du SA ne change pas, et le facteur de croissance des particules avant et après irradiation à 90% de RH est pratiquement identique.

La Figure 5.7 montre les images optiques de la particule lorsque la RH augmente. La morphologie de la particule subit peu de changements jusqu'au début de la deuxième transition partielle (42,4%), ce qui suggère que les fractions aqueuses produites avant la déliquescence totale forment une couche mince sur la particule. C'est pourquoi, ni la bande de l'eau vers 3400 cm^{-1} , ni les bandes caractéristiques des composés en phase aqueuse ne sont pas observées sur les spectres Raman en raison de leur faible intensité (voir section 3.2.2). À la DRH, une augmentation significative de la taille de la particule est observée en raison de la forte absorption d'eau par la solubilisation totale du SA.

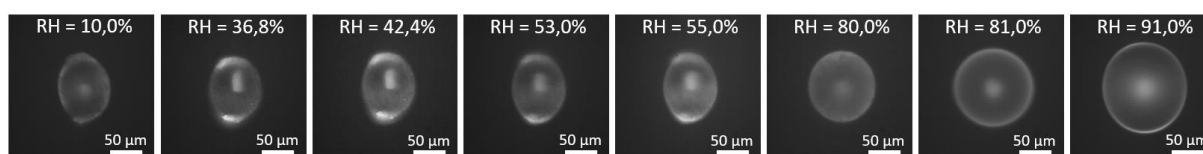


Figure 5.7: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus de déliquescence, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

Comparaison des propriétés hygroscopiques du mélange de PEG/AG/SA (1:1:1) avant et après l'irradiation

Le Tableau 5.1 liste les humidités relatives de cristallisation et de solubilisation du SA dans le mélange de PEG/AG/SA (1:1:1) avant et après irradiation, déterminées à l'aide des images optiques.

PEG/AG/SA (1:1:1)	Avant irradiation	Après irradiation
Efflorescence	ERH (SA): $77 \pm 1,5\%$ Totale : $32 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 3	ERH (SA): $66 \pm 1,5\%$ Totale : $10 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 4
Déliquescence	Début : $41,4 \pm 1,5\%$ DRH (SA) : $81,1 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 3	Début : $29,2 \pm 1,5\%$ DRH (SA) : $81 \pm 1,5\%$ Nombre de transitions : 4
A/A₀ (90%)	1,96	2,00

Tableau 5.1: Humidités relatives de cristallisation et de solubilisation, et facteurs de croissance hygroscopique à 90% de RH, déterminés par microscopie optique pour le mélange PEG/AG/SA (1:1:1) étudié avant et après irradiation.

L'irradiation ne modifie pas l'humidité relative de déliquescence (DRH) des particules mais semble ralentir l'efflorescence. Cependant, après irradiation, les courbes de déliquescence et d'efflorescence sont plus complexes et présentent une transition supplémentaire qui pourrait indiquer la présence d'autres composés non détectés dans la particule par microspectrométrie Raman.

3.2 Mise en évidence de la séparation de phases de la particule après la photolyse

Les particules irradiées ont été étudiées par micro-spectrométrie Raman de manière similaire aux études avant la photolyse ([chapitre 4](#)). Le faisceau laser a été focalisé sur différents points de la particule (points A, B, C et D), et les spectres Raman ont été normalisés en utilisant la bande $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ de l'ion sulfate à 981 cm^{-1} .

3.2.1 Séparation de phases pendant la déshydratation

o RH = 94%

La Figure 5.8 présente les spectres Raman normalisés et collectés sur les quatre points de focalisation d'une goutte de $135 \mu\text{m}$ de taille. Le spectre D a été collecté à une profondeur de la goutte de $65 \pm 5 \mu\text{m}$. Les spectres Raman obtenus en surface et au bord de la particule (points A, B et C), et au cœur de celle-ci (point D), révèlent une convergence des rapports d'intensité des bandes du SA et du PEG et confirment l'absence d'AG. Le SA se trouve dans une phase aqueuse, et est distribué de manière homogène dans la gouttelette ; cependant, la bande $\nu(\text{C-H})$ du PEG révèle un mélange de PEG aqueux avec une faible quantité de PEG liquide anhydre.

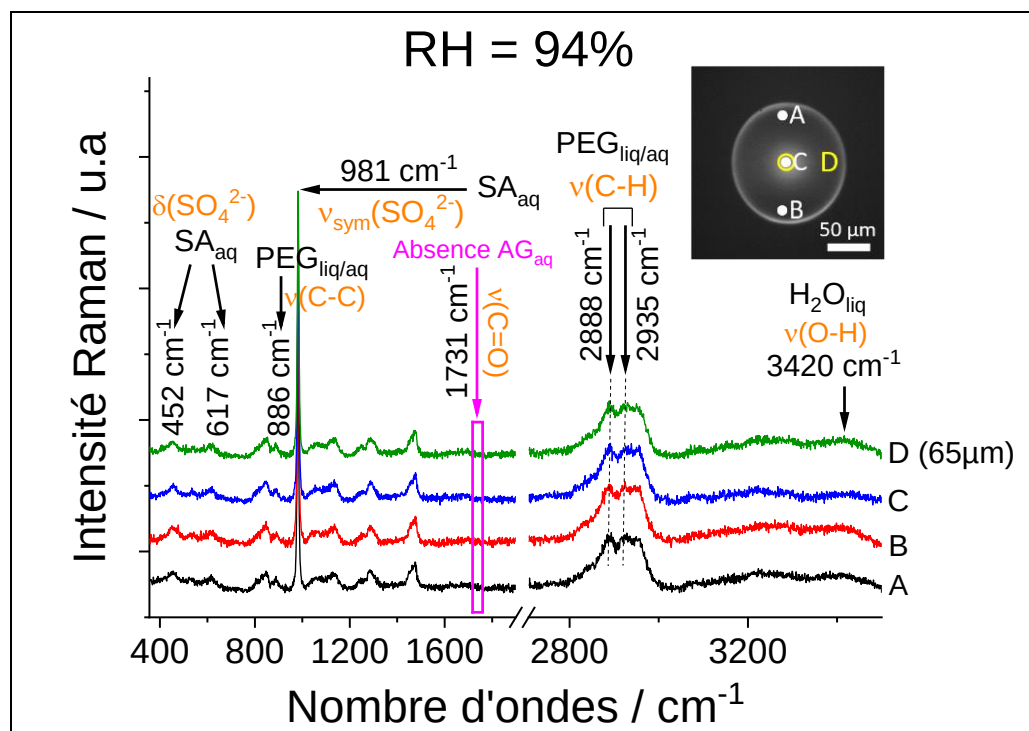


Figure 5.8: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 94% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414 \text{ nm}$.

À cette humidité, avant irradiation, toutes les espèces forment une phase aqueuse homogène. Après 6h d'irradiation, le PEG ne parvient pas à se solubiliser à 94% de RH. D'après les spectres Raman collectés pendant l'irradiation, l'AG disparaît, et une diminution substantielle des bandes de PEG a été également constatée. Il est probable que la lumière produise un

changement dans la conformation du PEG, ou une variation dans le degré de polymérisation des oligomères PEG-300, formant des polymères de poids moléculaire plus ou moins élevé. La section efficace de diffusion Raman peut changer radicalement avec un changement de conformation (isomères de rotation), ou avec la longueur de chaîne d'un polymère, ce qui pourrait expliquer la perte d'intensité des bandes de PEG lors de l'irradiation.

En conséquence, à 94% de RH, la gouttelette est formée de deux phases : une phase aqueuse homogène de PEG et de SA, entourée d'une couche mince de PEG anhydre.

○ RH = 91%

À un taux d'humidité relative de 91%, la gouttelette subit une réduction significative de sa taille, passant de 135 μm à 124 μm . La Figure 5.9 montrent les spectres Raman aux points A, B, C et D à 91% de RH. En raison de la considérable diminution de la taille de la particule, la focalisation du faisceau laser en profondeur (point D) a été fixée à 60 μm .

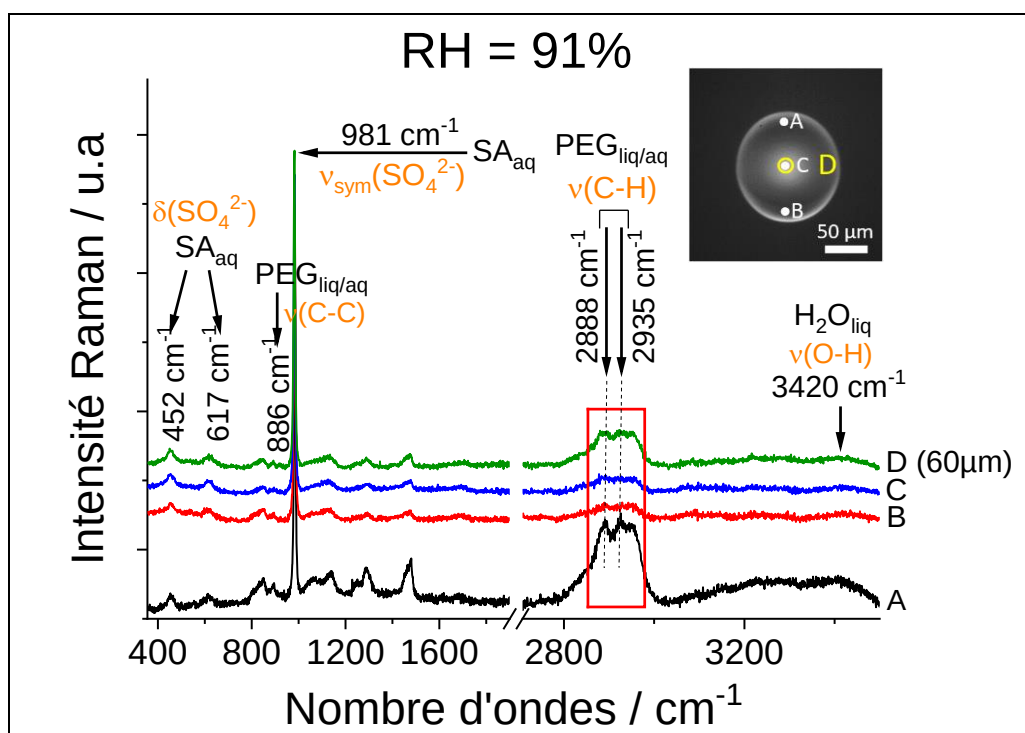


Figure 5.9: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 91% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

L'intensité des bandes caractéristiques du PEG varient en fonction de la position dans la gouttelette. Les points C et B révèlent une concentration de PEG liquide/aqueux relativement faible par rapport au point D, tandis que le point A montre une concentration plus élevée.

À 91% d'humidité relative, une séparation de phase aqueuse-aqueuse a été constatée. Ces deux phases coexistent avec du PEG liquide anhydre. Malheureusement, cette séparation n'est pas décelée à l'aide des images optiques du microscope Raman (Figure 5.9). Ce phénomène est uniquement détecté à partir des spectres Raman différenciés obtenus à divers endroits de la particule.

○ RH = 88,7%

Lorsque l'humidité relative diminue à 88,7%, le diamètre de la particule décroît très faiblement pour atteindre 120 μm . Des spectres Raman ont été collectés sur les points de focalisation A, B, C et D (Figure 5.10). La bande $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA des points A, B, C, et D est toujours large et centrée à 981 cm^{-1} , ce qui signifie que le sulfate se trouve en phase aqueuse.

Les bandes caractéristiques du PEG varient en intensité par rapport aux bandes du SA sur les différents points de focalisation. La distribution spatiale du PEG change par rapport aux observations précédentes, ce qui témoigne du mouvement des espèces à l'intérieur de la particule. En revanche, l'intensité des bandes du SA semble plus importante par rapport à celle mesurée à 91%, ce qui est en accord avec l'augmentation de la concentration des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ due à la perte d'eau par évaporation. Par conséquent, à 88,7%, la séparation des phases liquide-aqueuse-persiste. La gouttelette est recouverte d'une couche mince externe de PEG liquide qui coexiste avec une phase aqueuse riche en PEG, et une phase aqueuse riche en SA.

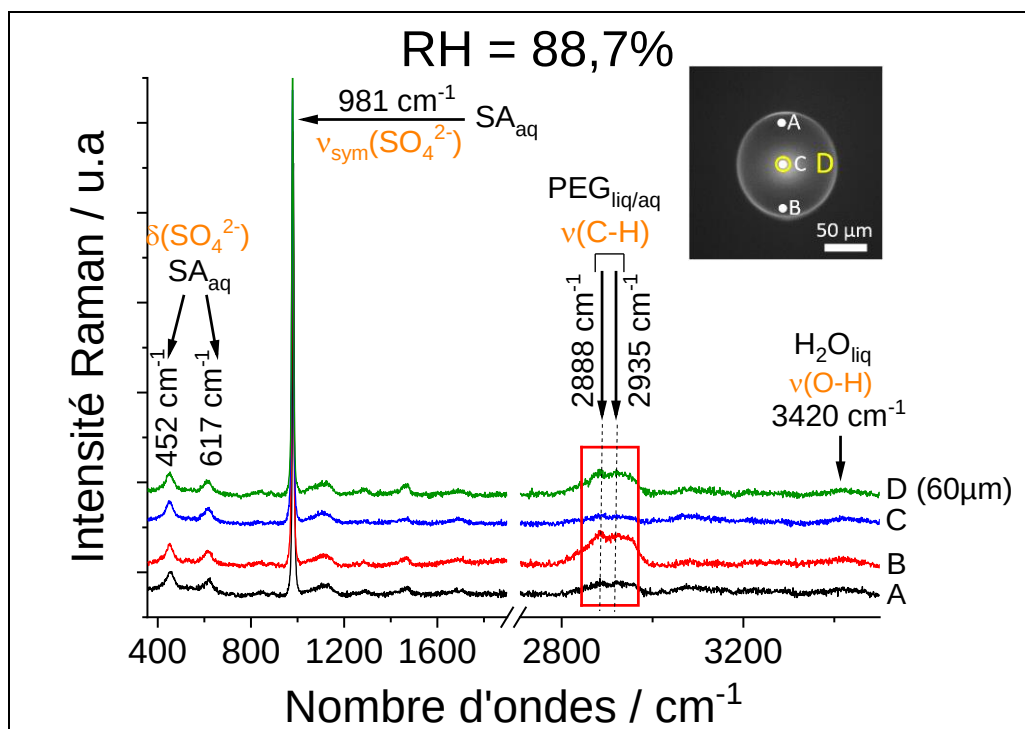


Figure 5.10: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 88,7% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

○ RH = 85%

À 85% de RH, la taille de la gouttelette continue à décroître et mesure 100 μm . Des spectres Raman ont été collectés sur les points de focalisation A, B, C et D. En raison de la diminution significative de la taille de la particule, la focalisation de faisceau laser en profondeur (point D) a été réglée à 50 μm .

La Figure 5.11-(a) présente la région spectrale de la bande $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA, et la Figure 5.11-(b) celle des bandes $\nu(\text{C-H})$ du PEG.

La Figure 5.11-(a) montre que la bande $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA des points B, C et D est devenue plus fine et s'est déplacée vers 975 cm^{-1} , ce qui signifie que le sulfate se trouve dans une phase cristalline. Au point A, cette bande est observée à 980 cm^{-1} , nombre d'onde caractéristique du SA à l'état aqueux. Cette cristallisation atypique du SA à une RH plus élevée que son point de déliquescence a été également observée pour la particule avant irradiation (Figure 4.21 de chapitre 4). L'interaction de la particule avec la lumière UV-Visible ne semble pas affecter sa viscosité. En effet, une dégradation du PEG formant des composés volatils entraînerait une diminution de la viscosité de la particule, et donc, une migration plus rapide des ions sulfate et ammonium vers les zones de la particule plus riches en eau, évitant ou ralentissant la microcristallisation du SA dans le PEG qui sèche en raison d'une diminution locale de l'activité de l'eau.

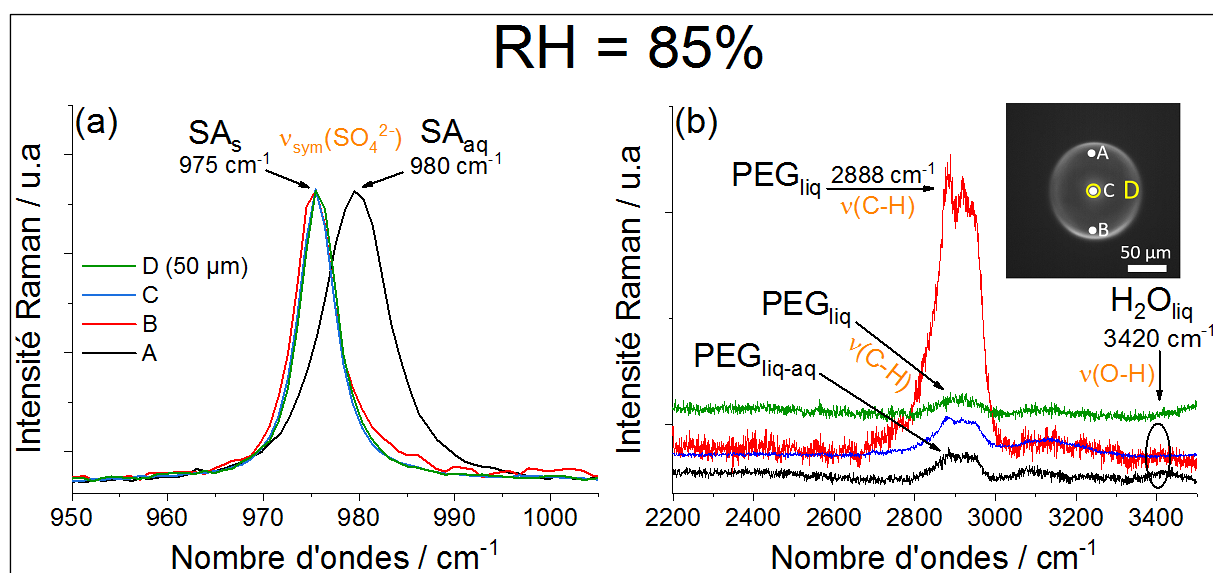


Figure 5.11: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales $950\text{--}1005 \text{ cm}^{-1}$ (a) et $2200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ (b), à 85% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{--}414 \text{ nm}$.

Concernant la région spectrale la plus caractéristique du PEG [Figure 5.11-(b)], la forme des bandes des points B et C est caractéristique du PEG liquide anhydre, et la forme des bandes du point A montre un mélange du PEG liquide/aqueux. La forme de la bande du PEG au point D n'est pas clairement perceptible (spectre vert) car son intensité est très faible.

Finalement, à une RH de 85%, trois phases coexistent : solide-liquide-aqueuse, représentées par les phases de SA solide, PEG liquide et une phase aqueuse riche en SA. La caractérisation chimique résolue spatialement par micro-spectrométrie Raman a été fondamentale pour détecter ces phases, car elles ne sont pas visualisées sur les images optiques de la particule en lévitation.

○ RH entre 83,5 et 5,5%

La Figure 5.12 illustre deux zones représentatives des spectres Raman pendant la diminution de l'humidité relative entre 83,5% à 5,4%. Ces spectres ont été enregistrés au centre de la particule (point C). La taille des particules évolue de 110 μm à 83,5% de RH, à 80 μm lorsque la particule est complètement sèche à 5,4% d'humidité relative.

L'analyse des spectres Raman dans la région spectrale correspondant au mode $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_4^{2-})$ du SA [Figure 5.12-(a)] montre la présence de SA en phase aqueuse à 83,5% de RH, ce qui indique une re-solubilisation des cristaux. Ce comportement est également similaire à celui de la particule avant irradiation. Le SA continue d'être présent à l'état aqueux jusqu'à une RH de 66%, où la forme et la position de la bande de sulfate à 975 cm^{-1} confirme la cristallisation de SA (ERH) à cette RH.

En parallèle, l'analyse de la forme des bandes spectrales correspondant au mode d'étirement $\nu(\text{C-H})$ du PEG [Figure 5.12-(b)] montre la coexistence de PEG liquide et aqueux à 83,5% et 75% de RH.

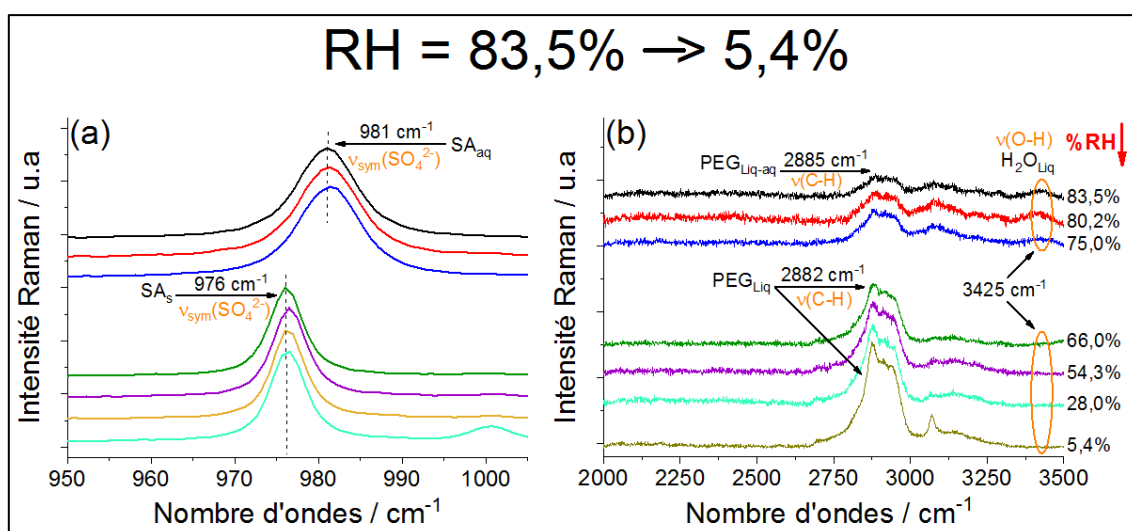


Figure 5.12: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm^{-1} (a) et 2000-3500 cm^{-1} (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 83,5 et 5,4 %, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414 \text{ nm}$.

À partir de 66%, la forme de la bande du PEG révèle principalement sa présence sous forme anhydre. La taille de la particule continue à diminuer légèrement entre 66 et 5,4% de RH due à quelques traces d'eau qui n'ont pas été détectées par les spectres Raman (voir Figure 5.4 et Figure 5.5).

Le Tableau 5.2 résume les étapes de la séparation des phases lors de la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1) après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414 \text{ nm}$.

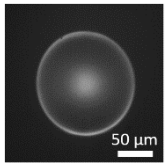
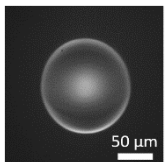
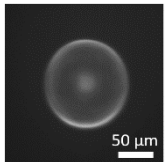
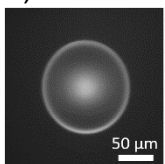
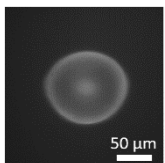
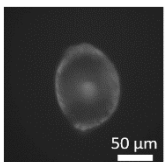
RH $\pm$ 1,5%	Phases	Caractéristiques
94% 	Biphase : Liquide-Aqueuse	Une phase aqueuse homogène de PEG/SA Une phase liquide de PEG anhydre
91% 	Triphase : Liquide-Aqueuse-Aqueuse	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces en phases aqueuse : Une phase riche en PEG + une phase contenant de SA Une phase liquide de PEG anhydre
85% 	Triphase : Liquide-Aqueuse-Solide	Répartition hétérogène et aléatoire des espèces : Une phase aqueuse de SA Une phase liquide de PEG anhydre Une phase solide de cristaux de SA
83,5% 	Biphase : Liquide-Aqueuse	Une phase aqueuse riche en SA Une phase liquide de PEG anhydre Une structure « core-shell »
66% 	Biphase : Liquide-Solide	Une phase liquide de PEG anhydre à la périphérie de la particule Une phase solide de SA au cœur de la particule Traces d'eau dans la particule
10% 	Biphase (composés purs) Solide-Liquide	Particule sèche

Tableau 5.2: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1), après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

3.2.2 Séparation de phases pendant l'hydratation

La particule à 5,4% de RH est soumise à une augmentation graduelle d'humidité relative. Des spectres Raman et des images optiques ont été recueillis pendant l'hydratation.

Entre 5,4 % et 60% d'humidité relative, les spectres Raman ne révèlent pas de variations significatives dans la forme, la position et/ou l'intensité des bandes. Les spectres montrent une particule composée principalement de SA solide et de PEG anhydre. Cependant, la particule absorbe une petite quantité d'eau, car les images optiques montrent une légère augmentation de taille, avec trois changements brusques de la pente de la courbe de déliquescence (Figure 5.6). Il est très probable que de petites fractions des composés soient solubilisées, et forment une fine couche aqueuse qui n'est pas détectée par les spectres Raman.

La Figure 5.13 présente deux zones représentatives des spectres Raman lors de l'augmentation de l'humidité relative de 60% à 89%. À une humidité relative de 60% de RH, la particule est composée de SA solide et de PEG liquide. À 73% de RH, la forme de la bande du PEG change légèrement et une raie vers 2930 cm^{-1} , caractéristique du PEG aqueux, commence à émerger.

Cette situation persiste jusqu'à ce que la particule atteigne le point de déliquescence du SA (DRH) à une RH de 80,5% ($\pm 1,5\%$). Concernant le PEG, la fraction aqueuse augmente mais du PEG sec persiste. L'image optique collectée dans cette RH révèle une augmentation de la taille et de la transparence de la particule due à cette absorption d'eau importante. Au-delà de 80,5% de RH, la particule continue d'absorber de l'eau et d'augmenter en taille, mais le PEG ne se solubilise pas complètement. Finalement, même à 89% de RH, une petite quantité de PEG anhydre persiste dans la particule.

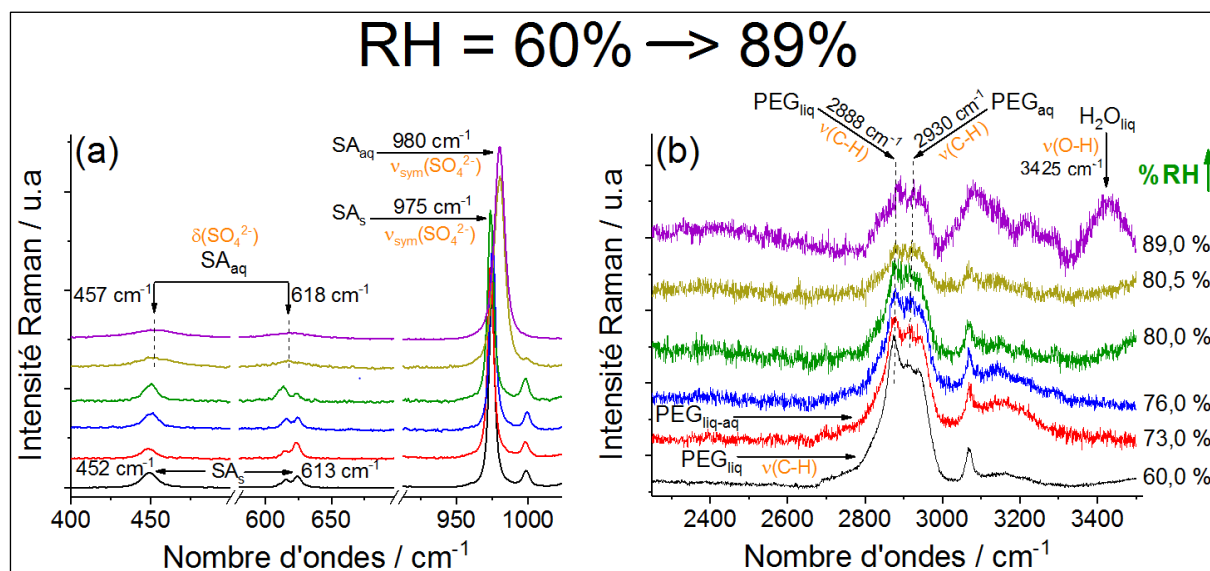


Figure 5.13: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales (a) région 400-1100 cm^{-1} et (b) 2250-3500 cm^{-1} , lorsque l'humidité relative augmente entre 60 et 89%, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414 \text{ nm}$.

Le Tableau 5.3 résume les étapes de la séparation des phases lors de l'hydratation des particules de PEG/AG/SA (1:1:1) après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414 \text{ nm}$.

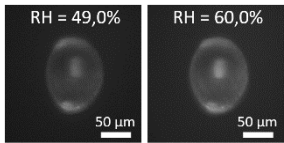
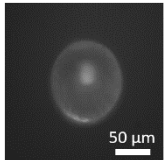
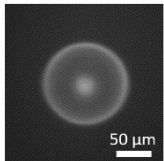
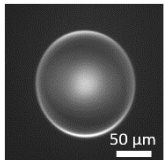
RH $\pm 1,5\%$	Phases	Caractéristiques
< 73% 	Biphase : Solide-Liquide	Une phase liquide de PEG anhydre à la périphérie de la particule Une phase solide de cristaux de SA au cœur de la particule
73% 	Triphase : Solide-Liquide-Aqueuse	Une phase liquide de PEG anhydre Une phase solide de cristaux de SA Une phase aqueuse riche en PEG
80,5% 	Triphase : Aqueuse-Aqueuse-Liquide	Une phase aqueuse riche en SA Une phase aqueuse riche en PEG Une phase liquide de PEG anhydre
89% 	Triphase : Aqueuse-Aqueuse-Liquide	Une phase aqueuse riche en SA Une phase aqueuse riche en PEG Une phase liquide de PEG anhydre

Tableau 5.3: Évolution des phases pendant l'hydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1), après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

3.2.3 Comparaison des phénomènes de séparation de phases des particules PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation avant et après la photolyse

- Déshydratation

Le Tableau 5.4 compare les processus de séparation des phases des gouttelettes contenant les mélanges de PEG/AG/SA (1:1:1) pendant la déshydratation, avant et après la photolyse par la lumière UV-Visible (338-414 nm).

Avant irradiation		Après irradiation	
RH $\pm 1,5\%$	PEG/AG/SA (1:1:1)	RH $\pm 1,5\%$	PEG/AG/SA (1:1:1)*
93	Pas de SP gouttelette homogène	94	SP liq/aq Phase aqueuse homogène
91	Pas de SP Disparition de l'AG	91	SP liq/aq/aq
87,8	SP aq/aq	88,7	SP liq/aq/aq Augmentation du PEG sec
85	SP s/liq/aq	85	SP s/liq/aq
80	SP liq/aq	83,5	SP liq/aq

Avant irradiation		Après irradiation	
RH $\pm$ 1,5%	PEG/AG/SA (1:1:1)	RH $\pm$ 1,5%	PEG/AG/SA (1:1:1)*
77 (ERH)	SP s/liq/aq Cristallisation totale du SA	66 (ERH)	SP s/liq/aq Cristallisation totale du SA
63	SP s/liq Présence de traces d'eau	54,3	SP s/liq Présence de traces d'eau
32	Particule anhydre	10	Particule anhydre
* disparition de l'AG pendant l'irradiation			

Tableau 5.4: Comparaison de la séparation des phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation pendant la déshydratation, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

Tout d'abord, la composition des particules avant et après irradiation n'est pas la même. Avant irradiation, les trois composés PEG, SA et AG sont présents à une humidité relative élevée. Lors de l'irradiation, l'AG disparaît, et le PEG a changé sa conformation ou la longueur de chaîne polymérique.

Avant la photolyse, tous les composés sont complètement solubilisés à 93% d'humidité relative, et se répartissent uniformément dans la gouttelette. En revanche, après irradiation, une fraction de PEG liquide anhydre n'est pas complètement solubilisée à 94% de RH et coexiste avec une phase aqueuse homogène de SA et PEG.

Avant la photolyse, la séparation de phase aqueuse-aqueuse (une phase riche en PEG et une phase riche en SA) est observée autour de 87,7% de RH, alors qu'elle est observée autour de 91% RH pour la particule irradiée.

Les particules avant et après irradiation présentent une cristallisation inattendue de SA à une RH de 85%. Quant au sulfate, il recristallise à 77% de RH dans les particules fraîches et à 66% dans les particules irradiées.

- Hydratation

Le Tableau 5.5 compare les processus de séparation de phases des gouttelettes contenant les mélanges de PEG/AG/SA (1:1:1) pendant l'hydratation, avant et après la photolyse.

Les particules fraîches et irradiées absorbent légèrement de l'eau avant la déliquescence du SA et les transitions de phases (MDRH) sont uniquement observées par l'analyse des images optiques. Les spectres Raman ne permettent pas de détecter les phases aqueuses formées en faible quantité. La déliquescence du SA se produit à des RH similaires dans les particules fraîches et irradiées. Après déliquescence, les gouttelettes avant et après irradiation sont composées de trois phases distinctes : une phase aqueuse riche en SA, une phase aqueuse riche en PEG, et une phase liquide de PEG anhydre. Avant l'irradiation, le PEG est complètement solubilisé, et une seule phase aqueuse se forme à une RH de 89%, tandis qu'après irradiation, le PEG n'atteint pas une solubilisation complète même pour une humidité relative supérieure à 90%.

Avant irradiation		Après irradiation	
RH $\pm$ 1,5%	PEG/AG/SA (1:1:1)	RH $\pm$ 1,5%	PEG/AG/SA (1:1:1)*
60	SA solide PEG liquide	60	SA solide PEG liquide
79,9	SA solide PEG liquide	80	SA solide PEG liquide
80,8 (DRH)	SP liq/aq/aq Une phase aqueuse riche en SA Une phase aqueuse riche en PEG Une phase liquide de PEG anhydre	80,5 (DRH)	SP liq/aq/aq Une phase aqueuse riche en SA Une phase aqueuse riche en PEG Une phase liquide de PEG anhydre
89,2	Monophasé : Phase aqueuse	89	SP liq/aq Une phase aqueuse de SA et PEG PEG liquide
* L'AG est disparu pendant l'irradiation			

Tableau 5.5: Comparaison de la séparation de phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation pendant l'hydratation, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'exposition des gouttelettes de PEG/GA/SA (1:1:1) à la lumière UV-Visible ($\lambda = 338-414$ nm), pendant 6 heures. La composition chimique pendant l'irradiation a été suivie par micro-spectrométrie Raman. Les processus de déliquescence et d'efflorescence des particules individuelles en lévitation ont été étudiés par microscopie optique, et le comportement de phases a été mis en évidence par micro-spectrométrie Raman résolue spatialement.

L'étude a montré une disparition de l'AG et une transformation du PEG dans les premières 45 minutes d'irradiation. L'étude des propriétés hygroscopiques de la particule après la photolyse a montré des courbes de croissance et décroissance hygroscopique plus complexes que pour la particule avant irradiation, présentant quatre transitions de phase. Les analyses des images optiques en fonction de la variation de RH ont montré que la cristallisation du SA a été retardée dans les particules irradiées en comparaison avec les particules non irradiées (66% au lieu de 77%). Cette valeur de ERH a été confirmée par les spectres Raman. La déliquescence totale du SA, quant à elle, ne montre pas de différences significatives avant et après irradiation (80%).

L'étude par micro-spectrométrie Raman résolue spatialement des particules irradiées a révélée l'existence de PEG non-aqueux à 94% de RH (RH limite atteint par le dispositif expérimental utilisé pendant ce travail de thèse). Pourtant, après irradiation, l'obtention de gouttelettes complètement aqueuses et homogènes a été impossible, et les études de séparation de phases au cours de la déshydratation ont démarré avec des particules comportant deux phases (aqueuse-liquide).

Une cristallisation précoce et inattendue du SA a été révélée à des niveaux d'humidité relative supérieurs à 80%. Le même schéma de cristallisation prématurée du SA a été observé dans le

cas de la gouttelette PEG/AG/SA avant la photolyse. Dans les deux expériences, des microcristaux de SA se sont formés à un taux d'humidité relative de 85%. Ceci suggère que la dégradation photochimique n'a pas d'impact sur le phénomène de microcristallisation du SA. Ce phénomène semble dépendre de la faible vitesse de diffusion des ions inorganiques au sein de la matrice visqueuse organique contenant du PEG.

Tout au long de cette étude, l'analyse d'images optiques n'était pas suffisante pour détecter avec précision le comportement de phases des gouttelettes au cours des processus de déshydratation et d'hydratation. L'utilisation de techniques de caractérisation chimique résolues spatialement, ici la micro-spectrométrie Raman est essentielle pour comprendre les processus. Cette technique s'est avérée précieuse pour caractériser les phases des particules en lévitation avant et après l'irradiation.

Liste des figures

Figure 5.1: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans la région spectrale 400-2000 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 94% d'humidité relative, avant et après 15, 30, 45 et 60 minutes d'irradiation.	221
Figure 5.2: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation collectées avant et pendant irradiation par la lumière UV-Visible ($\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$).	222
Figure 5.3: Évolution des intensités intégrées des bandes Raman de PEG et d'AG en fonction du temps d'irradiation d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation.	223
Figure 5.4: Courbe de décroissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	224
Figure 5.5: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus d'efflorescence, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	225
Figure 5.6: Courbe de croissance hygroscopique d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation, après photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	225
Figure 5.7: Images optiques d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation durant le processus de déliquescence, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	226
Figure 5.8: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 94% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	227
Figure 5.9: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 91% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	228
Figure 5.10: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 400-1900 cm^{-1} et 2700-3500 cm^{-1} , à 88,7% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	229
Figure 5.11: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm^{-1} (a) et 2200-3500 cm^{-1} (b), à 85% d'humidité relative, aux points de focalisation A, B, C, et D, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	230
Figure 5.12: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales 950-1005 cm^{-1} (a) et 2000-3500 cm^{-1} (b), lorsque l'humidité relative diminue entre 83,5 et 5,4 %, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	231
Figure 5.13: Spectres Raman d'une particule de PEG/AG/SA (1:1:1) dans les régions spectrales (a) région 400-1100 cm^{-1} et (b) 2250-3500 cm^{-1} , lorsque l'humidité relative augmente entre 60 et 89%, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$	233

Liste des tableaux

Tableau 5.1: Humidités relatives de cristallisation et de solubilisation, et facteurs de croissance hygroscopique à 90% de RH, déterminés par microscopie optique pour le mélange PEG/AG/SA (1:1:1) étudié avant et après irradiation.....	226
Tableau 5.2: Évolution des phases pendant la déshydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1), après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.	232
Tableau 5.3: Évolution des phases pendant l'hydratation des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1), après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.	234
Tableau 5.4: Comparaison de la séparation des phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation pendant la déshydratation, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.	235
Tableau 5.5: Comparaison de la séparation de phases (SP) des gouttelettes de PEG/AG/SA en lévitation pendant l'hydratation, après une photolyse de 6h à $\lambda = 338-414$ nm.....	236

Références bibliographiques

- Corral Arroyo, Pablo, Grégory David, Peter A. Alpert, Evelyne A. Parmentier, Markus Ammann, et Ruth Signorell. 2022. « Amplification of light within aerosol particles accelerates in-particle photochemistry ». *Science* 376 (6590): 293-96. <https://doi.org/10.1126/science.abm7915>.
- Jones, Stephanie H., Pascal Friederich, et D. James Donaldson. 2021. « Photochemical Aging of Levitated Aqueous Brown Carbon Droplets ». *ACS Earth and Space Chemistry* 5 (4): 749-54. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00005>.
- Rosati, Bernadette, Sigurd Christiansen, Anders Dinesen, Pontus Roldin, Andreas Massling, E. Douglas Nilsson, et Merete Bilde. 2021. « The Impact of Atmospheric Oxidation on Hygroscopicity and Cloud Droplet Activation of Inorganic Sea Spray Aerosol ». *Scientific Reports* 11 (1): 10008-10008. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89346-6>.

Conclusion et perspectives

Les particules d'aérosols existent dans l'atmosphère sous divers types, dont les aérosols de sels marins (SSA) formés par le déferlement des vagues, ou l'action du vent à la surface des océans, sont les plus abondants. Les aérosols possèdent des compositions chimiques complexes. Leur transport sur des longues distances entraîne leur vieillissement, et augmente leur complexité chimique en raison de leur interaction avec les différentes espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère, ainsi que l'exposition au rayonnement solaire. Cela engendre des processus hétérogènes et des réactions chimiques variées. En conséquence, leur comportement de phases, leur taille, leur morphologie, leur état de mélange, leurs propriétés hygroscopiques et optiques, ainsi que leur capacité à agir en tant que noyaux de condensation des nuages (CCN) sont altérés.

Dans ce contexte, cette thèse a été consacrée à la photoréactivité et au comportement de phases des particules modèles d'aérosols marins frais et âgés, à l'échelle de la particule individuelle, par la technique de la lévitation acoustique couplée à la micro-spectrométrie Raman, ainsi que sur des particules déposées sur des substrats hydrophobes, analysées par microscopie optique.

En premier lieu, la photolyse de gouttelettes de l'acide malonique (MA_2) en lévitation pur et mélangées avec du NaCl , et son influence sur les propriétés hygroscopiques a été étudiée. Une réaction chimique a eu lieu entre MA_2 et NaCl pour les différentes fractions molaires de NaCl , révélant la formation irréversible de malonate monosodique (NaMA), qui coexistait avec NaCl et/ou MA_2 en fonction des proportions initiales du mélange. Les valeurs d'humidité relative de déliquescence totale (DRH) expérimentales ont été en accord avec les valeurs de DRH prédites par le modèle thermodynamique E-AIM. Cependant, la valeur expérimentale de MDRH ne s'est pas comportée de manière constante comme le prédit le modèle E-AIM, et les valeurs des fractions molaires étudiées s'écartaient considérablement des valeurs prédites par le modèle. Ces différences étaient dues à la présence d'espèces variées en fonction de la réaction qui se produisait entre NaCl et MA_2 dans les particules, ce qui a été mis en évidence par les expériences réalisées.

Contrairement aux attentes, l'acide malonique est photolysé à l'échelle de la particule, et en l'absence d'un oxydant lors d'une exposition à un rayonnement UV-Visible ($\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$). Cependant, le comportement photochimique des gouttelettes de MA_2 diffère sensiblement en présence de NaCl . Il a été montré que l'acide oxalique (OA_2) était le principal produit de photodégradation des gouttelettes contenant uniquement du MA_2 , tandis que l'acide glyoxylique (GlyA) était le principal photoproduit en présence de NaCl . Cette étude donnant de nouveau résultat est la première à rapporter la formation de ces composés par photolyse directe des gouttelettes en lévitation contenant de l'acide malonique ou un mélange de malonate monosodique, d'acide malonique et de NaCl en l'absence d'oxydant. Il a été également démontré que la photolyse affecte les propriétés hygroscopiques des particules, en donnant des photoproduits moins hygroscopiques que les produits initiaux. Cette étude a démontré le rôle de la surface dans la réactivité chimique et photochimique des aérosols.

La suite de ce travail s'est intéressée à l'hygroscopicité, la séparation de phases liquide-liquide, et à l'évolution de la composition chimique des particules individuelles complexes, composées d'un oligomère, le polyéthylène glycol (PEG), d'acide glycolique (AG), et de sulfate d'ammonium (SA) à proportions massiques variables, lors des processus d'hydratation et de déshydratation sur des particules en lévitation et déposées sur des substrats hydrophobes. La déliquescence totale du SA n'est pas affectée par la composition des particules. L'analyse des spectres Raman des particules en lévitation a révélé une évaporation de l'AG durant le processus de déshydratation, ainsi qu'une cristallisation précoce et inattendue de SA à des humidités relatives supérieures à 80%, en raison de la faible vitesse de diffusion des ions inorganiques dans la matrice visqueuse de PEG. Pendant la déshydratation, les gouttelettes suivent une dynamique de séparation de phases en plusieurs étapes : la séparation de deux phases aqueuses (séparation aqueuse-aqueuse), une phase liquide de PEG pure qui se sépare des phases aqueuses (séparation liquide-aqueuse-aqueuse), la formation locale de microcristaux de SA (séparation solide-liquide-aqueuse-aqueuse), et le séchage total de la particule (cristallisation totale du SA et séchage total du PEG).

Les deux approches ont montré que les particules adoptent généralement une morphologie de type « core-shell », avec une phase interne inorganique composée d'ions ammonium et sulfate, et d'eau, entourée d'une phase externe organique contenant principalement du PEG, ce qui n'a pas pu être observé dans le cas des particules déposées, en raison de l'absence d'une caractérisation chimique. Les valeurs d'humidité relative de séparation de phases des particules de PEG/AG/SA déposées sur un substrat hydrophobe étaient en accord avec les valeurs prédites par le modèle thermodynamique AIOMFAC, tandis que les valeurs de RH de séparation de phase des particules en lévitation, correspondaient davantage aux valeurs prédites par le modèle pour le système binaire de PEG/SA, suggérant que l'évaporation de l'AG était favorisée sur les particules en lévitation.

Enfin, une étude a été consacrée à l'exposition des gouttelettes de PEG/AG/SA (1:1:1) en lévitation à la lumière UV-Visible ($\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$) et à l'effet sur l'hygroscopicité, la composition chimique, et la séparation de phases des gouttelettes. Les résultats montrent une accélération de l'évaporation de l'AG par l'effet de la lumière et une polymérisation plus importante du PEG. Les courbes de déliquescence et efflorescence présentent de nombreuses transitions partielles avant la déliquescence et l'efflorescence totale de la particule. La cristallisation totale du SA semble être retardée, tandis que le processus de déliquescence n'a pas été altéré.

L'irradiation affecte la séparation de phase au cours de la déshydratation. Des gouttelettes complètement aqueuses et homogènes n'ont pas été obtenues à 94% de RH, où une fraction de PEG liquide est détectée. En revanche, de manière similaire aux particules avant irradiation, la formation précoce de microcristaux de SA à une RH supérieure à 80% a été observée.

Finalement, la compréhension approfondie de tous ces processus a pu avoir lieu grâce aux analyses de particules individuelles par micro-spectrométrie Raman résolue spatialement. Nous avons pu étudier l'hétérogénéité des phases au sein d'une particule unique en lévitation, en réponse aux variations d'humidité relative et d'exposition à la lumière. La micro-cristallisation inattendue du sulfate d'ammonium (SA) à une RH élevée et l'évaporation d'espèces au sein des particules en lévitation ont également été révélées. Toutes ces observations n'auraient pas pu être réalisées uniquement par l'analyse d'images optiques.

Les résultats présentés dans ce manuscrit démontrent l'importance d'étudier la réactivité chimique et photochimique des aérosols à l'échelle de la particule unique et en suspension, sans la limitation d'une surface de contact, puisque les mécanismes de réactivité dans une petite particule peuvent être très différents de ceux observés en « bulk ». Ces études contribuent à améliorer notre compréhension des processus physico-chimiques des aérosols atmosphériques lors de leur transport, et de leurs impacts ultérieurs sur les nuages, le climat, la qualité de l'air, et finalement la santé humaine. Ainsi, le climat est affecté directement et indirectement par la modification des propriétés optiques des aérosols telles que la capacité d'absorption ou de diffusion de la lumière. Les propriétés des aérosols jouent également un rôle clé sur la formation des nuages, impactant les propriétés microphysiques des nuages, et donc leurs proportions, leurs propriétés optiques, leurs durées de vie, et la force des précipitations. Quant à l'impact sur la qualité de l'air et sur la santé, les transformations physico-chimiques des aérosols modifient la composition de l'air respiré, non seulement la composition des particules atmosphériques, mais également la composition de la phase gazeuse qui affecte ensuite la capacité d'oxydation de la troposphère.

Même si les résultats de ce travail montrent l'importance de la surface dans l'activation de processus physicochimiques des particules, et donc l'importance de comprendre les phénomènes à l'échelle de la particule individuelle, beaucoup de questions restent encore à traiter :

- La taille des particules préparées au laboratoire et étudiées dans cette thèse sont relativement grosses par rapport aux particules réelles. Quelle est l'influence de la taille sur la vitesse de la réaction photochimique et sur le comportement de phases des particules ? Il serait ainsi nécessaire de prendre en compte l'influence de la taille dans les futures études.
- La composition des particules préparées au laboratoire et étudiées dans cette thèse a été contrôlée et demeure relativement simple par rapport à la composition des particules réelles. Quelle est l'influence des autres espèces chimiques organiques et inorganiques sur la (photo)réactivité et le comportement de phases ? Comment la présence d'oxydants en mélange interne ou dans la phase gazeuse affecte la (photo)réactivité et le comportement de phases des particules ?
- La viscosité et le pH jouent un rôle fondamental dans la réactivité et le comportement de phases des particules. Comment la viscosité et le pH changent au sein de la particule pendant les cycles d'hydratation et de déshydratation et pendant la réaction

chimique et photochimique ? Les futures études devront être complétées par des mesures de la viscosité et du pH.

- L'identification des produits dans les particules, ainsi que l'état de mélange ont été menés en phase condensée par micro-spectrométrie Raman résolue spatialement. Cependant, quels sont les produits libérés dans la phase gazeuse ? Il serait nécessaire d'implémenter des techniques hautement sensibles pour détecter des produits gazeux à l'état de traces.

Plusieurs perspectives découlent de ce travail de thèse : (i) Une première perspective porte sur l'étude à l'échelle de la particule unique de l'effet du pH et de la viscosité, sur la photo réactivité des aérosols de sels marins en mélanges internes avec des acides carboxyliques et des oligomères; (ii) une deuxième perspective porte sur le comportement de phases, et l'évolution de la composition chimique des particules formées des mélanges « binaires » de PEG/AG, PEG/SA, et d'AG/SA lors des processus d'hydratation et de déshydratation. Des premiers tests sur des particules déposées sur des substrats hydrophobes ont déjà démarrés partiellement (voir Annexe 1). Concernant l'effet de la lumière sur le comportement de phases des aérosols, des études sur les composés purs seront considérées, pour comprendre leur réponse suite à l'exposition aux rayonnements UV-Visible (phototransformation, photodégradation, volatilisation, etc.).

Dans un second temps, il serait intéressant d'ajouter d'autres sels inorganiques dans le mélange (NaCl, NH₄Cl, NH₄NO₃, MgCl₂, etc.), ainsi que des espèces oxydantes en phases gazeuse et particulaire (O₃, H₂O₂, etc.).

Annexes

Annexe n°1

Comportement de phases de systèmes binaires de PEG/AG, PEG/SA et AG/SA

Des études préliminaires sur le rôle des composés dans les transitions de phases ont été démarrées. Les premiers résultats sur des particules déposées sur des substrats hydrophobes contenant des mélanges de PEG/SA, PEG/AG et AG/SA à proportions massiques égales sont montrés respectivement (Figures A.1, A.2 et A.3).

Les images optiques montrent qu'une séparation de phase liquide-liquide (SPLL) se produit uniquement dans le mélange PEG/SA (Figure A.1). La SPLL est évidente lors de la déshydratation à une RH de 84%. La cristallisation du SA se produit à 46% de RH et la déliquescence totale du SA est observée à environ 80% d'humidité relative, ce qui est cohérent pour le sulfate d'ammonium. Les RH de SPLL du mélange binaire sont plus en accord avec les résultats obtenus en lévitation pour le mélange PEG/AG/SA (1:1:1). Ces résultats confirment l'évaporation de l'AG en lévitation, ce qui ne se produit pas sur les particules déposées sur un substrat.

Les particules des mélanges PEG/AG et AG/SA ne présentent pas de SPLL. La taille des particules a seulement légèrement changé dans le mélange PEG/AG (Figure A.2). Quant au mélange AG/SA (Figure A.3), la présence d'AG semble accélérer la déliquescence du SA, qui se produit à 67%, et retarder la cristallisation, qui a commencé à 20%.

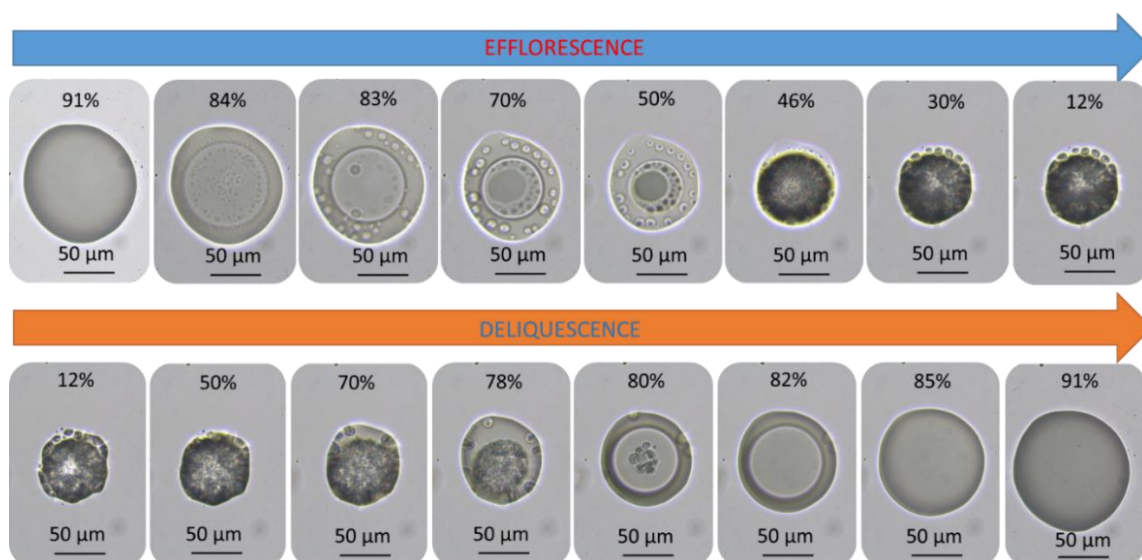


Figure A.1 : Images optiques collectées durant les processus d'efflorescence et de déliquescence d'une gouttelette de PEG/SA (1:1) traitée sur un substrat hydrophobe.

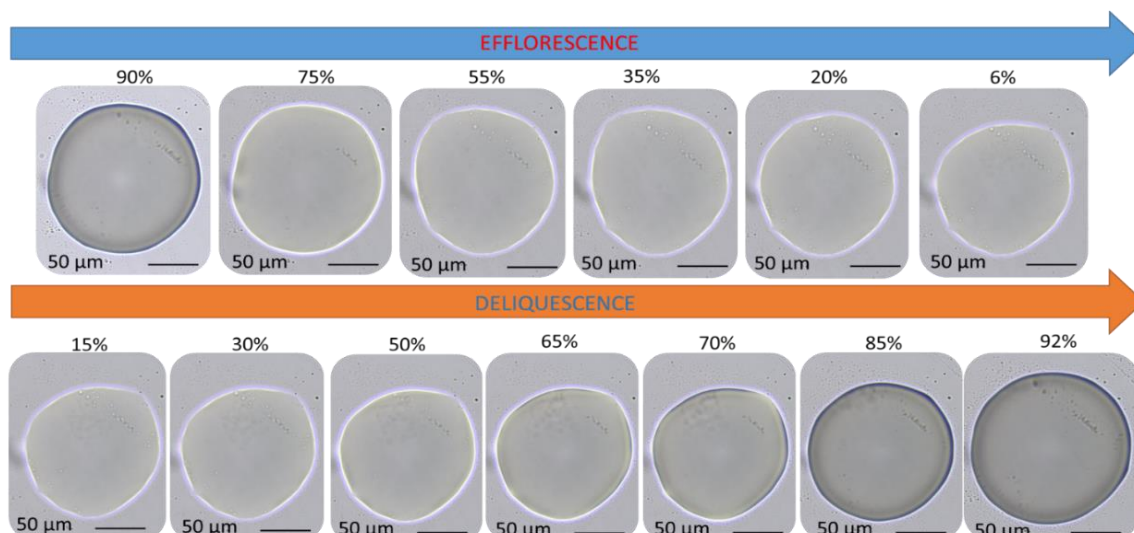


Figure A.2 : Images optiques collectées durant les processus d'efflorescence et de déliquescence d'une gouttelette de PEG/AG (1:1) traitée sur un substrat hydrophobe.

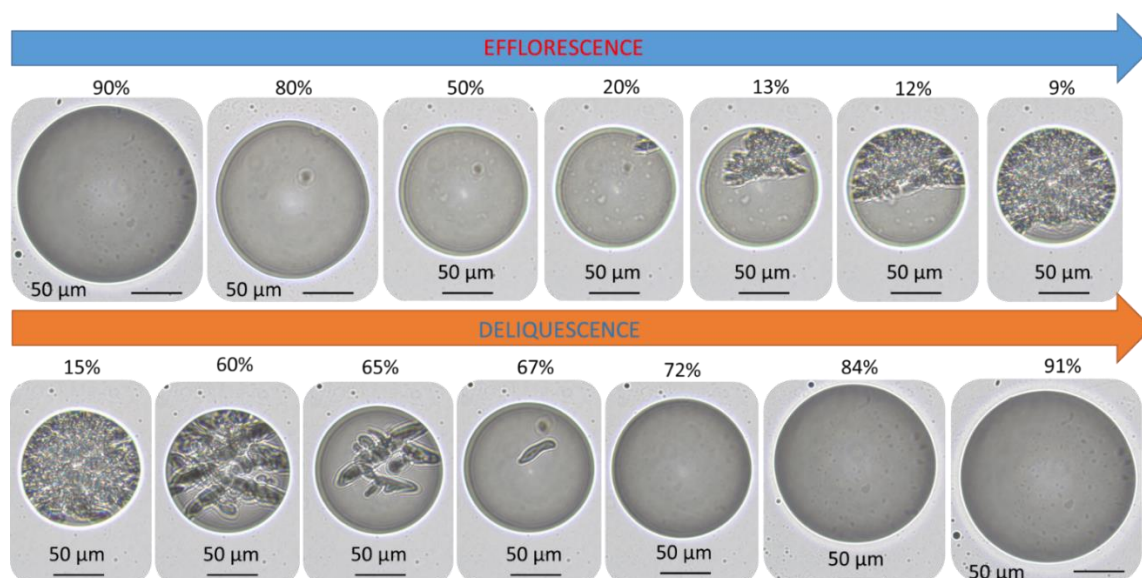


Figure A.3 : Images optiques collectées durant les processus d'efflorescence et de déliquescence d'une gouttelette de AG/SA (1:1) traitée sur un substrat hydrophobe.

Annexe n°2

Direct Photodegradation of Internally Mixed Sodium Chloride and Malonic Acid Single Aerosols: Impact of the Photoproducts on the Hygroscopic Properties of the particles

*Mikel Sader,¹ Manuel Prieto-Grosso,^{1,2} Madeleine Suhr,¹ Marie Choël,¹ Nicolas Visez,¹
Myriam Moreau,¹ Gabriel Billon,¹ Jovanny A. Gómez-Castaño,^{1, 2} Yeny A. Tobon^{1*}*

¹ Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIRE - Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France.

² Grupo Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL), Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Sede Tunja, Avenida Central del Norte, 150003, Boyacá, Colombia.

* Corresponding Author. E-mail: yeny.tobon-correa@univ-lille.fr

KEYWORDS: atmospheric aerosols, photochemistry, water uptake, Raman spectroscopy, single levitated particles.

ABSTRACT

Sea-salt aerosols (SSA) are one of the key natural aerosols in our atmosphere, consisting predominantly of sodium chloride (NaCl). Throughout their atmospheric transport, these aerosols undergo complex internal mixing, giving rise to a rich variety of inorganic and organic species, including dicarboxylic acids. This study investigates firstly the composition and deliquescence properties of coarse particles containing pure malonic acid (MA₂, CH₂(COOH)₂) and internally mixed NaCl and MA₂, by means of an acoustic levitation system coupled with a Raman microspectrometer. Secondly, we report here the first experimental observation and characterization of the products arising from photochemical reactions under UV-Visible irradiation ($338 \leq \lambda \leq 414$ nm) in the absence of an oxidant under acoustic levitation conditions in MA₂ and NaCl/MA₂ aerosols. Furthermore, the impact of photodegradation on the hygroscopic properties of these particles is examined. We confirmed the irreversible formation of monosodium malonate (NaMA, HOOCCH₂COONa), which coexists with NaCl or MA₂ on non-irradiated particles. We also demonstrated the formation of oxalic acid (OA₂, HOOC-COOH) within irradiated MA₂ droplets and the appearance of glyoxylic acid (GlyA, HCOCOOH) in NaCl containing droplets. The photolysis process exerts a marked effect on the hygroscopic properties of the particles, resulting in a shift in deliquescence transitions toward higher relative humidity (RH) values. This study contributes to the understanding of the intricate physicochemical processes involved in SSA during their atmospheric transport. Likewise, this work sheds light on the impacts of these types of aerosols on cloud formation and climate change.

1. INTRODUCTION

Fresh SSA are composed of numerous inorganic salts, mainly sodium chloride (NaCl), as well as organic species (Liao et al., 2006; Murphy et al., 2019). During atmospheric aging and transport, the composition of SSA continues to evolve into a more complex internal chemical mixing state. Field studies have shown that submicrometer SSA contain relatively water-insoluble organic matter, whereas supermicrometer SSA are composed primarily of water-soluble organic matter (Cavalli et al., 2004; Vignati et al., 2010). Spectroscopic investigations carried out at the scale of individual sea salt particles collected in the field have revealed the presence of functional groups such as saccharides, carboxylic acids, and alkanes (Hawkins and Russell, 2010; Quinn et al., 2014; Russell et al., 2010).

In the marine environment, a multiplicity of biological processes generates organic compounds that can be transferred directly from seawater to SSA (Collins et al., 2016). The composition of this organic fraction is variable and depends on the prevailing biological conditions. Field measurements have identified several organic species within the organic fraction of SSA, including monocarboxylic acids (MCA) and dicarboxylic acids (DCA) (Hu et al., 2018; Kang et al., 2017; Kawamura et al., 1996; Wu et al., 2015). Over the oceanic region, oxalic, malonic, and succinic acids have been identified as the major DCA compounds in marine aerosols (Hu et al., 2018; Fu et al., 2013; Hoque et al., 2017). The presence of DCA in SSA has been attributed to the photooxidation of volatile organic compounds (VOCs) emitted from marine sources, as well as long-range transport of pollutants of continental origins (Bikkina et al., 2014; Fu et al., 2013; Hoque et al., 2017; Zhou et al., 2015). *Kawamura and Sakaguchi* (Kawamura and Sakaguchi, 1999) proposed that these acids are formed through the photochemical oxidation of organic precursors emitted from natural and anthropogenic sources. Several laboratory studies have been conducted to investigate the oxidation of DCA, and the consistent conclusion affirmed that hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet$) play a crucial role in the degradation of this type of acid in the atmosphere (Charbouillot et al., 2012; Pavuluri et al., 2015). Oxalic acid

(OA₂) has been identified as a predominant product in atmospheric particles, as it serves as the final product of the chain reaction mechanism of oxidation of DCA and other precursor compounds. Therefore, the oxidation of malonic acid (MA₂) leads to the formation of OA₂ (Charbouillot et al., 2012; Pavuluri et al., 2015). Moreover, low molecular weight DCA have been observed to exhibit minimal light absorption above 290 nm, suggesting that their photochemical degradation in the troposphere is negligible (Myhre and Nielsen, 2004; Yang et al., 2008). However, recent studies have revealed that photoreactions can be significantly accelerated within droplets, as they can act as optical amplifiers enhancing the photoreactivity of the species (Corral Arroyo et al., 2022). By contrast, the direct photochemistry of DCA-containing particles, in the absence of an oxidizing precursor, has yet to be investigated on levitated single particles.

Conversely, extensive research has been conducted on the composition and hygroscopic behavior of mixed DCA in SSA (Choi and Chan, 2002; Ghorai et al., 2014; Li et al., 2017; Ma et al., 2013, 2013; Peng et al., 2016). Previous studies have shown that at the particle scale, weak organic acids react with NaCl, releasing HCl into the gas phase and resulting in particles depleted in chloride and enriched in organic sodium salts (Ghorai et al., 2014; Laskin et al., 2012). Furthermore, organic acids can alter the hygroscopic properties and phase behavior of particles in the atmosphere, including the ability of particles to act as cloud condensation nuclei (Saxena et al., 1995). The presence of soluble organic compounds also affects the water uptake of sea salt particles. *Cruz and Pandis* (Cruz and Pandis, 2000) observed modifications in the growth factor of particles composed of NaCl or (NH₄)₂SO₄ when internally mixed with glutaric acid, HOOC-(CH₂)₃-COOH, or pinonic acid, C₁₀H₁₆O₃, without affecting the deliquescence relative humidity (DRH) of the salts. *Choi and Chan* (Choi and Chan, 2002) showed that the presence of soluble organic compounds reduces the water uptake of particles internally mixed with NaCl while enhancing the water uptake of particles internally mixed with ammonium

sulfate, in comparison to the water uptake of the pure inorganic salts. Other investigations focusing on aerosols containing NaCl and dicarboxylic acids, such as malonic acid (Li et al., 2017; Pope et al., 2010) and glutaric acid (Ghorai et al., 2014; Pope et al., 2010) have demonstrated alterations in the hygroscopic properties of the particles. These modifications arise from variations in the NaCl/DCA ratio and from the presence of reaction products, including monosodium salts of DCA.

In this study, we investigate the changes in the composition and deliquescence properties of mixed NaCl and MA₂ single particles levitated in air when exposed to UV-Visible irradiation. To carry out the investigation, we use an environmental acoustic levitation chamber coupled to a Raman microspectrometer. Notably, we report, for the first time, the direct photolysis of levitated droplets of MA₂ without the presence of oxidants and examine the impact of NaCl on the formation of photoproducts. Additionally, we discuss the implications of photodegradation on the hygroscopic properties of the particles.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Chemical reagents

Solid sodium chloride (NaCl, Sigma-Aldrich, purity 99.99%) and malonic acid (MA₂, Alfa-aesar, purity 99%) were used without further purification. Aqueous stock solutions of MA₂ (0.7 M) and NaCl (1.0 M) were prepared using ultrapure deionized water (Milli-Q™, 18 MΩ.cm). To achieve different NaCl mole fractions (x_{NaCl} , with $x = 0.00, 0.10, 0.67$, and 0.90) NaCl and MA₂ stock solutions were volumetrically mixed.

2.2. Single levitated particle experiments.

Acoustic trapping and micro-Raman spectroscopy of single aerosol particles were conducted using the previously described system (Tobon et al., 2017). Briefly, it consists in an acoustic

levitator (APOS BA 10, Tec5, Germany) adapted to a homemade stainless steel environmental cell. The cell allows the exposure of the airborne particle to UV-Visible light. The cell is outfitted with quartz windows for optical and spectroscopic particle analysis. Water vapor and reactive gases are introduced into the cell through two inlets and regulated by outlet exhausts. Temperature and relative humidity (RH) were monitored inside the cell by sensor (SENSIRION, Model SHT85) with respective uncertainties of ± 0.1 °C and ± 1.5 % RH.

The chemical composition and morphology of the levitated particles were studied by using a visible confocal Raman microspectrometer (300 mm focal length) LabRam (Horiba Scientific, S.A), which is horizontally coupled to the acoustic levitation cell. The spectrometer is equipped with a He-Ne laser of 633 nm (power on the sample = 6 mW), a 1800 gr.mm^{-1} diffraction grating, a Synapse 1024×256 charge-coupled device (CCD) detector and an Olympus BX40 microscope. Spectral resolution was calculated to be around 3 cm^{-1} . A high-resolution video camera (Basler Ace NIR, 2048×2048 pixels) adapted to the optical Raman microscope was used to collect optical images of the levitated particles. The Raman microscope is equipped with an Olympus $50\times$ long working distance objective (WD = 10.6 mm, N.A = 0.5) which provides a laser spot diameter of around $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ and a depth of the laser focus of about $14 \text{ }\mu\text{m}$ with a Δz limit of about $\pm 3 \text{ }\mu\text{m}$. Raman spectra were collected at room temperature (25°C) and at variable RH ranging from 10 to 80%, in the $100\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$ spectral range using an acquisition time of 30 s for each spectrum. Water vapor was generated and controlled by a RH Controller (Serv'instrumentation) giving a relative humidity accuracy of ± 0.9 %.

For each solution containing a specific NaCl mole fraction, droplets of $50\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$ were trapped at room temperature (25°C) and at around 80% RH by generating a fine droplet spray from a medical nebulizer (Omrom MicroAIR U22, Japan). After trapping and stabilizing one particle inside the cell, the Raman spectrum of the freshly levitated individual particle was collected to

verify the initial chemical composition. To ensure the reproducibility of the particle behavior, each experiment was repeated at least 3 times.

2.3. Photolysis of single levitated particles.

After trapping and Raman analysis of the single levitated particles, the droplets were maintained at a RH of 80% and exposed to UV-Visible radiation from an Hg-Xe arc lamp (Hamamatsu, LC8 Lightningcure) with an output power of 200 W. A band-pass filter was used to allow exposure of the levitated particle to a wavelength range of 338 to 414 nm. The diameter of the lamp spot was about 6 mm, which is larger than the particle size. Raman spectrum of the levitated particles was acquired after two hours of photolysis.

2.4. Deliquescence behavior of single levitated particles.

The deliquescent properties of the levitated droplets were studied before and after the photo-degradation processes. The fresh and irradiated droplets were slowly dried while levitating under a N₂ flow to a RH of 10% where the particles were completely solidified. The absence of free water in the particle was certified by the absence of a Raman signal at 3400 cm⁻¹. The relative humidity inside the cell was then slowly increased to 80% where the particles were completely solubilized to study the deliquescence behavior of the particles during a single hygroscopic cycle. Optical images and Raman spectra were collected as a function of RH. Humidograms were built by plotting the ratio between the 2D projected area (A) of the particles humidified at a specific RH and the initial 2D projected area (A_0) of the particles dried to a RH of 10% as a function of RH. The deliquescence phase transitions were determined during the humidification process by the abrupt changes in slope of the humidograms and confirmed by Raman spectra. Optical images were processed using an image-analysis software (ImageJ). Deliquescence behavior was performed three times on fresh individual particles for each fraction to ensure reproducibility in the results.

2.5. E-AIM modeling

The deliquescence properties of NaCl and MA₂ mixtures, with NaCl mole fraction ranging from 0 to 1, were simulated using the Extended Aerosol Inorganics Model (E-AIM-III) available online (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>). We used a stepwise variation of NaCl mole fraction of 0.1 throughout most of the range, except in the vicinity of the eutonic point, where a finer stepwise variation of NaCl mole fraction, specifically of 0.02, was used. The model was used together with the modified UNIFAC model with parameterization of *Peng et al.* (Peng et al., 2001) to be able to predict water activity coefficients of aqueous organic compounds with two highly polar functional groups separated by less than three or four carbon atoms. Simulations were performed for RH range varying between 10.0 and 90.0% without limitations in the formation of solids or partitioning to gas phase.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chemical characterization of single droplets before and after the photo-degradation

NaCl dissociates totally in water releasing sodium (Na⁺) and chloride (Cl⁻) ions. MA₂ is a weak acid (HOOC-CH₂-COOH) with two characteristic pK_a values at 25 °C: pK_{a1}=2.83 and pK_{a2}=5.69. The pH of the fresh solutions studied here ranged from 1.5 (*x*NaCl = 0) to 3.5 (*x*NaCl = 0.9). Therefore, the concentration of monodeprotonated MA₂ (hydrogen malonate anion, MA⁻, HOOC-CH₂-COO⁻) is expected to increase as the mole fraction of NaCl increases due to the dilution effect. The total deprotonation of MA₂ to produce the malonate dianion (M²⁻, ⁻OOC-CH₂-COO⁻) would be favored for pH > 5.69. On the other hand, the reaction between weak organic acids and NaCl is not thermodynamically favored in bulk, but instead it occurs in atmospheric aerosols and is strongly favored by the release of gaseous HCl (Chen et al., 2021; Laskin et al., 2012; Li et al., 2021).

Before light exposure. Raman spectra of fresh liquid and solid levitated particles were collected at high (~80%) and low (~10%) RH. As NaCl has no Raman-active vibrations, the Raman spectra of the particles are expected to be dominated by the signatures of protonated and deprotonated MA₂ compounds, which are well described in the literature (de Villepin et al., 1984; Li et al., 2017).

Figure 1(a) shows the Raman spectra of representative levitated droplets containing different proportions of NaCl ($x_{\text{NaCl}} = 0.00, 0.10, 0.67$ and 0.90) in the aqueous phase. The aqueous droplet containing only MA₂ ($x_{\text{NaCl}} = 0$) showed the characteristic band centered at 1717 cm^{-1} corresponding to the carbonyl stretching vibration of the protonated carboxylic acid groups. New Raman signals around 1664 and 1377 cm^{-1} appeared when the NaCl ratio increased. These bands were identified respectively as the C=O stretching vibration and the CO₂⁻ bending vibration of the carboxylate group of the MA⁻ species in agreement with previous works (Edsall, 1937; Li et al., 2017). In aqueous phase, MA₂ and NaCl are indeed dissociated according to equation 1.



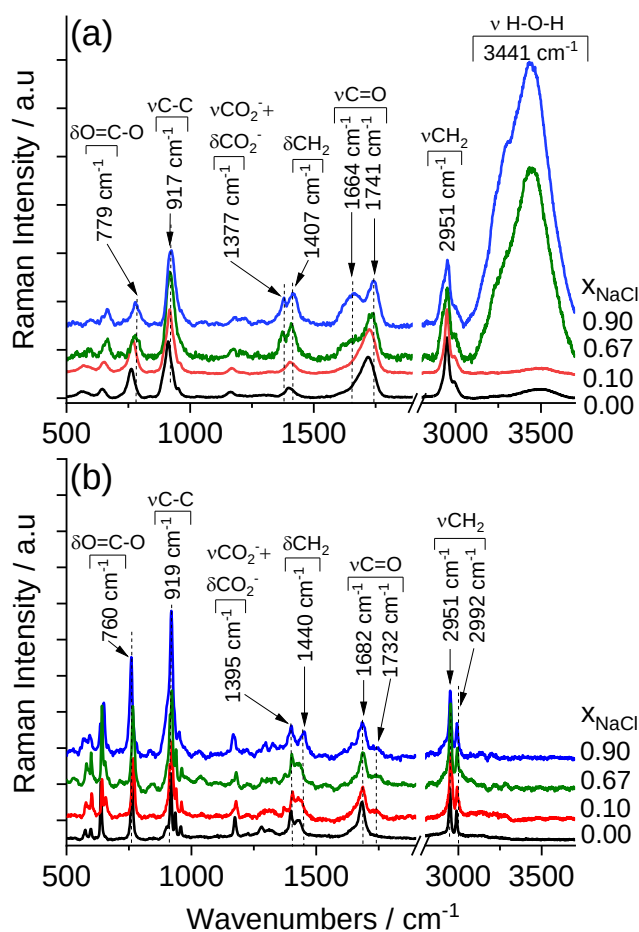
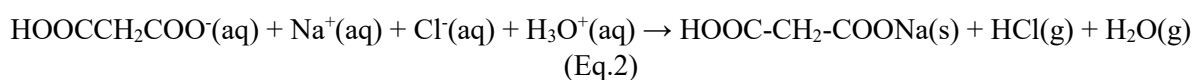


Figure 1. Raman spectra of representative levitated particles initially containing a mixture of NaCl and MA₂ ($x_{\text{NaCl}} = 0.00, 0.10, 0.67$ and 0.90) in the spectral region $500\text{--}1900$ and $2800\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Spectra were normalized using the C=O stretching bands. (a) Fully deliquesced particles at about 80% RH and (b) crystallized particles at about 10% RH.

The suspended droplets were then dried to obtain levitated solid particles and the Raman spectra were collected (see figure 1(b)). The presence of water was dismissed by the absence of its characteristic broad Raman band between 3100 and 3600 cm^{-1} . The pH of the particles is expected to decrease under drying conditions and the carboxylate group of the MA[−] is expected to be protonated again. However, the Raman spectra of the mixed MA₂/NaCl particles showed some changes, particularly in the region between 1350 and 1750 cm^{-1} due to the formation of the carboxylate salt, the NaMA.

Our results showed that NaMA was irreversibly formed in all MA₂/NaCl mixed particles, due to the release of HCl in the gas phase and Na₂M was not observed, which agrees with previous works on single droplets containing a NaCl/MA₂ mixture deposited on a substrate (Li et al., 2017). After a complete hygroscopic cycle before irradiation, the reaction of MA₂ with NaCl for a NaCl mole fraction of 0.67 was still incomplete, whereupon some MA₂ was detected in the Raman spectra. In contrast, no MA₂ was detected in the solid particle for a NaCl mole fraction of 0.9. It was not possible to verify the presence or absence of NaCl in particles with NaCl mole fraction of 0.1 since NaCl does not have active Raman vibrations. However, previous studies suggested that in MA₂-rich particles, NaCl reacts and is fully converted to NaMA (Li et al., 2017). In particular, *Ghorai et al.* (Ghorai et al., 2014) demonstrated the absence of chloride ions in particles prepared from MA₂/NaCl mixtures with a 3:1 molar ratio. The reaction between a weak organic acid and NaCl to form organic salts is not a thermodynamically favored process in bulk aqueous solutions due to the high strength of the acid formed (HCl). However, previous works have shown that gaseous HCl can be more readily released from atmospheric aerosol droplets (Ghorai et al., 2014; Laskin et al., 2012). Therefore, the drying process of single levitated droplets containing MA₂ and NaCl promotes the irreversible formation of NaMA by releasing HCl into the gas phase according to equation 2.



Consequently, the final composition of the mixed particles initially containing 0.1 and 0.9 NaCl mole fractions can be derived assuming a total reaction. However, in this study, it is not possible to determine the final quantitative composition for 0.67 NaCl mole fraction (Table 1).

Table 1. Initial and final composition of levitated particles obtained by mixing different proportions of NaCl and MA₂

Initial composition	Final composition
10% NaCl / 90% MA ₂	89 % MA ₂ / 11% NaMA
67% NaCl / 33% MA ₂	%? NaCl / %? MA ₂ / %? NaMA
90% NaCl / 10% MA ₂	89% NaCl / 11% NaMA

After light exposure. Single droplets were exposed to UV-Visible light ($\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$) for 2h at room temperature (25°C) and a RH of about 80%. As demonstrated before irradiation, the particles containing MA₂ and NaCl reacted during levitation to form NaMA. Therefore, the initial composition of the particles can be better described as mixtures containing two or three different species (MA₂, NaMA and NaCl).

After irradiation, the Raman spectra of the mixed MA₂/NaCl aqueous droplets showed interference due to a strong fluorescence background that made the interpretation of the Raman spectra difficult. RH was then decreased to 10% until the generation of completely solid particles. Figure 2 shows the Raman spectra of two representative particles of (a) pure MA₂ ($x_{\text{NaCl}} = 0.00$) and (b) mixed MA₂/NaCl ($x_{\text{NaCl}} = 0.10$), before and after photolysis. The Raman bands of particles with other ratios remained obscured due to fluorescence interference.

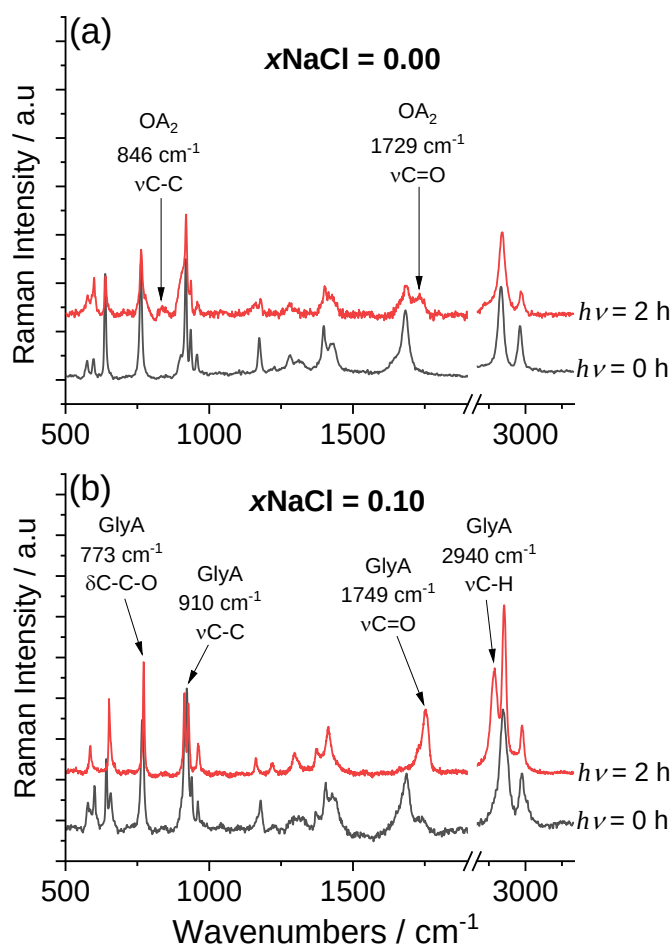


Figure 2. Raman spectra in the regions 500-1900 and 2900-3100 cm^{-1} of individual levitated solid particles initially containing (a) pure MA_2 and (b) a mixture of NaCl and MA_2 ($x_{\text{NaCl}} = 0.10$) at 10% RH, after 2 h of exposure to UV-Visible light at $\lambda = 338\text{-}414$ nm.

The Raman spectra of the individual solid MA_2 particles (figure 2a) presented two new bands centered at 846 and 1729 cm^{-1} after 2h of exposure to UV-Visible light, which were identified as characteristic signals of oxalic acid (OA_2 , HOCCOOH) (Ananthanarayanan, 1960; Ma et al., 2013). So far, it has been reported that OA_2 can be produced in the atmosphere from the oxidation of MA_2 by OH radicals (Charbouillot et al., 2012; Deshmukh et al., 2018). However, in the present study, no OH radical source was used. On the other hand, MA_2 does not significantly absorb at wavelengths above 250 nm, and therefore MA_2 is not expected to undergo photolysis in the troposphere (Myhre and Nielsen, 2004). Then, in this work, we show

that OA₂ can be produced photochemically from aqueous droplets of MA₂ levitated in air and in the absence of an oxidizing source. This result can be justified due to the improvement of the photoreactivity of the single droplets through the amplification of the light within the individual aerosols as recently demonstrated by *Corral-Arrollo et al.* (Corral Arroyo et al., 2022). *Jones et al.* (Jones et al., 2021) also observed a redshift in the absorbance maximum of brown carbon species in levitating droplets under evaporation. No other photoproducts were observed in the Raman spectra in the condensed phase. It is therefore probable that a volatile compound is also formed as a byproduct during photolysis, which is quickly released into the gas phase. Equation 3 shows the proposed photochemical reaction that supports the formation of OA₂ from a levitated droplet containing MA₂ in the absence of NaCl.



Interestingly, the photochemical behavior of MA₂ was different in presence of NaCl (figure 2b). Raman spectra of irradiated particles containing NaCl at a mole fraction of 0.10 showed that MA₂ and NaMA bands decreased. At the same time, new Raman bands arose at 1749 and 2940 cm⁻¹, attributed respectively to the C=O and C-H stretching vibrations of the aldehyde moiety of glyoxylic acid (GlyA, HOCCOOH) (Fleury and Tabacik, 1971; Yeung and Chan, 2010). GlyA is an important ketoacid detected in atmospheric aerosols that can be formed from the degradation of MA₂ by reaction with OH radicals (Charbouillot et al., 2012). To the best of our knowledge, this is the first report of the photochemical formation of GlyA in levitated droplets from MA₂ and NaCl in absence of a radical precursor. Apparently, the presence of NaCl favors the photochemistry of MA₂ and NaMA. For instance, *Luo et al.* (Luo et al., 2020) reported an increase in the photolysis of pyruvic acid by the presence of NaCl, due to a strong redshift in the maximum peak of the absorption spectrum. As no other photoproduct was observed in the Raman spectra of these NaCl/MA₂ irradiated particles, we hypothesize the

release of a volatile photoproduct into the gas phase. Equation 4 shows the proposed photochemical reaction to give GlyA from a levitated droplet containing a mixture of MA₂ and NaMA in the presence of NaCl.



3.2. Deliquescence behavior of single droplets before and after photo-degradation

Pure MA₂ particles. Figure 3 illustrates the hygroscopic growth curve of a levitated particle containing only MA₂ ($x_{\text{NaCl}} = 0.00$) before and after exposure to UV-Visible light. Before irradiation, the MA₂ particle began to absorb water from a RH of around 30% and showed a smooth deliquescence transition ranging from 65 to 73% RH. The hygroscopic behavior of MA₂ has been previously studied and the results were variable depending on the methodology and particle size. For instance, *Peng et al.* (Peng et al., 2001) did not observe MA₂ deliquescence for levitated MA₂ of 10-15 μm , while *Braban et al.* (Braban et al., 2003) reported a deliquescence relative humidity (DRH) of about 69%. After photolysis, the deliquescence curve was steeper and was observed between 75 and 78% RH. This shift and change in shape of the phase transition was attributed to the formation of OA₂ as a photodegradation product. The deliquescence of pure OA₂ particles was reported to be close to 100% RH (Braban et al., 2003; Peng et al., 2001), which explains that the deliquescent transition shifts to a higher RH because the particles become less hygroscopic by interaction with light due to the presence of a MA₂/OA₂ mixture. This work is the first report on the photolysis of single levitated particles containing MA₂, the formation of OA₂ as photodegradation product and its effect on deliquescence properties.

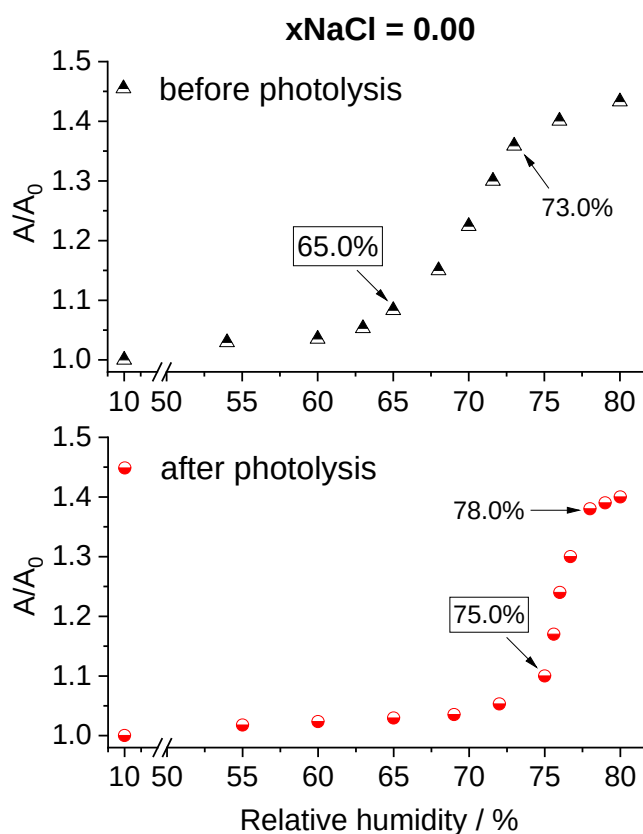


Figure 3. Hygroscopic growth curves of a levitated MA₂ particle, before and after 2h-photolysis at λ of 338-414 nm.

Mixed NaCl/MA₂ particles. Likewise, the deliquescence behavior of particles containing NaCl mole fractions of 0.10, 0.67 and 0.90 was also studied experimentally before and after photolysis. The DRH behavior of mixed NaCl/MA₂ particles was also predicted by the E-AIM thermodynamic model. Before photolysis, MA₂ reacted with NaCl to form NaMA. The composition of the particles before photolysis depends on the initial composition and can be described as an internal mixture of NaCl/NaMA, MA₂/NaMA or NaCl/ MA₂/NaMA.

The hygroscopicity of pure NaCl, MA₂ and NaMA has been extensively studied. NaCl is a highly hygroscopic salt and its DRH transition is described as an abrupt transition at around 75% RH (Ghorai et al., 2014; Peng et al., 2016; Pope et al., 2010; Schill et al., 2015). For its

part, the DRH of MA₂ was described in this work as a slow transition ranging from 65 to 73% RH, while other works actually describe it as a non-deliquescent compound (Peng et al., 2001; Pope et al., 2010). Similarly, the NaMA salt is described as non-deliquescent (Li et al., 2017).

The levitated droplets containing NaCl and MA₂ mixtures were dried, then the relative humidity was progressively increased to study their deliquescence behavior. The hygroscopic growth curves showed two transitions identified respectively as MDRH (mutual deliquescence relative humidity) and DRH (total deliquescence relative humidity). At a relative humidity of about 10%, the particles are solid, and water is not detected by its Raman signature (see previous section). The growth factor was observed to increase slowly until a first abrupt change in size identified as partial deliquescence (MDRH), during which a solid phase and an aqueous phase coexist in the particles. At MDRH, the aqueous phase consists of a saturated solution of all the species present in the mixed particle that corresponds to the eutonic composition. A second sudden transition was observed at a typical RH value that depends on the initial composition of the particle. This transition was identified as the total deliquescence (DRH), in which the particle consisted solely of an aqueous phase.

Previous works have reported only the total deliquescence transition for mixed MA₂/NaCl particles without observing any MDRH transition so far. Conversely, in this work we observed a MDRH transition for the studied compositions. However, the MDRH value was observed to be variable for all three mixtures, in disagreement with the deliquescence phase diagram of NaCl/MA₂ mixture calculated by the E-AIM thermodynamic model (Figure 4). This result confirms the variable composition of the particles due to the irreversible reaction of NaCl with MA₂ to form NaMA and release HCl. Figure 5 illustrates the deliquescence behavior of representative particles initially containing NaCl mole fractions of 0.1, 0.67 and 0.90 prior to photolysis. Particle containing $x_{\text{NaCl}} = 0.1$ began to slowly absorb water from a RH of about

30%. A first slight but sudden inflection point was observed between 57.0 and 58.7% RH, which was identified as MDRH. At this point, NaMA solubilized along with a fraction of MA₂. The second transition, which corresponds to total solubilization (DRH), was observed between 64.3 and 67.4% RH and the droplet is composed solely of MA₂. Particles prepared from a solution containing 0.67 mole fraction of NaCl also absorbed water at low RH and showed two transitions. The first one, which occurred between 54.8 and 55.3% RH, corresponds to the solubilization of MA₂ and NaMA together with a fraction of NaCl. The remaining NaCl solubilized during the second one between 70.3 and 72.7% RH, which corresponds to total deliquescence. Finally, particles with a molar fraction of NaCl of 0.9 began to absorb water slightly from about 30% RH. A first transition occurred between 66.9 and 67.8% RH and corresponds to the mutual deliquescence of NaMA with a fraction of NaCl. Total deliquescence of the NaCl fraction was observed between 72.5 and 74.4% RH. The changes in optical images for representative particles containing NaCl mole fractions of 0.1, 0.67 and 0.9 prior to photolysis are shown in Figure S1 in the supplementary information.

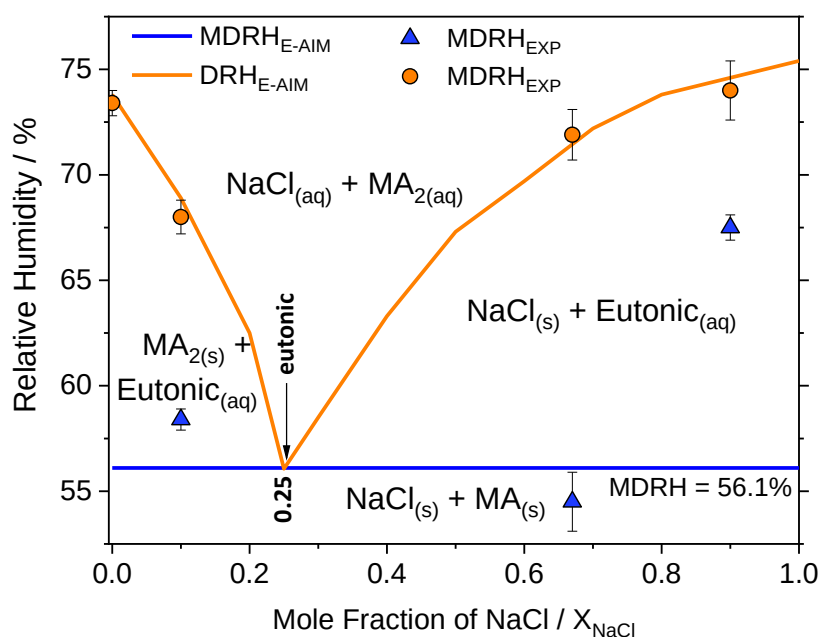


Figure 4. Deliquescence phase diagram of mixed NaCl/ MA₂ particles as a function of NaCl mole fraction. Comparison of the E-AIM (UNIFAC-(Peng et al., 2001)) model results (solid lines) with experimental data (scatter). MDRH (blue) and DRH (orange) refer to the partial and total deliquescence respectively.

The MDRH and DRH values predicted by the E-AIM model for various proportions of NaCl and MA₂ are plotted in Figure 4 together with the MDRH and DRH values obtained experimentally in levitation for the mixtures studied in this work. The DRH experimental values were observed to follow the transition patterns predicted by the E-AIM model. The MDRH, corresponding to the eutonic mixture, is predicted to be constant for all mixtures. However, the experimental values of MDRH turned out to be quite different and variable due to the irreversible formation of NaMA.

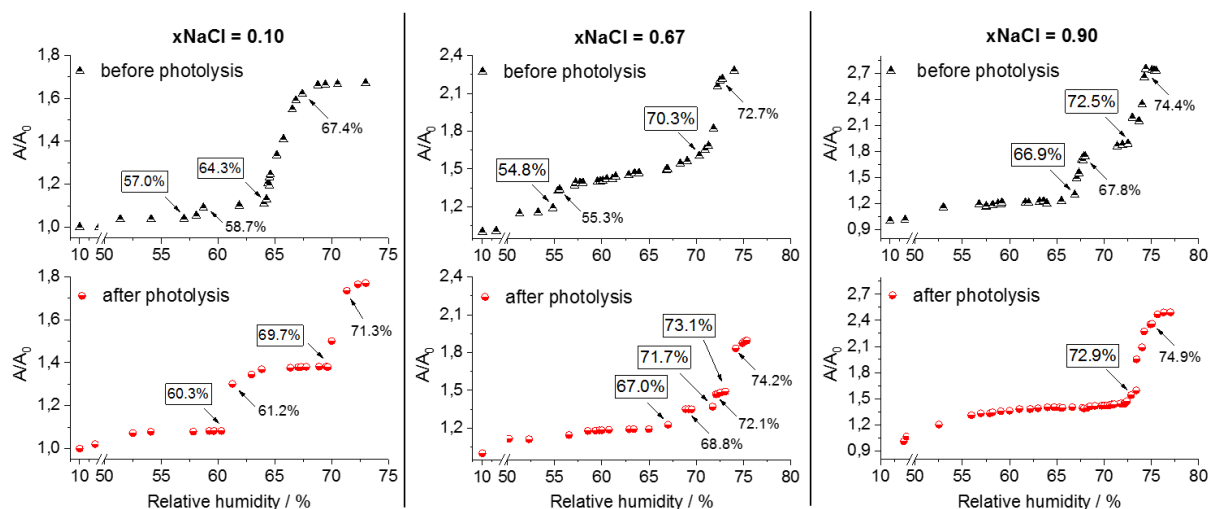


Figure 5. Hygroscopic growth curves of representative levitated particles containing various NaCl mole fraction (0.10, 0.67 and 0.90), before and after 2h-photolysis at $\lambda = 338\text{-}414$ nm.

After photolysis, the droplets were then dried and gradually exposed to relative humidity to study their deliquescence behavior. The hygroscopic growth curves of all particles showed

inflection points different from those observed before exposure to UV-Visible light. The MDRH and DRH transitions were modified and shifted towards a higher RH.

The hygroscopic growth curves of representative particles containing NaCl mole fractions of 0.1, 0.67 and 0.9 after photolysis are shown in Figure 5. It appears that the irradiated particle with $x_{\text{NaCl}} = 0.1$ began to absorb water at less than 20% RH and presented two transitions at approximately 61.2 and 71.3% RH. The deliquescence behavior of the irradiated particles containing a NaCl mole fraction of 0.67 was more complex, showing water uptake from low RH as well as three different inflection points, which is consistent with a more complex internal mixing. The hygroscopic growth curve of the irradiated particle containing a NaCl mole fraction of 0.90 showed a clear transition close to 75% RH, although the particles began to absorb water at low RH. The optical images revealed several changes in the morphology of irradiated particles containing a NaCl mole fraction of 0.90 during the humidification process (Figure 6). However, the growth factor increased slowly without showing abrupt changes during these morphological variations, which were observed between 66 and 70% RH. In this range of RH, the particles appeared to have two well-defined phases. These two phases could correspond to an internal solid phase of NaCl and a eutonic aqueous phase rich in organic species.

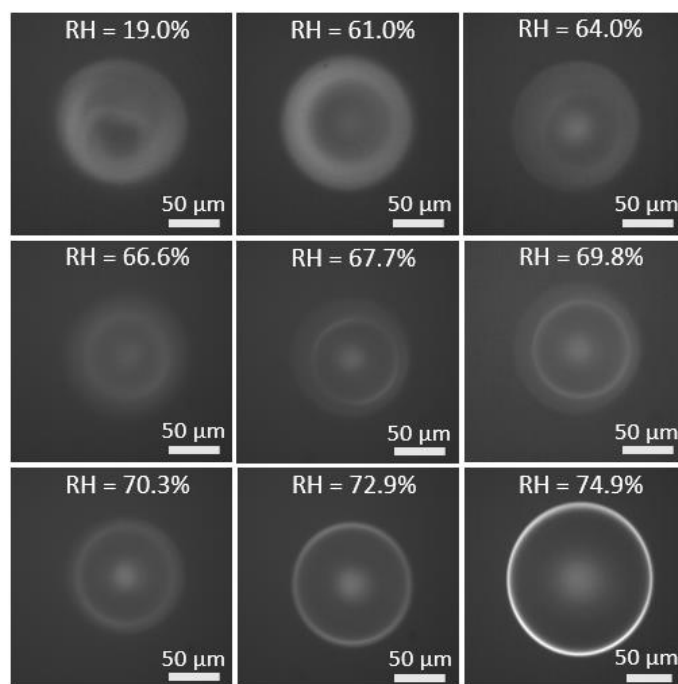


Figure 6. Optical images of a levitated NaCl/ MA₂ particle containing a NaCl mole fraction of 0.90 as a function of the relative humidity, after 2h-photolysis at $\lambda = 338\text{-}414$ nm.

These results are consistent with the formation of GlyA as a product of photolysis. Previous works reported that GlyA is a non-deliquescent compound and suggested the formation of metastable droplets that retain some water even at low RH (Chan et al., 2008; Yeung and Chan, 2010). Therefore, the hygroscopic growth curve of GlyA particles did not show any inflection point due to a phase transition. The changes in the optical images for representative particles containing NaCl mole fractions of 0.1 and 0.67 after photolysis are shown in Figure S2 in the supplementary information. Table 2 summarizes the mean MDRH and DRH values found for levitated MA₂/NaCl mixed particles before and after photolysis.

Table 2. Mean values of RH corresponding to partial (MDRH) and total (DRH) deliquescence transitions of mixed NaCl/ MA₂ particles for different molar fractions of NaCl, before and after 2h of photolysis at $\lambda = 338\text{-}414$ nm. The uncertainties correspond to the standard deviation between the measured points.

x_{NaCl}	Before photolysis		After photolysis	
	MDRH	DRH	MDRH	DRH
0.00	-	73.4 ± 0.6	-	78.5 ± 0.7
0.10	58.4 ± 0.5	68.0 ± 0.8	60.4 ± 1.2	69.8 ± 2.1
0.67	54.5 ± 1.4	71.9 ± 1.2	67.8 ± 1.5 71.1 ± 1.4	72.8 ± 2.1
0.90	67.5 ± 0.4	74.0 ± 1.4	$70.0 \pm 0.5^*$	75.2 ± 0.4

* Inferred by morphological changes.

CONCLUSIONS

In this study, we investigated the composition and hygroscopic properties of single acoustically levitated particles containing an internal NaCl/MA₂ mixture under UV-visible irradiation using an acoustic levitation system coupled to a Raman microspectrometer. To the best of our knowledge, this is the first experimental attempt to observe and characterize the products of the photochemical reaction under levitation conditions. Moreover, we examined the impact of photodegradation on the hygroscopic properties of the particles.

The deliquescence behavior of individual levitated particles prepared from NaCl and MA₂ solutions of varying initial compositions was examined by optical microscopy. The reaction between MA₂ and NaCl was observed in the levitated particles for all mixtures. Raman spectra of the levitated solid particles confirmed the irreversible formation of NaMA, in line with previous results. Consequently, we confirmed the coexistence of NaMA with NaCl or MA₂ in particles exhibiting a significant excess of NaCl or MA₂, respectively.

To predict the deliquescence behavior of mixed NaCl/MA₂ particles, we used the E-AIM thermodynamic model and compared the results with the experimental deliquescence

properties. The experimentally determined deliquescence relative humidity (DRH) values agreed with the predicted values. However, the partially deliquescence relative humidity (MDRH) transitions deviated significantly from the model predictions, indicating a variable composition depending on the initial NaCl molar fraction.

The deliquescence behavior and composition of individual levitated particles, prepared with varying proportions of NaCl and MA₂, were studied after 2h photolysis under UV-Visible light. Analysis of Raman spectra revealed the formation of OA₂ in irradiated MA₂ droplets without NaCl ($x_{\text{NaCl}} = 0.0$), while GlyA formation was observed in irradiated droplets initially containing some amount of NaCl. This study is the first one to report the formation of these compounds by photolysis of levitated droplets containing malonic acid or a mixture of monosodium malonate, malonic acid and NaCl in the absence of oxidant. Furthermore, the photolysis process induced changes in the hygroscopic properties of the particles, as evidenced by the shift of deliquescence transitions towards higher relative humidity (RH) values. Our results show that the hygroscopicity of these photoirradiated particles decreased due to the formation of non-deliquescent compounds or compounds with deliquescence relative humidity (DRH) points close to 100%, such as GlyA and OA₂.

In the atmospheric context, the direct photolysis of MA₂ has been neglected until now because of its low light absorption above 300 nm and the absence of photoreactivity observed under bulk conditions in the laboratory. However, the droplet surface can play a key role in aerosol reactivity, and photoreactivity is known to be enhanced at the single particle scale. Therefore, in atmospheric aerosols, while the oxidation of MA₂ with OH radicals is the main pathway for OA₂ formation, the contribution of direct photolysis of MA₂ cannot be neglected. Similarly, the formation of GlyA from direct photolysis of internal mixtures of MA₂ and NaMA with sea-salt

aerosols should not be overlooked. The results obtained in this work demonstrate the importance of studying the chemical and photochemical reactivity of aerosols at the single particle scale, since the reactivity mechanisms in a small particle can be very different to these observed in bulk. Finally, this study contributes to enhance our understanding of the physicochemical processes involving SSA during their atmospheric transport, and their subsequent impacts on clouds and climate.

ASSOCIATED CONTENT

The following files are available free of charge:

Supporting Information (PDF file)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

* Yeny A. Tobon, Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIRE - Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France. E-mail: yeny.tobon-correa@univ-lille.fr

Author Contributions Statement

M. Sader: Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Review & Editing, Visualization. **M. Prieto-Grosso:** Formal analysis, Investigation. **M. Suhr:** Formal analysis, Investigation. **M. Choël:** Writing - Review & Editing, Funding acquisition. **N. Visez:** Writing - Review & Editing, Funding acquisition. **M. Moreau:** Resources, Data Curation. **G. Billon:** Writing - Review & Editing, Supervision, Funding acquisition. **J. Gómez-Castaño:** Formal analysis, Investigation, Writing - Review & Editing. **Y. Tobon:** Conceptualization,

Methodology, Validation, Formal analysis, Resources, data curation, Writing - Original Draft, Visualization, Supervision, project administration, Funding acquisition.

Funding Sources

LABEX CaPPA - ANR-11-LABX-0005-01

CPER research project ECRIN (2021-2027)

CONFLICTS OF INTEREST

There are no conflicts of interest to declare.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by funds from Labex CaPPA WP-2 and the CPER research project ECRIN and the Institut de Recherches Pluridisciplinaires en Sciences de l'Environnement (IREPSE Fed 4129). 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". The authors thank the Région Hauts-de-France, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche and the European Fund for Regional Economic Development for their financial support to the CPER ECRIN program. *M. Prieto-Grosso* thanks Université de Lille for the International Mobility Grant -MOBLILEX-. *J. Gomez-Castaño* thanks Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia for the approval of the Commission for Research Studies No. 12 of 2016.

REFERENCES

Ananthanarayanan, V., 1960. Raman spectra of single crystals of dicarboxylic acids: Part I. β -malonic acid and β -succinic acid. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A* 51, 328–335. <https://doi.org/10.1007/BF03045790>

- Bikkina, S., Kawamura, K., Miyazaki, Y., Fu, P., 2014. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene. *Geophysical Research Letters* 41, 3649–3657. <https://doi.org/10.1002/2014GL059913>
- Braban, C.F., Carroll, M.F., Styler, S.A., Abbatt, J.P.D., 2003. Phase Transitions of Malonic and Oxalic Acid Aerosols. *J. Phys. Chem. A* 107, 6594–6602. <https://doi.org/10.1021/jp034483f>
- Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O'Dowd, C.D., Putaud, J.-P., Dell'Acqua, A., 2004. Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109. <https://doi.org/10.1029/2004JD005137>
- Chan, M.N., Kreidenweis, S.M., Chan, C.K., 2008. Measurements of the hygroscopic and deliquescence properties of organic compounds of different solubilities in water and their relationship with cloud condensation nuclei activities. *Environmental Science & Technology* 42, 3602–3608. <https://doi.org/10.1021/es7023252>
- Charbouillot, T., Gorini, S., Veyrand, G., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Delort, A.-M., Mailhot, G., 2012. Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity. *Atmospheric Environment* 56, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.079>
- Chen, Z., Liu, P., Liu, Y., Zhang, Y.-H., 2021. Strong Acids or Bases Displaced by Weak Acids or Bases in Aerosols: Reactions Driven by the Continuous Partitioning of Volatile Products into the Gas Phase. *Acc. Chem. Res.* 54, 3667–3678. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00318>

- Choi, M.Y., Chan, C.K., 2002. The Effects of Organic Species on the Hygroscopic Behaviors of Inorganic Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2422–2428. <https://doi.org/10.1021/es0113293>
- Collins, D.B., Bertram, T.H., Sultana, C.M., Lee, C., Axson, J.L., Prather, K.A., 2016. Phytoplankton blooms weakly influence the cloud forming ability of sea spray aerosol. *Geophysical Research Letters* 43, 9975–9983. <https://doi.org/10.1002/2016GL069922>
- Corral Arroyo, P., David, G., Alpert, P.A., Parmentier, E.A., Ammann, M., Signorell, R., 2022. Amplification of light within aerosol particles accelerates in-particle photochemistry. *Science* 376, 293–296. <https://doi.org/10.1126/science.abm7915>
- Cruz, C.N., Pandis, S.N., 2000. Deliquescence and Hygroscopic Growth of Mixed Inorganic–Organic Atmospheric Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4313–4319. <https://doi.org/10.1021/es9907109>
- de Villepin, J., Limage, M.-H., Novak, A., Touptry, N., Le Postollec, M., Poulet, H., Ganguly, S., Rao, C.N.R., 1984. Raman study of the high-temperature phase transition of malonic acid. *Journal of Raman Spectroscopy* 15, 41–46. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250150110>
- Deshmukh, D.K., Mozammel Haque, Md., Kawamura, K., Kim, Y., 2018. Dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in fine aerosols over central Alaska: Implications for sources and atmospheric processes. *Atmospheric Research* 202, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.11.003>
- Edsall, J.T., 1937. Raman Spectra of Amino Acids and Related Compounds IV. Ionization of Di- and Tricarboxylic Acids. *The Journal of Chemical Physics* 5, 508–517. <https://doi.org/10.1063/1.1750067>
- Fleury, G., Tabacik, V., 1971. Acide glyoxylique. *Journal of Molecular Structure* 10, 359–372. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(71\)85057-3](https://doi.org/10.1016/0022-2860(71)85057-3)

- Fu, P., Kawamura, K., Usukura, K., Miura, K., 2013. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise. *Marine Chemistry* 148, 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.11.002>
- Ghorai, S., Wang, B., Tivanski, A., Laskin, A., 2014. Hygroscopic Properties of Internally Mixed Particles Composed of NaCl and Water-Soluble Organic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 48, 2234–2241. <https://doi.org/10.1021/es404727u>
- Hawkins, L.N., Russell, L.M., 2010. Polysaccharides, Proteins, and Phytoplankton Fragments: Four Chemically Distinct Types of Marine Primary Organic Aerosol Classified by Single Particle Spectromicroscopy. *Advances in Meteorology* 2010, e612132. <https://doi.org/10.1155/2010/612132>
- Hoque, M.M.M., Kawamura, K., Uematsu, M., 2017. Spatio-temporal distributions of dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α -dicarbonyls and fatty acids in the marine aerosols from the North and South Pacific. *Atmospheric Research* 185, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.10.022>
- Hu, Q., Xie, Z., Wang, X., Kang, H., Zhang, Y., Ding, X., Zhang, P., 2018. Monocarboxylic and dicarboxylic acids over oceans from the East China Sea to the Arctic Ocean: Roles of ocean emissions, continental input and secondary formation. *Science of The Total Environment* 640–641, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.311>
- Jones, S.H., Friederich, P., Donaldson, D.J., 2021. Photochemical Aging of Levitated Aqueous Brown Carbon Droplets. *ACS Earth Space Chem.* 5, 749–754. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00005>
- Kang, M., Yang, F., Ren, H., Zhao, W., Zhao, Y., Li, L., Yan, Y., Zhang, Yingjie, Lai, S., Zhang, Yingyi, Yang, Y., Wang, Z., Sun, Y., Fu, P., 2017. Influence of continental organic aerosols to the marine atmosphere over the East China Sea: Insights from lipids,

- PAHs and phthalates. *Science of The Total Environment* 607–608, 339–350.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.214>
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. *Atmospheric Environment, Joint 8th CAGCP and 2nd IGAC Conference on Global Atmospheric Chemistry* 30, 1709–1722. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00395-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00395-9)
- Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 3501–3509. <https://doi.org/10.1029/1998JD100041>
- Laskin, A., Moffet, R.C., Gilles, M.K., Fast, J.D., Zaveri, R.A., Wang, B., Nigge, P., Shutthanandan, J., 2012. Tropospheric chemistry of internally mixed sea salt and organic particles: Surprising reactivity of NaCl with weak organic acids. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117. <https://doi.org/10.1029/2012JD017743>
- Li, X., Gupta, D., Lee, J., Park, G., Ro, C.-U., 2017. Real-Time Investigation of Chemical Compositions and Hygroscopic Properties of Aerosols Generated from NaCl and Malonic Acid Mixture Solutions Using in Situ Raman Microspectrometry. *Environmental science & technology* 51, 263–270.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04356>
- Li, X., Wu, L., Lee, J.-S., Ro, C.-U., 2021. Hygroscopic behavior and chemical reactivity of aerosols generated from mixture solutions of low molecular weight dicarboxylic acids and NaCl. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 11052–11064.
<https://doi.org/10.1039/D1CP00590A>

- Liao, H., Chen, W.-T., Seinfeld, J.H., 2006. Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D12304. <https://doi.org/10.1029/2005JD006852>
- Luo, M., Shemesh, D., Sullivan, M.N., Alves, M.R., Song, M., Gerber, R.B., Grassian, V.H., 2020. Impact of pH and NaCl and CaCl₂ Salts on the Speciation and Photochemistry of Pyruvic Acid in the Aqueous Phase. *J. Phys. Chem. A* 124, 5071–5080. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01016>
- Ma, Q., Ma, J., Liu, C., Lai, C., He, H., 2013. Laboratory Study on the Hygroscopic Behavior of External and Internal C₂–C₄ Dicarboxylic Acid–NaCl Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10381–10388. <https://doi.org/10.1021/es4023267>
- Murphy, D.M., Froyd, K.D., Bian, H., Brock, C.A., Dibb, J.E., DiGangi, J.P., Diskin, G., Dollner, M., Kupc, A., Scheuer, E.M., Schill, G.P., Weinzierl, B., Williamson, C.J., Yu, P., 2019. The distribution of sea-salt aerosol in the global troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 4093–4104. <https://doi.org/10.5194/acp-19-4093-2019>
- Myhre, C.E.L., Nielsen, C.J., 2004. Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to tropospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1759–1769.
- Pavuluri, C.M., Kawamura, K., Mihalopoulos, N., Swaminathan, T., 2015. Laboratory photochemical processing of aqueous aerosols: formation and degradation of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 7999–8012. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7999-2015>
- Peng, C., Chan, M.N., Chan, C.K., 2001. The Hygroscopic Properties of Dicarboxylic and Multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC Predictions. *Environmental Science & Technology* 35, 4495–4501. <https://doi.org/10.1021/es0107531>

- Peng, C., Jing, B., Guo, Y.-C., Zhang, Y.-H., Ge, M.-F., 2016. Hygroscopic Behavior of Multicomponent Aerosols Involving NaCl and Dicarboxylic Acids. *J. Phys. Chem. A* 120, 1029–1038. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09373>
- Pope, F.D., Dennis-Smith, B.J., Griffiths, P.T., Clegg, S.L., Cox, R.A., 2010. Studies of Single Aerosol Particles Containing Malonic Acid, Glutaric Acid, and Their Mixtures with Sodium Chloride. I. Hygroscopic Growth 7.
- Quinn, P.K., Bates, T.S., Schulz, K.S., Coffman, D.J., Frossard, A.A., Russell, L.M., Keene, W.C., Kieber, D.J., 2014. Contribution of sea surface carbon pool to organic matter enrichment in sea spray aerosol. *Nature Geosci* 7, 228–232. <https://doi.org/10.1038/ngeo2092>
- 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. *PNAS* 107, 6652–6657. <https://doi.org/10.1073/pnas.0908905107>
- 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. <https://doi.org/10.1029/95JD01835>
- Schill, S.R., Collins, D.B., Lee, C., Morris, H.S., Novak, G.A., Prather, K.A., Quinn, P.K., Sultana, C.M., Tivanski, A.V., Zimmermann, K., Cappa, C.D., Bertram, T.H., 2015. The Impact of Aerosol Particle Mixing State on the Hygroscopicity of Sea Spray Aerosol. *ACS Cent. Sci.* 1, 132–141. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00174>
- 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. <https://doi.org/10.1002/jrs.5181>

- Vignati, E., Facchini, M.C., Rinaldi, M., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F., O'Dowd, C.D., 2010. Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: Sea-salt and organic enrichment. *Atmospheric Environment* 44, 670–677. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.013>
- Wu, S.-P., Schwab, J., Liu, B.-L., Li, T.-C., Yuan, C.-S., 2015. Seasonal variations and source identification of selected organic acids associated with PM₁₀ in the coastal area of Southeastern China. *Atmospheric Research* 155, 37–51. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.11.014>
- Yang, L., Ray, M.B., Yu, L.E., 2008. Photooxidation of dicarboxylic acids—Part I: Effects of inorganic ions on degradation of azelaic acid. *Atmospheric Environment* 42, 856–867. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.029>
- Yeung, M.C., Chan, C.K., 2010. Water Content and Phase Transitions in Particles of Inorganic and Organic Species and their Mixtures Using Micro-Raman Spectroscopy. *Aerosol Science and Technology* 44, 269–280. <https://doi.org/10.1080/02786820903583786>
- Zhou, Y., Huang, X.H., Bian, Q., Griffith, S.M., Louie, P.K.K., Yu, J.Z., 2015. Sources and atmospheric processes impacting oxalate at a suburban coastal site in Hong Kong: Insights inferred from 1 year hourly measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120, 9772–9788. <https://doi.org/10.1002/2015JD023531>

Supplementary information

Direct Photodegradation of Internally Mixed Sodium Chloride and Malonic Acid Single Aerosols: Impact of the Photoproducts on the Hygroscopic Properties of the particles

*Mikel Sader,¹ Manuel Prieto-Grosso,^{1,2} Madeleine Suhr,¹ Marie Choël,¹ Nicolas Visez,¹
Myriam Moreau,¹ Gabriel Billon,¹ Jovanny A. Gómez-Castaño,^{1, 2} Yeny A. Tobon^{1*}*

¹ Univ. Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIRE - Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France.

² Grupo Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL), Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Sede Tunja, Avenida Central del Norte, 150003, Boyacá, Colombia.

* Corresponding Author. E-mail: yeny.tobon-correa@univ-lille.fr

Description of supplementary materiel

Figure S1. Optical images of representative levitated NaCl/MA₂ particles containing NaCl mole fraction of (a) 0.1, (b) 0.67 and (c) 0.90 as a function of the relative humidity, before photolysis.

Figure S2. Optical images of representative levitated NaCl/MA₂ particles containing NaCl mole fraction of (a) 0.1 and (b) 0.67 as a function of the relative humidity, after 2h-photolysis at $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

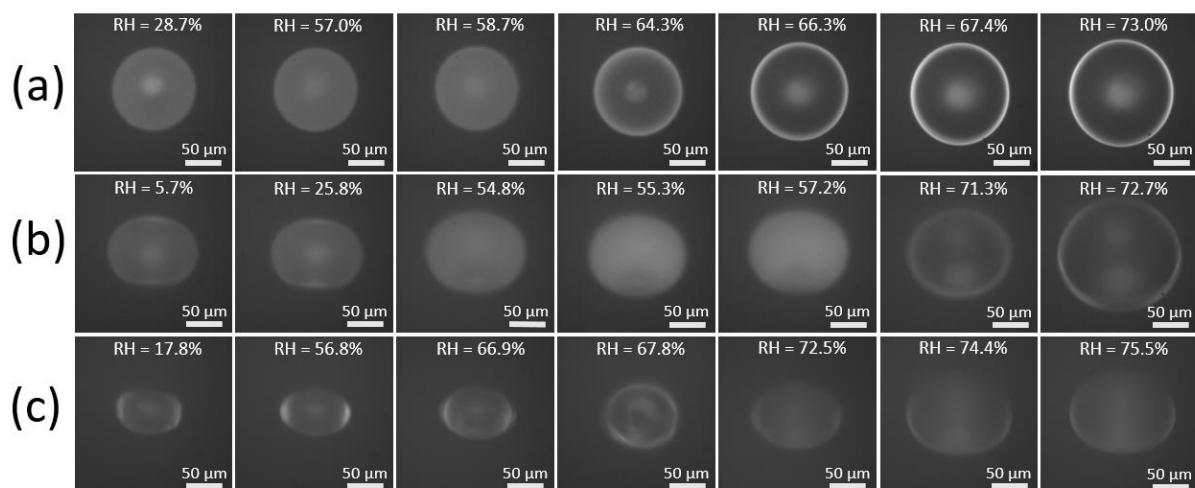


Figure S1. Optical images of representative levitated NaCl/MA₂ particles containing NaCl mole fraction of (a) 0.1, (b) 0.67 and (c) 0.90 as a function of the relative humidity, before photolysis.

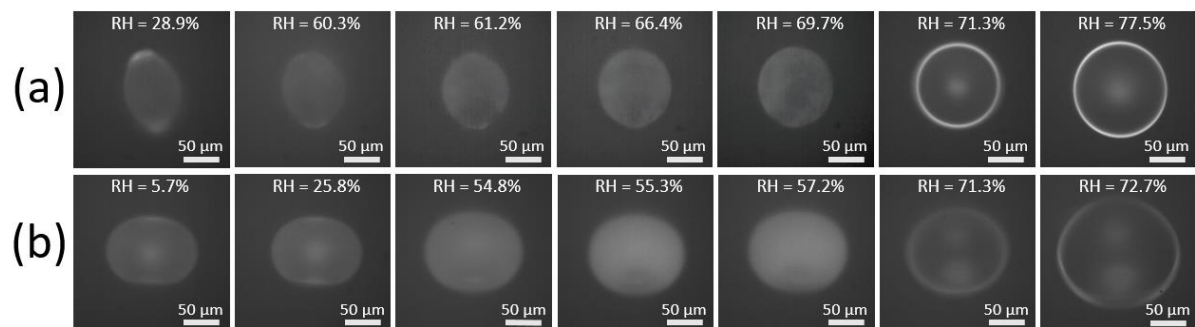


Figure S2. Optical images of representative levitated NaCl/MA₂ particles containing NaCl mole fraction of (a) 0.1 and (b) 0.67 as a function of the relative humidity, after 2h-photolysis at $\lambda = 338\text{-}414\text{ nm}$.

Annexe n°3

Valorisation scientifique de la thèse

Publications :

- **Sader M.**, Prieto-Grosso M., Suhr M., Choël M., Visez N., Moreau M., Billon G., Gómez-Castaño J. A. and Tobón Y. A. Direct photodegradation of Internally Mixed Sodium Chloride and Malonic Acid Single Aerosols : Impact of the Photoproducts on the Hygroscopic Properties of the particles. Soumise dans le journal Chemosphere (révisions mineures demandées).
- **Sader M.**, Bouzidi H., Azarkan N., Moreau M., A. Thomas, Ždimal V., Billon G., Zuend A., and Tobón Y. A. Unexpected Phase Behavior of Complex Particles Containing Ammonium Sulfate, Glycolic Acid and Oligomer: Study at the Single Particle Scale. En préparation.

Communications dans des congrès internationaux :

Présentations orales :

- **Sader M.**, Bouzidi H., Azarkan N., Moreau M., Billon G., Zuend A., Ždimal V. and Tobón Y. A. Unexpected Phase Behavior of Complex Particles Containing Ammonium Sulfate, Glycolic Acid and Oligomer: Study at the Single Particle Scale. 11th International Aerosol Conference (IAC 2022), 4-9 September 2022, Athens, Greece.
- **Sader M.**, Alviero Grosso P. M., Suhr M., Moreau M., Billon G., Gómez-Castaño J. A. and Tobón Y. A. Impact of the photo-degradation on the hygroscopicity of internally mixed sodium chloride/malonic acid single droplets. 11th International Aerosol Conference (IAC 2022), 4-9 September 2022, Athens, Greece.

Communications dans des congrès nationaux :

Présentations orales :

- **Sader M.**, Prieto-Grosso M., Suhr M., Choël M., Visez N., Moreau M., Tobón Y. A. and Billon G. Impact de la photoréactivité sur les propriétés d'hygroscopicité des particules de Chlorure de Sodium/Acide Malonique. Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC), 10 June 2021, Villeneuve d'Ascq, France.
- **Sader M.**, Prieto-Grosso M., Suhr M., Choël M., Visez N., Moreau M., Gómez-Castaño J. A. Tobón Y. A. and Billon G. Études de la réactivité et de la transformation de phase des aérosols en lévitation. Demi-journée des doctorant.e.s CaPPA, 7, 9 September 2021, CERLA, Cité scientifique, Villeneuve d'Ascq, France.

- Tobón Y. A., **Sader M.**, Choël M., Visez N., Azarkan N. and Moreau M. Transformations de phase de particules individuelles d'intérêt atmosphérique. Journée de clôture Climibio, 24 November 2021, Lilliad, Cité scientifique, Villeneuve d'Ascq, France.

Présentation par affiche :

- **Sader M.**, Bouzidi H., Azarkan N., Moreau M., Billon G., Zuend A., Ždimal V. and Tobón Y. A. Unexpected phase behavior of complex particles containing ammonium sulfate, glycolic acid and oligomer: Study at the single particle scale. Journée scientifique du labex CaPPA, 10 March 2022, IMT Nord Europe, Cité scientifique, Villeneuve d'Ascq, France.

Autres activités scientifiques

- Organisation et présentation d'un stand lors de la fête de la science, 2, 3 Octobre 2021, Santes, Relais Nature du Parc de la Deûle, Nord de la France, France. Labarrière L., **Sader M.**, Mouglin J., Moreau M., Henrique P., Lesven L. and Muriarte L. Thème « De découvertes en émotions : le parcours de la recherche au LASIRE ».
- Organisation de la journée des doctorants du LASIRE, 3 July 2023, Espace Culture, Cité scientifique, Villeneuve d'Ascq, France. Fu X., **Sader M.**, Delaporte M., J., Dejaeger K., Caron M., Tobón Y. A., Billon G., and De Waele V.

Activités d'enseignements et encadrements

- Enseignement en Licence 1 :
 - Travaux Pratiques (32 heures). EC "chimie appliquée aux sciences naturelles" Portail Sciences de la Vie, Terre et Environnement (SVTE) - L1/S2. 2021-2022.
 - Travaux Pratiques (32 heures). EC "chimie appliquée aux sciences naturelles" Portail Sciences de la Vie, Terre et Environnement (SVTE) - L1/S2. 2022-2023.
- Co-encadrement de stage : Ola Bajouk (M2 Chimie, IRACM, Janvier-Juin 2023). Investigation of Limononaldehyde's Atmospheric Fate: Chemical and Photochemical Reactivity under Various Environmental Conditions.

Résumé

Photoréactivité et comportement de phases des particules d'intérêt atmosphérique : Étude à l'échelle de la particule individuelle en lévitation

Les particules atmosphériques jouent un rôle important dans les phénomènes du changement climatique. Elles modifient les propriétés microphysiques des nuages, et par conséquent leurs propriétés optiques, leur proportion, et leur temps de vie. Les océans sont la principale source d'aérosols naturels dans l'atmosphère. La composition de ces aérosols est complexe, et les particules fraîchement émises reflètent la composition de l'eau de mer dont elles sont issues. Par ailleurs, l'activité biologique marine enrichit dans une certaine mesure ces aérosols en matière organique. La composition de ces particules évolue dans l'atmosphère marine polluée et au cours du vieillissement lors du transport dans l'atmosphère par interactions avec la lumière solaire et l'exposition aux gaz atmosphériques, à d'autres particules et à l'humidité, modifiant leurs caractéristiques physico-chimiques. L'étude approfondie des particules en laboratoire est d'une importance cruciale pour comprendre les processus physicochimiques des aérosols dans l'atmosphère.

Dans cette thèse, nous avons étudié le comportement de phases et la photodégradation d'aérosols formés à partir de mélanges internes de composés organiques et inorganiques analogues aux espèces trouvées dans les aérosols marins frais et pollués par des émissions anthropiques. Les études ont été réalisées sur des particules individuelles en suspension dans l'air et déposées sur des substrats hydrophobes. La technique de micro-spectrométrie Raman couplée à une chambre de lévitation acoustique a été fondamentale pour la compréhension in-situ de l'état de mélange des particules lors de leur exposition à la lumière et à l'humidité, grâce à l'obtention de spectres résolus spatialement. La photolyse directe des particules d'acide malonique en lévitation, en l'absence d'un oxydant a été démontrée, ainsi que l'effet de la présence du sel NaCl sur les produits de photodégradation. L'impact des photoproduits sur les propriétés d'hygroscopicité des particules a également été mis en évidence. Des études réalisées sur des gouttelettes complexes contenant un oligomère, du sulfate d'ammonium et de l'acide glycolique ont révélé la coexistence de trois phases liquides dans la gouttelette, ainsi que la cristallisation prématurée du sel inorganique à une humidité relative élevée. L'effet de la lumière UV-Visible sur les propriétés d'hygroscopicité et la séparation de phases des particules en lévitation a été démontré.

Mots-clés: Aérosol atmosphérique, lévitation acoustique, particule individuelle, photochimie, micro-spectrométrie Raman, hygroscopicité, sel marin, séparation de phase liquide-liquide.

Abstract

Photoreactivity and phase behavior of atmospherically relevant particles: Study at the individual particle scale in levitation

Atmospheric particles play a significant role in climate change. They modify the microphysical properties of clouds, and consequently their optical properties, their proportion, and their lifetime. The oceans are the main source of natural aerosols in the atmosphere. The composition of these aerosols is complex, and freshly emitted particles reflect the composition of the seawater from which they originate. In addition, marine biological activity enriches these aerosols to some extent with organic matter. The composition of these particles evolves in the polluted marine atmosphere and during aging as they travel through the atmosphere, by interactions with sunlight and exposure to atmospheric gases, other particles, and humidity, modifying their physicochemical characteristics. In depth-study of particles in the laboratory is of crucial importance for understanding the physicochemical processes of aerosols in the atmosphere.

In this thesis, we studied the phase behavior and photodegradation of aerosols formed from internal mixtures of organic and inorganic compounds analogous to the species found in fresh and polluted marine aerosols from anthropogenic emissions. The studies were conducted on individual particles suspended in air and deposited on hydrophobic substrates. The Raman micro-spectrometry technique coupled to an acoustic levitation chamber was fundamental for understanding in-situ the state of mixing of the particles during their exposure to light and humidity, through the acquisition of spatially resolved spectra. The direct photolysis of malonic acid particles in levitation, in the absence of an oxidant, has been demonstrated, as well as the effect of the presence of NaCl salt on the photodegradation products. The impact of the photoproducts on the hygroscopic properties of the particles has also been highlighted. Studies carried out on complex droplets containing an oligomer, ammonium sulfate, and glycolic acid revealed the coexistence of three liquid phases in the droplet, as well as the premature crystallization of the inorganic salt at high relative humidity. The effect of the UV-Visible light on the hygroscopic properties and the phase separation of levitated particles has been demonstrated.

Keywords: Atmospheric aerosol, acoustic levitation, single-particle, photochemistry, Raman micro-spectrometry, hygroscopicity, marine salt, liquid-liquid phase separation.