

MEMOIRE

présenté à

L'UNIVERSITE LILLE I DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

par

Michael ZISKIND

pour l'obtention de

L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

**Caractérisation du couplage des techniques de désorption laser,
ionisation laser et spectrométrie de masse à temps-de-vol :
applications aux études des processus hétérogènes gaz-glace et de
la phase adsorbée de particules de suies émises
par les processus de combustion**

soutenue le 24 mars 2010

devant le Jury composé de :

RAPPORTEURS :

M. F.Aubriet	Maitre de Conférences HDR, Université Paul Verlaine, Metz
M. Ph. Bréchignac	Professeur, Université Paris-Sud XI
M. J. Reif	Professeur, Université de Cottbus (Allemagne)

EXAMINATEURS :

Mme. A. Amy-Klein	Professeur, Université Paris-Nord XIII
Mme. P. Desgroux	Directeur de Recherche CNRS, PC2A, Lille I
M. D. Ferry	Chargé de Recherche CNRS, CINaM, Marseille
M. C. Focsa	Professeur, Université Lille I
M. G. Wlodlarzak	Professeur, Université Lille I

Table des matières

Table des matières	3
Chapitre I : Contexte et motivation.....	6
I.1. Parcours scientifique	6
I.1.1. DEA / Thèse	6
I.1.1.a. Recherche d'un effet de violation de parité dans la molécule CHFClBr	6
I.1.1.a.1. Principe de l'expérience	6
I.1.1.a.2. Les tests.....	7
I.1.1.b. Test du principe d'exclusion de Pauli dans les molécules polyatomiques.....	10
I.1.1.b.1. Principe de l'expérience	10
I.1.1.b.2. Les tests	10
I.1.2. Stage Post-doctoral.....	12
I.1.2.a. Ralentissement de molécules dipolaires par effet Stark. Tentative de test de violation de parité dans la molécule H ₂ O ₂	12
I.2. L'équipe ANATRAC	13
I.2.1. Problématique.....	14
I.2.1.a. Etude des processus hétérogènes gaz-glace d'intérêt atmosphérique	14
I.2.1.b. Etude de la phase adsorbée de particules de suies émises par les processus de combustion	14
I.2.1.c. Caractérisation par des méthodes optiques et électriques du plasma produit par ablation laser .	15
I.2.1.d. Fondamentaux des processus MALDI et applications d'intérêt biologique	15
I.2.2. Quelques repères chronologiques.....	15
I.3. Le dispositif expérimental.....	17
I.3.1. Principe général de la technique.....	17
I.3.1.a. La désorption laser.....	18
I.3.1.b. La photo-ionisation.....	18
I.3.1.c. L'analyse en masse	19
I.3.2. Vue d'ensemble du dispositif	20
I.3.3. Elaboration des échantillons.....	21
Chapitre II : Caractérisation des processus de désorption et d'ionisation.....	22
II.1. La désorption laser.....	22
II.1.1. Cas de la glace pure	23
II.1.1.a. Etude en longueur d'onde : Résonance avec le mode d'élargissement O-H.....	23
II.1.1.b. Etude en énergie	24
II.1.1.c. Détermination de la résolution spatiale en profondeur	25
II.1.1.d. Génération d'agrégats d'eau	25
II.1.1.e. Dynamique de la plume de désorption	26
II.1.1.e.1. Explosion de phase et vaporisation « normale ».....	26
II.1.1.e.2. Mécanisme de formation des agrégats	28
II.1.2. Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	29
II.1.2.a. Etude en longueur d'onde	30
II.1.2.a.1. Résonance avec le mode d'élargissement C-H.....	30
II.1.2.a.2. Désorption par excitation électronique	30
II.1.2.b. Etude en énergie	31
II.1.2.b.1. Spécificité de la réponse	31
II.1.2.b.2. Rôle de la désorption dans les mécanismes de fragmentation	32
II.1.2.c. Dynamique de la plume de désorption	33
II.2. De la désorption sélective à la co-désorption.....	35
II.2.1. Sélectivité en longueur d'onde	35
II.2.1.a. Excitation infrarouge vs excitation visible	35
II.2.1.b. Excitation infrarouge du mode O-H vs C-H.....	37

II.2.2. Perte de sélectivité	38
II.2.2.a. Influence de la concentration et/ou de l'énergie de désorption	38
II.2.2.b. Génération d'agrégats hydratés.....	39
II.3. Couplage Désorption-Ionisation	40
II.3.1. Etude selon l'énergie d'ionisation.....	40
II.3.1.a. Motivation : spectres sans désorption laser	40
II.3.1.b. Origine de la fragmentation intensive et de l'élargissement	41
II.3.1.c. Nouveau profil laser : amélioration de la sensibilité et de la résolution	43
II.3.2. Nouvelle caractérisation du processus de désorption : couplage avec l'ionisation.....	44
II.3.2.a. Configuration Top Hat	44
II.3.2.b. Spécificité de la réponse.....	45
II.3.2.c. Energie interne et fragmentation : modèle du ladder-switching	46
II.4. Conclusion	48
Chapitre III : Potentiel analytique et technologique.....	50
III.1. Désorption sélective	50
III.1.1. Profilométrie	50
III.1.2. Nettoyage laser	51
III.1.3. Analyse d'échantillons complexes	51
III.2. Co-désorption	52
III.2.1. MALDI IR	52
III.2.2. Production d'agrégats hydratés	53
III.2.2.a. Agrégats organiques.....	53
III.2.2.a.1. Formaldéhyde	53
III.2.2.a.2. Méthanol et éthanol	55
III.2.2.b. Agrégats d'intérêt biologique - cas du Tryptophane et de la Nicotine	56
III.2.2.b.1. Tryptophane	56
III.2.2.b.2. Nicotine	56
III.2.3. Imagerie MALDI.....	57
III.3. Perspectives de recherche.....	57
III.3.1. Développement d'un système OPO/OPA	58
III.3.2. Désorption par laser femto/picoseconde accordable.....	58
III.3.3. Etude suivant la longueur d'onde d'ionisation : réflexions sur la réalisation d'une ionisation REMPI	59
III.3.3.a. Cas de l'eau et de ses agrégats	59
III.3.3.b. Cas des HAP	60
III.3.4. Quelques pistes pour déterminer l'énergie interne	62
III.3.4.a. Influence de l'accroissement de l'énergie interne sur les spectres REMPI	63
III.3.4.b. Evolution du temps de vol avec l'énergie interne.....	63
III.3.5. Couplage avec d'autres techniques : caractérisation du plasma produit par ablation laser	64
III.3.5.a. Dispositif expérimental	65
III.3.5.b. Caractérisation du plasma	66
III.3.5.c. Applications	68
III.3.5.c.1. Caractérisation du dépôt par ablation laser de films à base de chalcogénures.....	68
III.3.5.c.2. Etude de l'érosion des céramiques utilisées dans les propulseurs à effet Hall	69
Chapitre IV : Etudes des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface de suies.....	72
IV.1. Etudes préliminaires : suies synthétiques	73
IV.1.1. Suies synthétiques à base de graphite	73
IV.1.1.a. Préparation et calcul de recouvrement	74
IV.1.1.b. Etude en énergie : mise en évidence de la désorption "douce"	74
IV.1.2. Suies synthétiques à base de charbon actif ou de noir de carbone.....	75
IV.1.2.a. Nouveau protocole de préparation et détermination de la quantité de HAP adsorbée	76
IV.1.2.b. Désorption de suies synthétiques	77
IV.1.2.b.1. Etude en énergie : désorption douce et influence de la nature du substrat	77
IV.1.2.b.2. Reproductibilité, sensibilité et mesures quantitatives	78
IV.2. Application à l'étude de suies naturelles.....	80
IV.2.1. Description du dispositif expérimental	80
IV.2.1.a. Le brûleur et la sonde de prélèvement	80
IV.2.1.b. Choix de la zone d'analyse : Incandescence et Fluorescence induites par laser.....	80

IV.2.2. Désorption de suies naturelles	82
IV.2.2.a. Etudes préliminaires réalisées sur des flammes de méthane et d'éthylène	82
IV.2.2.b. Etudes réalisées sur des flammes de Diesel et de son carburant modèle	84
IV.2.2.b.1. Phase adsorbée et gaz de combustion dans la flamme de Diesel	85
IV.2.2.b.2. Comparaison entre le Diesel et son carburant modèle	85
IV.3. Conclusion et perspectives	86
IV.3.1. Principaux résultats	86
IV.3.2. Mise en évidence de la condensation des gaz de combustion	87
IV.3.3. Flammes basse pression : vers une compréhension des mécanismes de formation des suies.....	88
Conclusion Générale	91
Références	93
Curriculum vitae	102
Sélection d'articles.....	109

Chapitre I : Contexte et motivation

Plutôt que de restituer l'intégral de mon parcours scientifique, ce mémoire tente plutôt de synthétiser les activités de recherche initiées depuis mon arrivée fin 2002 au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) de l'université Lille 1. Ce parti-pris assumé est nécessaire pour garantir une (toute relative) cohérence au manuscrit. Difficile en effet de trouver un fil conducteur à une carrière encore courte, mais déjà marquée par des changements thématiques majeurs, le passage d'études on ne peut plus fondamentales (des tests de symétrie puis le refroidissement moléculaire) à des travaux aux potentiels analytiques variés et où beaucoup reste à défricher (l'interaction laser-solide), de l'utilisation intensive de sources continues de très haute pureté spectrale à des systèmes pulsés nanoseconde (et bientôt femtoseconde), de la phase gaz à la phase solide... instabilité chronique de l'auteur, curiosité toute scientifique, ou hasard complet, c'est au lecteur, selon son degré d'indulgence, de se faire une opinion.

Le premier paragraphe de ce chapitre sera l'occasion pour moi de combler en partie cette lacune en revenant sur mes activités antérieures, initiées en 1997 à Villetaneuse, puis en 2002 à Utrecht au Pays-Bas. J'évoquerai par la suite le contexte scientifique de mes travaux lillois puis le calendrier qui a gouverné ces recherches. Enfin, je décrirai sommairement le dispositif expérimental utilisé le long de ces études.

I.1. Parcours scientifique

I.1.1. DEA / Thèse

I.1.1.a. Recherche d'un effet de violation de parité dans la molécule CHFClBr

I.1.1.a.1. Principe de l'expérience

Ma première incursion dans le monde de la recherche date du printemps 1997, période à laquelle j'effectue un stage de DEA dans l'équipe HOTES (Horloges Optiques et Tests Fondamentaux par Spectroscopie et Interférométrie Atomique et Moléculaire) au Laboratoire de Physiques des Lasers de l'Université Paris-Nord, à Villetaneuse. Sous l'impulsion de ses deux responsables, Christian Bordé et Christian Chardonnet, l'équipe dispose d'un rare savoir-faire dans le domaine de la spectroscopie moléculaire infrarouge à ultra haute résolution et de la métrologie des fréquences. En témoignent les performances du laser à CO₂ stabilisé en fréquence, conçu et développé en collaboration avec le LPTF (Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences) : basées sur une boucle d'asservissement reposant sur une comparaison permanente avec un signal moléculaire d'absorption saturée détecté en transmission d'une cavité Fabry-Perot¹ [Bernard 1995], sa pureté spectrale est de 3,4 Hz et sa dérive de 0,1 Hz sur 100 s. Ce laser est rendu accordable grâce à l'utilisation d'un modulateur électro-optique permettant d'atteindre une couverture spectrale de quelques centaines de MHz autour de la porteuse laser.

Il convenait de trouver un défi susceptible d'être relevé par une telle source. Ce sera la recherche d'un effet de violation de parité dû à l'interaction faible dans les molécules chirales. La première manifestation d'un tel effet a été mise en évidence en 1957 dans une expérience de désintégration β du

¹ L'utilisation d'une telle cavité permet un gain sur le contraste du signal moléculaire proportionnel à la finesse des miroirs qui la constituent par rapport à des expériences en cuve.

cobalt [Wu 1957] puis dans une vapeur atomique de césium et de bismuth quelques vingt ans plus tard [Bouchiat 1974]. Dès lors, rien n'interdisait plus la mise en évidence de la non-conservation de parité dans des édifices plus complexes – à commencer par les molécules – si ce n'est...la faiblesse de l'effet recherché. Les prévisions les plus optimistes prévoient un effet de l'ordre de 10^{-13} en valeur relative [Rein 1974]. Ceci a vraisemblablement découragé nombre d'expérimentateurs puisqu'on n'en récence qu'une poignée jusqu'à nos travaux.

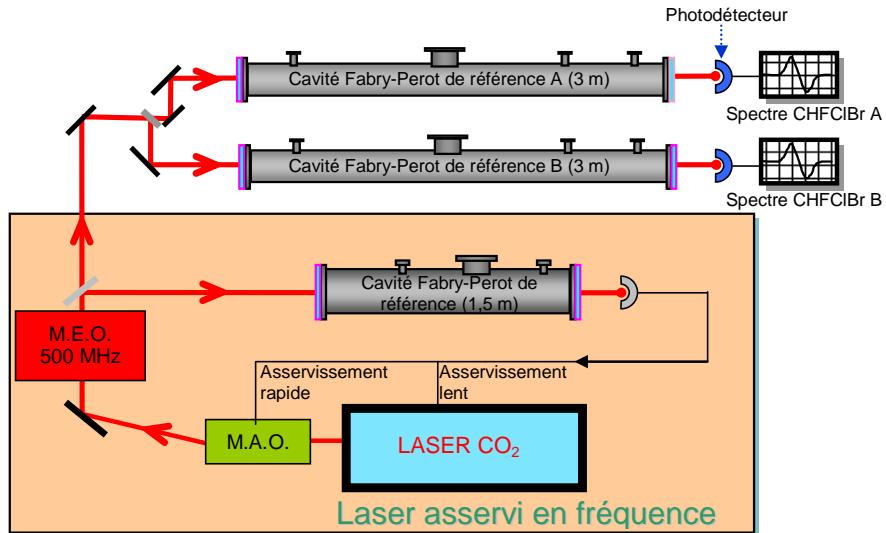


Figure I.1 : Schéma de principe de l'expérience de violation de parité dans les molécules chirales

L'effet recherché dans notre expérience doit se manifester par une légère différence entre les fréquences d'absorption des deux énantiomères de la molécule chirale CHFCIBr, particulièrement adaptée à cette étude de part sa relative simplicité (malgré la présence d'une structure hyperfine), la présence d'atomes de masse relativement élevée (qui favoriserait la différence en énergie recherchée), et l'existence d'une bande d'absorption autour de $9 \mu\text{m}$, accessible à notre spectromètre (moyennant une adaptation réalisée au cours de mon stage). Autre avantage, la séparation des énantiomères de cette molécule qui constitue d'ailleurs un défi en soi, avait pu être réalisée peu de temps avant que les expériences ne soient initiées [Crassous 1997]. Le principe de la mesure consiste alors à enregistrer simultanément, avec le même laser à CO_2 asservi en fréquence, le spectre d'absorption saturée d'une transition rovibrationnelle des deux énantiomères placés dans deux cavités Fabry-Perot jumelles de 3 mètres de long (dimension conséquente permettant d'accroître l'interaction laser/molécules et donc le rapport signal/bruit des transitions détectées) que nous avons développées pour l'occasion au cours de mon stage (cf. fig. I.1). Mon autre contribution à ces travaux préliminaires est la mise au point d'un programme d'acquisition quasi-simultanée des deux spectres moléculaires spécialement conçu pour réduire tout effet systématique rédhibitoire à ce type de mesure (par exemple les effets de traînage liés à la dérive en fréquence du laser entre deux points de mesure). Enfin et surtout, j'ai pu m'initier aux délicates techniques d'asservissement et de spectroscopie laser à ultra-haute résolution en phase gaz. À la fin de ce stage, les premiers signaux sont observés, tout est prêt pour une première série de mesures... auxquelles je ne participerai pas à cause de vagues obligations militaires.

I.1.1.a.2. Les tests

Après un an sous les drapeaux et une victoire en Coupe du Monde, je reviens effectuer ma thèse de doctorat au sein de l'équipe sous la direction de Christian Chardonnet. Le premier test réalisé pendant mon absence [Daussy 1999], s'il permit de fixer la limite supérieure de l'écart à 13 Hz sur la transition étudiée ($\Delta\nu/\nu=4.10^{-13}$ en valeur relative) et un gain de près de 5 ordres de grandeur par rapport à la sensibilité de la meilleure mesure de l'époque, apparait immédiatement perfectible sur de nombreux points. Le principal est le nombre relativement limité de transitions candidates à ce type

d'expérience du fait de la faible accordabilité du laser. Ainsi le signal choisi pour le premier test s'est avéré être une raie de "croisement de niveaux". Ce type de résonances, résultant du couplage entre certains états hyperfins de la molécule et propre à la technique d'absorption saturée est bien plus sensible aux conditions d'acquisition (notamment aux variations de densité d'énergie laser) que les raies principales et ne correspond certainement pas au cahier des charges des transitions les plus favorables à un test de violation de parité, à la fois isolées, intenses, fines et les plus symétriques possible.

Ce problème a pu être surmonté par l'implémentation d'un modulateur électro-optique large bande développé conjointement avec une équipe du PhLAM (LSH à l'époque), permettant d'atteindre une couverture spectrale de quelque 70 % dans le domaine des 9-11 μm . Cependant, ceci passe par l'utilisation de bandes latérales (plutôt que de la porteuse), ce qui limite drastiquement la puissance laser disponible à l'intérieur des cavités et constitue ainsi la principale limitation à la sensibilité de notre expérience. L'augmentation de la puissance intra-cavité est donc un pré-requis indispensable à la mise en œuvre d'un nouveau test. Ceci a été réalisé suivant deux voies distinctes : l'augmentation de la puissance de sortie du laser et de la finesse des cavités Fabry-Perot, et a nécessité plusieurs mois de travail intensif.

Ces progrès nous ont permis de découpler la puissance disponible et d'accéder à l'ensemble des transitions rovibrationnelles de CHFCIBr. Nous avons alors pu mener la première étude à très haute résolution du spectre hyperfin de CHFCIBr [Marrel 2001]. De nombreuses structures hyperfines ont été enregistrées et l'étude des interactions quadrupolaires de cette molécule dans son état vibrationnel $v_4=1$ a été menée à bien. Ceci permet désormais la prédiction des structures hyperfines des transitions rovibrationnelles avec une précision de quelques kHz (cf. fig. I.2). Grâce à cette étude nous avons été en mesure de déterminer la position d'une transition plus favorable pour un nouveau test de violation de la parité : il s'agit d'une raie très isolée (résultante de 2 transitions dégénérées), dont la structure est bien compacte et donne lieu à un signal très intense (cf. fig. I.3).

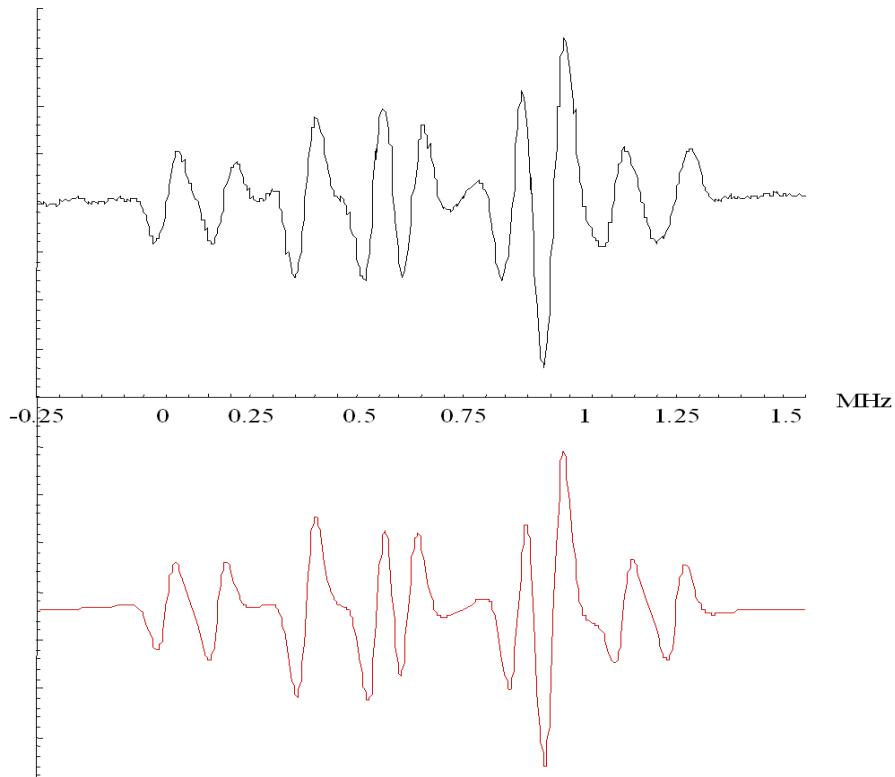


figure I.2 : Exemple de structure hyperfine prédictive (en bas) et observée (en haut) : la transition $(24,2,22)\leftarrow(25,3,23)$ de $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$, à 32 204 485 MHz.

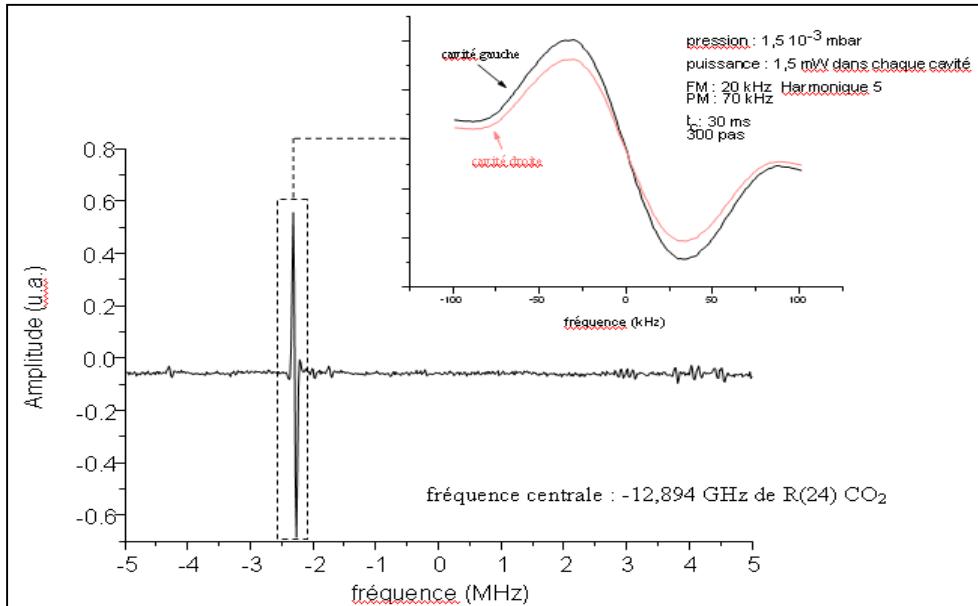


figure I.3. : Le signal choisi pour le nouveau test : les transitions (dégénérées) $(37,1,37) \leftarrow (36,0,36)$ et $(37,0,37) \leftarrow (36,1,36)$ de $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$.

Parallèlement, nous avons optimisé la stabilisation du laser sur une transition de CO_2 (plutôt que de CHFCIBr) pour accroître la stabilité à long terme, développé un asservissement en intensité, amélioré la détection des signaux par l'emploi de photo-détecteurs moins bruyants et la pose d'isolateurs optiques, revu le protocole expérimental... bref, nous avons poursuivi une impitoyable traque aux effets systématiques.

Suite à ces améliorations, nous avons réalisé un second test de 770 mesures d'écart en fréquence obtenu en 5 demi-journées (moitié moins que le précédent) pour un écart moyen 4,2 Hz avec une incertitude limitée par la statistique de 600 mHz soit $\Delta v/v = 5 \cdot 10^{-14}$ (cf. fig. I.4). La gamme des 10^{-15} est par ailleurs aisément accessible pour une durée d'accumulation comparable au test 1998.

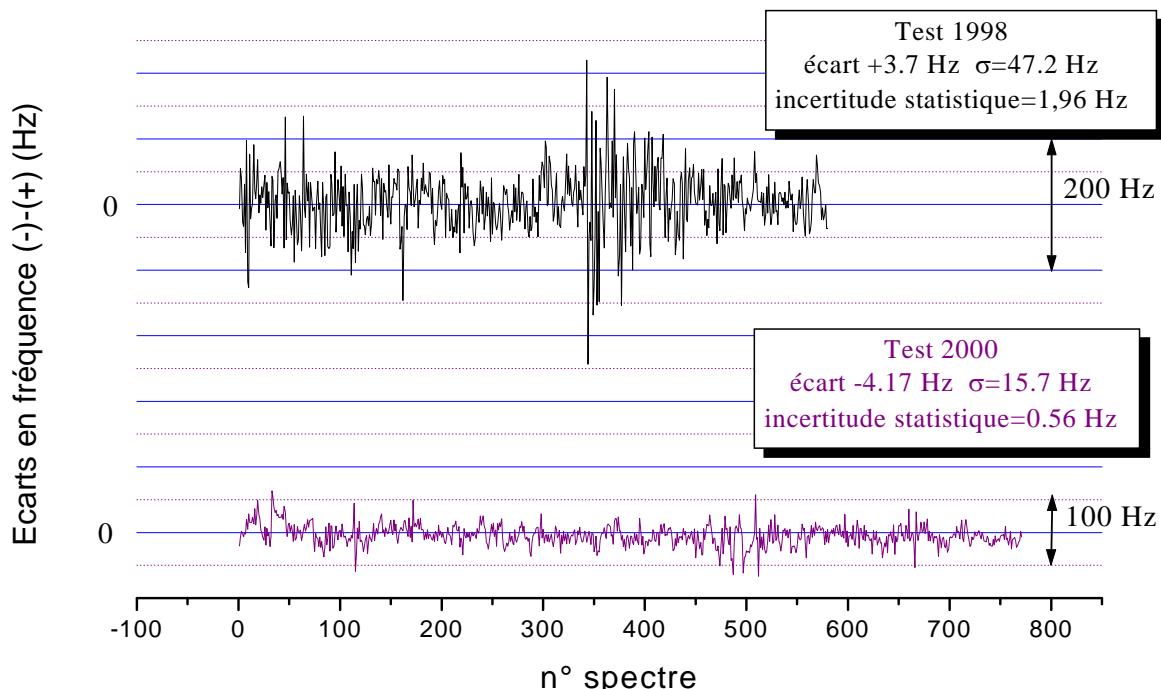


figure I.4. : Comparaison des évolutions chronologiques de différences de fréquence après procédure de compensation des effets systématiques lors des tests 1998 et 2000

Cette chasse au record serait cependant vaine dans la mesure où il est très vite apparu que l'écart en fréquence obtenu était déjà très élevé par rapport à l'incertitude statistique après ces quelques 800 mesures. Nous avons pu montrer que l'origine de cette différence était liée (malheureusement !) à la présence d'impuretés dans les échantillons énantiomorphes testés et non à l'effet de violation de la parité recherché. Il en résulte un écart en fréquence de $2,5 \cdot 10^{-13}$ en valeur relative dont on a pu établir la dépendance en pression, et qui constitue encore aujourd'hui la limite ultime pour ce type de test [Ziskind 2002]. Un autre schéma d'expérience, basé sur des expériences de jet moléculaire s'affranchissant de ces limites et une molécule plus favorable (CHFBrI) a été proposé et est toujours en développement actuellement [Crassous 2003].

1.1.1.b. Test du principe d'exclusion de Pauli dans les molécules polyatomiques

I.1.1.b.1. Principe de l'expérience

Fort de ces résultats, nous nous sommes attaqués à un nouveau défi : réaliser le premier test de violation du postulat de symétrisation (généralisation du principe d'exclusion de Pauli) dans des molécules polyatomiques à haut degré de symétrie. Ce sujet s'inscrit dans la continuité du test précédent, tant du point de vue théorique – il s'agit à nouveau de l'étude d'une nouvelle symétrie plus fondamentale encore que la précédente, jamais mise en défaut jusqu'ici (ni après nos expériences d'ailleurs, ça se serait su...) - qu'expérimentale puisqu'il nous a permis de caractériser la sensibilité en amplitude de notre spectromètre infrarouge à ultra haute résolution.

En vertu du postulat de symétrisation, les seuls états d'énergie peuplés d'un système possédant plusieurs particules identiques sont ceux pour lesquels la fonction d'onde totale est soit totalement symétrique vis-à-vis des permutations de ces particules, soit totalement antisymétrique. Dans le premier cas, les particules sont appelées des bosons, dans le second des fermions. Contrairement aux précédentes expériences réalisées sur des molécules, ces tests mettent en jeux des molécules (OsO_4 et SF_6) possédant plus de deux atomes identiques. Dans ce cas, les symétries interdites ne se limiteront plus au seul cas totalement symétrique ou antisymétrique, mais également à d'autres symétries doublement ou triplement dégénérées. Le principe de l'expérience consiste à observer des transitions entre des niveaux d'énergie interdits par le principe de Pauli. La position de ces niveaux et les transitions correspondantes sont calculables dans le cadre du formalisme (on ne peut plus hermétique) des tenseurs doubles irréductibles et de la théorie des groupes.

I.1.1.b.2. Les tests

Test sur la molécule tétraédrique OsO_4

Nous avons tout d'abord pointé notre instrument sur les transitions de la molécule tétraédrique OsO_4 composée de 4 bosons identiques. L'absence d'interaction hyperfine pour ses isotopes principaux simplifie considérablement son spectre. Dans ce cas, on peut restreindre notre analyse aux seules fonctions d'onde rovibrationnelles. Parmi les 5 classes de symétrie A_1 , A_2 , E , F_1 et F_2 d'une molécule tétraédrique, seule la première correspond à des états rovibrationnels permis. Nous avons alors comparé l'intensité de transitions entre niveaux de symétrie A_1 et F_1 . La sensibilité du test, donnée par le rapport des amplitudes des résonances détectées est de $5 \cdot 10^{-4}$, limitée par la présence de structures attribuées à des bandes chaudes en quasi-coïncidence avec les raies interdites recherchées.

Test sur la molécule octaédrique SF_6

Une seconde série de mesures a été réalisée dans la molécule SF_6 . Il s'agit de la première expérience de ce type mise en œuvre sur des particules de spin demi-entier. La présence d'une structure hyperfine rend le spectre de cette molécule bien plus dense que celui d' OsO_4 . Ce sont maintenant sept types de fonctions rovibrationnelles parmi les dix que compte SF_6 qui peuvent conduire aux fonctions moléculaires totalement antisymétriques autorisées par le principe de Pauli.

Toute tentative de détection de transitions entre ces niveaux interdits serait vaine dans la mesure où elles sont toutes en quasi-coïncidence avec des transitions entre niveaux permis. Ce problème est contourné en détectant des croisements de niveaux résultant du mélange superfin d'états rovibrationnels par les couplages hyperfins. En spectroscopie d'absorption saturée, ce mélange se traduit par l'apparition de nombreuses résonances de croisement de niveaux. Outre le fait qu'elle rend possible une expérience de mise en évidence de la violation du postulat de symétrisation, cette technique présente l'avantage de multiplier le nombre de composantes participant aux signaux. Ainsi, quand on recherchait trois raies dégénérées $F_{1(+)}$ dans le test sur OsO₄, ce sont maintenant 944 croisements de niveaux interdits en quasi coïncidence qu'il faut comparer à 12 croisements de niveaux permis (cf. fig I.5)

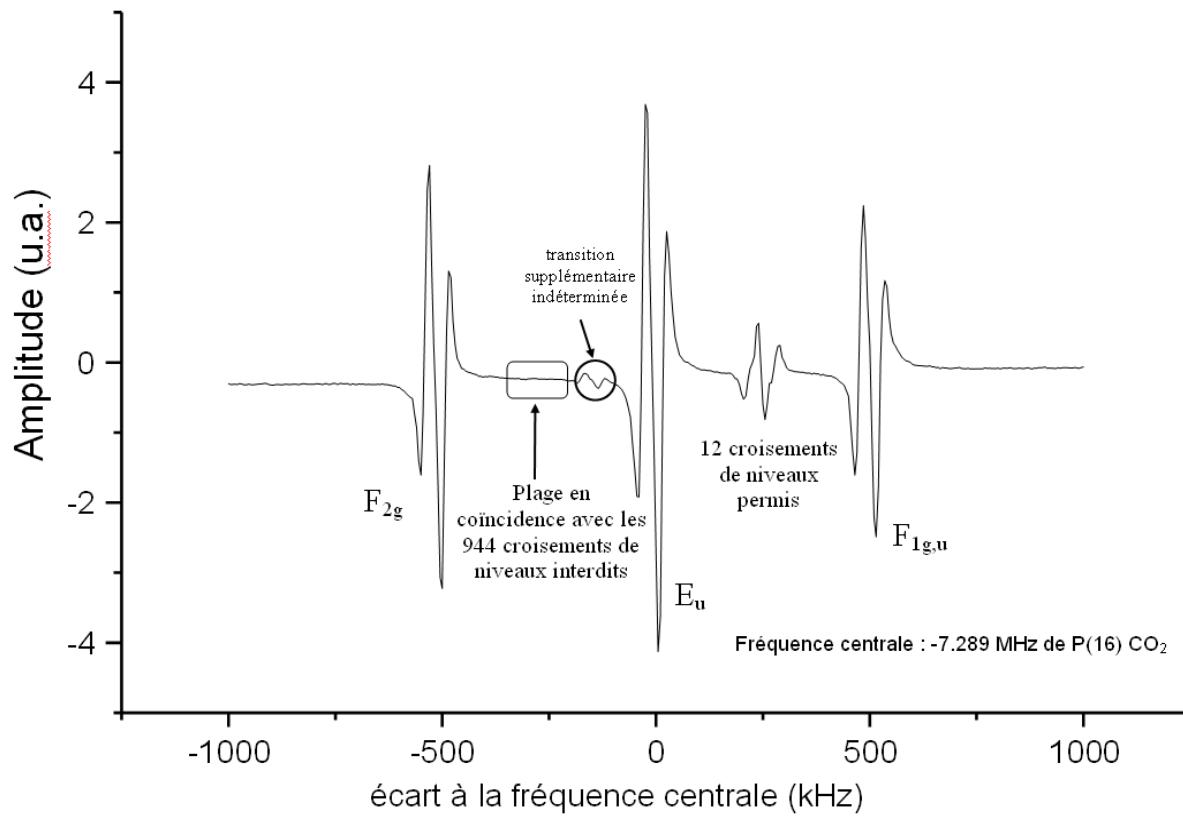


figure I.5. : L'amas SF₆ Q(38) F_{1g} -Eu- $F_{2g,u}$ utilisé pour le test

Le barycentre de telles résonances se situe entre les transitions rovibrationnelles mélangées, rendant potentiellement observables celles issues de transitions suffisamment éloignées. Notre test consiste alors à comparer l'amplitude de ces croisements de niveaux entre états interdits par le principe de Pauli à des croisements de niveaux permis. Cette fois la sensibilité de notre test est de $7,8 \cdot 10^{-6}$ limitée par le rapport signal/bruit. De toute évidence, la sensibilité des deux tests peut être améliorée. Dans OsO₄ un test sur des résonances plus intenses et qui ne coïncident pas avec des bandes chaudes devrait permettre de gagner de trois à quatre ordres de grandeur. Dans SF₆, un meilleur contrôle des paramètres et un temps d'accumulation plus important pourraient amener la sensibilité du test dans la gamme des 10^{-8} . Pour espérer aller au delà, nous ne pourrons faire l'économie d'un changement complet de notre technique de détection. Mais pour l'heure, les performances du spectromètre en termes de sensibilité en fréquence restent largement supérieures à celles relatives à la sensibilité en amplitude.

I.1.2. Stage Post-doctoral

I.1.2.a. Ralentissement de molécules dipolaires par effet Stark. Tentative de test de violation de parité dans la molécule H_2O_2

A la fin de ma thèse, soutenue en décembre 2001, je pars à Utrecht, au Pays-Bas, effectuer un stage post-doctoral dans l'équipe "Cold Molecules" au laboratoire FOM de Physique des Plasmas, sous l'autorité de son directeur de l'époque, Gerard Meijer. Ce groupe développait sous son impulsion une expérience de décélération et de piégeage de molécules dipolaires basée sur l'utilisation de champs électriques dépendants du temps selon le principe suivant [Bethlem 2000a, b] : de telles molécules, pour peu qu'elles soient dans un état quantique approprié, vont gagner de l'énergie potentielle par effet Stark en interagissant avec un champ électrique. Si ce champ est brusquement coupé avant que les molécules ne soient sorties de la zone d'interaction, elles ne récupéreront pas totalement l'énergie cinétique perdue. Ce processus peut être réitéré par l'emploi d'un jet moléculaire pulsé et en multipliant les zones d'interaction champ-molécules. Ces dernières sont alors décélérées et peuvent éventuellement être piégées dans un piège quadrupolaire RF.

Le décélérateur est ainsi constitué de 63 paires d'électrodes positionnées alternativement à l'horizontale et à la verticale pour obtenir une meilleure focalisation. Le jet utilisé est constitué d'un mélange de 5 % d'échantillon à décélérer (par exemple CO, NH₃ ou ND₃) dans du Xénon refroidi à l'azote liquide. La détection est assurée par une technique d'ionisation multi-photonique résonante via l'utilisation d'un laser à colorant pompé par un Nd:YAG à 532 nm couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (REMPI-TOFMS). La distribution de vitesse est déterminée en enregistrant le délai entre l'ouverture de la valve du jet et la détection. La vitesse initiale est typiquement de 280 m/s, la vitesse finale de 100 m/s pour CO, de 15 m/s pour ND₃.

L'intérêt d'un tel montage pour des expériences de spectroscopie à ultra-haute résolution est évident. Les molécules ainsi ralenties vont en effet interagir plus longtemps avec la sonde alors que parallèlement, l'élargissement Doppler associé aux signaux moléculaires va considérablement diminuer. Lors de mon stage, nous avons ainsi tenté de réaliser une nouvelle expérience de violation de parité dans les molécules en utilisant ce dispositif. Il s'agissait d'observer un écart dans la structure hyperfine des deux énantiomères de la molécule test dans leur niveau rotationnel J=K=1 et dans l'état vibrationnel de base. Les molécules sortant du décélérateur pénètrent dans un champ hexapolaire qui va jouer le rôle d'une lentille convergente pour celles dans le bon état quantique, divergente pour les autres. Les molécules ainsi focalisées, arrivent dans une cavité micro-onde longue d'une dizaine de centimètres. En balayant la fréquence du synthétiseur micro-onde, on peut réaliser la spectroscopie des molécules, leur détection étant toujours réalisée par REMPI-TOFMS (cf. fig. I.6).

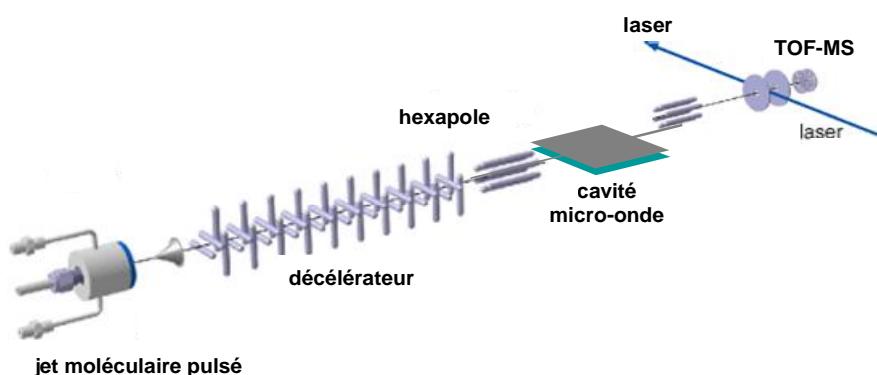


figure I.6. : Dispositif expérimental de spectroscopie micro-onde de molécules refroidies par effet Stark

Malheureusement, le choix de la molécule pour ce nouveau test est vite apparu extrêmement problématique. Il s'agissait en effet de concilier l'inconciliable : la molécule devait à la fois être relativement lourde (pour favoriser l'effet de violation de parité) et légère (pour optimiser le

ralentissement). Le choix (par défaut) s'est finalement porté sur la molécule H₂O₂, molécule chirale la plus simple qui soit. Hélas ! Des calculs révéleront par la suite la faiblesse de l'effet Stark induit par cette molécule, rendant toute tentative de test pour le moins aléatoire. Les mauvaises nouvelles en amenant d'autres, Gerard Meijer annonça son départ (et celui d'une grande partie de son dispositif expérimental) pour Berlin où il venait d'accepter la direction d'un prestigieux Institut Max Planck. Plutôt que d'attendre un éventuel redémarrage des expériences, je me décide à tenter ma chance ailleurs...

Cette expérience professionnelle, si elle n'a pas eu les résultats escomptés m'aura néanmoins permis d'étendre mes connaissances théoriques et instrumentales, notamment par l'utilisation de lasers pulsés et des techniques de photo-ionisation et de spectrométrie de masse. Bien décidé à ne plus essayer de briser la moindre symétrie, je pars pour Lille, situé exactement à mi-chemin entre Utrecht et Villetaneuse, où j'ai obtenu un poste d'ATER. Mes travaux de recherche seront réalisés dans l'équipe "Analyse de Traces" (ANATRAC) sous la direction de Jean-Luc Destombes puis Cristian Focsa au Laboratoire PhLAM.

I.2. L'équipe ANATRAC

Lors de mon arrivée au sein de l'équipe en octobre 2002 un projet de recherche, lié à l'étude des phénomènes hétérogènes à la surface de la glace était en cours de développement. Ces travaux étaient réalisés grâce au couplage de techniques dont certaines m'étaient familières depuis mon passage au Pays-Bas : désorption laser, photo-ionisation et TOFMS. Au fil du temps, de nos résultats expérimentaux, de nos collaborations et du renforcement de l'équipe, de nouveaux axes de recherche ont vu le jour : l'étude de la phase adsorbée de particules de suies, la caractérisation du plasma produit par ablation laser, et, très récemment, l'étude des mécanismes fondamentaux en imagerie MALDI d'intérêt biologique et l'analyse d'hydrates de gaz appliquée au captage du CO₂. A la technique de désorption/ionisation/TOFMS initialement utilisée s'est ajoutée la spectroscopie µRaman (pour l'étude d'équilibre liquide-vapeur et solide-vapeur d'échantillons de glace dopée, et plus récemment de la cristallisation d'hydrates) sous l'impulsion de Bertrand Chazallon, MdC depuis 2001.

Désorption laser et spectroscopie µRaman constituent aujourd'hui dans l'équipe ANATRAC les moyens privilégiés d'études physico-chimique d'intérêt environnemental (glace, hydrates, suies) et biologique. D'autres techniques sont venues étoffer la palette d'outils d'analyse à notre disposition : spectroscopie optique d'émission résolue temporellement et spatialement, imagerie ICCD rapide, sondes électriques (Langmuir), toutes développées au sein de l'équipe pour la caractérisation des plasmas formés par ablation laser. D'autre part, nos collaborations nous ont donné l'opportunité de compléter cet arsenal par la mise à disposition d'outils non disponibles dans l'équipe : diffraction par rayons X (European Synchrotron Radiation Facility – ESRF à Grenoble, et Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires – LDSMM à Lille), profilométrie et microscopie électronique à balayage et à transmission (Universités d'Orléans, d'Orsay, et l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie – IEMN de Lille), incandescence et fluorescence induite par laser (Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère – PC2A à Lille), spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (Laboratoire de Physique des Lasers – LPL de l'université Paris XIII)...

L'équipe ANATRAC compte à ce jour trois membres permanents : Cristian Focsa (Professeur) responsable de l'équipe, Bertrand Chazallon et moi-même (MdC). A ce noyau dur, on se doit d'ajouter Silviu Gurlui, MdC à la Faculté de Physique de l'Université "Al. I. Cuza", Iasi, Roumanie, et enseignant-chercheur associé (PAST) à l'équipe ANATRAC depuis 2004 (à raison de 3 mois par an), trois stagiaires post-doctoraux : Kevin Thomson (2006-2007), Sébastien Legendre (2006), Tanguy Amodeo (2008-2009) et bien sûr des étudiants en thèse, par ordre d'apparition : Claudia Mihesan (2003-2007), Alessandro Faccinetto (2006-2009), Adriana Oancea et Cristian Ursu (depuis 2006), Sébastien Facq (depuis 2007) depuis la rentrée 2009, Laurent Diolgent et Oana Pompilian.

A titre personnel, je suis impliqué dans tous les projets liés à la technique de désorption laser, à savoir l'étude de l'interface gaz-glace, de la phase adsorbée des suies et l'imagerie MALDI (je suis récemment devenu le porteur de ces deux derniers axes de recherche pour le laboratoire PhLAM). J'ai également participé à la mise en œuvre du projet de caractérisation du plasma par ablation laser. Dans les prochains paragraphes, je me propose de présenter brièvement le contexte et les motivations de ces études, puis une rapide chronologie de nos travaux.

I.2.1. Problématique

I.2.1.a. Etude des processus hétérogènes gaz-glace d'intérêt atmosphérique

Bien qu'ils jouent un rôle central dans la compréhension de la chimie de l'atmosphère terrestre, dans l'évolution du climat (paléoclimatologie) ou dans la formation des glaces interstellaires et cométaires les processus physico-chimiques hétérogènes à l'interface gaz-glace restent encore mal compris et l'absence de données expérimentales fiables constitue une difficulté majeure pour la modélisation de la physico-chimie des milieux concernés.

L'équipe ANATRAC développe précisément un projet de recherche visant à l'étude de tels mécanismes et leurs implications pour l'atmosphère terrestre depuis 2000. Le procédé expérimental s'articule autour d'un module de désorption laser résonante (LRD) d'échantillons de glace dopée, adapté au travail à basses températures et basé sur l'utilisation d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) accordable en fréquence entre 2,5 et 4 µm (cf. §-I.3.1.a). Les produits ainsi désorbés sont photo-ionisés grâce aux lasers à notre disposition (Nd:YAG quadruplé ou associé à un laser à colorant doublé Cf. §-I.3.1.b), avant d'être détectés puis analysés par un spectromètre de masse à temps de vol (TOFMS) équipé d'un reflectron (cf. §-I.3.1.c). Les échantillons utilisés peuvent être naturels, déposés sous vide à partir de la phase gazeuse ou directement synthétisés au sein de notre laboratoire (cf. §-I.3.3).

Ce projet a atteint aujourd'hui sa pleine maturité, avec plus d'une quinzaine de publications parues ou en cours de parution et de nombreuses collaborations locales, nationales et internationales. Le chapitre II de ce manuscrit sera dédié aux travaux de caractérisation de ce procédé expérimental, le chapitre III à ses applications.

I.2.1.b. Etude de la phase adsorbée de particules de suies émises par les processus de combustion

Ce deuxième projet utilise les compétences acquises dans la mise en œuvre du précédent pour caractériser la phase adsorbée (notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques – HAP) des suies de combustion.

Présents dès les premiers instants de la combustion, les HAP jouent un rôle prépondérant dans la formation des suies selon des mécanismes complexes et encore largement inexpliqués avant d'être adsorbés sur la matrice ainsi formée. Ce dernier aspect conditionne leur interaction avec l'atmosphère et leur impact sur la santé. L'objectif de ce travail de recherche vise précisément à déterminer la nature de leur phase adsorbée d'une part, à améliorer les connaissances des mécanismes de formation des HAP et des suies d'autre part.

Ce projet qui s'inscrit dans le cadre d'une collaboration interdisciplinaire avec le laboratoire PC2A au sein du Centre d'Etudes et de Recherches Laser et Applications (CERLA) s'est développée de manière importante ces dernières années, comme l'atteste le financement ANR obtenu en 2006 ou la mise en place du réseau Atmospheric Soot Network avec des équipes de pointe dans le domaine de la combustion au niveau mondial. Il sera détaillé au chapitre II dans le cadre de nos travaux de caractérisation de la désorption laser. L'application de cette technique à l'étude de la phase adsorbée des suies fera l'objet du chapitre IV.

I.2.1.c. Caractérisation par des méthodes optiques et électriques du plasma produit par ablation laser

Cette direction a été initiée avec l'aide de S. Gurlui, spécialiste des plasmas à l'Université "Al. I. Cuza" de Iasi (Roumanie), qui a effectué plusieurs séjours dans notre laboratoire en qualité de PAST. Le sujet développé à l'origine dans le cadre de la thèse de doctorat en cotutelle de C. Ursu se poursuit actuellement sous l'impulsion d'une nouvelle doctorante, Oana Pompilian. Une collaboration avec une équipe de théoriciens de l'Université "Gh. Asachi" de Iasi a également été initiée, afin de modéliser la dynamique du plasma produit par ablation grâce à des diagnostics optiques (spectroscopie optique d'émission résolue temporellement et spatialement, imagerie ICCD rapide) et électriques (sondes Langmuir).

Je me suis personnellement impliqué dans le démarrage de ce projet, notamment dans la construction du dispositif expérimental et dans les études de faisabilité des méthodes d'analyse. De nouvelles responsabilités portant sur d'autres projets de l'équipe (cf. 1.2.) m'ont conduit depuis à m'éloigner de ces travaux. On reviendra plus en détail sur cet axe de recherche quelque peu transverse au regard des techniques utilisées au §-III.3.5.

I.2.1.d. Fondamentaux des processus MALDI et applications d'intérêt biologique

Un nouvel axe de recherche vient d'être initié en collaboration avec l'équipe "Imagerie MALDI" du Laboratoire de Neuroimmunologie des Annélides (LNA) de Lille 1 et d'un groupe du Laboratoire des BioMolécules de l'Université Pierre et Marie Curie. L'objectif est d'optimiser le rendement d'ions produits par MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) et mieux contrôler les processus de désorption/ionisation afin d'améliorer la sensibilité des analyses d'intérêt biologique tout en augmentant la résolution spatiale à un niveau sub-cellulaire (<10 µm). Ceci passera notamment par un contrôle de la désolvatation des agrégats usuellement formés par la technique MALDI.

On l'aura compris, ce sujet encore émergent ne sera pas traité spécifiquement dans ce mémoire. On pourra néanmoins trouver quelques éléments qui ont motivé le développement de ce projet au §-III.2.3.

I.2.2. Quelques repères chronologiques

Ce paragraphe retrace les étapes importantes de nos travaux depuis mon arrivée en 2002. L'équipe compte alors trois membres permanents : Jean-Luc Destombes (DR, responsable du groupe), Cristian Focsa (MdC, Professeur en 2009) et Bertrand Chazallon (MdC) arrivé en 2001. Les développements du projet de caractérisation des processus hétérogènes gaz-glace d'intérêt atmosphérique (cf. §-I.2.1.a) ont déjà apporté quelques résultats extrêmement prometteurs : la mise en évidence de la désorption laser résonante d'un échantillon de glace pur à une longueur d'onde correspondant à l'excitation du mode de vibration O-H et l'observation de premiers agrégats hydratés ($KMnO_4$ et eau pure) [Focsa 2001, 2003]². Je fais mes premières armes sur l'étude du système eau-formaldéhyde, premières implications d'intérêt atmosphérique de ces travaux [Mihesan 2004] puis des systèmes eau-éthanol et eau-méthanol [Ziskind 2004] (cf. §-III.2.2.a). Très vite ces études sont étendues aux molécules biologiques qui démontrent la possibilité de produire des agrégats hydratés

² Dans un souci de cohérence et bien que je n'y ai pas pris part, ces travaux seront présentés au §-II.1.1.a, §-II.1.1.b.

d'intérêt biologique par notre technique de désorption laser résonante : le tryptophane [Ziskind 2004] et plus récemment la nicotine [Mihesan 2008] (cf. §-III.2.2.b). Parallèlement, nous commençons à caractériser de manière systématique les processus de désorption : étude de la dynamique de désorption et mécanisme de formation d'agrégats (cf. §-II.1.1.e) [Mihesan 2005a], détermination de la résolution spatiale en profondeur (cf. §-II.1.1.c). Pour l'occasion, nous développons une technique interférentielle de la mesure on-line de l'épaisseur des films de glace déposée à partir de la phase gaz (cf. §-I.1.3). Un effet de désorption sélectif est également observé pour la première fois sur des échantillons cryogéniques binaires à l'automne 2004 [Mihesan 2005b] (cf. §-II.2.1).

C'est à cette époque que je suis recruté en tant que Maitre de Conférences, en remplacement de Jean-Luc Destombes, parti à la retraite fin 2002. Mon projet d'insertion s'inscrit dans une certaine continuité expérimentale puisqu'il s'agit d'adapter notre dispositif à l'étude des suies de combustion (cf. §-I.2.1.b). Claudia Mihesan qui a rejoint l'équipe pour effectuer son stage de DEA en même temps que moi devient doctorante sur ce même projet.

Les premiers spectres de la phase adsorbée des suies se révèlent d'une rare complexité. Une stratégie d'études systématiques en 3 étapes est alors adoptée, partant des systèmes les plus simples (HAP purs §-II.1.2) puis en augmentant progressivement leur complexité (mélange de HAP - cf. §-III.1.3, suies « synthétiques » obtenues par adsorption de HAP sur différentes surfaces carbonées – cf. §-IV.1, suies collectées sur brûleurs – cf. §-IV.2) afin d'acquérir une compréhension des phénomènes impliqués et une maîtrise optimale de la méthode analytique.

La première étape de ces études est l'occasion de prolonger nos études sur la glace aux HAP. On a ainsi pu caractériser les processus de désorption par des études paramétriques portant sur l'énergie (cf. §-II.1.2.b), la longueur d'onde (excitation électronique et excitation vibrationnelle – cf. §-II.1.2.a). Ces travaux ont ainsi pu mettre en évidence le caractère spécifique de la réponse des HAP analysés suivant l'énergie [Mihesan 2008b] ou la longueur d'onde (en coïncidence avec le mode vibration C-H) de la désorption laser [Mihesan 2005b], permettant à la fois de différencier des HAP de même masse (ou de masse voisine) et de distinguer les HAP présents dans les échantillons des fragments des HAP formés durant les processus de désorption.

Parallèlement les études de désorption sélective se poursuivent sur des échantillons binaires de HAP et d'eau (cf. §-II.2.1.b) [Mihesan 2006b] confirmant tout le potentiel de ce régime particulier de désorption (cf. §-III.1). L'ensemble de ces travaux nous valent une invitation à écrire un article de revue sur la désorption laser sélective [Focsa 2006].

Le projet de caractérisation du plasma produit par ablation laser à haute fluence (cf. §-III.3.5) débute en 2005 sous l'impulsion de Silviu Gurlui, puis d'un nouveau doctorant, Cristian Ursu, sur un dispositif multi-usager que nous développons pour l'occasion depuis quelques mois (cf. §-III.3.5.a). Les premiers travaux révèlent des oscillations périodiques de quelques MHz dans la dynamique de la plume qui suggèrent la présence de processus d'auto-organisation [Gurlui 2006]. Ces premières observations seront confirmées par la suite, donnant lieu au développement d'un modèle hydrodynamique fractal [Gurlui 2008] (cf §-III.3.5.b).

La caractérisation de notre technique de désorption se poursuit en parallèle, notamment sous l'impulsion de Kevin Thomson, arrivé dans l'équipe pour un stage post-doctoral en 2006/07 puis d'Alessandro Faccinetto en thèse. Il s'agit cette fois de prolonger nos travaux à l'étape d'ionisation. Les conditions expérimentales conduisant à l'élimination des fragments dans les spectres sont ainsi déterminées grâce à l'utilisation d'une nouvelle géométrie pour les faisceaux lasers permettant la réduction puis le contrôle de l'énergie nécessaire pour ioniser les HAP [Thomson 2007] (cf. §-II.3.1). Ceci permet à la fois d'augmenter considérablement la sensibilité de notre technique, de simplifier l'interprétation des spectres obtenus et de préciser la nature du couplage existant entre les processus de désorption et d'ionisation [Faccinetto 2008] (cf. §-II.3.2). L'ensemble de ces travaux a donc permis un gain conséquent en termes de sensibilité et de sélectivité de la technique et ouvre la voie à des méthodes analytiques originales. Ils se poursuivent actuellement dans le cadre d'une étude d'ionisation REMPI (cf. §-III.3.3).

La deuxième étape de ces travaux étend les études précédentes aux suies synthétiques (cf. §-IV.1). Ces travaux démontrent notamment la possibilité de réaliser une désorption « douce », sans destruction du substrat carboné ni apparition d'espèces autres que les HAP préalablement adsorbés (cf. §-IV.1.1.b). Ils confirment également la possibilité de produire des échantillons homogènes, de concentration

connue, ce qui permet de déterminer la sensibilité de ces expériences, de l'ordre de quelques femtomoles par tir laser, et rendent envisageable des analyses quantitatives (cf. §-IV.1.2.b).

Fort de ces avancées, nous avons commencé l'analyse d'échantillons de suies prélevées dans des flammes de méthane et éthylène (cf. §-IV.2.2.a). Ces études révèlent la présence des HAP les plus stables sur le plan thermodynamique uniquement. Ces travaux se poursuivent dans le cadre d'un projet de validation d'un nouveau carburant modèle pour le Diesel [Lemaire 2009a], études qui mettent en évidence des différences significatives dans la composition de la phase adsorbée alors même que leurs autres caractéristiques (morphologie, fraction volumique...) semblent identiques (cf. §-IV.2.2.b).

Ces travaux se prolongent actuellement dans le cadre d'une étude visant à améliorer la connaissance sur les mécanismes de formation des suies dans des flammes basse-pression de méthane (cf. §-IV.3.3).

I.3. Le dispositif expérimental

I.3.1. Principe général de la technique

Le procédé expérimental que nous utilisons pour mener à bien nos projets³ est basé sur le couplage de trois techniques : la désorption laser, la photo-ionisation et l'analyse par spectrométrie de masse à temps de vol (cf. fig. I.7.) :

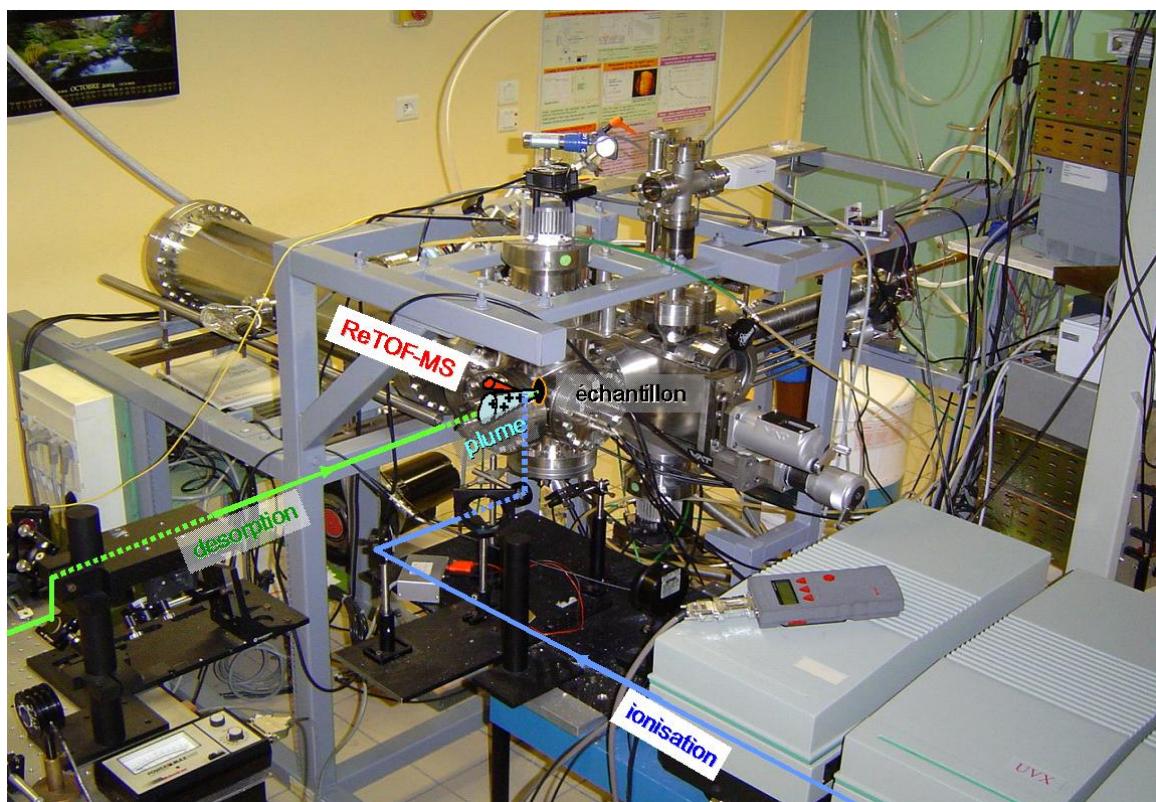


figure I.7. : Dispositif expérimental et schéma de principe du couplage des techniques de désorption laser / ionisation laser / spectrométrie de masse

³ Du moins ceux basés sur la désorption laser (projets "glace" – cf. §-I.2.1.a et "suie" – cf. §-I.2.1.b).

I.3.1.a. La désorption laser

Le rôle de la désorption laser est de provoquer le passage à la phase gaz de la matière présente à la *surface* (ou plus précisément des toutes premières couches en contact avec l'extérieur) de l'échantillon à analyser. De ce point de vue, la désorption diffère de l'ablation qui représente plutôt un processus de *volume*⁴ qu'on retrouve par exemple dans la technique MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation). Ce sont principalement l'efficacité du transfert d'énergie du laser vers l'échantillon et la densité d'énergie déposée sur l'échantillon irradié qui conditionnent le passage d'un régime à l'autre. Dans nos expériences, les échantillons (cf. §-I.3.3) sont irradiés par des pulses laser nanoseconde générés par la seconde harmonique d'un laser Nd:YAG (Quantel Brilliant, $\lambda=532\text{ nm}$)⁵ ou par un oscillateur paramétrique optique (OPO) infrarouge accordable en fréquence spécialement conçu pour exciter les modes d'elongation O-H et C-H (cf. §-II.1.1.a et §-II.1.2.a). Cet OPO est constitué d'un cristal non-linéaire de LiNbO_3 placé dans une cavité résonante (cf. fig. I.8). Il est pompé par la première和谐e du laser Nd:YAG. Deux ondes sont alors produites à la sortie de l'OPO : le signal, de longueur d'onde comprise entre 1,45 et 1,8 μm suivant l'inclinaison du cristal non-linéaire par rapport à la direction du rayonnement de pompe, et l'idler (ou complémentaire) de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 4 μm . Nous utiliserons systématiquement l'idler dans la suite de nos travaux.

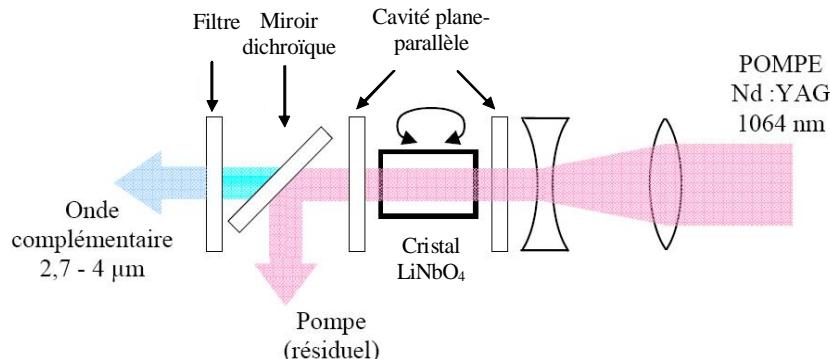


figure I.8. : Schéma de principe de l'oscillateur paramétrique optique

I.3.1.b. La photo-ionisation

Les espèces désorbées, présentes dans la plume de désorption sont généralement neutres. Pour les analyser dans le spectromètre de masse à temps de vol, elles doivent préalablement être ionisées. Ceci est réalisé grâce à des impulsions lasers UV nanoseconde ($\lambda=266\text{ nm}$) générés par un autre laser Nd:YAG. L'utilisation d'un laser à colorant permet le cas échéant de travailler à d'autres longueurs d'onde dans l'UV-visible.

⁴ En toute rigueur, la désorption, réaction inverse de l'adsorption, doit également être associée à des processus purement thermiques de molécules individuelles, et l'ablation à des processus - thermiques ou non - d'éjection collective de molécules dans le volume irradié [Levis 1994, Haglund, 1996, Dreisewerd 2003]. Bien que nous soyons amenés à rencontrer fréquemment de tels processus dans la suite de ce manuscrit, nous continuerons comme beaucoup d'auteurs à parler plutôt de désorption. Le terme d'ablation se référera plutôt aux cas où l'échantillon subit des modifications macroscopiquement observables (e.g. présence de cratères).

⁵ Ce choix de longueur d'onde s'avèrera bien plus adaptée à la désorption des systèmes au centre de nos travaux (notamment les HAP) que $\lambda=1064\text{ nm}$, correspondant à la première harmonique du laser Nd:YAG,. L'origine de ces différences dans le rendement de la désorption sera explicitée au §-II.1.2.a.2.

L'ionisation est réalisée par l'absorption simultanée de photons (2 ou 3 selon les espèces étudiées dans ce mémoire), jusqu'à atteindre le potentiel d'ionisation de la molécule considérée. On parle alors d'ionisation multi-photonique (MPI – cf. fig. I.9.a).

Lorsque le chemin vers l'ionisation passe par un état (méta)stable de l'espèce irradiée, l'ionisation est dite résonnante (REMPI - Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation - cf. fig. I.9.b et c)). Le rendement d'ionisation s'améliore alors considérablement (habituellement d'un facteur 100 à 1000) puisque le temps de vie des molécules dans cet état réel et donc la probabilité d'absorber les photons restants nécessaires à l'ionisation augmentent.

L'existence d'une telle étape résonnante accroît également la sélectivité de la technique, puisque seule l'espèce présentant une résonance sera ionisée de façon efficace.

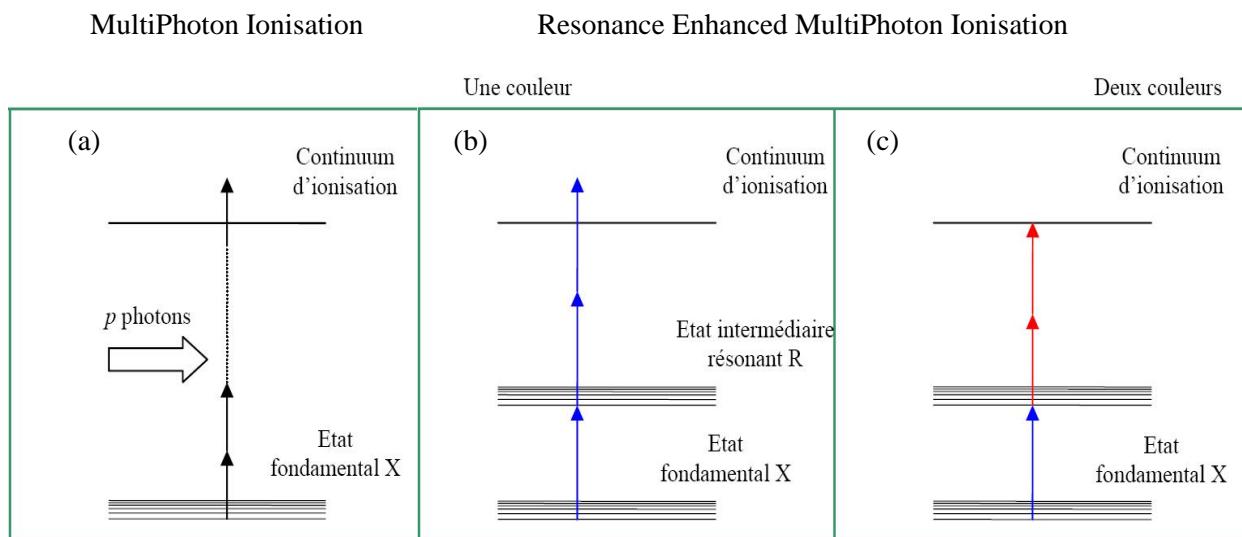


figure I.9. : Schéma de principe de l'ionisation multiphotonique (a), résonante à une couleur (b) et à deux couleurs (c)

I.3.1.c. L'analyse en masse

Les ions formés au point de focalisation du laser d'ionisation sont accélérés sous une différence de potentiel ΔV de l'ordre de quelques kV. A l'entrée dans le spectromètre de masse (RM Jordan, Inc.), ils possèdent tous la même énergie cinétique $1/2mv^2 = q \cdot \Delta V$. Les ions de masses différentes ont donc des vitesses différentes qu'ils vont conserver dans la zone de vol libre longue de 1,72 m. Au cours du vol les ions vont donc se séparer en masse et arriver sur le détecteur à des instants différents, les plus légers arrivant les premiers. Grâce à la relation précédente, il est alors possible de convertir les temps d'arrivée en masse atomique.

La zone d'ionisation possédant une certaine extension spatiale, il en résulte une dispersion de vitesse et de position des paquets d'ions de même masse. Une lentille électrostatique de type Einzel constituée d'un ensemble de trois électrodes cylindriques et un miroir électrostatique (le "reflectron") sont utilisés pour réduire l'extension spatiale et donc temporelle des paquets d'ions au niveau du détecteur améliorant ainsi la résolution en masse $m/\Delta m$ (de l'ordre de 1000 pour la majorité des spectres obtenus). Autre avantage du reflectron : il permet de doubler la distance source – détecteur, et donc la résolution sans modifier le volume du spectromètre.

La détection des ions est assurée par des galettes micro-canaux (Hamamatsu) montées en chevron. Les signaux sont enregistrés par un oscilloscope numérique rapide (2 GHz, Lecroy Waverunner 6200A) puis transférés sur ordinateur pour y être stockés et traités par des programmes développés au sein de l'équipe dans un environnement LabView (National Instruments).

I.3.2. Vue d'ensemble du dispositif

Le dispositif expérimental est constitué de deux enceintes à vide (cf. fig. I.10) : la chambre d'analyse, composée de la zone d'ionisation, du tube de vol, du reflectron et des détecteurs, et la chambre de préparation de l'échantillon, spécialement adaptée au travail à basse température grâce à l'intégration d'un doigt froid. La régulation en température est assurée par une circulation d'azote liquide et une résistante chauffante dans une gamme comprise entre 90 et 350 K. Cette chambre contient également un système de mesure et régulation de la pression, et un dispositif permettant la synthèse d'échantillons déposés ainsi que la mesure interférométrique de leur épaisseur (voir ci-dessous).

Les deux chambres sont couplées à des pompes turbomoléculaires distinctes (Varian Turbo-V 250 et 301 HT) permettant l'obtention d'une pression de travail d'environ 10^{-9} mbar. Les deux chambres sont isolées par une vanne-tiroir pendant l'introduction ou la fabrication des échantillons. Une fois cette opération réalisée, la chambre de préparation est de nouveau pompée jusqu'à sa valeur de vide limite puis remise en communication avec la chambre d'analyse. L'échantillon au bout du doigt froid est alors avancé jusqu'à la zone de désorption de la chambre d'analyse (généralement déterminée par le point de focalisation du laser de désorption) à environ 1 cm des plaques d'extraction et d'accélération du spectromètre. Le faisceau du laser de désorption passe entre ces plaques et vient irradier l'échantillon à incidence normale. Les espèces éjectées sont interceptées au centre des plaques d'extraction par le faisceau laser d'ionisation qui se propage perpendiculairement à la direction de propagation de la plume. Les ions ainsi créés sont accélérés sur une direction orthogonale aux deux lasers avant de pénétrer dans le TOF/MS.

Les deux lasers sont contrôlés à l'aide d'un générateur de délai (DG535, Stanford Research System) qui nous permet de synchroniser tout le dispositif et de faire varier l'intervalle de temps entre le déclenchement des lasers de désorption et d'ionisation. Ceci sera mis à profit pour sonder la plume à différents instants. On étudiera ainsi la distribution en vitesses des molécules désorbées, ce qui fournira des données importantes pour analyser les mécanismes de désorption.

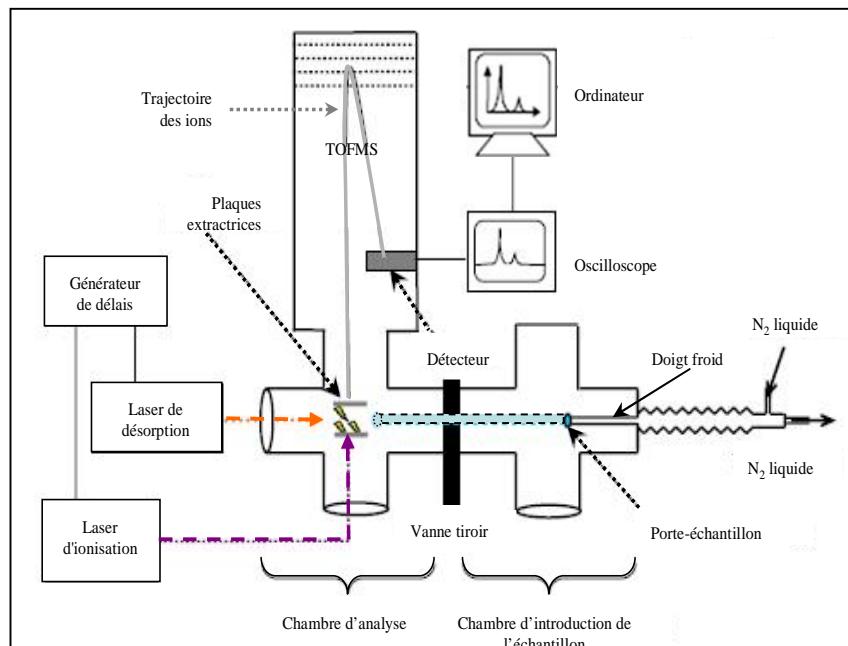


figure I.10. : Schéma du dispositif expérimental

I.3.3. Elaboration des échantillons⁶

Des échantillons solides naturels ou synthétisés peuvent être analysés par notre dispositif. Les premiers ne nécessitent généralement qu'un minimum d'effort pour être placés dans le spectromètre : il s'agit généralement d'adapter leur diamètre à celui des porte-échantillons qu'on vient ensuite visser au bout du doigt froid. Les seconds sont synthétisés (et éventuellement dopés) au laboratoire, ex-situ ou directement dans la chambre de préparation.

Trois types d'échantillons synthétiques seront couramment utilisés lors de notre étape de caractérisation de la technique expérimentale (cf. §-II) :

- Des pastilles de HAP purs homogènes obtenues par pressage hydraulique de quelques centaines de mg de poudre. Lors de leur analyse, ces échantillons sont refroidis à la température de l'azote liquide afin de prévenir la sublimation des composés les plus volatils (par exemple le naphtalène).
- Des échantillons obtenus à partir d'eau pure bi-distillée ou de solution aqueuse trempée à l'azote liquide ou congelée. Ces échantillons sont de composition relativement homogène (du moins pour les solutions contenant des dopants hydrophiles : alcools, sels métalliques...) mais leur structure présente de nombreux défauts en surface et en volume (fissures, craquelures...). D'autre part, la présence d'un ménisque introduit une incertitude sur l'épaisseur de ces échantillons de l'ordre de quelques mm. Malgré ces défauts, ils sont couramment utilisés de part leur fabrication aisée et leur propension à favoriser l'apparition d'agrégats (cf. §-II.1.1.d)
- Des échantillons obtenus par dépôt à partir de la phase gaz, dans la chambre de préparation. La composition de la phase gaz dans la chambre de synthèse/dopage est mesurée on-line par un spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer PRISMA 200) et régulée à l'aide d'un contrôleur de flux/pression qui agit sur l'ouverture de deux vannes micro-fuites (une pour la vapeur de H₂O, l'autre pour le dopant étudié). Cette technique garantit l'obtention de films homogènes et sans défaut structurel apparent.

De plus, une technique interférentielle de mesure on-line, basée sur l'apparition des franges d'interférence produites par un faisceau collimaté lors de la réflexion sur les deux faces de l'échantillon, permet de suivre en temps réel sa croissance (cf. fig. I.11).

Ceci permet de déterminer avec une précision de quelques dizaines de nm l'épaisseur de l'échantillon, rendant possible une estimation de la résolution spatiale en profondeur (cf. §-II.1.1.c) et des expériences de profilométrie (cf. §-III.1.1). Cependant leur fabrication reste longue et leur épaisseur assez faible (typiquement quelque dizaine de μm pour une heure de dépôt).

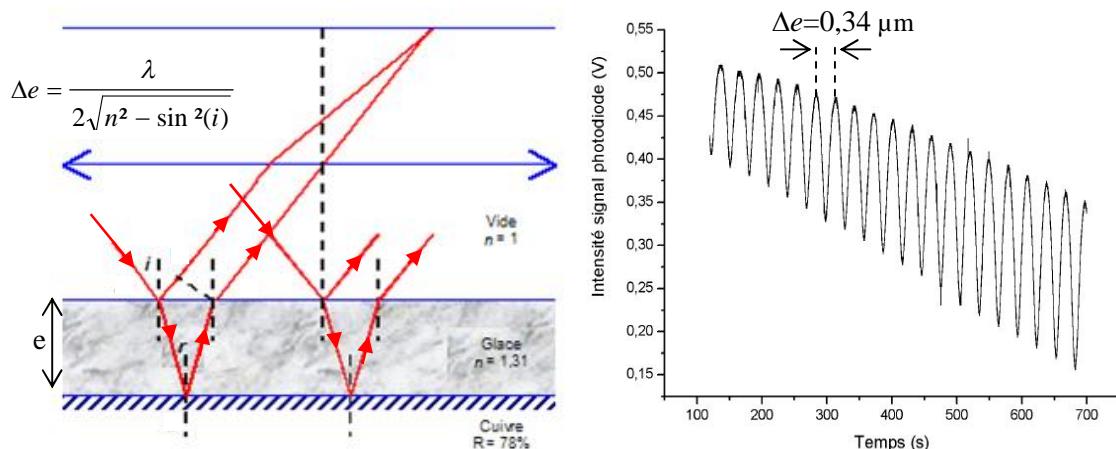


figure I.11 : Principe de la méthode interférométrique de contrôle de croissance d'échantillons déposés (à gauche) ; interfranges obtenues lors d'un dépôt de H₂O à pression constante de 5.10⁻⁵ Torr (à droite)

⁶ On ne s'intéressera ici qu'aux échantillons utilisés lors de la caractérisation de notre technique au chapitre II.

Chapitre II : Caractérisation des processus de désorption et d'ionisation

Pour exploiter de manière optimale le potentiel analytique et technologique de notre outil expérimental, il est nécessaire d'en comprendre les mécanismes. Par des études paramétriques portant sur certaines grandeurs caractéristiques des processus de désorption et d'ionisation, nous avons ainsi tenté de mieux en appréhender les multiples aspects (propriétés thermodynamiques et optiques, dépendance en énergie et en longueur d'onde, caractérisation des produits éjectés...). Symétriquement, ces études permettront de déterminer l'influence de ces paramètres expérimentaux sur la nature des spectres obtenus, faisant ainsi écho aux questions posées par Zare et al dans [Elsila 2004].

Parmi les trois étapes qui définissent notre technique, la spectrométrie de masse à temps de vol est à la fois la plus ancienne (1946), la plus utilisée et conséquemment la mieux comprise. A l'opposé, il n'existe pas (à notre connaissance) de description unifiée pour la désorption laser, valable quelle que soit la longueur d'onde, le temps d'interaction ou la gamme d'énergie déposée. Enfin, si la photo-ionisation, considérée comme une technique distincte, est bien maîtrisée, son couplage avec les processus de désorption s'avère extrêmement délicat à modéliser. On comprend dès lors pourquoi la désorption puis l'ionisation sont au centre du programme d'études systématiques que nous avons adopté. Réalisée sur l'une et/ou l'autre des espèces à étudier dans le cadre de nos projets de recherche – glace et hydrocarbures aromatiques polycycliques, cette caractérisation doit également conduire à l'optimisation des divers paramètres de l'expérience afin d'en améliorer selon les besoins, la sélectivité, la sensibilité ou la résolution. Elle nous permettra en outre de développer des outils de diagnostic originaux.

II.1. La désorption laser

Il peut sembler contre-productif de vouloir tirer des généralités sur les mécanismes de désorption en séparant d'embré le cas de la glace pure (§-II.1.1) de celui des hydrocarbures aromatiques polycycliques (§-II.1.2). Cette distinction prend cependant tout son sens dans la mesure où le statut de ces molécules sera différent au regard des applications qui découleront de notre technique. En effet, l'eau sera généralement considérée comme la matrice dans laquelle des dopants seront incorporés - artificiellement ou naturellement – (cf. §-III) alors que les HAP joueront plutôt le rôle de l'adsorbat, piégé à la surface de la matrice carbonée lors de la combustion d'hydrocarbure (cf. §-IV). Cette différence tient essentiellement à la nature des molécules étudiées. Grâce à sa forte polarité, l'eau est un excellent solvant pour les acides, alcools, et sels *via* l'établissement de liaisons hydrogènes. En outre, de part leur petite taille, plusieurs molécules d'eau seront susceptibles d'entourer la molécule de soluté. Ceci est à relier à l'apparition d'agrégats hydratés dans la plupart des expériences réalisées sur des solutions gelées. De ce point de vue la désorption de la glace pure représente le cadre idéal pour étudier les mécanismes de formation de tels agrégats.

A l'inverse, aucun phénomène agrégatif n'a pu être mis en évidence lors de nos expériences sur les HAP⁷, molécules apolaires, plus riches en atomes et plus lourdes que H₂O. Ces dernières propriétés expliquent également pour partie les nombreux chemins de fragmentation observés dans les spectres

⁷ Ceci n'interdit nullement la formation de tels agrégats. Certains ont ainsi pu être observés dans le milieu interstellaire [Rapacioli 2006]. On trouve également dans la littérature la production d'agrégats d'anthracène [Piazzi 2002] ou de coronène [Bréchignac 2005, Schmidt 2006]. Cependant, les dispositifs expérimentaux menant à ces agrégats diffèrent du nôtre (utilisation de jets moléculaires).

de masse lors de la désorption (et l'ionisation) de ces molécules. Les mécanismes régissant ces processus de fragmentation seront partiellement expliqués dans les études présentées au §-II.1.2.b.2⁸. Dès lors on comprend que ces travaux distincts nous permettront de mieux appréhender les diverses facettes des processus mis en jeux lors de la désorption. Mais nous insisterons tout autant sur les nombreux points communs relevés pendant ces études, et plus particulièrement sur la possibilité de réaliser une désorption laser résonante par excitation d'un mode de vibration.

II.1.1. Cas de la glace pure

De manière générale, la désorption laser nécessite un transfert d'énergie du laser vers l'échantillon irradié. Ce transfert est d'autant meilleur qu'il existe une bande d'absorption en coïncidence avec la longueur d'onde du laser employé. La glace étant un matériau transparent dans le visible, on s'attend à une très faible efficacité de la désorption dans cette région spectrale. De fait, aucune signature de l'eau n'a pu être mise en évidence dans nos spectres de masse lors d'études réalisées avec notre laser Nd:YAG doublé à 532 nm. Plusieurs solutions existent pour améliorer le rendement de désorption : augmenter l'énergie du laser, doper l'échantillon avec des molécules ayant une bande d'absorption dans la gamme spectrale utilisée (cf. §-II.2.2) ou travailler à une longueur d'onde plus favorable. De ce point de vue, l'utilisation de notre OPO accordable semble une bonne alternative puisqu'il couvre une bande d'absorption intense de la glace, correspondante au mode d'elongation O-H [Focsa 2003].

II.1.1.a. Etude en longueur d'onde : Résonance avec le mode d'elongation O-H

L'étude de la désorption laser de la glace pure par excitation vibrationnelle a été menée en comparant l'amplitude moyenne des signaux caractéristiques de l'eau enregistrés au cours de la désorption de l'échantillon pendant une dizaine de tirs laser à l'intensité de la raie d'absorption de la glace dans la région spectrale correspondante [Focsa 2003]. Ceci est réalisé en faisant varier entre chaque mesure la longueur d'onde de l'idler de l'OPO entre $\lambda=2,8$ et $3,5 \mu\text{m}$ par ajustement de l'angle de phase-matching du cristal de LiNbO₃ (cf. §-I.3.1.a). L'énergie du laser de désorption E_d est maintenue à une valeur de $1,5 \text{ mJ/pulse}^9$, l'énergie du laser d'ionisation E_{ion} à 30 mJ/pulse^{10} , le délai Δt entre les 2 tirs lasers à $50 \mu\text{s}$. L'étude présentée en figure II.1 démontre le caractère résonant de la désorption, avec une parfaite correspondance entre le rendement de désorption et la

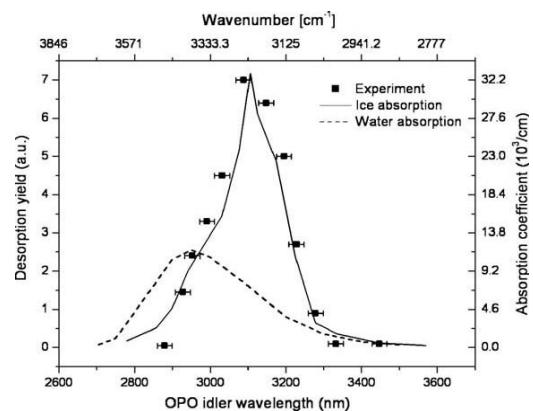


figure II.1. : Désorption laser résonante de glace pure et comparaison avec le spectre d'absorption optique de la glace à T=100 K (trait plein [Bertie 1969]) et de l'eau liquide (pointillé [Irvine 1968]) [Focsa 2003]

⁸ Une caractérisation plus complète sera réalisée au §-II.3.2 à travers le couplage entre la désorption et l'ionisation.

⁹ Compte tenu de la surface irradiée ($\phi \sim 1 \text{ mm}$), cette valeur correspond à une fluence (ou énergie par unité de surface) de $0,2 \text{ J/cm}^2$ ($1 \text{ mJ/pulse} = 0,13 \text{ J/cm}^2$) ou une irradiance de 20 MW/cm^2 . Ce facteur de conversion restera inchangé dans la suite de ce manuscrit. Pour l'énergie d'ionisation par impulsion, $1 \text{ mJ/pulse} = 12,7 \text{ J/cm}^2 = 1,3 \text{ GW/cm}^2$. Ce rapport évoluera avec l'adoption d'un nouveau profil laser, mieux adapté pour caractériser l'étape d'ionisation (cf. §-II.3.1)

¹⁰ La valeur relativement importante de E_{ion} assure une détection efficace de l'eau malgré un potentiel d'ionisation élevé (12,6 eV), nécessitant une absorption de 3 photons à 266 nm (soit 4,7 eV) – cf. §-III.3.3.a.

bande d'absorption de la glace à $T=100$ K, température à laquelle est maintenue notre échantillon pendant les mesures. En particulier, un optimum est atteint à $\lambda=3,10\text{ }\mu\text{m}$, valeur correspondante au maximum du spectre d'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde.

Ces résultats contrastent quelque peu avec ceux présentés par Krasnopoler et George dans leur article pionnier [Krasnopoler 1998]. La courbe d'efficacité de la désorption, obtenue en irradiant un film de glace avec un laser à électrons libres (FEL), est en effet située à mi-chemin entre le spectre d'absorption de l'eau et de la glace. Pour les auteurs ce décalage tient à la structure particulière de leur impulsion laser, un macropulse de quelque 3 μs constitué de plusieurs milliers de micropulses ps. L'échauffement de l'échantillon se ferait alors de façon progressive, conduisant à la fusion du film de glace et finalement à l'existence d'une phase liquide pendant une fraction significative de l'interaction laser-glace. A l'inverse, la courte durée de l'impulsion délivrée par notre OPO (10 ns) suggère un transfert d'énergie bien plus rapide, et en conséquence une transition de phase explosive. Cette hypothèse sera confirmée dans le paragraphe §-II.1.1.e.

II.1.1.b. Etude en énergie

Les travaux précédents ont été complétés par une étude du rendement de désorption suivant l'énergie du faisceau laser incident E_d . Pour ce faire, on a enregistré une série de spectres de masse lors de la désorption d'un échantillon de glace sur toute la plage d'énergie disponible en sortie de l'OPO (0,25-3 mJ/pulse). La longueur d'onde a été fixée à 3,10 μm . L'importante fragmentation observée dans les spectres de masse¹¹ nous a conduit à sommer lors de chaque mesure l'intensité des signaux correspondants à H^+ ($m/z=1$), O^+ ($m/z=16$), OH^+ ($m/z=17$), H_2O^+ ($m/z=18$) et H_3O^+ ($m/z=19$). La courbe de rendement obtenue révèle un seuil d'apparition autour de 0,5 mJ/pulse et une évolution linéaire jusqu'au seuil d'ionisation directe à la limite de la plage d'efficacité de l'OPO (cf. fig. II.2). Cette dépendance linéaire, déjà observée lors de travaux antérieurs est un argument fort en faveur d'un mécanisme de désorption à un photon [Krasnopoler 1998, Livingston 2000]. Elle permettra en outre de normaliser les rendements de désorption à d'autres longueurs d'onde et énergies. Notons enfin que dans cette gamme d'énergie, seul un très faible nombre d'ions –1 pour 10000 neutres dans le cas le plus "favorable"- est détecté¹², et ce malgré la présence en solution de cation H_3O^+ et d'anion OH^- formées par autoprotolyse de l'eau. Cette observation qui est d'ailleurs une constante dans nos travaux a déjà été expliquée successivement par les équipes de Brutschy [Kleinert 1996], Karas [Karas 2000] et Abel [Charvat 2002] dans le cadre d'études des techniques LILBID (laser-induced liquid bead ion desorption- cf §- II.2.2.b) et MALDI. Suivant le modèle dit du "lucky survivor", la faible efficacité de libération d'ion (à ne pas confondre avec l'ionisation d'espèces neutres au cours de la désorption à plus haute énergie) est due à la diminution soudaine de la permittivité de l'eau durant l'explosion de phase induite par l'absorption des photons. Ceci faciliterait alors une recombinaison entre cations et anions en molécules d'eau voire en agrégats (cf. §-II.1.1.d). En d'autres termes, la désorption empêche la détection des ions présents en solution.

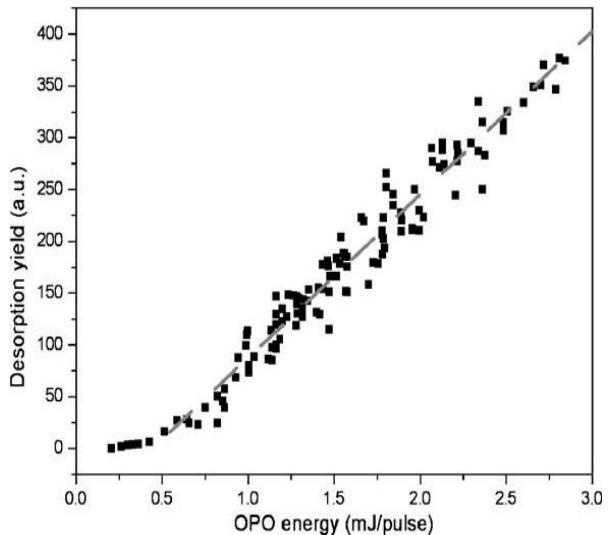


figure II.2. : Rendement total de désorption de la glace suivant l'énergie de désorption de l'OPO [Focsa 2003]

en outre de normaliser les rendements de désorption à d'autres longueurs d'onde et énergies. Notons enfin que dans cette gamme d'énergie, seul un très faible nombre d'ions –1 pour 10000 neutres dans le cas le plus "favorable"- est détecté¹², et ce malgré la présence en solution de cation H_3O^+ et d'anion OH^- formées par autoprotolyse de l'eau. Cette observation qui est d'ailleurs une constante dans nos travaux a déjà été expliquée successivement par les équipes de Brutschy [Kleinert 1996], Karas [Karas 2000] et Abel [Charvat 2002] dans le cadre d'études des techniques LILBID (laser-induced liquid bead ion desorption- cf §- II.2.2.b) et MALDI. Suivant le modèle dit du "lucky survivor", la faible efficacité de libération d'ion (à ne pas confondre avec l'ionisation d'espèces neutres au cours de la désorption à plus haute énergie) est due à la diminution soudaine de la permittivité de l'eau durant l'explosion de phase induite par l'absorption des photons. Ceci faciliterait alors une recombinaison entre cations et anions en molécules d'eau voire en agrégats (cf. §-II.1.1.d). En d'autres termes, la désorption empêche la détection des ions présents en solution.

¹¹ Son origine sera discutée dans le cadre de nos études sur les HAP aux paragraphes §-II.1.2.b.2 et §-II.3.

¹² De tels ions devraient arriver à des temps négatifs dans les spectres de temps de vol puisque dans nos expériences c'est l'impulsion laser d'ionisation qui définit l'origine des temps.

II.1.1.c. Détermination de la résolution spatiale en profondeur

La connaissance de l'épaisseur des échantillons obtenus par dépôt à partir de la phase gaz (cf. §-I.3.3) permet d'estimer la résolution spatiale en profondeur de notre technique de désorption, c'est-à-dire l'épaisseur de glace désorbée par tir laser. Ceci a été réalisé en suivant l'apparition dans les spectres de masse du signal correspondant au porte-échantillon de cuivre sur lequel a été déposée une couche de 6,8 µm de glace (cf. fig. II.3).

La valeur trouvée, 0,27 µm/pulse peut être comparée à la valeur déterminée en considérant la seule loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption du faisceau aux propriétés optiques du matériau traversé :

$$I=I_0 \exp(-\alpha \cdot L) \quad (\text{eq.1})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau à la surface du matériau, L est la profondeur de pénétration du rayonnement dans le matériau et α le coefficient d'absorption optique. La plus grande partie de l'énergie est absorbée sur une distance $L \sim 1/\alpha$. Dans le cas de la glace, à 3,1 µm, $\alpha=32\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ce qui donne $L \approx 0,31\ \mu\text{m}$, valeur très proche de celle obtenue expérimentalement.

II.1.1.d. Génération d'agrégats d'eau

Sur toute la plage de résonance, la désorption de molécules d'eau s'accompagne systématiquement de l'apparition d'agrégats (ou clusters) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (cf. fig. II.4). Leur abondance suivant le nombre croissant de molécules n est caractérisée par une succession de maxima et minima relatifs. Les maxima sont une indication de la grande stabilité des clusters correspondants [Pocsik 1991]¹³. La distribution en taille correspondante peut être ajustée par une somme de fonctions log-normale caractéristiques des phénomènes d'agrégation, chacune correspondante à une configuration structurale propre [Wang 1994]. La transition à une nouvelle fonction log-normale coïncide alors avec l'apparition d'un nouveau type de géométrie pour les agrégats observés.

La formation des clusters semble grandement favorisée par la présence de défauts (fissures, craquelures, inhomogénéités de structure...) au sein (ou à la surface) du solide. Ainsi, aucun cluster contenant plus de 30 molécules n'a pu être détecté pour des échantillons obtenus par dépôt à partir de la phase gaz - supposés être plus homogènes (cf. §I.3.3), alors que des séries d'agrégats avec $n > 100$ apparaissent fréquemment en irradiant des échantillons d'eau pure préalablement congelée ou trempée à l'azote liquide (et dont les défauts sont évidents au premier coup d'œil) [Mihsan 2005a]. Cette observation est en accord avec les travaux de Kosevich et al. sur la production à basse température d'agrégats mixtes eau-molécules organiques [Boryak 1996a,b, Kosevich 1998a]. D'après le modèle développé par les auteurs pour interpréter les spectres de masse obtenus par bombardement atomique rapide (FAB), les clusters mixtes ne se forment que lorsque l'impact se produit à la limite de grains de nature différente. Nos observations suggèrent de transposer ce modèle à des échantillons purs.

Une étude plus détaillée des mécanismes de formation de ces agrégats sera présentée au paragraphe §-II.1.1.e.2. En outre, de part leur fort potentiel analytique et technologique, une large partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude d'agrégats (mixtes) hydratés mis en évidence lors d'études en désorption sur des composés binaires (cf. §-II.2.2.b et §-III.2.2)

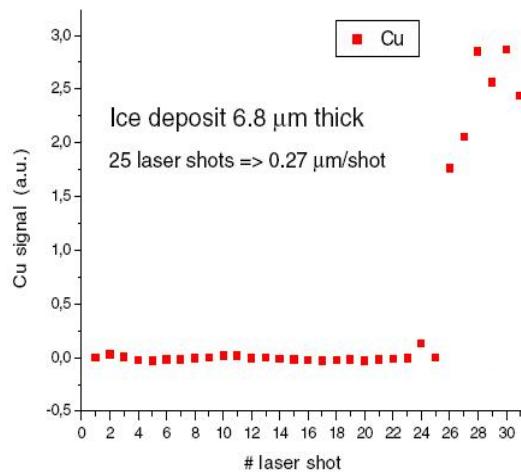


figure II.3. : Apparition du signal du porte-échantillon lors de la désorption au coup par coup d'un échantillon de glace pur de 6,8 µm d'épaisseur [Focsa 2006]

¹³ du moins dans l'hypothèse où les conditions d'ionisation (potentiel d'ionisation, proximité de niveaux résonants...) restent à peu près constantes pour des agrégats voisins (cf. §-III.3.3.a).

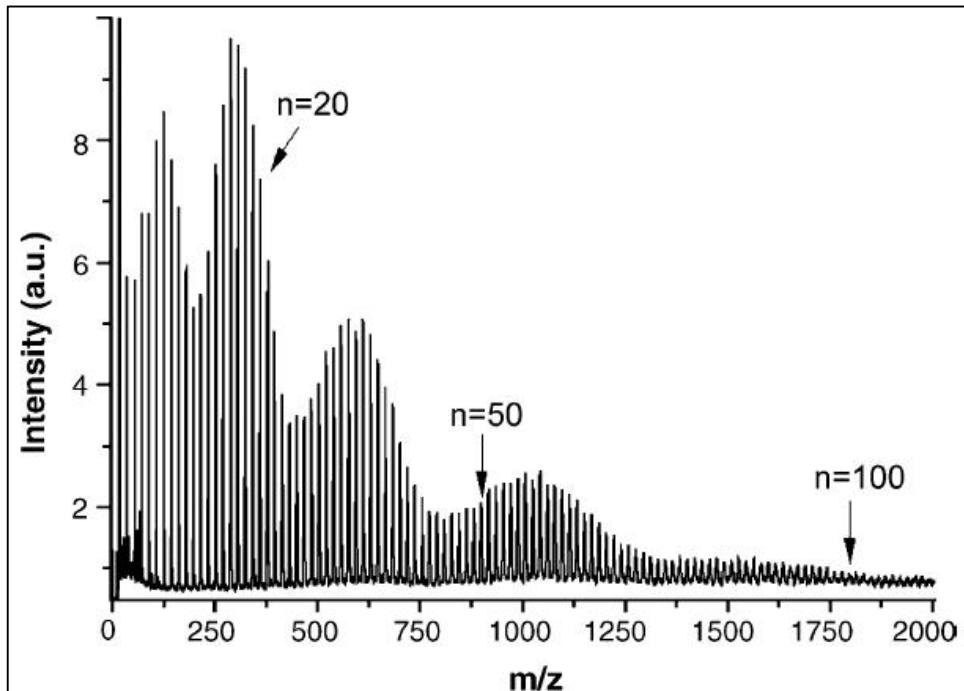


figure II.4. : Agrégats d'eau formés lors de la désorption résonante d'un échantillon de glace pure [Mihesan 2005]

II.1.1.e. Dynamique de la plume de désorption

En faisant varier l'intervalle de temps Δt entre les tirs laser de désorption et d'ionisation on peut sonder les différentes classes de vitesses des particules présentes dans la plume de désorption. Les données récoltées permettent de construire les distributions de vitesse qui fourniront des indications importantes sur les mécanismes de désorption des molécules et de formation des clusters.

II.1.1.e.1. Explosion de phase et vaporisation « normale »

La figure II.5 présente la distribution de vitesse du monomère H_2O lors de la désorption à résonance d'un échantillon de glace pour une énergie laser de 3 mJ/pulse. Des molécules sont détectées sur une plage de délais approximativement comprise entre 20 et 400 μs . En considérant la distance $\Delta z=35 \text{ mm}$ entre la cible et la zone d'ionisation, ces délais correspondent à des vitesses axiales $v_z=\Delta z / \Delta t$ comprises entre quelque 100 et 1700 m/s. La distribution présente deux composantes distinctes [Mihesan 2005a]. La composante rapide, située autour de $\Delta t = 25 \mu\text{s}$ résulte d'une explosion de phase, i.e. la libération subite de molécules présentes dans le micro-volume

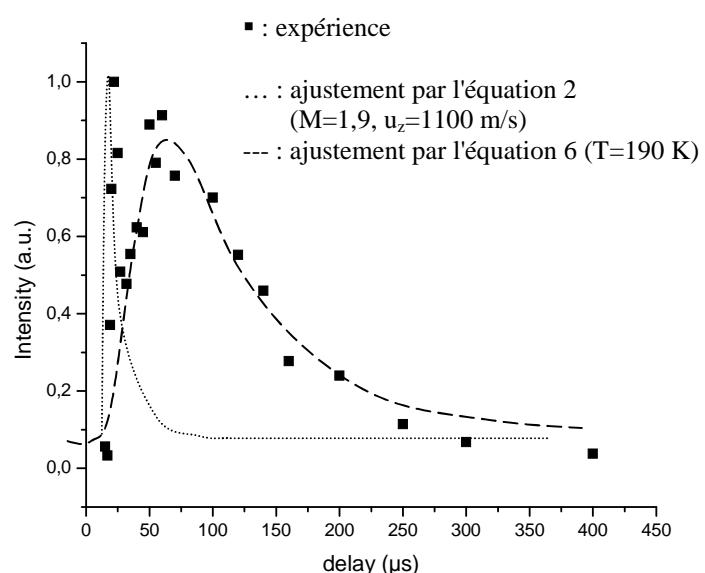


figure II.5. : Distribution en vitesse du monomère d'eau lors de la désorption résonante d'un échantillon de glace pure

irradié. Elle est due au brusque échauffement de l'échantillon jusqu'à une température proche de la température critique de l'eau, ce qui conduit à un important taux de nucléation [Sunner 1988, Miotello 1995]. Selon le modèle développé par Kelly et ses collaborateurs [Kelly 1988, 1990, 1992], chaque molécule désorbée va alors subir des collisions au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon (dite "couche de Knudsen" ou "Knudsen layer"), transformant une distribution de vitesse anisotrope (telle que $v_z \geq 0$) en distribution Maxwellienne ($\infty \geq v_z \geq -\infty$) sur laquelle se superpose la vitesse d'entrainement du jet moléculaire u_z :

$$f(v_z) = \left(\frac{v_z}{u_z} \right)^3 \exp \left[-\frac{\gamma}{2} M^2 \left(\frac{v_z}{u_z} - 1 \right)^2 \right] \quad (\text{eq.2})$$

γ étant le coefficient adiabatique C_p/C_v (=4/3 dans le cas de l'eau) et M le nombre de Mach dans la zone d'ionisation :

$$M = u_z \sqrt{\frac{m}{\gamma k T}} \quad (\text{eq.3})$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température de translation des molécules de masse m dans cette même zone.

L'ajustement non linéaire correspondant (cf. fig. II.5) permet d'obtenir $M=1,9$ et $u_z=1100$ m/s, valeurs qui suggèrent une expansion supersonique modérée en accord avec le modèle.

Par la relation [Anderson 1974] :

$$T_{KL} = T \left(1 + 1/2(\gamma-1)M^2 \right) \quad (\text{eq.4})$$

on en déduit la température à la limite du Knudsen layer, puis par la relation [Kelly 1990] :

$$\sqrt{\frac{T_{KL}}{T_s}} = -\frac{\sqrt{\pi\gamma/2}}{2(j+4)} + \sqrt{1 + \frac{\pi\gamma/2}{4(j+4)^2}} \quad (\text{eq.5})$$

où j représente le nombre de degrés de liberté, la température à la surface de l'échantillon T_s ¹⁴.

Les relations précédentes conduisent à une température de surface d'environ 700 K, à comparer à la température critique de l'eau (647 K). La proximité de ces valeurs est un argument fort en faveur du mécanisme décrit par Kelly.

La seconde composante correspond au régime normal de vaporisation résultant de phénomènes non-radiatifs complexes et de diffusion thermique au sein de l'échantillon [Kelly 1997]. La distribution de vitesse correspondante peut être décrite par la distribution Maxwellienne classique (cf. fig. II.5) :

$$f(v_z) = v_z^3 \exp \left[-\frac{m}{2k\bar{T}} v_z^2 \right] \quad (\text{eq.6})$$

Contrairement à l'explosion de phase, il n'existe pas de température seuil pour la vaporisation normale. Il apparaît dans une large gamme de température, et on ne peut définir qu'une température moyenne \bar{T} (=190 K dans notre cas) à laquelle se manifeste ce régime. Notons que la vaporisation normale, phénomène purement thermique, est vraisemblablement liée à la durée de nos impulsions laser (la nanoseconde étant l'intervalle de temps requis pour que s'établissent ces processus.) Des études réalisées avec des lasers femto et picoseconde sont prévues pour vérifier ces assertions (cf. §-III.3.2).

¹⁴ Dans le cas de l'eau pure, on obtient $T_{KL}=0,81.T_s$

La contribution respective de ces deux régimes est intimement liée à l'énergie de désorption et à l'absorbance. On a ainsi pu vérifier expérimentalement qu'à faible énergie ou loin de la résonance à 3,1 µm, la vaporisation normale domine totalement l'explosion de phase.

II.1.1.e.2. Mécanisme de formation des agrégats

Des distributions de vitesse ont été enregistrées dans des conditions identiques à l'étude précédente pour quelques agrégats d'eau, à savoir $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ avec $n=1,3,6$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{35}$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{40}$ (cf. fig. II.6) [Mihsan 2005a].

Les distributions de vitesse des trois clusters légers ont de fortes similitudes avec celle du monomère H_2O^+ présentée. On retrouve en particulier deux composantes principales correspondant respectivement à l'explosion de phase et à la vaporisation normale. En outre, ces distributions présentent une coïncidence temporelle marquée pour les trois agrégats étudiés (ainsi que le monomère, du moins pour la composante rapide). Cette observation semble indiquer l'origine commune des espèces étudiées, origine qu'on précisera plus bas.

De plus, l'indépendance de la masse vis-à-vis de la vitesse d'éjection des molécules, déjà constatée [Beavis 1991, Estler 1991, Koubenakis 1999, Focsa 2001, Mihsan 2004] ou simulée [Zhigilei 1998a, Williams 2001] lors de travaux portant sur la désorption laser de systèmes binaires, représente une des caractéristiques principales du formalisme proposé par Kelly pour décrire l'explosion de phase. Selon ce modèle, les collisions au niveau du Knudsen layer due à l'éjection simultanée de toutes les espèces vont conduire à leur thermalisation. Le terme de masse m de l'équation 3, propre à chaque molécule doit alors être remplacé par un barycentre de masse $m_B = \sum m.x$ où x est le poids relatif de la molécule de masse m dans la zone d'ionisation. En principe, il convient de corriger¹⁵ les températures calculées au paragraphe précédent en ne considérant que les seules molécules d'eau. Cependant, comme l'efficacité du mécanisme d'explosion de phase décroît avec la masse des agrégats (pour devenir négligeable vers $n=25$ – voir ci-dessous), seuls les premiers clusters sont à prendre en compte. De plus, au regard de l'intensité des signaux présents dans les spectres de masse (le signal correspondant à l'eau est supérieur de 2 ordres de grandeur à celui du cluster le plus intense) et des potentiels d'ionisation du même ordre de grandeur que celui de H_2O [Belau 2007, Khodorkovskii 2009], cette correction reste selon toute vraisemblance marginale.

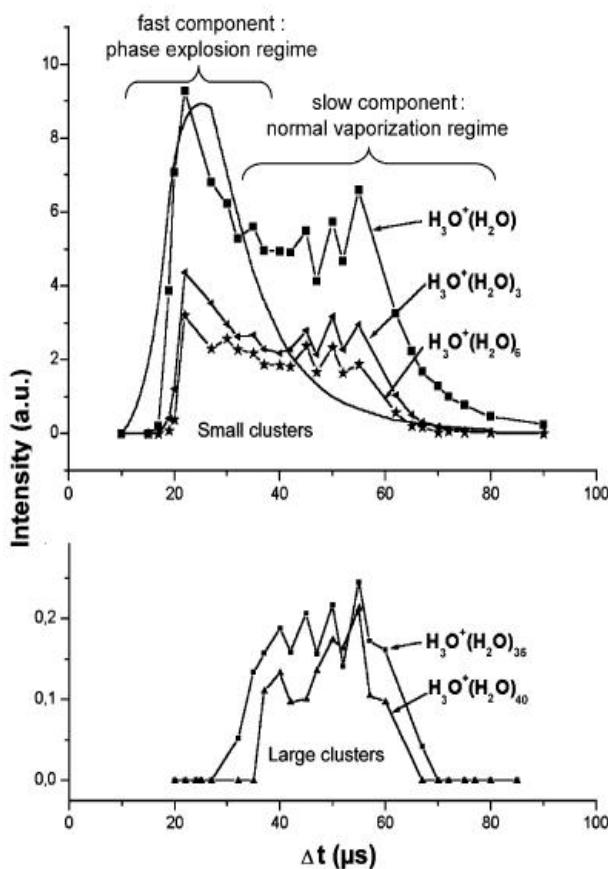


figure II.6. : Distributions en vitesse de trois agrégats d'eau légers (haut) et de deux agrégats d'eau lourds (bas). [Mihsan 2005a]

¹⁵ plus précisément d'augmenter

Contrairement à l'explosion de phase, le régime de vaporisation normale apparaît quelle que soit la masse du cluster concerné. Ainsi, les distributions de vitesse des agrégats $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{35}$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{40}$ ne présentent que la seule composante lente (cf. fig. II.6). Cette observation est en accord avec les simulations de dynamique moléculaire, basées sur le modèle de la "sphère respirant" (breathing sphere model), développé dans l'équipe de Garrison et Zhigilei [Zhigilei 1997, 1998b, 2003]. Ces travaux indiquent une nette distinction vis-à-vis de la désorption (picoseconde) entre les clusters légers (et le monomère) et les clusters plus lourds : alors que les premiers seraient massivement éjectés de la surface de l'échantillon avec une vitesse importante (résultante du mécanisme d'explosion de phase comme le suggèrent nos études), les seconds seraient plutôt éjectés de son (micro)volume avec une vitesse moindre (conséquence du seul mécanisme de vaporisation normale). Les moins rapides - qu'ils soient lourds ou légers - ont une probabilité importante de se dissocier en agrégats de taille inférieure et en monomères avant leur détection. Cette supposition est étayée par une nouvelle série de mesures suivant la distance Δz entre la cible et la zone d'ionisation, la densité d'énergie étant maintenue constante. Les spectres de masse présentés en figure II.7 montrent sans ambiguïté la diminution de tous les clusters à l'exception du dimère (et de l'eau, non représentée) avec le temps de transit dans la plume de désorption, preuve de l'existence de processus de fragmentation au sein de la plume. Ces mécanismes expliquent également la lente décroissance – 400 μs – de la distribution de vitesse des monomères (et dans une moindre mesure des dimères) au regard de celles des autres clusters, - 80 μs (cf. fig. II.5 et 6).

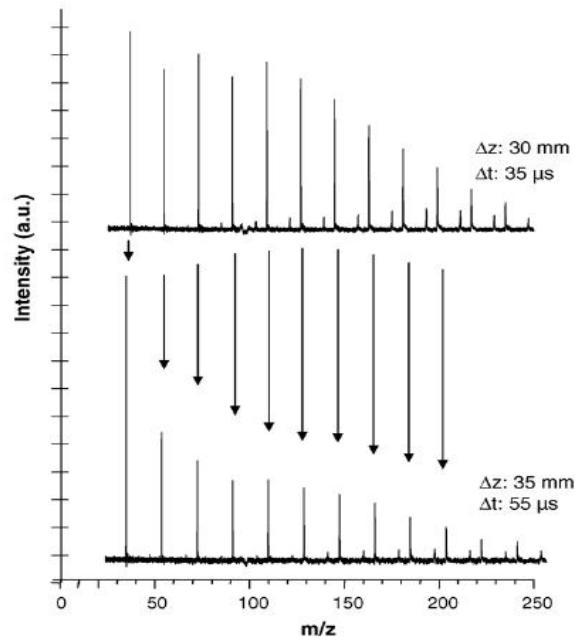


figure II.7.: Evolution des clusters avec la distance Δz entre la cible et la zone d'ionisation. Le délai Δt a été modifié pour suivre la composante rapide [Mihesan 2005a]

II.1.2. Cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les travaux du §-II.1.1 ont été transposés au cas des HAP. Si contrairement à la glace, aucun phénomène d'agrégation n'a jamais pu être mis en évidence dans ces études (cf. note 7 p.22), il n'en est pas de même des chemins de fragmentation, bien plus riches que précédemment (cf. spectre présenté en figure II.8), et qui sont en partie la conséquence de la grande taille des molécules étudiées (en regard de H_2O). En outre, il apparaît dans les spectres une nette ségrégation dans la largeur des signaux. Les pics correspondant aux HAP et aux fragments ayant conservé un ou plusieurs noyaux aromatiques sont en effet bien moins résolus que ceux correspondant aux autres produits de fragmentation, i.e. radicaux hydrocarbonés C_xH_y et autres atomes. Cette

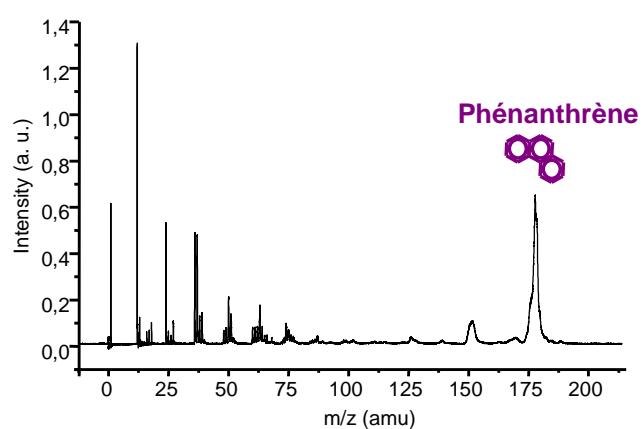


figure II.8. : Spectre de désorption d'un échantillon de phénanthrène pur, $\lambda_d=532 \text{ nm}$ $E_d=3 \text{ mJ/p}$, $E_{\text{ion}}=40 \text{ mJ/p}$. L'origine de l'élargissement des pics correspondant aux masses les plus élevées sera discutée au §-II.3.1.

multiplication des chemins de fragmentation et la dégradation de la résolution peuvent drastiquement compliquer l'analyse d'échantillons naturels. C'est pourquoi il est important de bien en comprendre les processus. Si une caractérisation complète ne peut être envisagée qu'à travers le couplage entre les mécanismes de désorption et d'ionisation présenté au §-II.3.2, une étape importante sera franchie dans ce chapitre grâce à une étude selon l'énergie de désorption E_d .

II.1.2.a. Etude en longueur d'onde

II.1.2.a.1. Résonance avec le mode d'elongation C-H

Les travaux du §-II.1.1 a ont été étendus au mode d'elongation C-H ($\lambda \sim 3,3 \mu\text{m}$) lors de l'étude de la désorption laser de 3 échantillons solides de HAP pur : le naphtalène, l'acénaphthène et le phénanthrène [Mihesan 2006a]. Ces molécules se prêtent particulièrement bien à cette étude. Contrairement à bon nombre de composés organiques, elles présentent l'avantage de n'être formées que d'atomes de carbone et d'hydrogène, ce qui permet l'investigation de l'excitation du mode d'elongation C-H sans risque d'interférence avec les modes O-H ou N-H dont les bandes d'absorption sont bien plus intenses [Sandford 2004]. Ces études sont menées avec les mêmes paramètres expérimentaux que ceux indiqués au §-II.1.1. On observe de nouveau une très bonne concordance entre les rendements de désorption et les spectres d'absorption IR ce qui démontre sans ambiguïté (et à notre connaissance pour la première fois) le caractère résonant de la désorption des HAP basée sur le couplage vibrationnel de l'énergie du laser dans le solide *via* le mode d'elongation C-H (cf. fig. II.9). Le léger déplacement observé pour l'acénaphthène et le phénanthrène est attribué au fait qu'on compare dans ces deux cas, l'efficacité de la désorption aux bandes d'absorptions de ces molécules en solution, facilement disponibles dans la littérature.

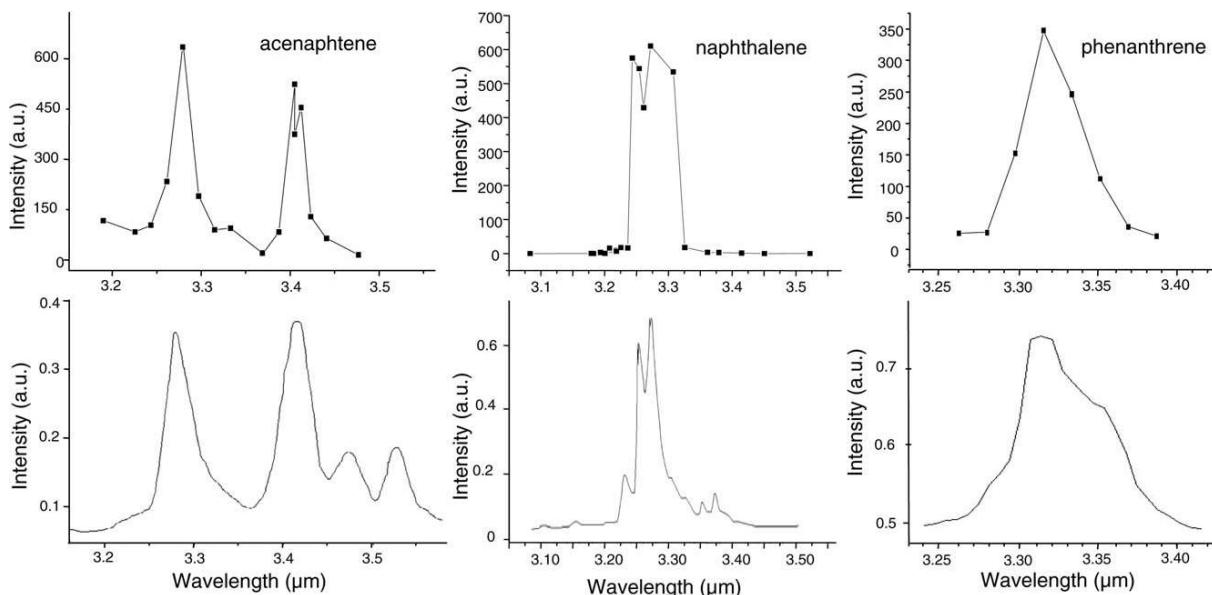


figure II.9. : Comparaison entre le rendement de désorption (en haut) et le spectre d'absorption optique dans la région du mode d'elongation C-H (en bas [NIST]) pour 3 HAP [Mihesan 2006a]

II.1.2.a.2. Désorption par excitation électronique

Contrairement à nos études sur la glace, il est très vite apparu que la désorption de HAP par irradiation dans le domaine visible (à 532 nm) pouvait se révéler particulièrement efficace. Ce constat est vraisemblablement à relier à la présence de transitions électroniques dans la gamme des 250-400 nm pour la plupart des HAP (cf. III.10), l'excitation électronique étant alors réalisée suivant un

processus à deux photons (l'absorbance étant par ailleurs négligeable à 532 nm¹⁶). L'énergie disponible bien plus importante pour le laser Nd:YAG doublé que pour l'OPO (45 mJ/pulse contre 3 mJ/pulse) et son profil gaussien bien plus propre va nous permettre dans le prochain paragraphe de sonder les mécanismes de désorption plus finement et sur une plage d'énergie plus importante que lors des études précédentes.

II.1.2.b. Etude en énergie

II.1.2.b.1. Spécificité de la réponse

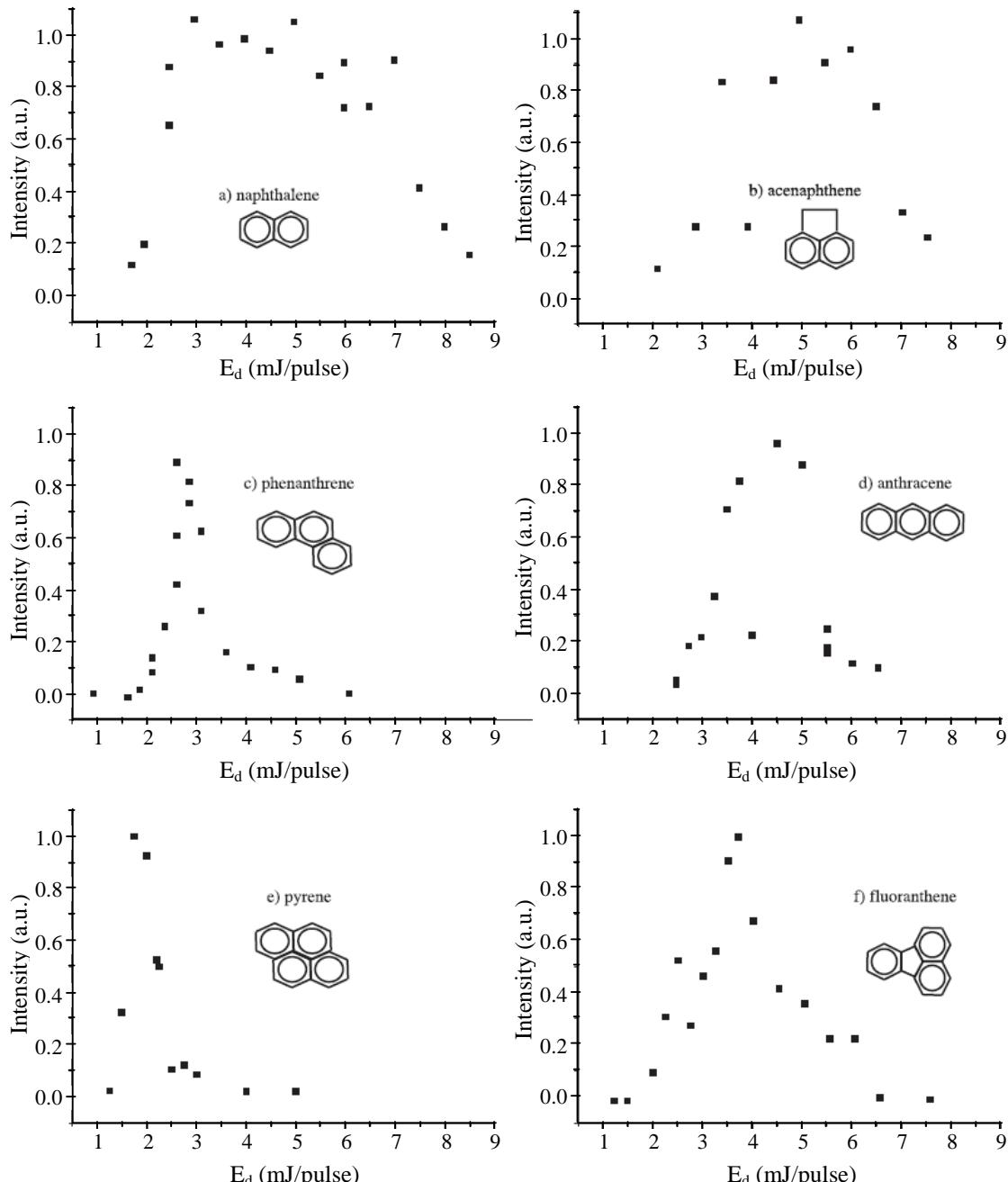


figure II.10. : Evolution avec l'énergie de désorption du signal correspondant à 6 HAP, $\lambda_d=532$ nm [Mihesan 2008a]

¹⁶ Ainsi qu'à 1064 nm. Ceci rend peu attrayante l'emploi de la première harmonique de notre Nd:YAG (processus à 4 photons).

Les réponses à un accroissement de l'énergie de désorption E_d de six HAP - le naphtalène ($m/z=128$), l'acénaphthène ($m/z=154$), l'anthracène et le phénanthrène ($m/z=178$), le pyrène et le fluoranthène ($m/z=202$) - ont été analysées à 532 nm dans les mêmes conditions d'ionisation et de délais que celles définies plus haut [Mihsan 2008a]. Notons toutefois que contrairement au §-II.1.1.b, on a tenu compte de l'amplitude des seuls signaux de HAP et pas de ceux correspondant aux produits de la fragmentation, traités dans le paragraphe suivant.

Les études paramétriques correspondantes, présentées en figure II.10, mettent en évidence une distribution propre à chaque HAP étudié, définie notamment par un seuil de désorption, un rendement optimal et une plage d'efficacité.

Si le mécanisme régissant l'évolution du signal avec l'énergie est compris dans ses grandes lignes (voir le paragraphe suivant et §-II.3.2), il reste cependant très complexe à modéliser tant les paramètres entrant en jeu sont nombreux. Citons les propriétés thermodynamiques et optiques de chaque HAP, leur masse, leur stabilité, leur potentiel d'ionisation (liste non exhaustive...). Conséquence immédiate : il est impossible à ce stade de prédire la distribution en énergie d'un HAP donné ni même d'expliquer pourquoi tel HAP est caractérisé par telle distribution. En particulier aucun lien n'a pu être établi entre la masse des HAP¹⁷ ou leur structure¹⁸ et leur distribution. Nous donnerons néanmoins dans la suite quelques pistes qui pourraient permettre de tester certains des paramètres les plus pertinents telle l'énergie interne (cf. §-II.1.2.b.2, §-II.3.2.c et §-III.3.2). Malgré ce bémol (provisoire ?), la spécificité de la réponse de chaque HAP à une variation de E_d confère à ces études un potentiel analytique intéressant que nous présenterons au §-III.1.3.

II.1.2.b.2. Rôle de la désorption dans les mécanismes de fragmentation

Les distributions en énergie obtenues au paragraphe précédent peuvent être qualitativement interprétées comme suit (cf. fig. II.11) : à partir d'un seuil propre à chaque HAP étudié, l'énergie apportée par l'impulsion laser est suffisante pour éjecter les molécules de l'échantillon. Au delà de cette limite, le nombre de HAP désorbés augmente avec E_d . Parallèlement, l'apport en énergie – par transfert direct du laser vers les molécules lors de leur désorption ou via la multiplication des collisions qui en résulte – conduit à la fragmentation de certaines d'entre elles par dissociation des liaisons covalentes responsables

de leur stabilité. Cette fragmentation peut se faire directement dans la plume de désorption ou encore au niveau de l'ionisation, l'énergie interne acquise par les molécules (menant au peuplement des niveaux rovibrationnels excités) facilitant alors leur fragmentation lors de leur interaction avec le laser d'ionisation. Notons que ces deux mécanismes ont pu être isolés lors de différentes expériences (dissociation au sein de la plume dans le cas des agrégats d'eau, cf. fig. II.7 et §-II.1.1.e.2, fragmentation dans la zone d'ionisation pour les HAP au §-II.3.1.a) mais pas quantifiés. La présence d'un maximum dans la distribution s'explique alors par la compétition entre les mécanismes de désorption et de fragmentation. Au delà de cet optimum, la fragmentation devient prédominante : le signal correspondant aux HAP diminue jusqu'à disparaître quand celui des fragments augmente. Pour

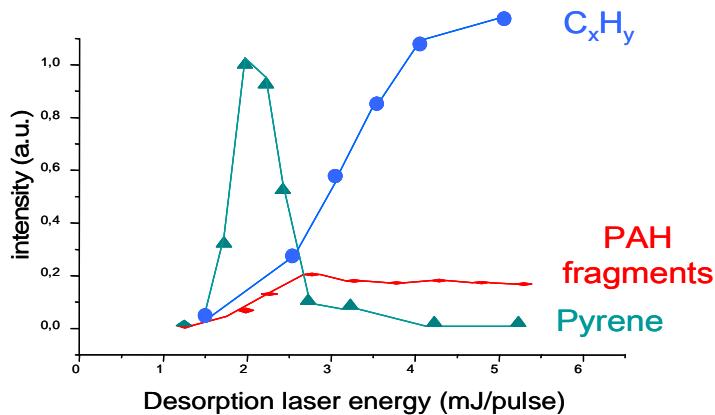


figure II.11. : Evolution avec l'énergie de désorption du signal correspondant au pyrène, à un fragment aromatique et à un fragment hydrocarboné, $\lambda_d=532$ nm

¹⁷ En particulier les isomères comme le pyrène et le fluoranthène, le phénanthrène et l'anthracène

¹⁸ Par exemple, le naphtalène et l'anthracène qui sont des chaînes de cycles "linéaires"

des énergies encore supérieures, les fragments les plus lourds (contenant des noyaux aromatiques ou de longues chaînes hydrocarbonées) se dissocient à leur tour en fragments plus légers voire en atomes de carbone et d'hydrogène.

Cette description quelque peu empirique sera affinée au §-II.3.2.c en tenant compte du couplage entre la désorption et l'ionisation à travers l'augmentation de l'énergie interne.

II.1.2.c. Dynamique de la plume de désorption

Des distributions de vitesse ont été enregistrées lors de la désorption par excitation électronique de deux HAP, le phénanthrène et l'anthracène, suivant le même protocole qu'au §-II.1.1.e. Ces distributions présentées en figure II.12, mettent en évidence une classe de vitesse unique dont l'allure (similaire à la composante lente de la figure II.5) et l'ajustement numérique suggèrent qu'elle correspond à un régime de vaporisation normale. Dans l'optique d'une désorption laser adaptée à l'étude de la phase adsorbée (cf. §-IV), l'apparition *exclusive* de ce processus est donc plutôt encourageante, ce régime étant beaucoup moins violent que l'explosion de phase, donc moins susceptible de modifier les composés qu'on cherche à identifier¹⁹. Cette dernière impression sera confirmée dans nos travaux sur des systèmes binaires (cf. §-II.2) et sur les suies synthétiques (cf. §-IV.1.2.b).

Une étude réalisée cette fois par excitation du mode d'elongation C-H à 3,3 μm révèle une dynamique de la plume bien plus remarquable (cf. fig. II.13). Les échelles de temps impliquées sont en effet beaucoup plus longues que celles observées jusqu'à présent ou accessibles dans la littérature. Des durées de plume supérieures à 50 ms ont ainsi été enregistrées lors de la désorption d'un échantillon de naphtalène [Mihesan, 2006a], valeurs plus de 100 fois supérieures à celles obtenues par excitation électronique ou par excitation du mode de vibration O-H dans le cas de la glace (soit encore une durée 5 millions de fois supérieure à celle de l'impulsion laser !).

Deux facteurs peuvent expliquer cette durée anormalement élevée²⁰. Le premier concerne les propriétés thermiques des HAP. Ceux-ci sont connus comme étant de bons isolants, ce qui freine d'autant la dissipation de l'énergie déposée par le laser, transformée en chaleur, dans le volume irradié. Le second est lié à la faiblesse de l'excitation du mode C-H (par rapport au mode O-H) et conséquemment à son petit coefficient d'absorption optique α . Le chauffage de l'échantillon est alors beaucoup moins important puisque l'énergie du laser est déposée dans un volume plus important, dont la profondeur est de l'ordre de $1/\alpha$ (cf. §-II.1.1.c).

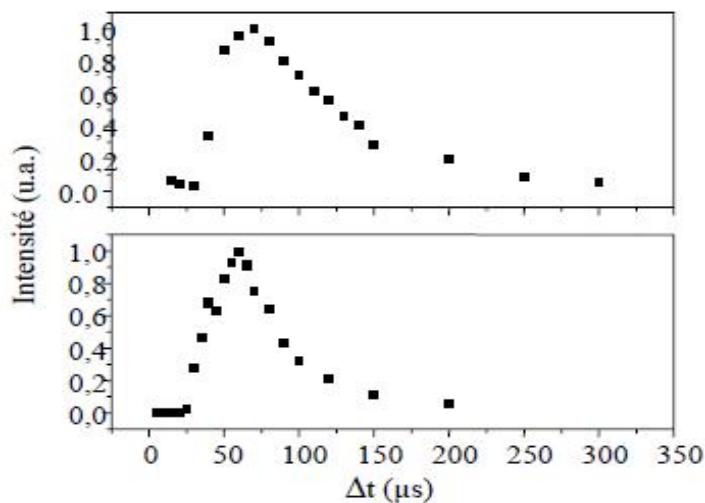


figure II.12. : Distributions de vitesse du phénanthrène (en haut) et de l'anthracène (en bas), $\lambda_d=532$ nm

¹⁹ Ceci peut sembler contradictoire avec ce qui a été vu lors de la désorption de la glace pure (§-II.1.1.e), en particulier concernant la formation d'agrégrats lourds par vaporisation normale uniquement. Cependant dans cet exemple, la vaporisation normale doit plutôt être vue comme une séquelle de l'explosion de phase que comme un régime à part entière.

²⁰ Nous ne retiendrons pas le facteur lié à l'importante volatilité des HAP les plus légers, les échantillons étant toujours refroidis à la température de l'azote liquide afin d'éviter toute sublimation (cf. §-I.3.2).

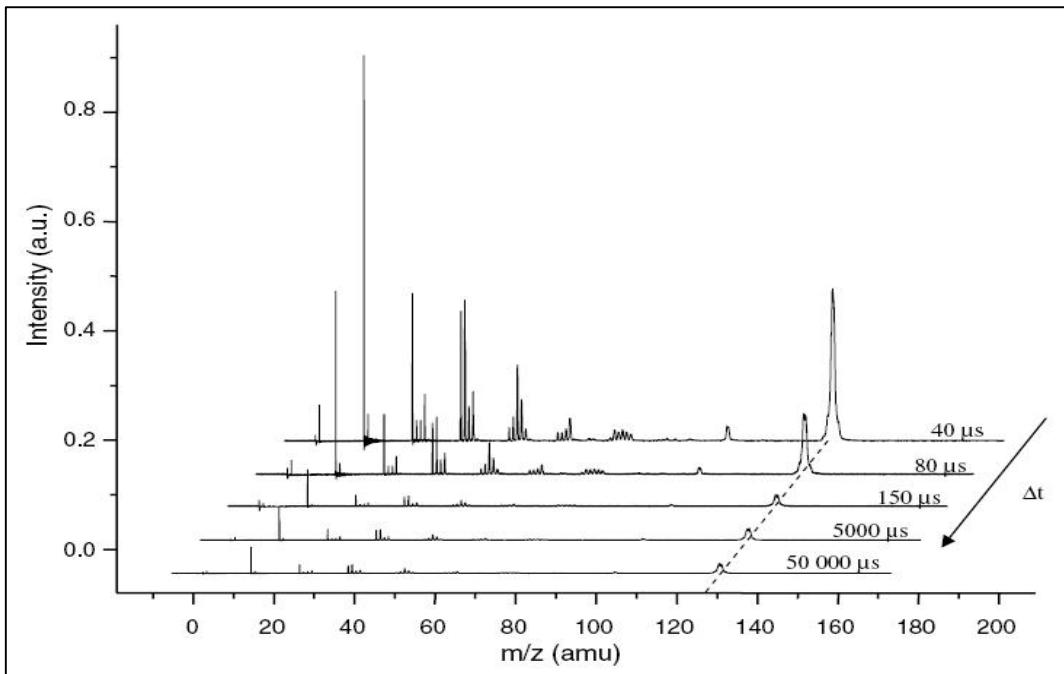


figure II.13. : Spectres de désorption d'un échantillon de naphtalène pour différents délais Δt entre le déclenchement des lasers de désorption et d'ionisation, $\lambda_d=3,3 \mu\text{m}$ [Mihesan 2006a]

La valeur de α pour le naphtalène à $3,3 \mu\text{m}$ n'est pas connue. On peut néanmoins l'estimer en se basant sur les travaux de Sandford et al [Sandford, 2004] sur les mélanges HAP-glace. Les spectres présentés suggèrent en effet un rapport de ~ 34 entre les intensités absolues des bandes O-H et C-H. Considérant la valeur de α de $3,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande O-H, ceci donne une valeur de quelque 1000 cm^{-1} pour le mode C-H. Avec cette valeur, la profondeur de pénétration du laser est $1/\alpha \approx 10 \mu\text{m}$ pour l'échantillon de naphtalène.

La détermination de α va nous permettre de tester nos hypothèses à travers l'utilisation d'un modèle simple basé sur le calcul de l'énergie ΔE déposée par le laser dans des couches successives de l'échantillon de $1 \mu\text{m}$ de profondeur par la loi de Beer – Lambert (cf. eq.1). En considérant que toute l'énergie déposée par le laser est transformée en chaleur, on peut alors calculer les températures atteintes dans les différentes couches par la relation²¹ :

$$\Delta E = n \cdot c \cdot \Delta T(z) \quad (\text{eq.7})$$

où $c = 47,3 \text{ J/mol K}$ est la chaleur spécifique molaire du naphtalène à -93°K [Chirico, 2002], $\Delta T(z)=T(z)-77 \text{ K}$ la variation de température à la profondeur z et $n=4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ le nombre de moles de naphtalène irradiés dans chaque couche, considérée comme un cylindre de base égale à la taille du spot et de hauteur de $1 \mu\text{m}$.

Les températures déterminées (et plus particulièrement celle à la surface de l'échantillon 490 K – cf. tableau 1 dans [Mihesan 2006a]) sont largement inférieures à la température critique du naphtalène (750 K), ce qui exclut d'emblée un mécanisme d'explosion de phase.

Pour évaluer la durée de la désorption, on détermine d'abord le flux de molécules désorbées par la relation de Hertz – Knudsen :

$$\Phi(z) = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T(z)}} \quad (\text{eq.8})$$

²¹ On ne tient pas compte ici du refroidissement par évaporation, les températures obtenues sont donc surestimées.

où P est la pression de vapeur saturante, T(z) la température de l'échantillon de la couche de profondeur z déterminée précédemment, m la masse d'une molécule, et k la constante de Boltzmann. Le temps nécessaire à chaque couche pour passer en phase gaz peut finalement être calculé par la relation :

$$\Delta t = \frac{n \cdot N_a}{\Phi S} \quad (\text{eq.9})$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro et S la surface de désorption (0,5 mm²).

Les résultats obtenus fournissent une explication qualitative à nos observations. La vaporisation normale mise en évidence refroidit l'échantillon plus lentement que l'explosion de phase. Ceci permet l'échauffement des couches plus profondes qui vont se désorber sur une échelle de temps plus longue. Des pressions de vapeurs supérieures à la pression de travail sont ainsi obtenues jusqu'à 16 µm de profondeur, correspondant à une durée de désorption de l'ordre de 10⁴ s. Les valeurs expérimentales enregistrées sont bien sûr très inférieures, car ce modèle simple ne prend pas en compte le refroidissement dû à la conductivité thermique de l'échantillon ou à la sublimation.

Une désorption sur une échelle de temps aussi longue peut poser un problème expérimental, de part la persistance d'une vapeur de naphtalène entre les impulsions laser successives, le taux de répétition nominal de notre laser étant de 10 Hz. Nous devons alors réduire cette cadence à une valeur de 0,1 Hz, ce qui augmente considérablement la durée des analyses. C'est pourquoi dans la suite et dans la mesure du possible, nous réaliserons nos études sur les HAP à 532 nm.

II.2. De la désorption sélective à la co-désorption

La caractérisation du processus de désorption du chapitre précédent a été réalisée sur des échantillons purs. Un des aspects les plus intéressants de ces travaux est la mise en évidence du caractère résonant de la désorption, i.e. la correspondance entre son rendement et le spectre d'absorption de l'espèce irradiée. L'adaptation de ces études à des échantillons composés en constitue un prolongement logique. On peut en particulier se poser la question du devenir des processus de désorption lorsqu'un seul composé présente une bande d'absorption en coïncidence avec la longueur d'onde utilisée. Une réponse assez surprenante au regard des travaux antérieurs sera donnée dans le paragraphe suivant.

II.2.1. Sélectivité en longueur d'onde

II.2.1.a. Excitation infrarouge vs excitation visible

Dans une première étude, des solutions aqueuses gelées de sels inorganiques de concentration 2.10⁻³ M présentant un coefficient d'absorption significatif à 532 nm (K/Na(MnO₄), K₂Cr₂O₇, FeCl₃, CoCl₂), ont été successivement irradiées à cette longueur d'onde puis à 3,10 µm [Mihesan 2005b]. Les spectres de masses obtenus sont présentés en figure II.14. On note au premier coup d'œil une différence importante entre les deux modes de désorption. Les seuls signaux présents dans l'infrarouge correspondent à l'eau et ses agrégats H₃O⁺(H₂O)_n alors qu'ils ont complètement disparu dans le visible. Au contraire, les métaux alcalins n'apparaissent que lorsque l'échantillon est irradié à 532 nm.

Le comportement, mis en évidence dans ces expériences pour la première fois (à notre connaissance) est pour le moins intrigant. Le principe de la désorption simultanée (ou co-désorption) du soluté et de la matrice par couplage de phonons est en effet la base même de la technique MALDI. La glace fait

d'ailleurs partie des nombreuses matrices testées pour des applications dans le domaine infrarouge (avec un succès parfois mitigé) [Berkenkamp 1996, Menzel 2001, Ziskind, 2004, Mihesan, 2004].

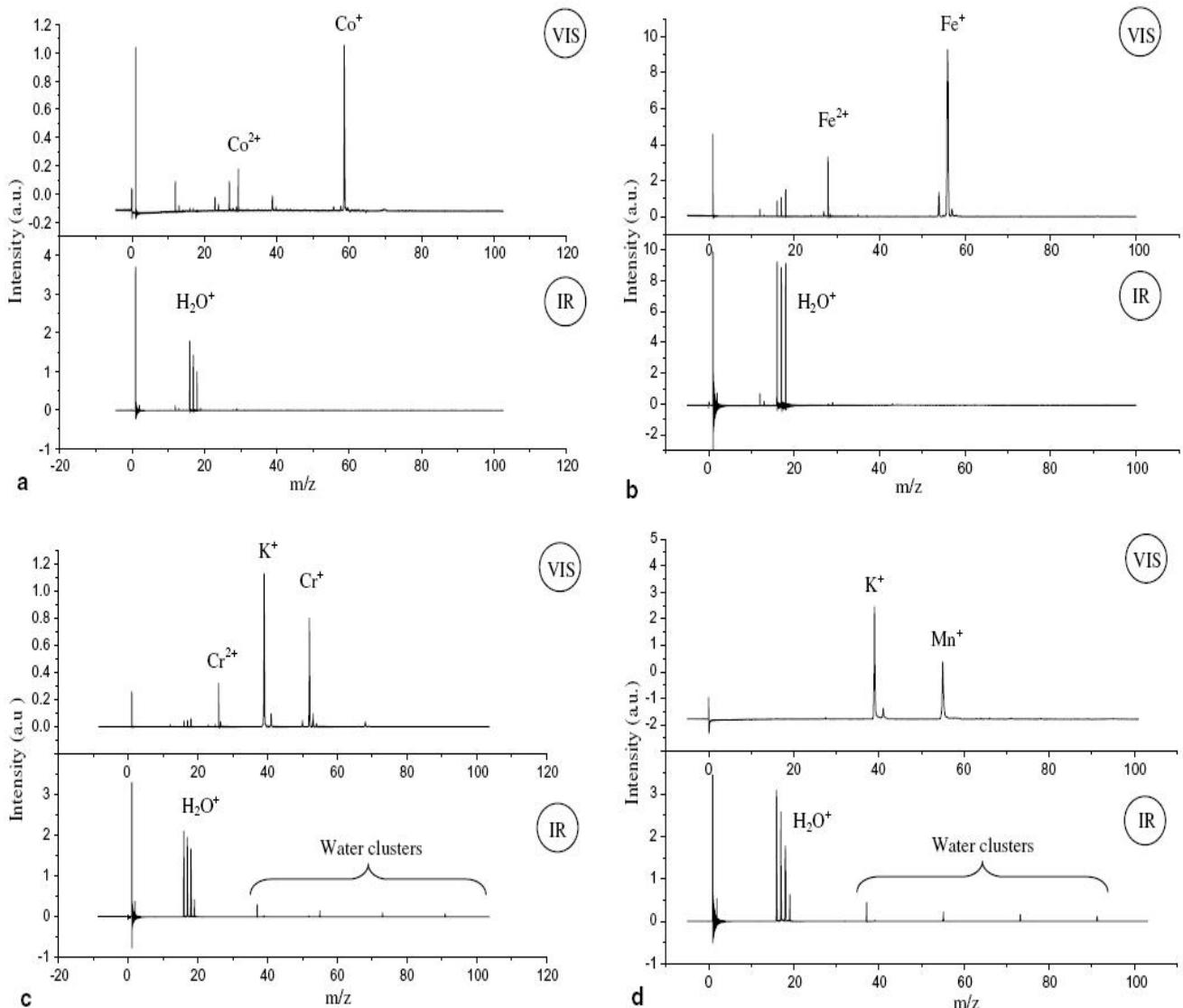


figure II.14. : Spectres de désorption de mélange eau/sel métallique à 532 nm (VIS) et 3,1 μm (IR) :
(a) CoCl_2 0,5 mol/L ; (b) FeCl_3 0,5 mol/L ; (c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,3 mol/L ; (d) KMnO_4 0,002 mol/L [Mihesan 2005b]

Ceci rappelle la technique de nettoyage laser à sec (dry laser cleaning – DLC – cf. §-III.1.2) [Zapka 1991] et le modèle d'expansion thermo-élastique qui lui est habituellement associé [Arnold 2002]. D'après ce modèle, l'augmentation de température induit par l'absorption de photons conduit à une expansion thermique très localisée et rapide (de l'ordre de la durée de l'impulsion laser) des particules submicroniques présentes à la surface de l'échantillon à nettoyer. L'accélération brutale qui en résulte permet l'éjection de ces particules sans qu'elles aient eu le temps d'interagir avec le substrat. La situation décrite ici est plus complexe dans la mesure où les molécules éjectées proviennent non seulement de la surface mais également de l'intérieur de l'échantillon irradié. Des signaux de métaux alcalins relativement stables ont en effet pu être observés pendant au moins 300 tirs laser soit une trentaine de μm . Une explication possible de cet effet de volume supposerait l'existence "d'ilots" d'analytes aléatoirement distribués dans la glace. Cependant ces îlots étant bien plus petits que la section du faisceau laser, cette structure inhomogène à l'échelle microscopique deviendrait homogène à l'échelle mésoscopique du faisceau, soluté et solvant étant alors simultanément irradiés.

II.2.1.b. Excitation infrarouge du mode O-H vs C-H

La sélectivité en longueur d'onde de la désorption mise en évidence au paragraphe précédent a été testée dans une étude IR portant sur un échantillon mixte de glace-naphtalène [Mihesan 2006b]. Celui-ci est obtenu en gelant à l'azote liquide un mélange de naphtalène et d'eau distillée selon un rapport molaire de 100 pour 1 - proportions de 2 à 4 ordres de grandeur plus importantes que celles utilisées en MALDI - afin de compenser la faible intensité de la bande d'élongation C-H par rapport à la bande O-H. Cet échantillon a été irradié par des impulsions lasers ($E_d=1\text{mJ/pulse}$) générées par notre OPO à 18 longueurs d'ondes différentes, couvrant une plage d'émission comprise entre 2,9 et 3,4 μm . Pour chaque longueur d'onde, on a moyenné cent spectres de masse puis mesuré l'amplitude des pics de masse 18 m/z (pour l'eau) et 128 m/z (pour le naphtalène).

Les résultats, présentés en figure II.15, démontrent de nouveau le caractère sélectif de la désorption, les molécules d'eau (et leur clusters) étant préférentiellement désorbées quand l'OPO est mis en résonance avec le mode O-H, quand le naphtalène (et ses fragments) n'apparaît que dans la région spectrale correspondant au mode C-H (cf. fig. II.16).

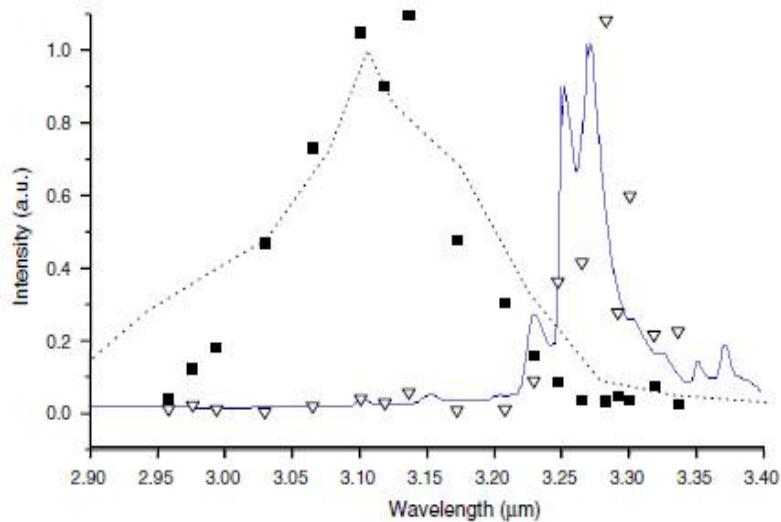


figure II.15.: Efficacité de la désorption de l'eau (■) et du naphtalène (▽) lors de la désorption d'un échantillon mixte dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 2,9 et 3,4 μm . Comparaison avec le spectre d'absorption optique de la glace (pointillés [Bertie 1969]) et du naphtalène (plein [NIST]) [Mihesan 2006b]

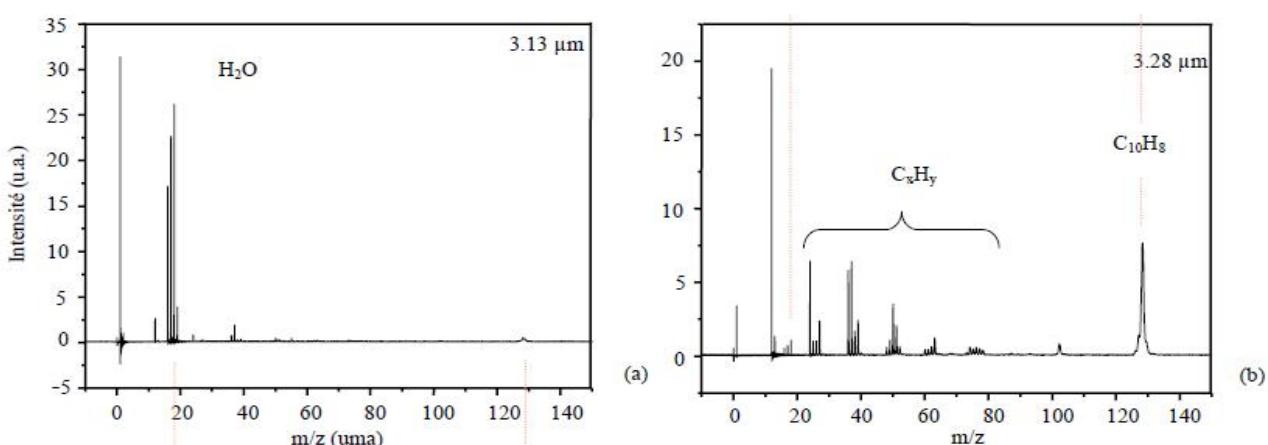


figure II.16. : Comparaison de deux spectres de désorption d'un mélange naphtalène/glace obtenus à $E_d=1,5\text{mJ/pulse}$:

- en résonance avec le mode d'élongation O-H
- en résonance avec le mode d'élongation C-H

[Mihesan 2006b]

II.2.2. Perte de sélectivité

II.2.2.a. Influence de la concentration et/ou de l'énergie de désorption

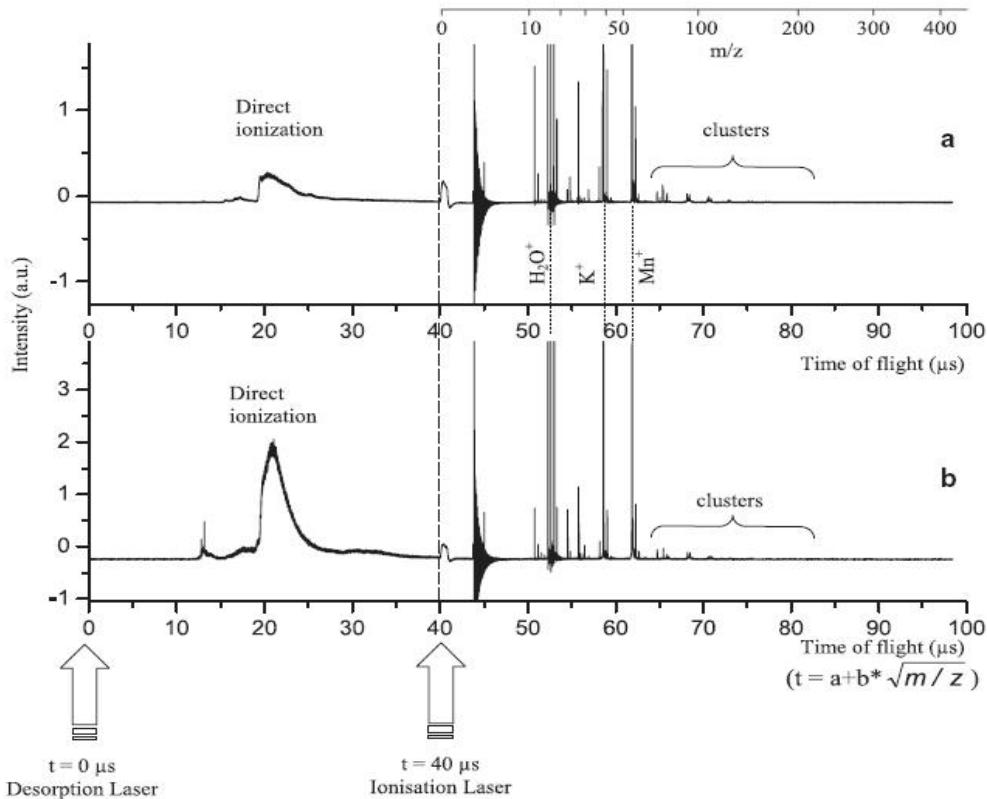


figure II.17: Mise en évidence de l'ionisation directe et de l'agrégation dans des spectres de désorption de mélange $\text{KMnO}_4/\text{glace}$ obtenus à 532 nm
(a) : à énergie de désorption élevée ($E_d=40 \text{ mJ/pulse}$), concentration en $\text{KMnO}_4 : 2.10^{-3} \text{ M}$
(b) : à concentration en KMnO_4 élevée (0,2 M), $E_d=7 \text{ mJ/pulse}$
[Mihesan 2005b]

Afin de mieux cerner le problème décrit ci-dessus, de nouvelles études paramétriques portant sur l'énergie de désorption et la concentration dans les solutions de sels inorganiques ont été entreprises [Mihesan 2005b]. Augmenter un de ces paramètres (ou les deux à la fois) conduit toujours à la perte du caractère sélectif du processus de désorption. Ceci est illustré dans le cas de solutions gelées de permanganate par des spectres de masse présentant simultanément des signaux correspondant à l'eau, au potassium et au magnésium (cf. fig. II.17), ainsi qu'à des clusters hydratés de Na/K sur lesquels nous reviendrons plus en détail dans le paragraphe suivant. Notons que la présence à des temps négatifs (i.e. avant le déclenchement du pulse d'ionisation) d'un signal intense et mal résolu correspond à l'apparition d'un processus d'ionisation directe au cours de la désorption, c'est-à-dire de la MALDI au sens premier du terme (désorption ET ionisation)²².

Des simulations effectuées par l'équipe de Zhigilei dans [Leveugle 2007] montrent un effet voisin de celui mis en évidence dans ce paragraphe. Dans cette étude réalisée sur une matrice absorbante et faiblement dopée l'accroissement de l'énergie de désorption du laser (picoseconde) conduit au passage d'un régime de désorption exclusive de la matrice à celui de l'éjection simultanée de la matrice et du

²² Ceci n'est pas contradictoire avec ce qui a été dit au sujet du modèle du "lucky survivor" au §-II.1.1.b. Il s'agit ici d'ions formés au cours de la désorption (ou dans la plume : [Knochenmuss 2000]) et non d'ions libérés.

dopant²³. L'augmentation de la concentration massique en dopant (jusqu'à des valeurs de 6 %) favorise quant à elle la formation de clusters mixtes. Ce changement de nature des espèces désorbées correspond à la transition entre un régime de désorption purement thermique (la vaporisation normale) et un régime d'explosion de phase. Nos études (réalisées avec des lasers nanoseconde) semblent montrer une tendance identique. On constate ainsi la présence d'une composante rapide dans les distributions en vitesse de toutes les espèces éjectées (caractéristique de l'explosion de phase Cf. §-II.1.1.e) lors de la co-désorption d'échantillons de KMnO₄/glace. Cependant, ces observations n'ont pu à ce jour être confirmées sur les mélanges glace/HAP, de part la faiblesse de l'énergie disponible en sortie d'OPO sur l'ensemble de la plage spectrale investiguée, et l'insolubilité des HAP dans l'eau. La conception d'un OPO/OPA (cf. §-III.3.1) dans la gamme des 3 µm devrait permettre de surmonter ces difficultés. D'autre part l'utilisation d'un laser femto/picoseconde dont le laboratoire s'est récemment équipé (cf. §-III.3.2) pourrait permettre de préciser l'effet de la durée des impulsions sur les phénomènes observées

II.2.2.b. Génération d'agrégats hydratés

Dans le cas d'échantillon de glace dopée, la perte de sélectivité peut s'accompagner de la formation d'agrégats hydratés. Ainsi, une longue série de clusters Na/K(H₂O)_n, n<30 a pu être mise en évidence lors de la désorption de solution aqueuse Na/K(MnO)₄ (cf. fig. II.18) [Focsa 2001].

Des agrégats hydratés relativement lourds de molécules organiques ou d'intérêt biologique ont également pu être obtenus par cette technique [Lebrun 2003, Ziskind 2004, Mihsan 2004, 2008a]. Ils seront décrits en détail au §-III.2.2. Notons dès maintenant que la présence d'oligomères en solution aqueuse a

pu être démontrée par des études Raman [Lebrun 2003, Chazallon 2005] ou par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) [Mihsan 2008b] menées parallèlement à nos travaux. Ceci confirme le scénario gouvernant la formation d'agrégats que nous avions décrit dans le cas des clusters d'eau pure au §-II.1.1.e.2 : les clusters les plus lourds seraient plutôt générés lors de la désorption suivant le mécanisme proposé par Zighilei et Garrison [Zighilei 1997, 1998b, 2003]. En revanche, l'origine des agrégats légers (jusqu'à quelques dizaines de molécules d'eau) est multiple : certains seraient donc présents en solution (et vraisemblablement libérés lors de la désorption), d'autres se formeraient à cette occasion, les derniers seraient obtenus par fragmentation des plus lourds dans la plume ou au niveau de l'ionisation. Cependant, à ce stade, aucun argument ne permet de préciser leur contribution respective.

Notons pour conclure que l'eau n'est naturellement pas le seul liquide dans lequel des agrégats sont susceptibles de se former. Les travaux des équipes de Brutschy démontrent ainsi le potentiel de l'éthanol, du méthanol, du propanol pour obtenir certains complexes – ionophores [Sobott 1997], clathrates et alkoxides [Sobott 1998] – par Laser induced liquid beam ionization/desorption mass spectrometry (LILBID-MS), une méthode de désorption IR voisine de la notre, mais dans laquelle un

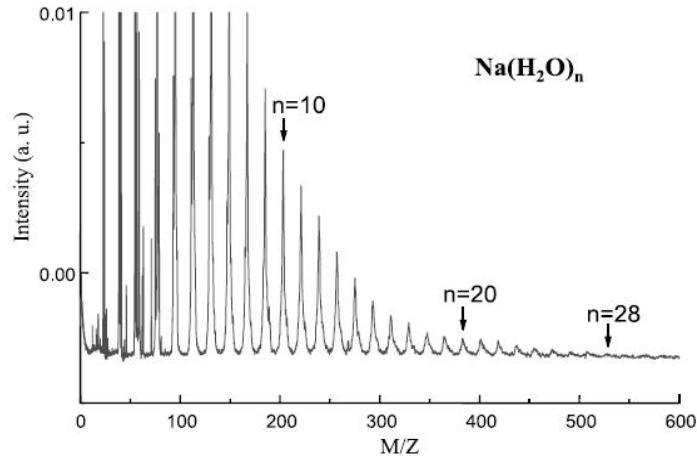


figure II.18: Série d'agrégats hydratés de Na obtenue par désorption à 532 nm de solution aqueuse Na/K(MnO)₄ gelée [Focsa 2001]

²³ On ne parle donc pas ici de désorption sélective. Rappelons que dans nos travaux, la matrice comme le dopant (ou plutôt la molécule présente majoritairement ou minoritairement dans l'échantillon) peuvent, l'un comme l'autre être éjectés de manière exclusive, selon la longueur d'onde du laser de désorption utilisée.

jet moléculaire ionique remplace l'échantillon solide. Dans ces expériences, la désorption est réalisée par un laser CO₂ impulsif à 10,6 µm qui excite le mode de vibration C-O. Cette technique ou ses variantes (e.g. jet moléculaire neutre et étape d'ionisation laser supplémentaire dans l'équipe de Kondow) permettent également d'obtenir des clusters hydratés de molécules (généralement hydrophiles) à partir de solution d'eau : phénol, tripeptide [Wattenberg 1997], résorcinol [Horimoto 1999], cytochrome et viscotoxinoligomère [Abel 2005], arginine [Kohno, Tomaya 2006]. Dans ces cas, la désorption est généralement assurée par l'utilisation d'OPO similaires au notre.

II.3. Couplage Désorption-Ionisation

Un des objectifs importants de nos travaux est d'améliorer significativement la sensibilité de notre technique. Ceci passe naturellement par la diminution des processus de dissociation, l'apparition de fragments contribuant mécaniquement à la diminution du rendement de la désorption. Si le rôle de la désorption dans ces processus a pu être clairement identifié (cf. §-II.1.2.b.2) il est très vite apparu qu'il était impossible de faire totalement disparaître les signaux correspondant aux fragments de nos spectres de masse en jouant sur les seuls paramètres de la désorption (longueur d'onde, énergie). De même, l'élargissement de certains pics (cf. fig. II.8) qui dégrade considérablement la résolution de nos spectres n'a pu être réduit de manière efficace par ce seul biais. C'est dans ce contexte que nous avons initié les travaux de caractérisation du processus d'ionisation. Comme nous le verrons dans la suite, cette étude permettra de contrôler, voire de s'affranchir des processus de dissociation tout en affinant les pics obtenus dans nos spectres. Dans un second temps, elle nous permettra de mieux appréhender le subtil couplage entre la désorption et l'ionisation. Notons que ces études ont été réalisées exclusivement sur les HAP. Nous dirons quelques mots sur une possible extension de ces travaux à la glace dans les conclusion et perspectives de ce chapitre.

II.3.1. Etude selon l'énergie d'ionisation

II.3.1.a. Motivation : spectres sans désorption laser

Sous vide poussé, un certain nombre de molécules présentes à la surface d'un échantillon est spontanément éjecté même en l'absence de désorption laser, contribuant ainsi à la pression résiduelle dans notre enceinte UHV. Comme leurs camarades désorbées, ces molécules peuvent être ionisées au contact du laser d'ionisation. Un exemple de ces spectres de masse résiduels, obtenu avec un échantillon de phénanthrène et pour une énergie d'ionisation E_{ion} standard de 30 mJ/pulse est présenté en figure II.19. Il montre sans ambiguïté le rôle de l'étape d'ionisation dans l'apparition de fragments et de l'élargissement de certains pics. Les leviers sur lesquels on peut agir pour diminuer ces processus²⁴. sont de nouveau la longueur

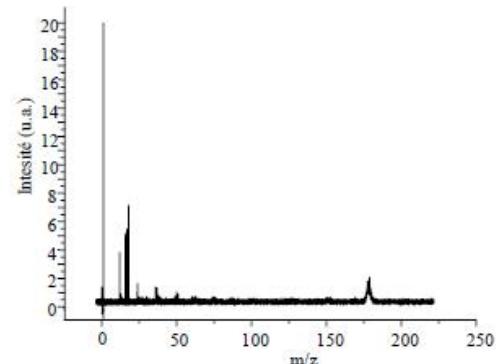


figure II.19. : Spectre de masse du phénanthrène gazeux obtenu à E_{ion}=30 mJ/pulse

²⁴ Notons l'existence d'une approche radicalement opposée qui consiste à utiliser les fragments obtenus pour identifier les HAP ionisés pour tenter d'en distinguer les isomères [Velasquez, 1998, Smith 2002, Robson 2002].

d'onde, l'énergie et bientôt la durée des impulsions du laser. Nous dirons quelques mots des études en longueur d'onde en cours (ou en préparation) dans le §-III.3.3. Notons dès à présent que dans la configuration actuelle la longueur d'onde utilisée semble être un excellent compromis pour nos études. Par exemple, une grande majorité de HAP possède une absorbance importante impliquant la transition du cycle aromatique $S_{n \geq 2} \leftarrow S_0 (\pi^* \leftarrow \pi)$ à 4,7 eV (i.e. à 266 nm - cf. II.4.2.c.2) à mi-chemin de leur potentiel d'ionisation [Zimmermann 2001]. Concernant l'énergie, l'importante fragmentation constatée indique l'utilisation d'une E_{ion} trop élevée. Cependant, contrairement à la désorption (cf. §-II.1.2.b), on n'a pu mettre en évidence aucun optimum d'énergie : la réduction des signaux correspondant aux fragments s'accompagnent irrémédiablement d'une diminution toute aussi importante du signal de l'espèce présente en phase gaz.

II.3.1.b. Origine de la fragmentation intensive et de l'élargissement

L'origine de ce phénomène a pu être reliée au profil du laser d'ionisation [Thomson 2007]. Dans la configuration adoptée jusque là, le volume irradié est donné par l'intersection du faisceau laser et d'un cylindre caractéristique de la zone d'extraction²⁵ (cf. fig. II.20).

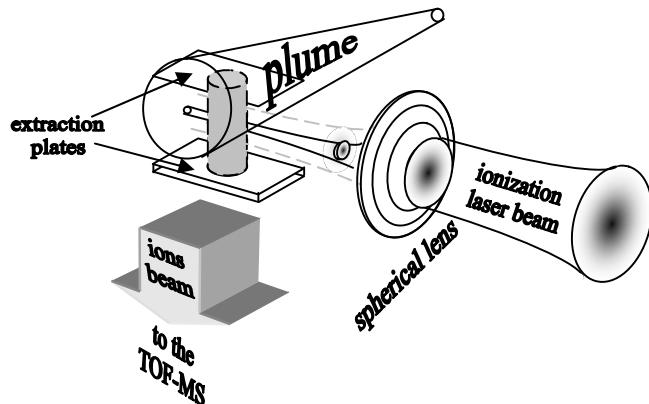


figure II.20. : Géométrie du faisceau laser d'ionisation : configuration sphérique

A l'intérieur de ce volume, l'énergie laser n'est pas distribuée de manière homogène à cause de la nature Gaussienne du faisceau d'ionisation. Compte tenu des conditions de focalisation élevées, 90% de l'énergie totale est concentré dans un micro-volume d'environ 100 µm de diamètre (valeur obtenue par imagerie de faisceau) puis décroît exponentiellement jusqu'à être nulle à quelque 500 µm du centre. Les molécules situées dans ce micro-volume ont une probabilité très élevée de se dissocier en atomes qui sont eux-mêmes ionisés (cf. fig. II.21.b). A l'opposée, l'énergie disponible en périphérie est à peine suffisante pour permettre l'ionisation des espèces présentes dans la plume de désorption (cf. fig. II.21.d). Entre ces deux régions limites, il existe une zone tampon (ou plutôt une continuité de zones) où la fragmentation devient de plus en plus probable, conduisant le cas échéant à l'apparition de fragments lourds (cf. fig. II.21.c). Conséquence immédiate : les ions les plus légers (ou ceux qui ont le potentiel d'ionisation IP le plus élevé) sont produits dans un volume extrêmement réduit, les ions plus lourds (ou de faible IP) dans un volume périphérique beaucoup plus large.

Cette différence dans la dispersion en position des espèces ionisées conduit aux différents élargissements observés dans les spectres de masse (et plus particulièrement à la mauvaise résolution des pics correspondant aux HAP)²⁶.

Cependant, cette approche est difficile à mettre en œuvre dans le cas d'échantillons complexes, et *a fortiori* dans celui de suies naturelles comprenant plusieurs dizaines de composants.

²⁵ Plus précisément, la section de ce cylindre est donnée par l'ouverture qui permet l'extraction des ions vers la zone de vol libre, sa hauteur est donnée par l'écartement entre les plaques d'extraction.

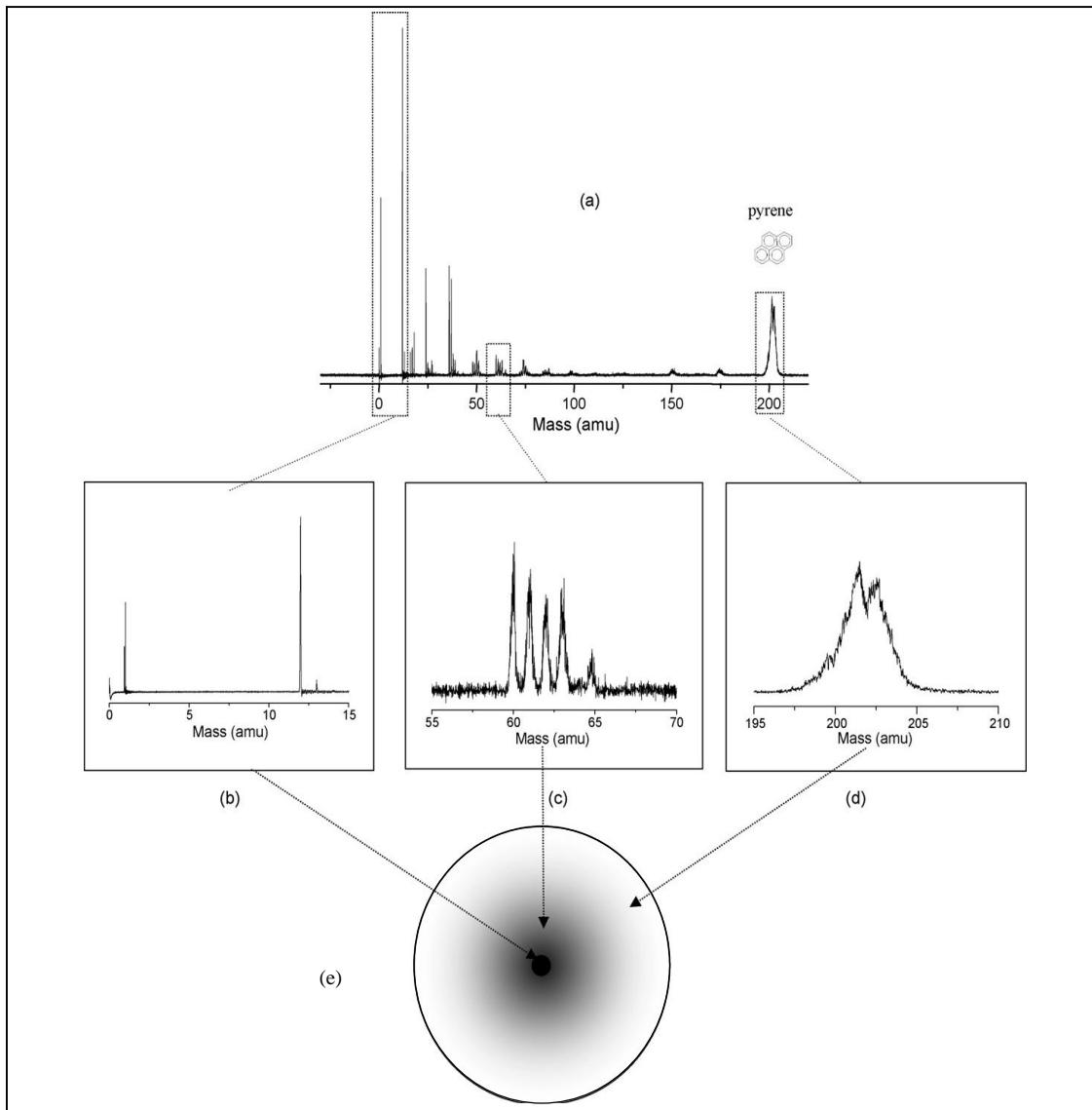


figure II.21. : (a) Spectre de désorption du pyrène obtenu en configuration sphérique et zoom de ce spectre correspondant respectivement aux atomes C et H produits au centre du faisceau d'ionisation (b), au radical C_5H_y produit dans une zone intermédiaire (c); au pyrène ionisé en périphérie (d). (e) : représentation du profil laser [Thomson 2007].

Si maintenant on réduit E_{ion} , on élimine bien les fragments mais on réduit également le volume où l'ionisation des HAP est possible. Dès lors, on comprend mieux pourquoi le fait de diminuer E_{ion} dégrade considérablement le rapport signal sur bruit de tout le spectre²⁷. Pour aller plus loin, il est indispensable d'augmenter le volume irradié (pour augmenter la sensibilité) tout en limitant la dispersion spatiale des molécules ionisées (pour augmenter la résolution). Ceci nécessite la modification de la géométrie du faisceau laser.

²⁶ Ces mécanismes ont été élucidés dans le cadre de nos études sur les HAP, mais ils ont pu être observés dans de nombreuses expériences, par exemple lors de la génération de certains clusters hydratés (de nicotine par exemple, [Mihsan 2008b]).

²⁷ En principe, on doit retrouver les mêmes problèmes avec le laser de désorption. Cependant, les énergies par unité de surface mises en jeu dans ce cas sont inférieures d'environ 2 ordres de grandeur par rapport à l'ionisation. On a ainsi pu vérifier en utilisant des diaphragmes que la désorption n'est effective qu'au centre du faisceau laser tant que E_d est inférieure à quelques mJ/pulse (2 à 5, valeur dépendant fortement de l'efficacité de désorption de l'espèce irradiée).

II.3.1.c. Nouveau profil laser : amélioration de la sensibilité et de la résolution

La première configuration testée est présentée sur la figure II.22. Elle est obtenue en remplaçant la lentille sphérique de focalisation par une lentille cylindrique de plus grande focale (30 cm contre 25) [Thomson 2007]. Le profil du faisceau laser d'ionisation devient alors ellipsoïdal (Gaussien) de grande excentricité, les petit et grand axes ayant un diamètre respectif de 1 et 10 mm au niveau de la plume de désorption. Le volume d'ionisation correspondant est une nappe laser d'environ 100 mm³, soit 1000 fois plus que pour la configuration initiale. On peut alors réduire significativement E_{ion} jusqu'à obtenir des spectres non-fragmentés avec un excellent rapport signal-sur-bruit.

Ceci est illustré par les spectres de la figure II.23, enregistrés à différents E_{ion} et pour des paramètres de désorption identiques à ceux utilisés dans le paragraphe précédent. On remarque immédiatement que le spectre non fragmenté est maintenant suffisamment résolu pour distinguer les différents isotopes de l'espèce détectée. Ceci est dû à la faible épaisseur du faisceau laser le long de l'axe du TOF qui garantie une distribution spatiale relativement étroite pour les ions formés.

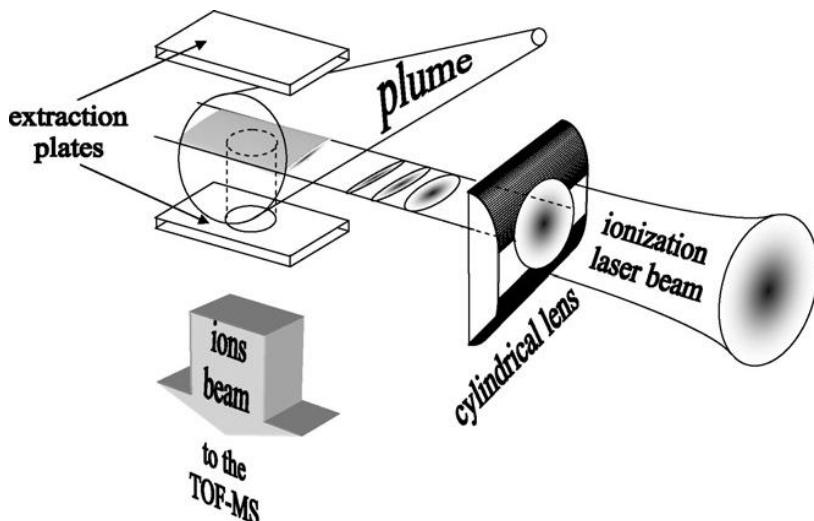


figure II.22. : Géométrie du faisceau laser d'ionisation : configuration cylindrique

Au final, la configuration « cylindrique » permet en travaillant à E_{ion} réduit²⁸ d'obtenir un gain conséquent en termes de sensibilité (au moins 2 ordres de grandeurs par rapport aux meilleurs spectres obtenus en configuration sphérique²⁹) et de résolution (la largeur des pics est inférieure à l'unité de masse atomique). Cependant le faisceau restant Gaussien, il existe toujours un gradient d'énergie le long du profil laser. Dès qu'on augmente E_{ion} , les différents mécanismes d'ionisation/fragmentation (ionisation directe, fragmentation intensive, dissociation partielle) recensés plus haut apparaissent toujours, dans des régions différentes du volume irradié (cf. fig. II.21.e). La coexistence de ces différents mécanismes va compliquer toute étude des processus d'ionisation. C'est pour mener à bien ces études que nous avons imaginé une autre configuration pour le faisceau laser.

²⁸ Plus exactement à fluence réduite. Ainsi, pour une énergie laser d'ionisation d'1 mJ/p, la fluence qui était d'environ 13 J/cm² en configuration sphérique est maintenant de 0,5 J/cm² soit encore 50 MW/cm² (cf. note 9 p.23)

²⁹ On donnera une estimation plus précise dans le cadre de nos travaux sur les suies au §-IV.1.2.b.2.

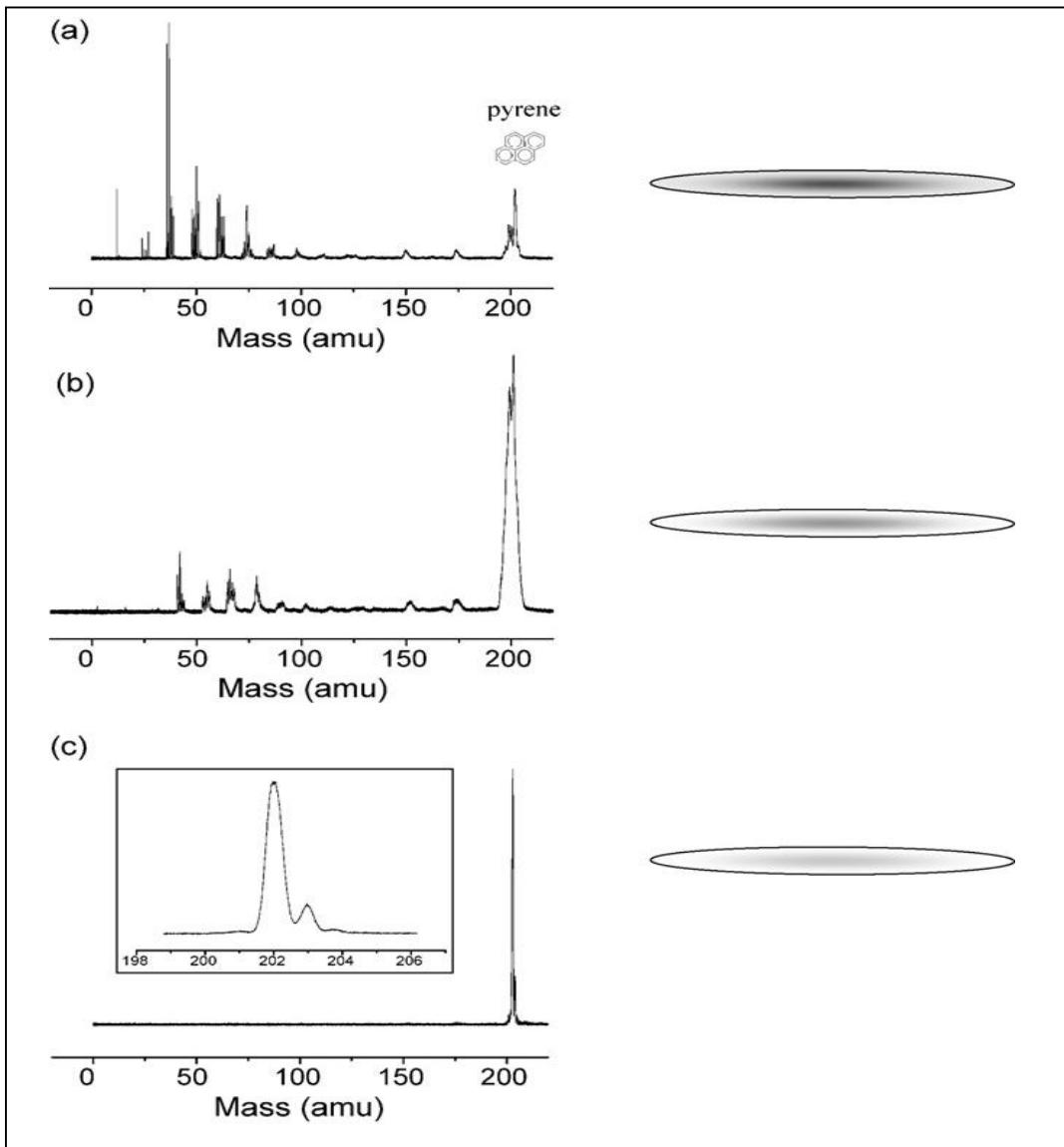


figure II.23. : A gauche : spectres de désorption du pyrène obtenus en configuration "cylindrique" pour trois énergies d'ionisation : (a) 50 mJ/pulse, (b) 35 mJ/pulse ; (c) 5 mJ/pulse. A droite : représentation du profil laser, le niveau de gris indique la distribution en énergie [Thomson 2007]

II.3.2. Nouvelle caractérisation du processus de désorption : couplage avec l'ionisation

II.3.2.a. Configuration Top Hat

Cette seconde configuration, dite "Top Hat" est obtenue en diaphragmant le centre du faisceau en sortie du laser avec une fente rectangulaire de dimension 0,5x10 mm qu'on élargit grâce à un télescope constitué de deux lentilles convexes de focales respectives 50 et 30 cm [Snelling 2005]. On forme ainsi une nappe laser qui intercepte la plume de désorption (cf. fig. II.24). Le volume

d'ionisation correspondant est de dimension similaire à celui obtenu en configuration cylindrique³⁰. Surtout, sa bonne homogénéité (30 % de variation maximum, valeur obtenue par imagerie de faisceau) sur une gamme d'énergie plus vaste va permettre de mener à bien des études selon E_{ion} , symétriques de celles réalisées suivant E_d au §-II.1.2.b.

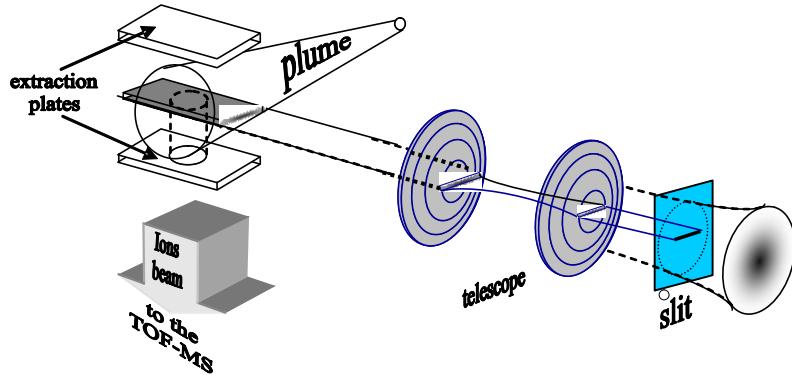


figure II.24. : Géométrie du faisceau laser d'ionisation : configuration "Top Hat"

II.3.2.b. Spécificité de la réponse

La figure II.25 montre l'évolution avec E_{ion} de l'intensité de 3 pics de HAP (l'acénaphthène, l'anthracène et le pyrène) pour des valeurs croissantes de E_d [Faccinetto 2008]. On retrouve des distributions propres à chaque espèce, ce qui permet d'étendre les résultats obtenus au §-II.1.2.b.1 à l'étape d'ionisation et ainsi renforcer l'idée d'une véritable "signature paramétrique", non seulement au niveau de la désorption, mais également de l'ionisation, et plus généralement du couplage entre ces deux processus.

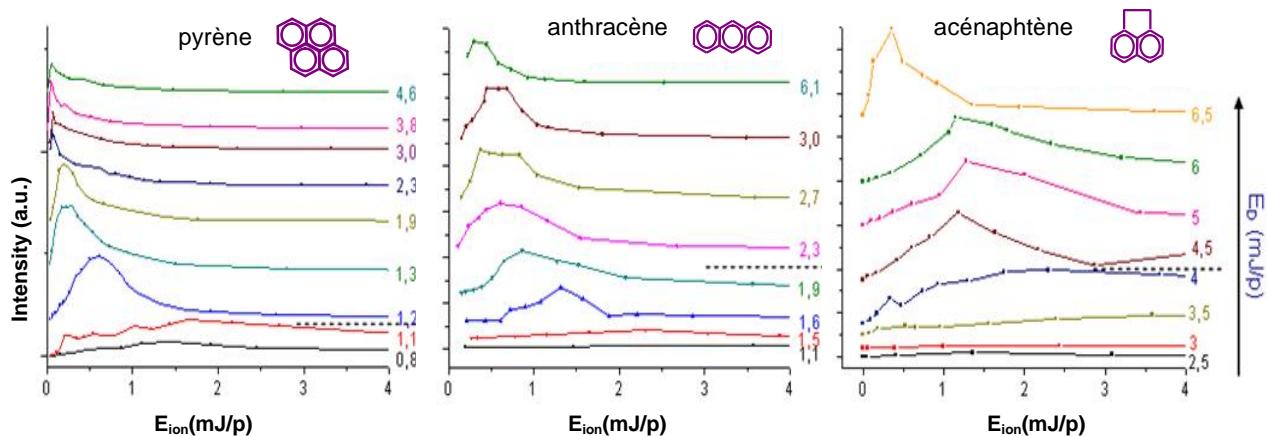


figure II.25. : Evolution du signal correspondant au pyrène, à l'anthracène et à l'acénaphthène avec l'énergie d'ionisation, pour différentes valeurs de l'énergie de désorption [Faccinetto 2008]

Ces distributions en E_{ion} permettent d'affiner une première fois la description des mécanismes de désorption/ionisation proposés au §-II.1.2.b.2 : au dessus du seuil de désorption (symbolisé sur la figure par une ligne pointillée horizontale), les distributions en E_{ion} sont toutes définies par une montée, un rendement optimal puis une décroissance, tous dépendants de l'énergie de désorption laser.

³⁰ On retrouve donc le facteur de conversion indiqué en configuration cylindrique : $1 \text{ mJ/p} = 0,5 \text{ J/cm}^2$

L'allure de ces distributions s'explique par la compétition entre les mécanismes d'ionisation et de dissociation des particules ionisées. Selon un scénario rappelant les mécanismes de désorption, l'efficacité de la photo-ionisation augmente avec E_{ion} jusqu'à un optimum au dessus duquel la fragmentation devient progressivement dominante, rendant compte de la lente extinction du signal à E_{ion} élevée. Si maintenant on augmente E_d , les distributions en E_{ion} se décalent vers les basses énergies. Cette observation est attribuée à l'accroissement de l'énergie interne qui facilite l'ionisation et donc l'apparition de signal à basse énergie d'ionisation (ce que confirme d'ailleurs la pente de plus en plus abrupte). A E_d encore plus élevée, l'énergie interne (ainsi que les collisions au sein de la plume) devient suffisamment importante pour que les processus de fragmentation dominent les processus d'ionisation. Ceci explique à la fois la baisse du signal et la forte congestion des distributions.

Le rôle de l'énergie interne acquise lors de la désorption mis en évidence ici (et dans le paragraphe suivant) en fait un paramètre pertinent pour caractériser le couplage désorption/ionisation et comprendre les différences dans les distributions en énergie des divers HAP étudiés. Pour cela, il convient bien sûr de quantifier ce paramètre. Quelques pistes seront données au §-III.3.4.

II.3.2.c. Energie interne et fragmentation : modèle du ladder-switching

Le bon contrôle des paramètres d'énergie permet également de suivre l'évolution des produits de fragmentation et ainsi d'aller plus loin dans notre caractérisation [Faccinetto 2008].

La figure II.26 montre la superposition de spectres de temps de vol de désorption d'un échantillon de pyrène pur obtenus pour différentes valeurs de E_{ion} et à une énergie de désorption fixée à 2,3 mJ/pulse.

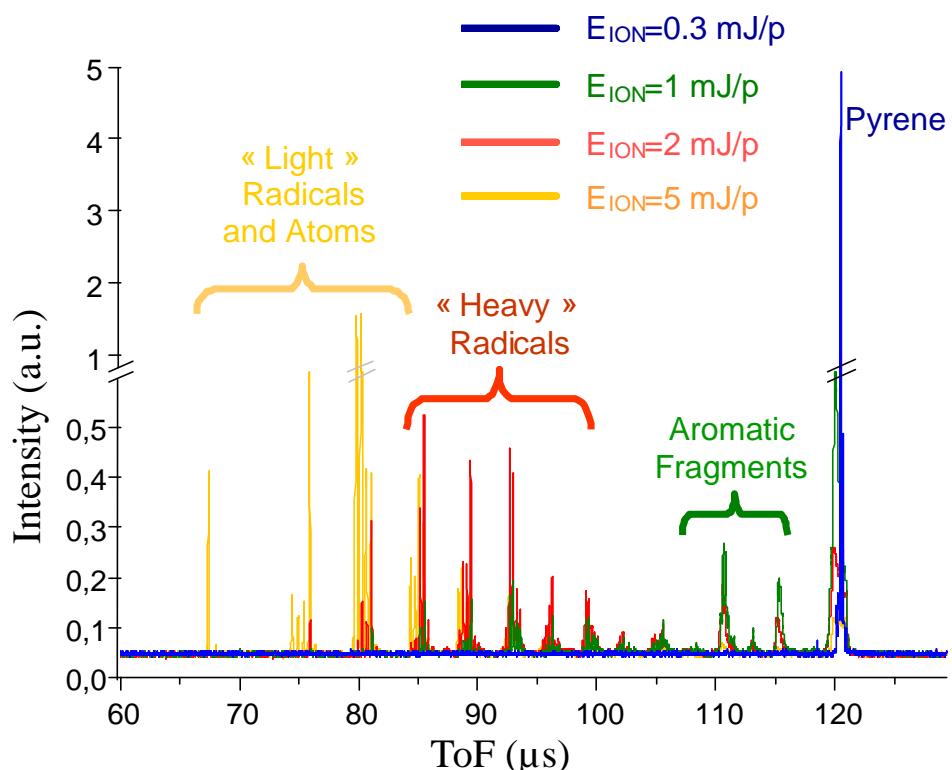


figure II.26. : Superposition de spectres de désorption d'un échantillon de pyrène pur obtenus pour différentes valeurs de E_{ion} et à une énergie de désorption fixée à 2,3 mJ/p.

Sans surprise, on remarque la correspondance entre l'augmentation progressive des signaux associés aux fragments et la diminution du signal associé au HAP. Un examen plus attentif permet cependant de vérifier que les fragments n'apparaissent pas simultanément. Grossièrement, quatre classes de

fragments peuvent être distinguées : les fragments ayant conservé un ou plusieurs noyaux aromatiques et les chaînes hydrocarbonées C_xH_y les plus lourdes ($x=9$ et 10) apparaissent les premiers i.e. à l'énergie d'ionisation la plus faible (optimum vers 1mJ/p), suivis des C_xH_y "lourds" ($x=4$ à 8) – optimum vers 2 mJ/p , des C_xH_y "légers" ($x=2$ et 3) - optimum vers 5 mJ/p , et finalement des atomes de carbone et d'hydrogène³¹.

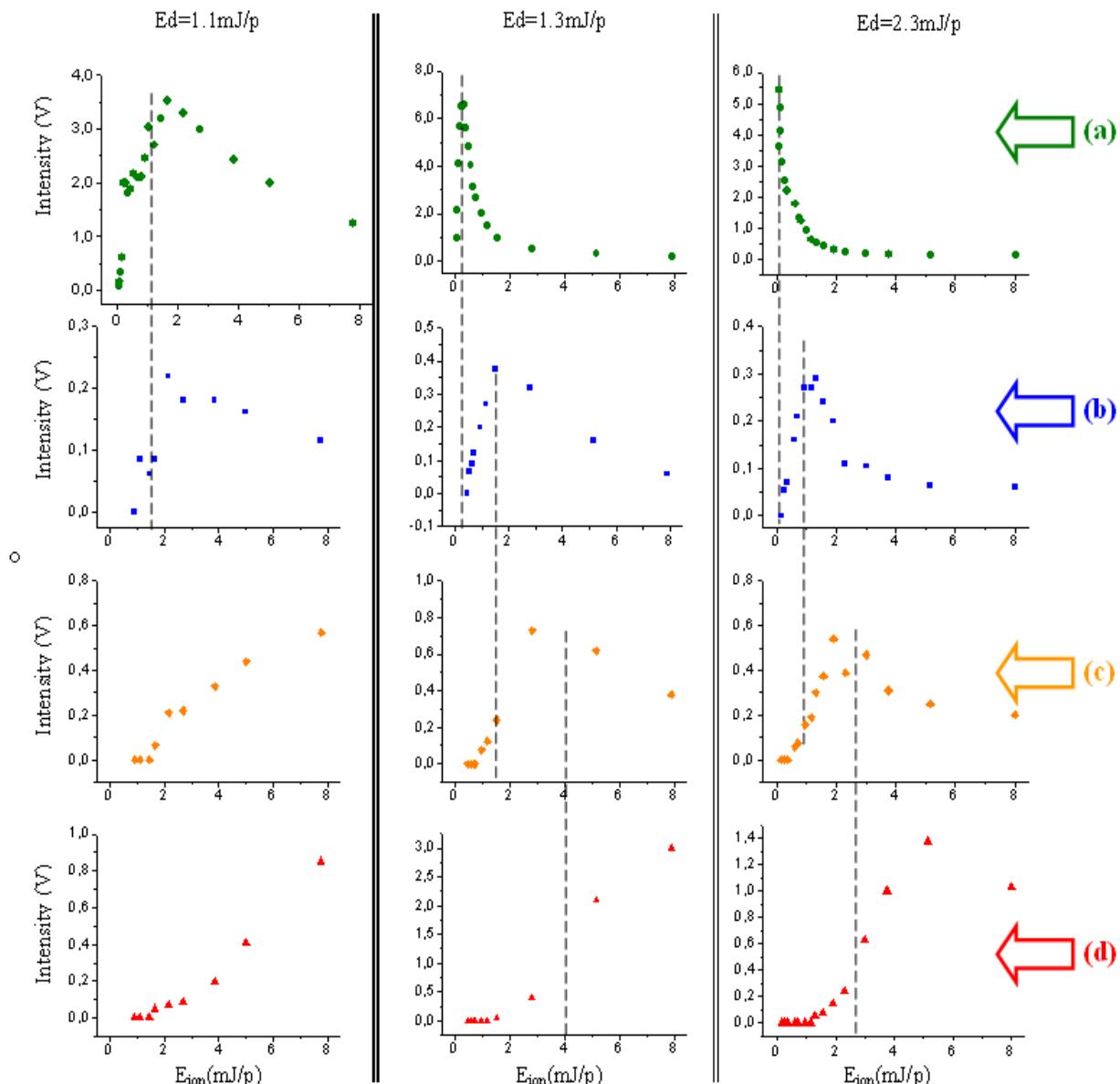


figure II.27. : Evolution des pics correspondants aux 4 classes de particules : la molécule "parent" (pyrène) (a), un de ses fragments aromatiques (b), un fragment hydrocarboné lourd C_6H_2 (c) et léger C_3H (d) avec l'énergie d'ionisation pour différentes énergies de désorption.. Les lignes verticales pointillées soulignent la coïncidence entre la décroissance d'une classe de particules et l'apparition de la classe suivante (d'après [Faccinetto 2008])

La figure II.27 présente pour 3 énergies de désorption, l'évolution avec E_{ion} de l'amplitude des pics de 3 fragments sélectionnés : un aromatique ($m/z=150$), un radical "lourd" (C_6H_2 , $m/z=74$) et un radical

³¹ En fait ces derniers n'apparaissent de manière significative qu'à des énergies très élevées, uniquement accessible en configuration sphérique (cf. §-II.3.1.b)

"léger" (C_3H , m/z=37). Pour faciliter les interprétations, nous avons également reporté la réponse du pic de pyrène obtenue lors de l'étude présentée au paragraphe précédent. On peut d'abord noter que quel que soit le fragment, sa distribution en E_{ion} se décale vers les basses énergies tout en se congestionnant quand E_d augmente. Cette propriété déjà observée pour la molécule parent au paragraphe précédent généralise à toutes les espèces présentes dans les spectres le rôle de l'énergie interne dans leur dissociation progressive.

De plus, pour une énergie de désorption donnée, les distributions de chaque classe de fragments (et de la molécule) sont manifestement décalées les unes par rapport aux autres. Ainsi, le commencement de la décroissance du signal associé au HAP coïncide avec l'augmentation soudaine du signal correspondant au fragment aromatique. De même, la diminution de ce dernier coïncide avec l'apparition du radical "lourd", la diminution du radical "lourd" avec l'apparition du "léger". En revanche, aucune relation entre la distribution en E_{ion} du HAP et de celles des C_xH_y n'a pu être mise en évidence (par exemple, aucune nouvelle inflexion dans la courbe du HAP n'est détectée lors de l'apparition des radicaux). Ceci donne des indications importantes sur les chemins de fragmentation. En premier lieu, ceci démontre qu'aucune fusion entre fragments et/ou HAP n'apparaît pendant les processus de désorption/ionisation. Surtout, ces observations tendent à montrer que même à des énergies de désorption importantes, le HAP ne se dissocie jamais directement en radicaux légers voire en atomes mais *via* l'apparition de fragments aromatiques qui à leur tour, à E_{ion} plus élevée, se dissocient en radicaux lourds.

Ces observations sont en accord avec le mécanisme de fragmentation dit du "ladder-switching" développé par le groupe de Boesl [Boesl 1982, 1991]. D'après ce modèle, une molécule "parent" irradiée par des impulsions nanoseconde de plus en plus intenses continue à absorber des photons au dessus du potentiel d'ionisation jusqu'à un seuil en énergie, caractérisé par l'apparition de canaux de dissociation. Les fragments ioniques ainsi générés absorbent à leur tour des photons jusqu'à se fragmenter eux-mêmes, suite à l'apparition de nouveaux canaux. Nos observations tendent à montrer que dans le cas du pyrène, il existe quatre canaux distincts de dissociation. La connaissance de ces canaux et des fragments qui leur sont associés pourrait conduire à l'obtention d'un outil d'investigation de structure moléculaire particulièrement précis.

II.4. Conclusion

Les études décrises le long de cette première partie répondaient à un double objectif : il s'agissait d'abord d'identifier et de caractériser les différents mécanismes intervenant dans notre technique de désorption laser, ionisation laser et spectrométrie de masse d'échantillons solides. Parallèlement, cette meilleure compréhension de notre technique devait permettre d'en améliorer la sensibilité, la sélectivité et la résolution. Pour ce faire, nous avons opté pour une stratégie d'études paramétriques, en jouant successivement sur divers éléments de l'expérience (la longueur d'onde du laser de désorption, l'énergie des impulsions laser, le délai entre l'émission de ces impulsions ou la géométrie des faisceaux). Deux systèmes ont ainsi été testés, la glace et les HAP. Ce choix s'imposait d'évidence : tous deux étaient au centre des principaux projets développés au sein de l'équipe ANATRAC lors de mon arrivée au laboratoire. Ils ont en outre l'avantage d'avoir deux statuts très différents vis-à-vis de ces travaux : substrat (ou matrice) dans le cas de la glace et adsorbat (ou dopant) dans celui des HAP. Dès lors, il n'est guère surprenant que certaines caractéristiques propres à l'une ou l'autre espèce aient été étudiées de manière spécifique. C'est par exemple le cas des phénomènes d'agrégation rencontrés lors de la désorption de la glace. Tout ceci n'empêche évidemment pas la mise en évidence de propriétés communes. La plus remarquable est le caractère résonant de la désorption par excitation d'un mode de vibration propre aux molécules étudiées et plus généralement de la bonne concordance entre les spectres d'absorption et le rendement de la désorption. Sous certaines conditions (en termes de longueur d'onde, de concentration et de densité d'énergie déposée), ceci permet de désorber de manière exclusive un composant présent dans un échantillon binaire. Mieux, en faisant varier ces paramètres, on peut se replacer dans le régime "classique" (au sens de la technique MALDI)

de co-désorption. Dans le cas de la glace, ceci peut également mener à l'apparition d'agrégats (hydratés) mixtes dont on donnera quelques exemples dans la seconde partie.

Concernant les mécanismes de désorption, deux processus ont pu être identifiés en analysant la dynamique de la plume. Le premier, la vaporisation normale, d'origine purement thermique et vraisemblablement associé à l'utilisation d'impulsions nanoseconde, se retrouve dans toutes nos études. Le second, l'explosion de phase, ne se rencontre qu'en cas de couplage fort entre le laser et l'échantillon. En l'occurrence, il a pu être identifié avec certitude dans le cas de la désorption par excitation électronique à 532 nm d'échantillons de solution aqueuse gelée de sels métalliques et lors de la désorption résonante de la glace par excitation du mode de vibration O-H, mais pas lors de la désorption à 532 nm ou par excitation du mode de vibration C-H de HAP. Moyennant l'utilisation du modèle développé par Kelly et al [Kelly 1988, 1990, 1992], nous avons alors pu remonter à la vitesse (modérément supersonique) des molécules d'eau éjectées puis à la température de surface (proche de la température critique) lors de ce processus. Si on retrouve les mêmes tendances pour les agrégats d'eau légers, seule la vaporisation normale a pu être mise en évidence pour les agrégats plus lourds ($n > 25$). Ces travaux ont été confortés par les simulations de dynamique moléculaire de Zhigilei et al [Zhigilei 1997, 1998b], simulations qui nous ont en outre permis de préciser la provenance des molécules désorbées : en surface pour les agrégats légers (et le monomère), en (micro-)volume pour les autres, et d'établir un lien potentiel avec l'apparition du régime de co-désorption dans le cas d'échantillon binaire [Leveugle 2007].

Les études en fonction de l'énergie des lasers ont permis de décrire le couplage entre les processus de désorption et d'ionisation à travers la variation de l'énergie interne des molécules éjectées (et du nombre de collisions au sein de la plume à haute énergie de désorption). De fait, l'énergie interne devient un paramètre pertinent (quoique non quantifié pour l'instant – cf. §-III.3.4) pour décrire la compétition entre la désorption et la fragmentation suivant un modèle identique au mécanisme du ladder-switching [Boesl 1982, 1991].

Si l'ensemble de ces travaux ont permis d'optimiser le rendement de désorption, il est vite apparu que seule l'augmentation du volume ionisé et la limitation de la dispersion spatiale des molécules irradiées permettraient d'augmenter efficacement la sensibilité et la résolution de notre technique. Ceci a pu être réalisé grâce à l'utilisation de nouvelles géométries (dites cylindrique puis top-hat) pour le laser d'ionisation en remplacement du classique faisceau gaussien utilisé jusqu'alors. On donnera dans le §-IV.1.2.b.2 une estimation précise de ces nouvelles performances. Retenons pour l'instant que ces modifications ont permis d'obtenir un contrôle suffisant de l'énergie d'ionisation pour permettre à la fois la caractérisation du couplage désorption-ionisation et l'obtention de spectres non fragmentés. Ces travaux ont également permis de développer de nouveaux outils de diagnostic et de contrôle des produits éjectés, complémentaire de nos études en sélectivité suivant la longueur d'onde. Ainsi, les distributions en énergie de désorption ont d'ores et déjà rendu possible l'identification d'isomères de HAP. Ces travaux trouveront leur prolongement au §-III.1.3 dans le cas d'échantillons comprenant plusieurs HAP. Plus généralement, en augmentant de manière contrôlée l'énergie interne, on peut avoir accès aux différents canaux de fragmentation ce qui pourrait permettre l'investigation structurelle de molécules lourdes. À l'inverse, l'obtention de spectres sans fragment permettra de simplifier grandement l'analyse d'échantillons complexes, notamment les suies naturelles, comme nous le verrons dans le §-IV. C'est dans le cadre de ces expériences que nous complèterons utilement nos travaux de caractérisation par une étude de l'influence des interactions entre le substrat (en l'occurrence du carbone) et les molécules adsorbées (les HAP) sur les processus de désorption/ionisation.

Chapitre III : Potentiel analytique et technologique

La caractérisation de notre dispositif et ses performances sont aujourd'hui suffisantes pour en exploiter pleinement certaines potentialités. Nous présentons dans ce chapitre une liste (non exhaustive) d'applications possibles, certaines étant par ailleurs déjà mises en œuvre dans notre laboratoire. Leur nature est extrêmement variée : technologique (nettoyage laser, MALDI IR) ou analytique (profilométrie, étude d'échantillons complexes), d'intérêt environnemental (production d'agrégats de formaldéhyde, de méthanol et d'éthanol)³² ou encore biologique (agrégats de tryptophane, de nicotine, imagerie MALDI). Dans la suite, nous distinguerons les applications liées à la désorption sélective (§-III.1) et à la co-désorption (§-III.2). Dans un second temps, nous présenterons quelques perspectives de recherche visant à améliorer encore la représentation et le contrôle des processus mis en jeu dans notre technique expérimentale.

III.1. Désorption sélective

III.1.1. Profilométrie

L'utilisation de la technique de désorption laser résonante par excitation du mode de vibration O-H pour des expériences de profilométrie a été initialement proposée par Livingston et al dans [Livingston 2000]. Il s'agissait d'irradier grâce à un laser à électrons libres (FEL) les couches successives d'échantillons de glace dopée en gaz d'intérêt atmosphérique. La concentration en dopant, mesurée simultanément, permettait alors de remonter aux profils de diffusion et d'en déduire leur coefficient de diffusion D. Le grand avantage de cette technique par rapport à d'autres plus classiques (par exemple la découpe mécanique suivie d'une analyse par chromatographie) réside dans son excellente résolution spatiale en profondeur, typiquement inférieure au micromètre (cf. §-II.1.1.c). Ceci permet de réduire l'étude du temps de diffusion à quelques dizaines de minutes contre plusieurs semaines habituellement. Par ce procédé, les auteurs ont ainsi pu mesurer D pour l'acide chlorhydrique [Livingston 2001] et le méthanol dans une gamme de température comprise entre 169 et 195 K ou pour l'ammoniac à T=140 K [Livingston 2002a,b]. Le dioxyde de soufre et le butane ont également été étudiés sans succès, aucun signal n'ayant pu être détecté.

Dominé et Xueref [Dominé 2001] ont cependant constaté des différences considérables dans les résultats obtenus avec les autres techniques, quatre ordres de grandeur pour HCl [Thibert 1997, Fluckiger 2000]. Plusieurs hypothèses au niveau de la préparation de l'échantillon ou de la technique elle-même ont été émises pour expliquer cet écart. Les études préliminaires que nous avons réalisées sur des échantillons structurés de glace-éthanol-glace (structures dites en "sandwich") semblent privilégier le rôle des phénomènes thermiques lors de l'interaction laser-échantillon, notamment de part l'existence de molécules désorbées plusieurs centaines de μ s après le tir laser. Des études complémentaires sont requises pour comprendre comment ces effets thermiques initiés pendant la durée de l'impulsion peuvent induire une diffusion du dopant dans la glace. Une perspective

³² L'étude des HAP adsorbés à la surface des suies de combustion qui constitue l'un des axes de recherche de notre équipe fera l'objet du quatrième chapitre

intéressante est l'utilisation du laser pico/femtoseconde présenté au §-III.3.2, les phénomènes thermiques étant très limités à ces échelles de temps.

Notons pour conclure que le mode d'elongation C-H pourrait offrir des opportunités similaires, bien que la profondeur de pénétration soit plus importante dans ce cas (du moins pour les HAP, cf. §-II.1.2.c).

III.1.2. Nettoyage laser

Depuis son introduction en 1991 [Zapka 1991], la technique de nettoyage par impulsions lasers a démontré son efficacité dans l'élimination de contaminants. Ses applications couvrent une grande variété de domaines, de la fabrication de circuits intégrés [Lu 2000] à la décontamination nucléaire [Delaporte 2003], en passant par la préservation du patrimoine culturel [Kautek 1997]. Il s'agit principalement de prévenir tout dommage au substrat pollué pendant l'opération. Ceci est d'une importance toute particulière dans le cas de la restauration de manuscrits parchemins ou imprimés. Ils représentent en effet des cas fort complexes à traiter puisque une très petite quantité de matériau doit généralement être évaporée tout en préservant la fragile matrice organique que constitue le manuscrit [Kollia 2004, Rudolph 2004]. Plusieurs longueurs d'onde ont pu être testées dans cette optique et il semble que le traitement à 532 nm donne les résultats les plus prometteurs, sans décoloration apparente ni modification chimique.

Afin d'illustrer le potentiel de la désorption sélective pour ces tâches, nous avons appliqué notre technique au nettoyage d'échantillons de glace "sale", fabriqués en mélangeant par ultrasons de l'eau pure et de la suie collectée dans une flamme de diffusion d'acétylène. La solution colloïdale ainsi obtenue a été gelée à l'azote liquide, transférée dans notre enceinte à vide puis irradiée en différents points par 100 tirs laser à $\lambda=532$ nm et $E_d=7$ mJ/pulse. Les spectres de masse correspondants indiquent l'éjection préférentielle de suies, ce qui confirme la décoloration des zones irradiées (cf. fig. III.1). Par contraste, les spectres de masse de ce même échantillon, cette fois exposé à des tirs lasers à $\lambda=3,1$ μm montrent l'éjection simultanée de composés carbonés et d'eau (ainsi que de clusters mixtes). Ceci pourrait être lié au fait que les suies, tout comme la glace, absorbent à 3,1 μm (ces particules étant généralement considérées comme des corps noirs) ou encore à la performance de la glace comme matrice MALDI organique. Ces résultats très prometteurs renforcent la nécessité d'une caractérisation poussée des paramètres optimisant l'interaction laser-échantillon, en fonction de la nature du contaminant et de sa relation avec le matériau contaminé (voir à ce sujet §-IV.1.1.b et §IV.1.2.b.1).



figure III.1. : Nettoyage par désorption laser sélective à 532 nm de la surface d'un échantillon de glace polluée par des suies. Les tâches claires correspondent à la surface traitée [Mihesan 2005b]

III.1.3. Analyse d'échantillons complexes

Les études menées selon l'énergie de désorption présentées au §-II.1.2.b.1 ont mis en évidence le caractère spécifique de la réponse de chaque HAP, défini par un seuil de désorption, un rendement optimum et une plage d'efficacité. La sélectivité en énergie de la désorption est préservée dans le cas d'échantillons complexes. Cette assertion est illustrée par de nouvelles études réalisées sur des mélanges équimolaires de pyrène et d'anthracène puis d'acénaphthène et d'anthracène [Mihesan 2008a]. Dans les deux cas, la spécificité des distributions en énergie de désorption est préservée comme on peut le constater en comparant les figures II.10 et III.2. Dans le cas du mélange

acénaphtène/anthracène, la différence entre les deux distributions est mince (comme on pouvait s'y attendre au regard des distributions correspondant aux échantillons purs) mais suffisante pour être mise en évidence, notamment dans la décroissance des signaux à énergie de désorption élevée. Ceci permet d'attribuer un potentiel analytique à cette approche. Cette possibilité reste néanmoins à relativiser dans la mesure où l'énergie de liaison entre les HAP et leur substrat (d'autres HAP dans la présente étude, du charbon actif au §-IV) conditionne l'efficacité de la désorption et donc les distributions en E_d des HAP. En d'autres termes, on pourra au mieux comparer des HAP adsorbés sur le même substrat.

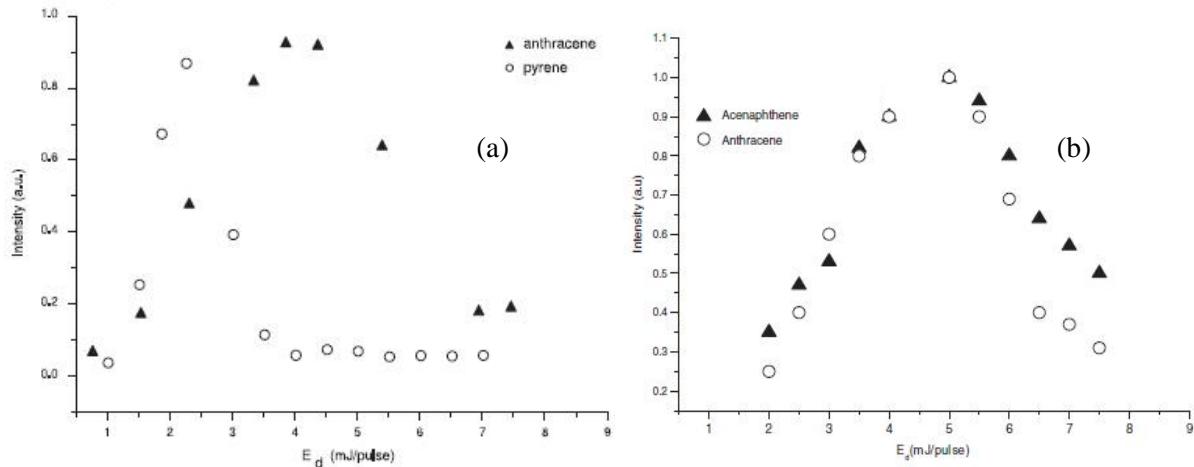


figure III.2. : Evolution de l'amplitude des pics d'anthracène et de pyrène avec E_d lors de la désorption d'un mélange équimolaire de pyrène/anthracène (a) ; des pics d'acénaphtène et d'anthracène lors de la désorption d'un mélange équimolaire anthracène/acénaphtène(b) [Mihesan 2008a]

Cette restriction ne s'applique pas aux études suivant la longueur d'onde. On a vu au §-II.1.1.a et §-II.1.2.a.1 que la forme spécifique des bandes d'absorption des différentes espèces analysées se retrouvait dans l'efficacité de la désorption et ce, indépendamment de la nature du substrat (cf. §-II.2.1). Cette sélectivité en longueur d'onde offre des perspectives analytiques tout aussi intéressantes que celles décrites précédemment. Cette véritable "signature paramétrique" pourrait ainsi compléter d'autres analyses (type REMPI ou étude en énergie) pour distinguer, par exemple, des isomères ou identifier des masses proches quand les conditions expérimentales exigent une dégradation de la résolution (étude à haute énergie par exemple).

III.2. Co-désorption

III.2.1. MALDI IR

Depuis son introduction au milieu des années 80 [Karas 1985, 1987], la technique MALDI est usuellement associée à des sources lasers UV pulsées. Cependant, dès 1991 Overberg et al démontrent la faisabilité d'un couplage avec des sources IR, à savoir un laser Er:YAG ($\lambda=2,94 \mu\text{m}$) [Overberg 1990] puis un laser à CO₂ ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$) [Overberg 1991]. Plus tard, la démocratisation (toute relative) des sources accordables comme les OPO IR et les FEL ont permis d'étendre ces études à d'autres longueurs d'onde notamment autour de 3 μm (correspondant aux modes d'elongations O-H, C-H, N-H) et de 6 μm (C=O). L'apparition de diodes lasers de forte puissance a également conduit à s'intéresser à la région des harmoniques (1,45-2 μm) sans résultat tangible jusqu'à présent [Caldwell 1997, Menzel 2001].

Cette pléthore d'études est justifiée par le nombre important de matrices de grandes potentialités (voir [Dreisewerd 2003a] pour un inventaire exhaustif de ce domaine). Ainsi certaines, comme le glycérol ou le tris/HCl constituent un environnement physiologique favorable pour l'analyte, contrairement à l'immense majorité des matrices UV fortement acide. De ce point de vue, la glace, bien que ses performances en tant que matrice IR soit encore sujettes à caution [Berkenkamp 1996, Dreisewerd 2003b] est un matériau extrêmement prometteur puisque constituant l'environnement naturel des molécules biologiques.

Autre avantage de la technique MALDI IR : elle est reconnue comme une méthode bien plus douce que sa variante UV [Dreisewerd 2003b], conduisant à un degré de fragmentation des ions particulièrement bas. Enfin, elle permet d'étudier les analytes photosensibles ayant une absorption UV importante.

Malgré ces atouts, cette technique est encore relativement peu utilisée. Ceci s'explique avant tout par une méconnaissance des mécanismes de désorption/ionisation qui lui sont associés [Menzel 2001, Dreisewerd 2003b] quand l'approche MALDI UV est relativement bien caractérisée. Les investigations sur les systèmes simples que nous avons présentés dans le chapitre précédent pourraient apporter une contribution utile à ce domaine. Elles se poursuivent actuellement dans le cadre d'un nouvel axe de recherche que nous détaillerons au §III.2.3.

III.2.2. Production d'agrégats hydratés

L'étude d'agrégats hydratés permet d'établir un pont entre la molécule organique ou biologique isolée et son environnement naturel, l'eau [Balog 2004]. Par ailleurs, des agrégats hydratés existent dans la nature : par exemple dans l'atmosphère comme précurseurs des gouttelettes dans les nuages ou encore dans l'eau liquide [Stillinger 1980].

Pour illustrer le potentiel de notre technique à produire de tels édifices moléculaires, nous présentons dans ce paragraphe quelques travaux portant sur des complexes d'intérêt environnemental (formaldéhyde, méthanol, éthanol) puis biologique endogène (tryptophane) et exogène (nicotine). Notons que ces travaux ont été réalisés avec des échantillons obtenus par congélation de solution aqueuse, procédé dont on a vu au §-II.1.1.d qu'il favorisait la formation d'agrégats.

III.2.2.a. Agrégats organiques

III.2.2.a.1. Formaldéhyde

Emis par le manteau neigeux [Jacobi 2002, Hutterli 2002], et précurseur d' HO_x [Grannas 2002] le formaldéhyde joue un rôle important dans la photochimie de la troposphère arctique [Sumner 1999], notamment dans la diminution de la couche d'ozone dans ces régions [Michalowski 2000]. Ceci justifie l'intérêt croissant pour les processus physico-chimiques impliqués dans l'incorporation de cette molécule et l'évolution du système formaldéhyde – glace [Sumner 2002, Perrier 2002, Dominé 2002].

C'est dans cette optique que des spectres de masse extrêmement riches ont été obtenus par désorption résonante de mélanges d'eau – formaldéhyde gelés (cf. fig. III.3) [Mihsan 2004]. Outre les clusters d'eau pure, toujours présents dans ce type d'études, de longues séries de clusters (jusqu'à 40 molécules d'eau) ont pu être attribuées à des complexes hydratés du formaldéhyde hydrogéné et déshydrogéné $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ et à des agrégats mixtes $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_n$ et

$\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ ³³. Des études Raman menées en parallèle par notre équipe ont permis de relier la formation des clusters à la congélation d'oligomères préalablement formées en phase liquide [Lebrun 2003, Chazallon 2005]. La coïncidence temporelle des distributions de vitesse des espèces désorbées que nos travaux mettent en évidence (cf. fig. III.4 pour HCO^+ et $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})$) confirme cette origine commune.

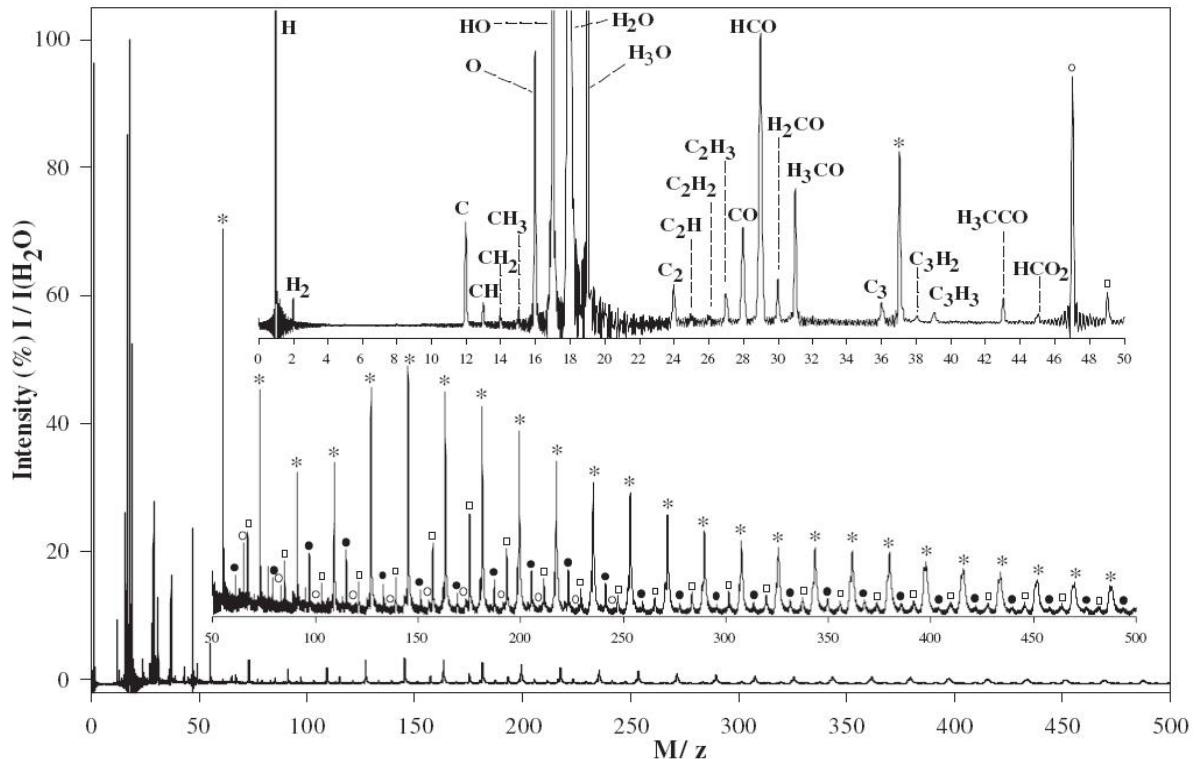


figure III.3. : Vue d'ensemble d'un spectre de masse obtenu par désorption laser résonante d'un échantillon gelé de formaldéhyde/eau (15 mol%). La série $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est indiquée par le symbole (*), $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ par (o), $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ par (□) et $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ par (●) [Mihesan 2004]

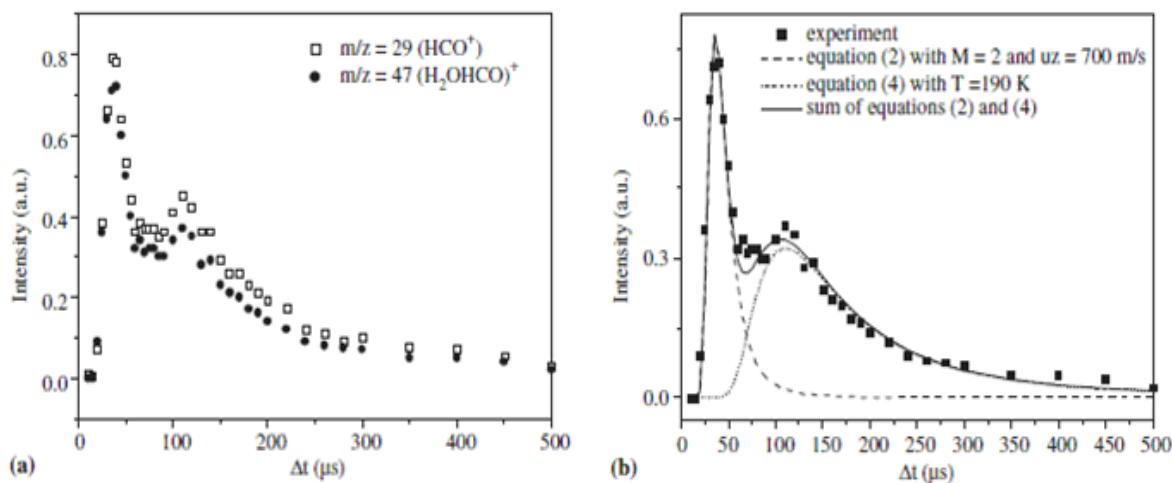


figure III.4. :

(a) Distributions de vitesse des espèces HCO^+ et $(\text{H}_2\text{OHCO})^+$ obtenues par désorption laser résonante d'un échantillon gelé de formaldéhyde/eau (15 mol%)

(b) Ajustement des données expérimentales par la somme de deux distributions de type maxwellien (cf. §-2.1.1.5.1) [Mihesan 2004]

³³ Du fait des superpositions de masses (par exemple $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ coïncide avec $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_{n+5}$) seuls les agrégats contenant $p=1$ ou 2 molécules de formaldéhyde ont pu être identifiés avec certitude

D'un point de vue plus fondamental, on retrouve dans ces distributions les deux régimes de désorption décrits au §-II.1.1.e.1 (cf. fig. III.4). Le même traitement analytique a été appliqué à l'explosion de phase, conduisant à l'estimation de la température de surface : environ 500 K, et à celle de la vitesse d'entrainement des molécules dans la plume de désorption : 700 m/s (M=2), en cohérence avec les résultats précédents.

III.2.2.a.2. Méthanol et éthanol

Si un certain nombre d'études rapportent la production de clusters hydratés de méthanol ou d'éthanol par techniques SIMS/FAB (Spectrométrie de masse par ionisation secondaire / Bombardement atomique rapide) [Katz 1986, Sunner 1988, Boryak 1997, Kosevich 1997], rares sont celles à employer la technique de la désorption laser pour générer de tels complexes [Ziskind 2004]³⁴. Dans ces travaux réalisés sur des solutions gelées de l'une ou l'autre espèce, les pics observés dans les spectres de masse peuvent être attribués à des agrégats de la forme $[Me\ H]^+(Me)_p(H_2O)_n$, $p \leq 6$, $n \leq 12$, et $[Et\ H]^+(Et)_p(H_2O)_n$, $p \leq 7$, $n \leq 7$, Me symbolisant le méthanol, Et l'éthanol (cf. fig.III.5). Si l'agrégation des molécules d'alcool semble au moins aussi importante que pour le formaldéhyde, l'hydratation est en revanche bien moins prononcée. De plus, seule la forme hydrogénée conduit à la formation de complexe hydraté. Ces observations qui soulignent l'importance du type de molécules incorporées dans la glace dans les processus d'agrégation sont en accord avec les études SIMS/FAB précédentes.

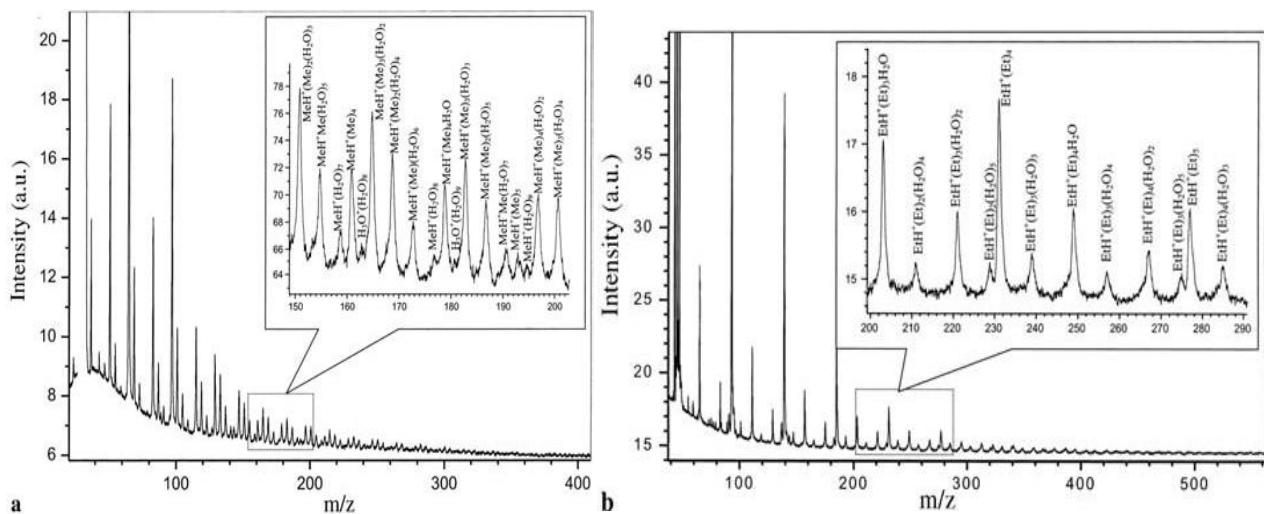


figure III.5. : Vue d'ensemble et zoom de spectres de masse obtenus par désorption laser résonante d'un échantillon gelé (20 mol%) de méthanol/eau (a) et d'éthanol/eau (b) [Ziskind 2004]

Cependant, ces expériences montrent que les agrégats n'apparaissent que lorsque la température de l'échantillon (hors irradiation laser) est proche de 180 K. Pour les auteurs ce comportement pourrait indiquer la nécessité d'une transition vers la phase liquide pour initier les processus d'agrégation. Au contraire, nos travaux ne montrent pas de différence notable dans les spectres de masse entre 90 K (température pour laquelle l'échantillon est indiscutablement solide) et 190 K. Ceci représente un avantage certain pour notre technique puisqu'en travaillant à basses températures, on évite les problèmes que posent habituellement les pressions de vapeur importantes lors de l'utilisation de spectromètre de masse.

³⁴ Un parallèle intéressant peut être établi entre ces travaux et ceux de Brutschy et al [Sobott 1997,1998] dans lesquels le méthanol et l'éthanol jouent le rôle de solvant et conduisent à la formation d'agrégats (cf. §-II.2.2.b)

III.2.2.b. Agrégats d'intérêt biologique - cas du Tryptophane et de la Nicotine

III.2.2.b.1. Tryptophane

Le tryptophane est un acide aminé hydrophobe jouant un rôle capital dans la synthèse des protéines. Il est également précurseur d'hormones aussi importantes que la sérotonine (responsable de l'humeur) ou la mélatonine ("l'hormone du sommeil"). A ce titre, il est bien sûr au centre d'innombrables études. Les méthodes de production d'agrégats hydratés de tryptophanes sont habituellement basées sur des techniques classiques d'electrospray ou d'évaporation thermique *via* l'utilisation de jets moléculaires croisés [Rizzo 1986, Philips 1988, Peteanu 1988, Mons 1999, Snoek 2001], et généralement limitées aux composés contenant deux ou trois molécules d'eau³⁵. Une seule expérience d'ablation laser a été reportée à notre connaissance dans la littérature [Snoek 2002], mais elle conduit à la formation du seul composé Tryptophane-(H₂O)₃. Par contraste, nos expériences mènent à la production de Tryptophane-(H₂O)_n avec jusqu'à 10 molécules d'eau (cf. fig. III.6) [Ziskind 2004], tout en évitant l'utilisation de jets moléculaires croisés à la fois coûteux et difficile à mettre en œuvre.

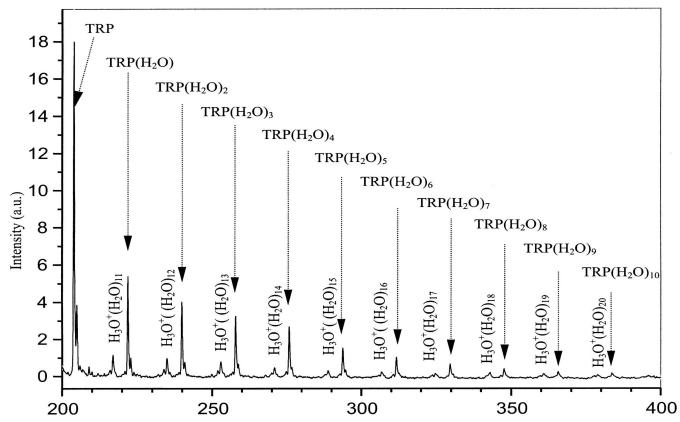


figure III.6. : Série d'agrégats hydratés de tryptophane obtenue par désorption laser résonante d'une solution gelée de tryptophane/eau (1 mol%) [Ziskind 2004]

III.2.2.b.2. Nicotine

Alcaloïde présent dans les feuilles de tabac la nicotine est le composant essentiel de la cigarette. Il provoque une augmentation de la pression sanguine et du rythme cardiaque, une libération d'adrénaline, et réduit l'appétit. Surtout, son action puissante sur certains neurotransmetteurs en fait une substance rendant fortement dépendant son consommateur, la présence d'eau dans le cerveau influençant largement la liaison entre la nicotine et ce récepteur [Amiri 2007]. Si on recense de nombreux travaux théoriques [Elmore 2000, Hammond 2005, Munoz-Caro 2005] ou expérimentaux [Graton 2002, Seydou 2008] sur la nicotine en solution liquide, peu ont analysé son

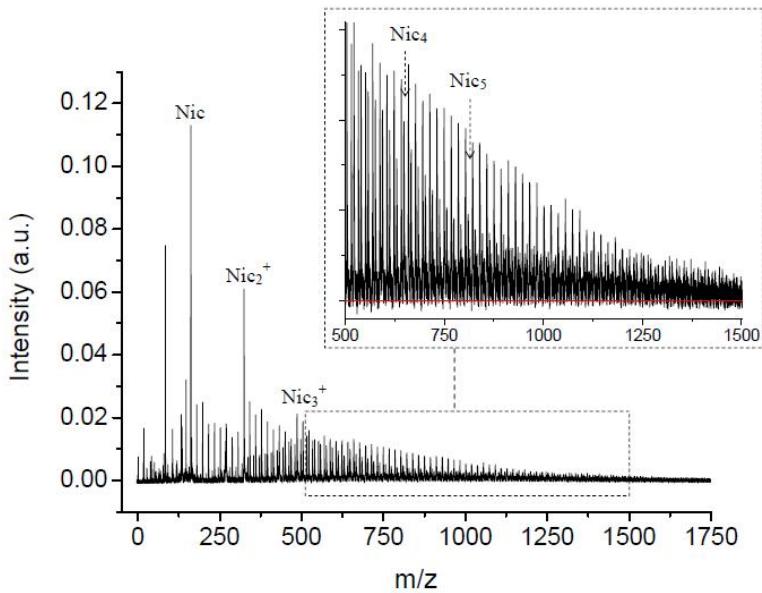


figure III.7. : Vue d'ensemble et zoom d'un spectre de masse obtenu par désorption laser résonante d'un échantillon gelé de nicotine/eau (1 mol%) [Mihesan 2008]

³⁵ Ces techniques s'avèrent en revanche efficaces pour générer des clusters hydratés à partir d'autres acides aminés (hydrophiles) Arginine [Kohno, Toyama 2006] ou des bases : Adénine et Thymine [Kim 1996].

hydratation. Une étude en ce sens a été réalisée en collaboration avec une équipe du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Paris XIII [Mihesan 2008b]. La comparaison entre des spectres infrarouges obtenus par transformée de Fourier (FTIR) et des calculs théoriques ont ainsi pu mettre en évidence la formation d'agrégats faiblement hydratés de nicotine en solution. La structure des conformères a également pu être déterminée. Parallèlement, nous avons obtenu des spectres de désorption extrêmement riches (jusqu'à 1500 m/z, cf. fig. III.7), des agrégats hydratés de type $(\text{Nicotine})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ avec $p=5$ et $n=9$ ayant pu être identifiés avec certitude (cf. note 32 p.54). Notons que ces clusters sont systématiquement accompagnés de leurs formes hydrogénée et déshydrogénée. La présence de nicotine déshydrogénée étant extrêmement peu probable en solution, ces clusters sont donc très vraisemblablement produits lors de la désorption ou dans la plume.

III.2.3. Imagerie MALDI

L'imagerie par spectrométrie de masse MALDI (MALDI-MSI) permet de localiser et d'identifier des molécules présentes le long de la surface d'échantillons solide ou liquide. Si l'échantillon est une section mince de tissu il est alors possible d'étudier la répartition de composés endogènes ou exogènes dans cette section. Depuis son introduction suite aux travaux des groupes de Sweedler et Caprioli, l'imagerie MALDI a connu de nombreux développements et s'est révélé une stratégie particulièrement intéressante pour localiser dans des tissus des peptides [Garden 1996], protéines [Caprioli 1997, Chaurand 1999, Fournier 2003], lipides [Jackson 2005],... mais également pour suivre la distribution des médicaments et de leurs métabolites [Troendle 1999]. L'imagerie MALDI est une imagerie non ciblée ne requérant donc pas de connaissances préalables des composés à étudier et permettant l'obtention d'autant d'images moléculaires que de composés détectés à partir de la surface. Les nombreux développements déjà réalisés au cours des dernières années sur l'instrumentation, la préparation des échantillons [Chaurand 2006, Lemaire 2006], l'analyse et le traitement des données [Crecelius 2005] ont permis à l'imagerie MALDI d'acquérir ses lettres de noblesse au côté des autres techniques d'imagerie (échographie, IRM, rayons X). Cependant, les performances de cette technologie peuvent encore être accrues, notamment en termes de résolution spatiale, de gamme dynamique et de sensibilité. Force est de constater que la prochaine révolution ne peut venir que d'une étude des mécanismes fondamentaux impliqués dans les processus MALDI. En effet, moins d'un millième d'ions sont généralement formés sur l'ensemble de la matière ablatée par tir laser, le reste étant fragmenté ou désorbé sous forme d'agrégats. On a vu précédemment que ces agrégats ne se désolvatent pas nécessairement complètement lors de leur analyse par spectroscopie de masse à temps de vol (ce qui peut d'ailleurs constituer un avantage certain pour d'autres études comme celles des agrégats hydratés vues au §-III.2.2). Ce phénomène ainsi que le détachement progressif des molécules de matrice de l'agrégat au cours du temps-de-vol génèrent une augmentation importante du bruit de fond des spectres et diminuent l'intensité correspondant au signal de l'analyte. L'étude de ces mécanismes de désolvatation constitue donc un pré-requis indispensable à l'amélioration de la technique MALDI-MSI, étude qui prolonge nos analyses sur les processus d'agrégation présentés tout au long du chapitre II et dans le paragraphe précédent. Ces travaux constituent un nouvel axe de recherche pour l'équipe ANATRAC, qui s'inscrit dans le cadre d'une collaboration amorcée à l'automne 2009 avec l'équipe d'Isabelle Fournier du Laboratoire de Neuroimmunologie des Annélides (LNA) de Lille 1 et du groupe de Gérard Bolbach du Laboratoire des BioMolécules associé à l'Université Pierre et Marie Curie, à l'Ecole Normale Supérieure et au CNRS.

III.3. Perspectives de recherche

Si les études précédentes permettent d'esquisser une représentation assez fidèle des mécanismes mis en jeu dans notre technique, celle-ci reste encore lacunaire par certains aspects. De

nouvelles voies d'exploration ont été initiées à la fois pour combler ces lacunes et poursuivre l'amélioration du contrôle des paramètres expérimentaux. Elles concernent notamment l'augmentation de l'énergie disponible du laser de désorption et la modification de son régime temporel, la mise en œuvre d'une ionisation multi-photonique résonante et le couplage avec d'autre technique de diagnostic laser.

III.3.1. Développement d'un système OPO/OPA

Une des limitations actuelles de notre système est le peu d'énergie disponible pour la désorption dans la région des 3 µm. Ceci n'a pas permis d'observer d'explosion de phase lors de la désorption de HAP ni de caractériser le couplage désorption-ionisation aussi complètement qu'à 532 nm sur les HAP. Une telle étude serait pourtant souhaitable pour comparer l'influence du régime de désorption (explosion de phase et vaporisation normale) sur les processus de fragmentation, l'apport d'énergie interne, et – dans le cas d'échantillon à base de glace– sur la génération d'agrégats et le passage du régime de désorption sélective à celui de co-désorption.

Pour dépasser ces limites nous avons initié le développement d'un amplificateur paramétrique optique (OPA) sur la base de cristaux non-linéaires de LiNbO₃. Implémenté à la suite de l'OPO, il devrait permettre d'amplifier l'idler jusqu'à des énergies estimées à une dizaine de mJ/pulse, tout en conservant l'accordabilité dans le domaine 2,7-4 µm .

III.3.2. Désorption par laser femto/picoseconde accordable

Toujours au niveau des mécanismes de désorption, on sait que la nature des espèces désorbées et du régime de désorption est très largement liée à la durée de l'interaction laser-matière. L'utilisation d'un laser femto/picoseconde dont le laboratoire vient de s'équiper réduira très sensiblement cette durée et permettra les comparaisons avec notre dispositif actuel. Par ailleurs, l'implémentation d'un générateur de différence de fréquence (DFG) et OPA (TOPAS) pourrait permettre de tester la possibilité de translater notre technique de désorption laser résonante infrarouge dans le domaine des femto/picosecondes. La grande accordabilité en fréquence de ce dispositif nous permettra en outre d'étendre ces tests à de nouvelles bandes de vibration, par exemple le mode C=O vers 6 µm. Enfin, contrairement à notre source IR actuelle, ce dispositif devrait bénéficier de la puissance nécessaire pour reproduire dans la région spectrale autour de 3µm nos études en énergie menées à 532 nm.

Pour exploiter cet outil multi-usager, nous avons développé un nouveau dispositif portable au cours de la thèse de C. Mihsan

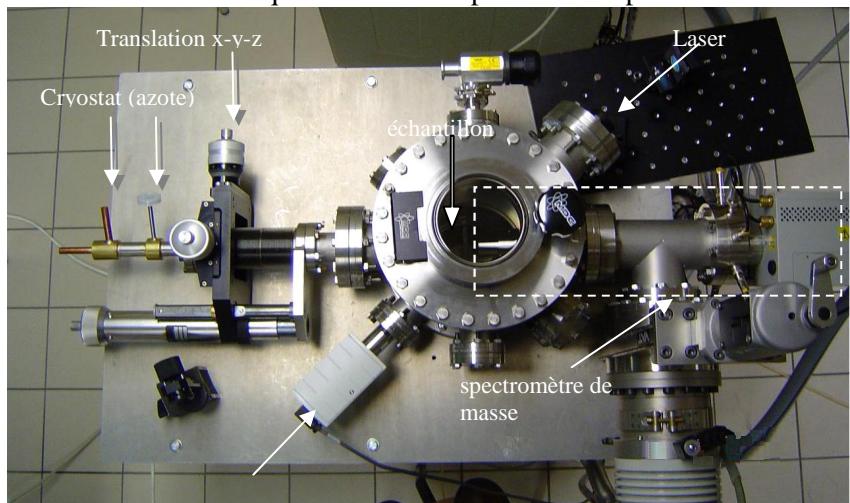


figure III.8. : Vue d'ensemble du dispositif de désorption portable

(cf. fig. III.8). Cette installation actuellement opérationnelle comporte notamment une enceinte ultravide à multiples entrées permettant la mise en œuvre de nouvelles techniques de diagnostic qu'on détaillera plus bas, un spectromètre de masse quadripolaire (HIDEN Analytical), complémentaire de

notre spectromètre de masse à temps de vol, un dispositif de pompage différentiel, un cryostat à Hélium liquide (ARS) et un contrôleur de température permettant l'obtention d'isotherme précise (ces deux derniers éléments n'étant pas présents sur la photographie).

III.3.3. Etude suivant la longueur d'onde d'ionisation : réflexions sur la réalisation d'une ionisation REMPI

Dans les travaux présentés jusqu'à présent, l'ionisation des espèces désorbées est réalisée à longueur d'onde fixe, 266 nm, assurée par un laser Nd:YAG quadruplé. Un prolongement logique de nos travaux consiste à compléter les études paramétriques en longueur d'onde au niveau de l'ionisation. Ceci sera réalisé à travers le développement de la technique REMPI (cf. §-I.3.1.b), obtenant (quand les conditions s'y prêtent) un gain important en termes de sensibilité et de sélectivité par rapport à la photo-ionisation non résonante et le bombardement électronique. Ceci suppose une bonne connaissance des spectres UV-Visible des espèces concernées. De ce point de vue, la situation est assez contrastée.

III.3.3.a. Cas de l'eau et de ses agrégats

Le spectre UV de l'eau est évidemment parfaitement connu (cf. [Mota 2005] pour une vue d'ensemble). Quatre bandes d'absorption centrées respectivement autour de 7,4 eV (167 nm), 9,7 eV (128 nm), 10,0 eV (124 nm) et 10,2 eV (122 nm) ont ainsi pu être identifiées. Elles sont associées à des transitions entre l'état électronique fondamental \tilde{X}^1A_1 et les états excités (dissociatifs) \tilde{A}^1B_1 , \tilde{B}^1A_1 , \tilde{C}^1B_1 et \tilde{D}^1A_1 . Ces états marquent l'origine de séries d'états de Rydberg convergeant vers l'état ionisé fondamental ou le premier état excité et qui donne lieu à une série de pics aisément observables à partir de 9 eV. Certains de ces états, notamment ceux liés à la bande \tilde{C}^1B_1 ont précisément été utilisés comme intermédiaires résonants d'études REMPI (2+1) une couleur grâce à l'utilisation de laser accordable dans la région des 217-250 nm [Vrakking 1993, Glab 1998, Dickinson 2000, Uselman 2007].

Malheureusement, de telles études n'existent pas – à notre connaissance – pour les agrégats. On peut néanmoins trouver quelques travaux théoriques portant sur les clusters les plus légers d'une part [Harvey 1998, Chipman 2005], les clusters $(H_2O)_n$, $n=8, 11, 20, 40$ et 50 d'autre part [Miller 2004], ainsi que des études expérimentales réalisées à longueur d'onde fixe (193 et 243 nm) [Poterya 2008]. Quelques propriétés communes peuvent être dégagées. En premier lieu, les états excités étudiés sont dissociatifs, comme pour le monomère, conduisant non pas à un morcellement en agrégats plus légers mais plutôt à la perte d'un hydrogène ou d'un radical OH (ce dernier cas étant plus conforme à nos propres observations). D'autre part, l'accroissement de la taille des clusters conduit à la fois à un décalage vers le bleu des spectres UV et à l'élargissement des bandes étudiées (cf. fig. III.9), en parfait accord avec les études comparatives sur l'eau en phase gaz et liquide (on retrouve ici le concept de lien entre la molécule isolée et la phase condensée). De fait, on peut craindre que la largeur des bandes UV ne fasse perdre tout caractère sélectif à une étude REMPI.

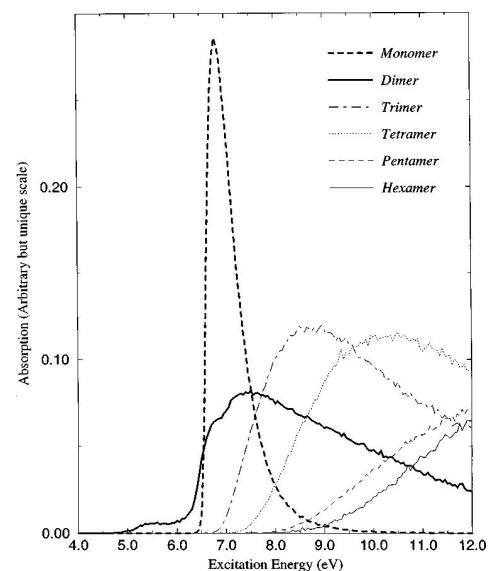


figure III.9. : Spectre d'absorption UV de la molécule d'eau et de ses 5 premiers agrégats [Harvey 1998]

Ce constat doit néanmoins être nuancé en l'absence de données plus précises, notamment concernant la structure rovibrationnelle de ces bandes. De plus, si une telle étude ne permet pas de distinguer chaque cluster pris individuellement, elle pourrait cependant permettre de séparer les gros clusters des plus légers. D'autre part, la largeur importante de ces bandes facilite la mise en coïncidence du laser d'ionisation avec des niveaux énergétiques intermédiaires. Ainsi, nos études réalisées à 266 nm (4,7 eV) sont résonantes par absorption de deux photons avec les clusters les plus légers (en particulier entre n=2 et 5, cf. fig. III.9).

Notons pour conclure que le potentiel d'ionisation diminuant avec la masse du cluster pour se stabiliser autour de 117 nm (10,6 eV), une ionisation (résonante du fait de l'élargissement des bandes d'absorption) 1+1 photons est réalisable. Ceci nécessite des lasers de longueur d'onde particulièrement courte, par exemple des lasers excimères [Poterya 2008].

III.3.3.b. Cas des HAP

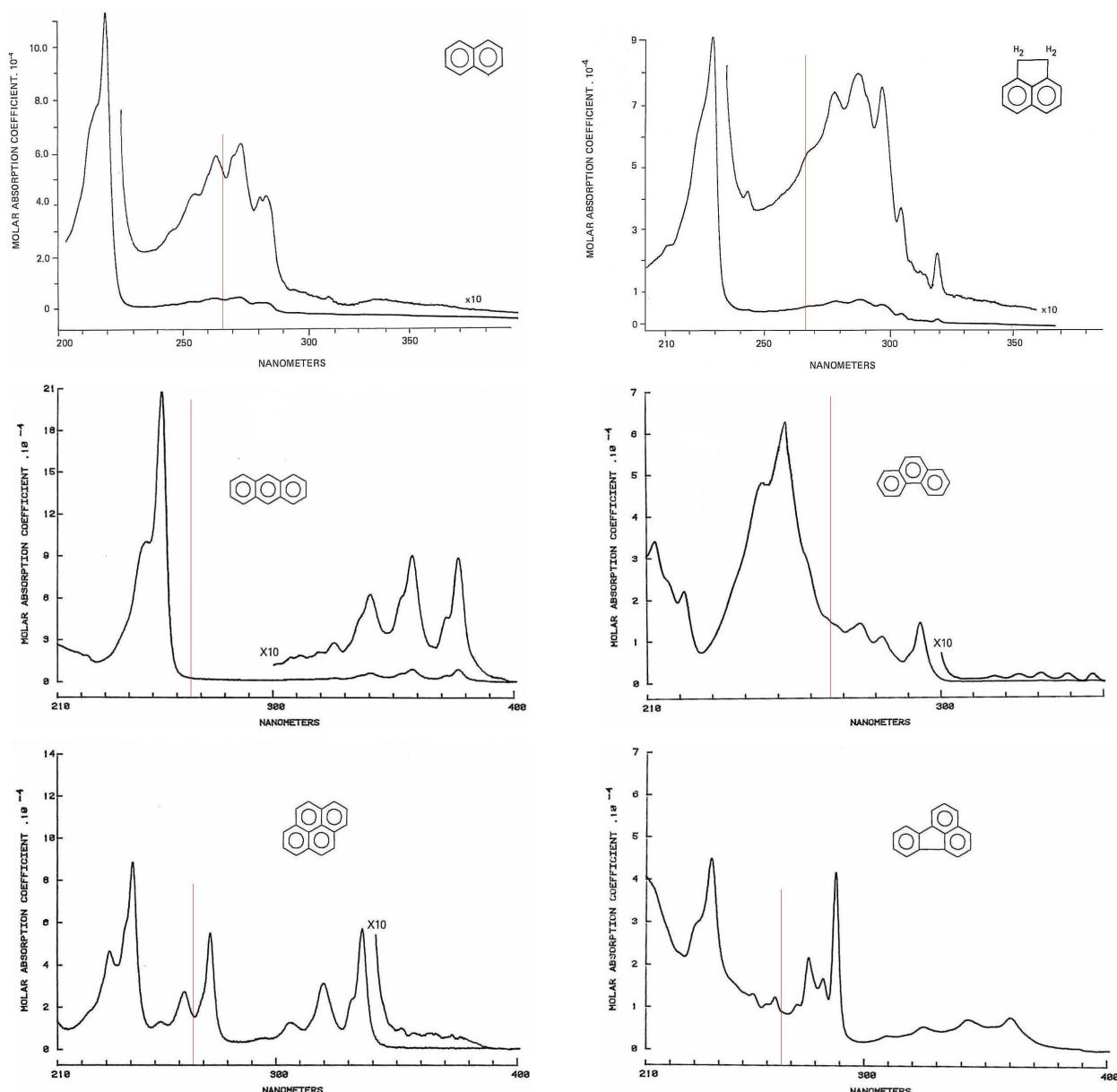


figure III.10. : Spectre d'absorption UV-visible des 6 HAP étudiés (d'après [Atlas PAH 1983]). Les traits verticaux correspondent à $\lambda=266$ nm

Les spectres UV-Visible des HAP les plus connus (et plus particulièrement de ceux présents dans la liste des polluants prioritaires établie par l'EPA) peuvent être trouvés dans la littérature [Atlas PAH 1983]. A titre indicatif, nous avons représenté sur la figure III.10 ces spectres pour les 6 HAP utilisés dans les études précédentes, enregistrés à température ambiante par spectrophotométrie de solutions diluées de cyclohexane (moins de 5mg.L⁻¹).

La présence de bandes d'absorption dans l'UV et le visible est liée à l'existence d'orbitales liantes π totalement occupées et antiliantes π^* totalement libres caractéristiques des noyaux aromatiques [Salama 1996, Zimmermann 2001]. Ces orbitales correspondent à des états électroniques singulets $S_{n, n \geq 0}$ (cf. fig. III.11.b). A partir de l'état fondamental S_0 il va alors s'établir des transitions UV pour les HAP légers, visibles (voire IR) pour les plus lourds, l'écart énergétique diminuant avec la masse des molécules. Le premier état excité S_1 étant généralement situé en dessous de la moitié du potentiel d'ionisation, une ionisation résonante 1+1 une couleur à partir de S_0 doit être abandonnée³⁶. Elle peut en revanche être réalisée à travers des transitions impliquant les états supérieurs $S_{n, n \geq 2}$ (cf. fig. III.11.f) dans la gamme des 200-300 nm. Les études réalisées à 266 nm s'inscrivent dans ce cadre (cf. traits verticaux sur la fig. III.10).

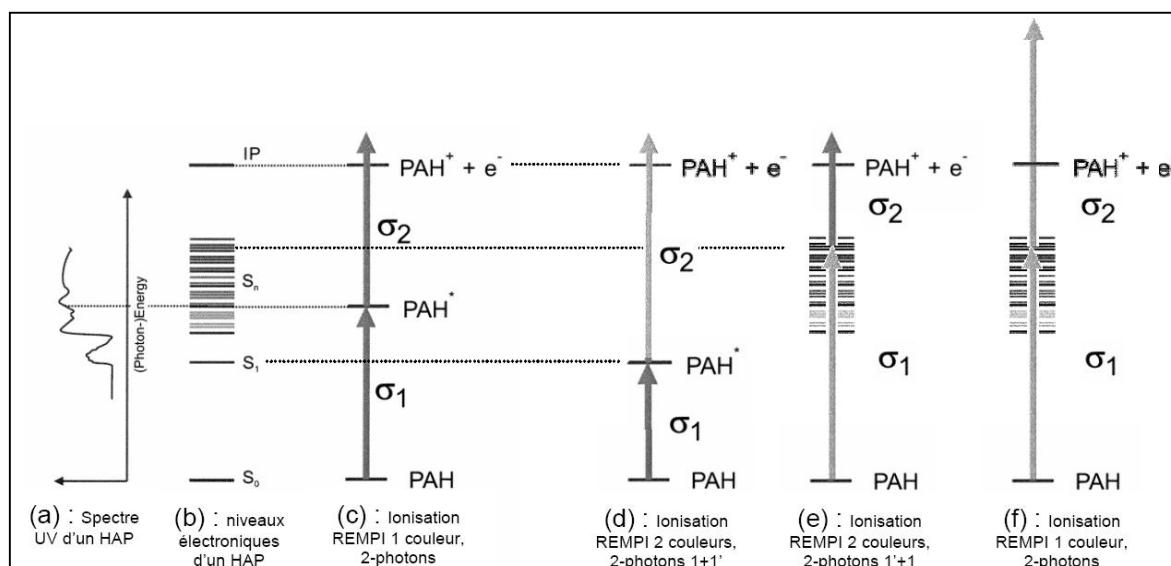


figure III.11. : Principe de la photoionisation REMPI à une et deux couleurs des HAP. σ_1 et σ_2 représentent les sections efficaces d'absorption et d'ionisation (d'après [Zimmermann 2001])

De fait, l'ionisation à 266 nm est résonnante pour la plupart des HAP. Comme pour les clusters d'eau, la largeur importante des bandes d'absorption liée au nombre conséquent de niveaux rovibrationnels de ces états électroniques ne garantit pas une bonne sélectivité, comme l'ont démontré les spectres REMPI de 17 HAP (cf. fig. III.12) réalisés par Zenobi et Haefliger dans [Haefliger 1998] et sur lesquels nous reviendrons au paragraphe suivant.

Un refroidissement des molécules par pompage différentiel, en réduisant la population de ces niveaux dans l'état électronique fondamental (i.e. "l'énergie interne" maintenue fois évoquée dans les paragraphes précédents) pourraient permettre de surmonter en partie ces difficultés. Une approche 1+1', 2 couleurs via l'état S_1 , bien que plus délicate à mettre en œuvre puisqu'elle nécessite l'alignement et la synchronisation de deux lasers accordables (par ailleurs disponibles au sein de notre laboratoire) pourrait également augmenter la sélectivité en évitant la congestion spectrale des niveaux S_2, S_3, \dots La sélectivité serait en principe encore améliorée par l'importante section efficace de la transition $S_1 \leftarrow S_0$,

³⁶ L'ionisation 1+2 une couleur via le niveau S_1 est évidemment possible mais elle nécessite 3 photons. Ceci la rend a priori moins attrayante que les approches à 2 photons.

ce qui permettrait de travailler avec relativement peu d'intensité laser pour le premier photon [Hager 1988, Velasquez 1998]. En revanche, une intensité laser importante est nécessaire pour assurer une ionisation efficace à partir du niveau S_1 . Malheureusement, il est possible que la longueur d'onde de ce deuxième photon coïncide avec des transitions $1'+1$ (cf. fig. III.11.d et e) ou $1+1$ par des états intermédiaires $S_{n, n \geq 2}$ (cf. fig. III.11.f) au risque de dégrader considérablement la sélectivité espérée. On l'a compris, la mise en œuvre de la technique REMPI appliquée aux HAP comme aux agrégats d'eau, ainsi que celle du refroidissement par pompage différentiel peuvent s'avérer délicates et les résultats loin d'être garantis. Cependant, elle pourrait présenter un intérêt supplémentaire, exposé au paragraphe suivant, qui justifie l'attention que notre équipe lui porte.

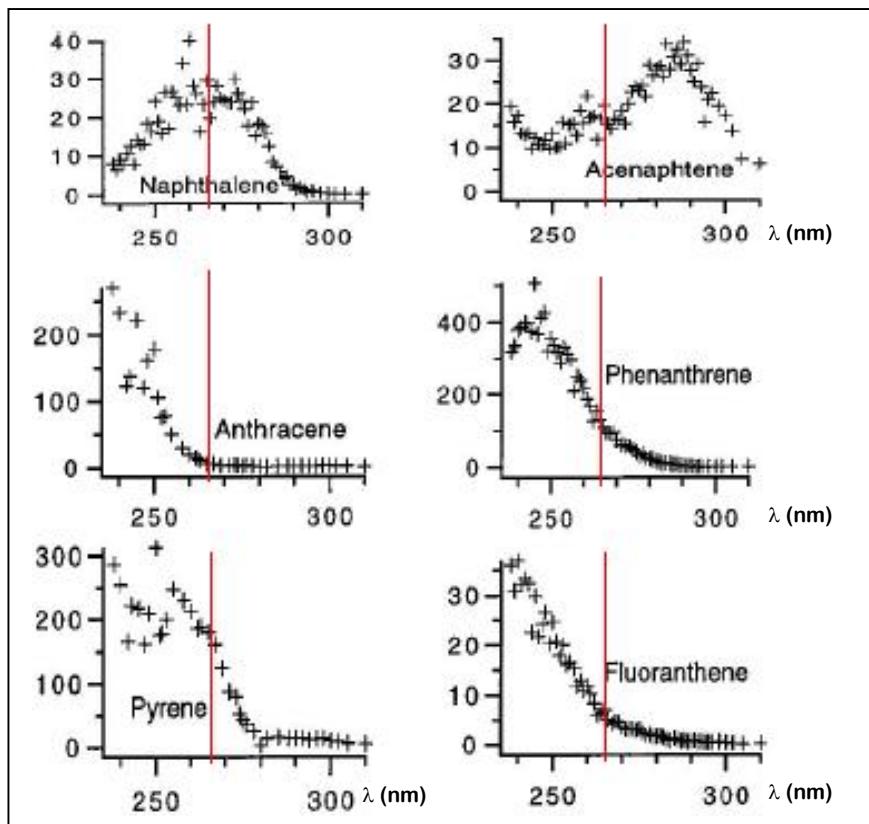


figure III.12. : Spectres REMPI 1+1 des 6 HAP étudiés, le trait rouge correspond à $\lambda_{ion}=266$ nm (d'après [Haefliger 1998])

III.3.4. Quelques pistes pour déterminer l'énergie interne

Les travaux de caractérisation du §-II.3 ont démontré le rôle de l'énergie interne acquis par les molécules lors de leur désorption dans la nature des spectres enregistrés. L'objectif de ce paragraphe est de proposer quelques pistes permettant de quantifier ce paramètre. On n'exposera dans la présente section que les solutions directement liées à l'utilisation de notre technique. D'autres pistes sont néanmoins envisagées, par exemple une étude de la fluorescence des HAP désorbés suivant la technique LIF (Laser Induced Fluorescence) dont ont discutera au §-IV.2.1.b.

III.3.4.a. Influence de l'accroissement de l'énergie interne sur les spectres REMPI

Dans l'étude REMPI réalisée par Zenobi et Haefliger les auteurs utilisent une technique similaire à la notre, à savoir le couplage de la désorption laser et de la photoionisation, les énergies utilisées étant comparables aux nôtres [Haefliger 1998]. Cependant, la désorption est réalisée par MALDI-IR, i.e. par excitation d'une matrice de poly(vinyl-chloride) libérant ainsi des HAP préalablement piégés (et parfaitement transparents à la longueur d'onde utilisée : 10,6 µm). Dans ces conditions, on peut supposer que l'énergie interne des HAP désorbées est faible. Or les spectres REMPI de la majorité des HAP étudiés se superposent avec les bandes UV correspondantes (cf. fig. III.10 et 12). De ce point de vue, ces travaux prolongent nos études de résonance obtenues par désorption à l'étape d'ionisation. Surtout, un apport en énergie interne lors de la désorption, correspondant au déplacement de la fonction de partition (i.e. au peuplement de niveaux rovibrationnels excités dans l'état électronique S_0 de base) conduirait d'une part à une diminution de l'écart moyen à combler vers l'état électronique excité, d'autre part à une multiplication des transitions entre niveaux nouvellement peuplés. En conséquence, les spectres REMPI correspondants devraient se décaler vers le rouge tout en s'élargissant. Dès lors, l'étude de ce déplacement et de ce décalage avec E_d pourrait nous permettre de quantifier l'énergie interne acquise lors de la désorption en terme de population m . Cette approche originale suppose bien sûr que ce décalage soit observable...

III.3.4.b. Evolution du temps de vol avec l'énergie interne

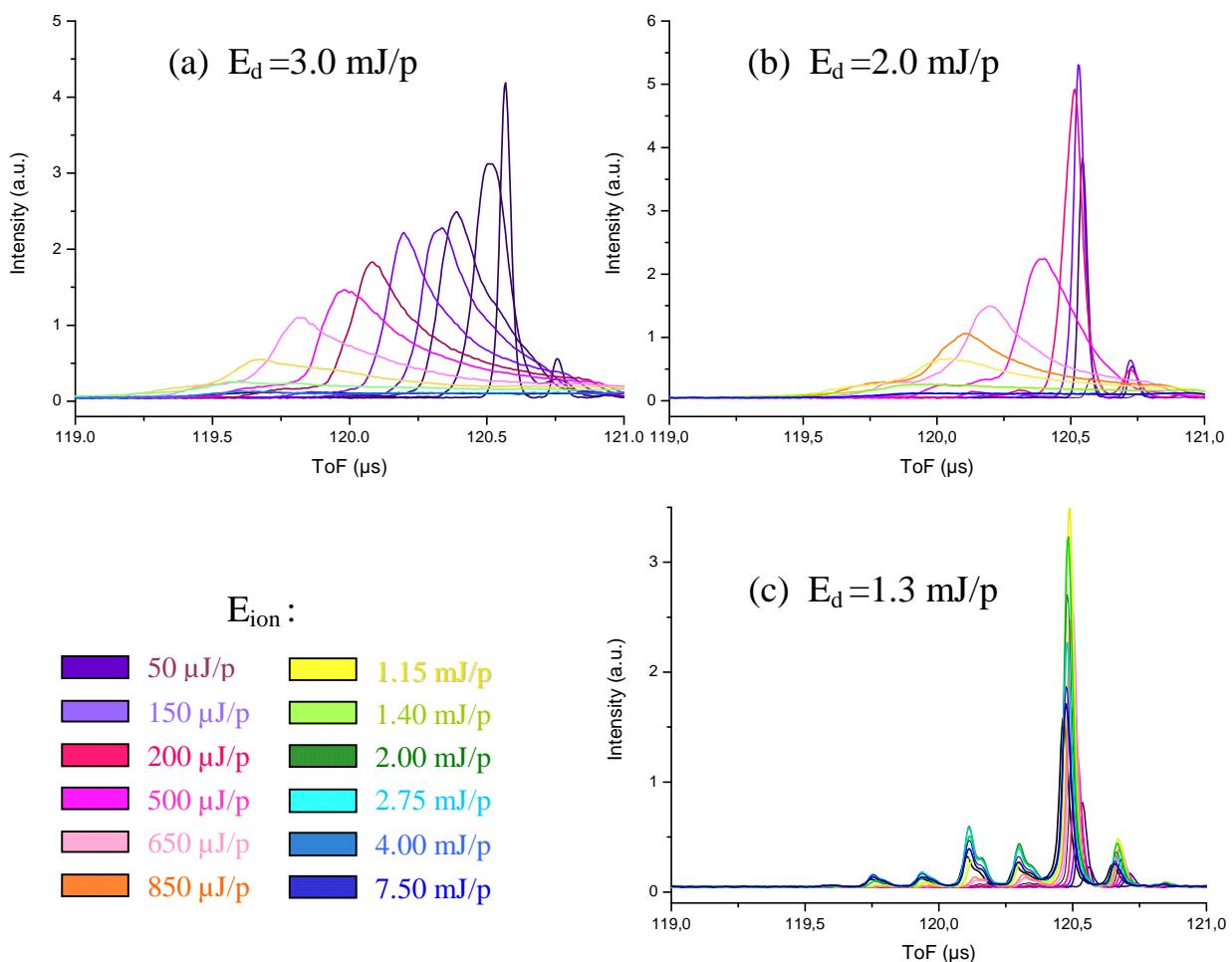


figure III.13. : Évolution du pic caractéristique du pyrène dans les spectres de temps de vol en fonction de l'énergie d'ionisation (selon un dégradé du violet (50 µJ/pulse) au bleu (7,5 mJ/pulse)) pour 3 valeurs de E_d : 3 mJ/pulse (a) ; 2 mJ/pulse (b) ; 1,3 mJ/pulse (c)

On s'intéresse maintenant à l'évolution avec E_{ion} du seul signal correspondant au HAP dans les spectres de temps de vol. La figure III.13.a montre une superposition de tels signaux, obtenue à $E_d=3$ mJ/pulse et pour une dizaine de valeurs de E_{ion} , comprises entre 50 μ J/pulse et 7,5 mJ/pulse.

On retrouve l'élargissement important du pic quand E_{ion} augmente. Cet élargissement est lié de nouveau à l'utilisation d'une énergie de désorption élevée pour le pyrène (cf. fig. II.26). On note au premier coup d'œil le déplacement du signal vers les temps courts avec l'augmentation de E_{ion} . Dans la mesure où les molécules de pyrène ionisées au même instant (instant donné par le délai $\Delta t=50$ μ s entre les tirs lasers de désorption et d'ionisation) ont la même vitesse, le décalage observé suppose qu'une partie de l'énergie interne emmagasinée lors de la désorption est convertie en énergie cinétique E_c lors de l'ionisation.

Cette hypothèse est confirmée par des études similaires réalisées à des énergies de désorption plus faibles qui mettent en évidence un resserrement des spectres (et un élargissement des pics moindre en accord avec la remarque précédente- cf. fig. III.13.b). Pour des valeurs proches du seuil de désorption, les spectres se superposent pratiquement (cf. fig. III.13.c) : l'énergie transférée du lasers vers les molécules est minimale. La figure III.14 où on a reporté la durée du temps de vol avec E_{ion} pour 3 valeurs de E_d résume ces considérations. A ce stade, toute interprétation de ces courbes reste hasardeuse mais elle pourrait permettre d'en déduire l'évolution de l'énergie interne avec E_d . Ceci nécessitera sans doute

d'affiner nos connaissances sur les mécanismes de conversion de l'énergie interne en E_c au niveau de l'ionisation. Plusieurs pistes sont à l'étude : on envisage ainsi de modifier la configuration de notre spectromètre à temps de vol (i.e. passer du mode reflectron au mode linéaire) pour simplifier l'étude. D'un point de vue plus fondamental, une étude similaire est actuellement réalisée sur les fragments générés à E_d ou/et E_{ion} élevée. Une étude à d'autre Δt est également envisagée.

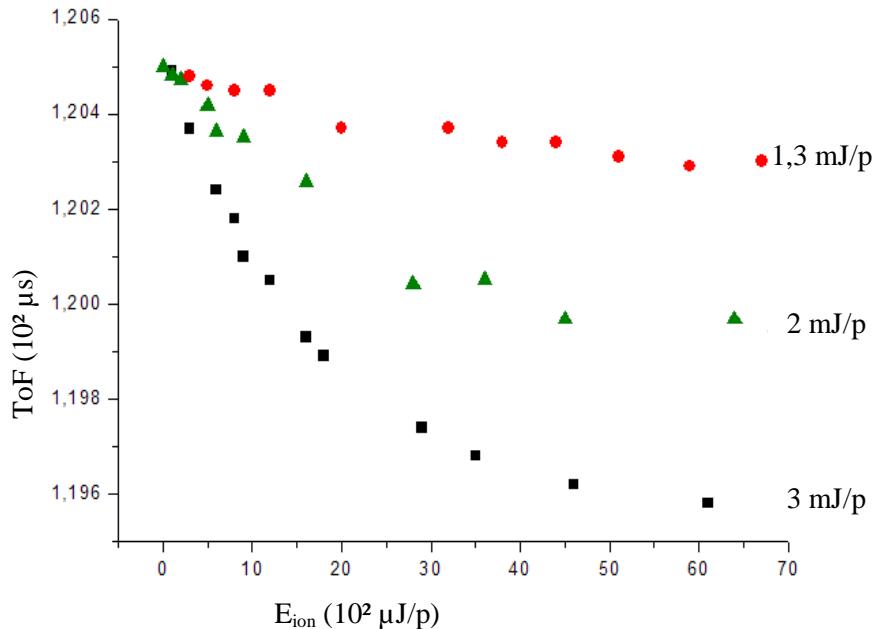


figure III.14. : Evolution du temps de vol du pic caractéristique du pyrène en fonction de l'énergie d'ionisation et pour 3 valeurs de E_d

III.3.5. Couplage avec d'autres techniques : caractérisation du plasma produit par ablation laser

Les nombreux piquages du dispositif portable décrit au §-III.3.2 nous permettront de coupler notre technique expérimentale à d'autres types de diagnostics optiques, comme la spectroscopie d'émission résolue spatialement et temporellement ou l'imagerie ICCD rapide, et électriques comme la mesure de courant ionique par sondes Langmuir. Ces techniques récemment développées par l'équipe pour caractériser les plasmas produits par ablation laser (cf. §-I.2.1.c) ont en commun d'analyser spécifiquement la plume de désorption : espèces présentes, cartographie, dynamique. Elles pourraient

permettre de confirmer les précédentes études, voire de combler les lacunes qui subsistent dans notre caractérisation de la désorption (en particulier au cas des hautes énergies de désorption).

La première partie de ce paragraphe sera consacrée à une présentation succincte du dispositif expérimental et de ces nouvelles techniques, les suivantes à la présentation des résultats sur les plasmas à caractère fondamental puis appliqués qui montreront toutes leurs potentialités.

III.3.5.a. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental repose sur l'utilisation de l'enceinte UHV à entrées multiples couplée à un banc de pompage destiné à assurer une pression de travail de l'ordre de 10^{-7} mbar. Un doigt (non refroidi dans le cas des expériences réalisées dans ce paragraphe) est placé sur platine de translation XYZ occupant une de ses entrées. Les échantillons solides par ablation laser de divers échantillons - métalliques (cuivre, aluminium,...) dans une étape de caractérisation préliminaire (cf. §-III.3.5.b), puis verres chalcogénures et céramiques avec un objectif plus appliquée (cf. §-III.3.5.c) fixés sur ce doigt sont irradiés normalement à leur surface ou à 45° par les impulsions laser ns de notre laser Nd:YAG doublé ($\lambda=532$ nm) focalisé ($\phi \sim 100 \mu\text{m}$ à la surface de l'échantillon) à des énergies inférieures ou égales à quelque 80 mJ/pulse (80 GW/cm^2) à comparer au 10 MW/cm^2 utilisés typiquement dans les expériences de désorption. Ainsi, ces études, bien que largement indépendantes des travaux décrits précédemment, les prolongeront en quelque sorte au cas des hautes énergies laser.

La dynamique du plasma³⁷ ainsi généré par ces impulsions peut être étudiée en enregistrant le courant ionique grâce à une ou plusieurs sondes Langmuir cylindriques en acier inoxydable ($\phi=0,8 \text{ mm}$, longueur : 5 mm , polarisées à -30 V) couplées à un ou plusieurs oscilloscopes rapides (Lecroy WaveRunner 6200A). Une approche complémentaire est la technique d'imagerie rapide réalisée par le biais d'une caméra CCD intensifiée (PI MAX, 576×384 pixels, porte temporelle : 20 ns), placée orthogonalement à l'axe d'expansion (cf. fig. III.15). Des informations sur la composition du plasma peuvent aussi être obtenues par spectroscopie d'émission résolue dans le temps. Pour ce faire, le plasma est échantillonné en tranches de 1 mm de large, parallèlement à la surface de l'échantillon grâce à une fente rectangulaire ($1 \times 5 \text{ mm}$) placée dans l'enceinte.

La sélection d'une tranche est réalisée en déplaçant l'échantillon et la lentille de focalisation du laser solidaire de la platine de translation XYZ. On obtient ainsi un bon rapport signal/bruit (>100) et une bonne résolution spatiale ($0,2 \text{ mm}$) sur une course de 80 mm .

Dans un premier temps, ces tranches sont focalisées sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Ocean Optics HR2000+) synchronisé sur le pulse laser (temps d'intégration : $1 \mu\text{s}$) qui permet d'avoir une vue d'ensemble du spectre d'émission. On utilise alors un monochromateur Jobin-Yvon H25 de focale 250 mm ou plus récemment un Princeton Acton à double réseaux (300 et 2400 traits/mm) de focale

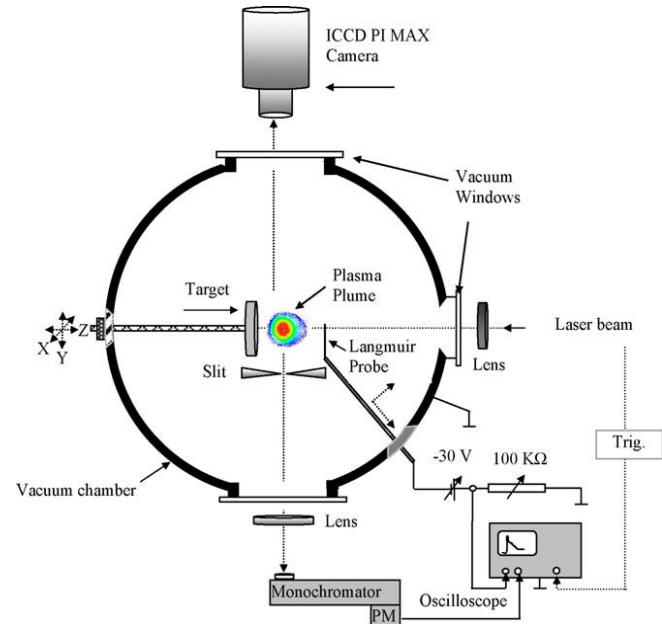


figure III.15. : Schéma de principe de l'expérience de caractérisation des plasmas générés par ablation laser

³⁷ On parlera dans la suite de ce paragraphe de plasma plutôt que de plume de désorption, le premier étant caractérisé par la présence d'espèces chargées (et ne nécessitant pas une étape d'ionisation supplémentaire pour être détecté par spectrométrie de masse), la seconde par la présence quasi-exclusive de neutres.

500 mm comme filtre passe-bande (largeur : 1 nm) pour étudier plus finement certaines raies d'émission caractéristiques.

Le signal transitoire est alors enregistré par la caméra ICCD ou par un photomultiplicateur à réponse rapide (Hamamatsu S1722-02). Cette méthode de diagnostic optique, récemment implanté sur notre dispositif expérimental (fin 2008) dans le cadre des thèses de Cristian Ursu puis Oana Pompilian sera utilisée dans la dernière partie de ce paragraphe.

III.3.5.b. Caractérisation du plasma

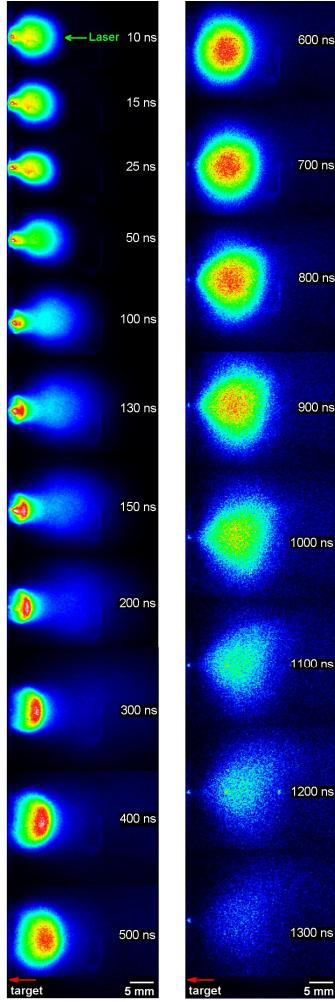


figure III.16. : Evolution de l'émission (visible) du plasma d'aluminium détectée par la caméra CCD intensifiée.

Une série d'impulsions laser de 40 mJ/pulse a été utilisée pour enregistrer les différentes images

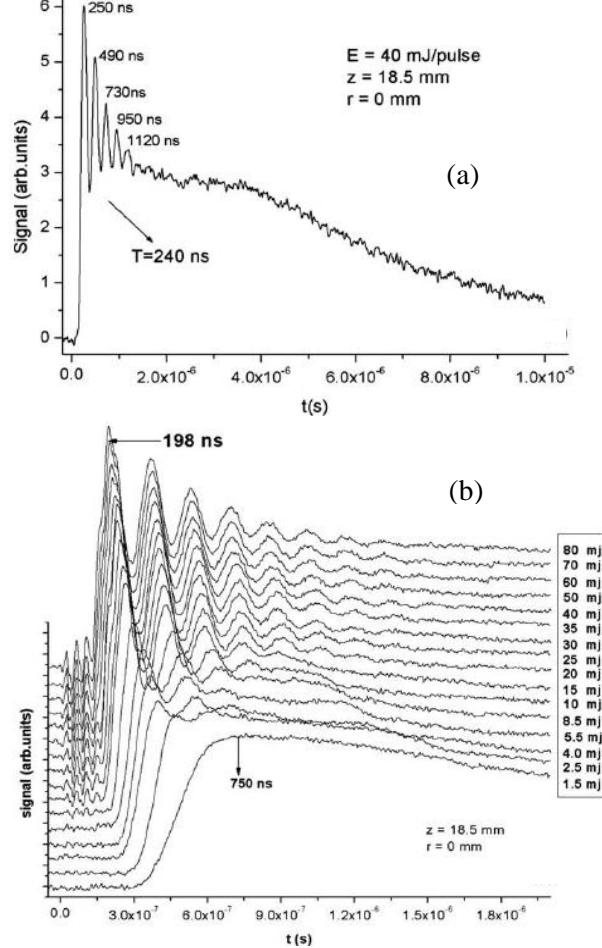


figure III.17. : Evolution du courant ionique enregistrée par la sonde Langmuir.

(a) Signal global obtenu pour des impulsions laser de 40 mJ/pulse

(b) Zoom sur la composante rapide, pour différentes énergies d'ablation

Les plasmas produits par ablation laser des échantillons métalliques étudiés – cuivre et aluminium – présentent deux caractéristiques communes importantes. En premier lieu, les images CCD révèlent la présence d'un processus de scission à l'intérieur du plasma en deux composantes lentes et rapides, présence déjà reporté dans [Eliezer 1989, Bulgakova 2000, Harilal 2002] (cf.

fig.III.16). Cette séparation survient très rapidement, au cours de l'interaction laser-matière. Après une phase quasi-stationnaire de quelques dizaine de ns, la composante rapide s'éloigne de la cible à grande vitesse (estimée à $\sim 5 \cdot 10^4$ m/s en mesurant la position correspondant au maximum d'émissivité à différents instants) pour disparaître (au moins pour sa partie visible) quelques 400 ns après l'impact. La seconde structure plus lente ($\sim 7 \cdot 10^3$ m/s) et quasi-sphérique a aussi une durée de vie plus longue – de l'ordre de 1500 ns – et qui dépend de l'énergie déposée par le laser. Ces premières observations sont confirmées par l'évolution du courant ionique enregistrée par notre sonde Langmuir qui révèle également la présence de deux structures - lente et rapide - à l'intérieur du plasma se déplaçant à des vitesses conformes à celles déterminées par imagerie (cf. fig.III.17.a).

La deuxième caractéristique commune à ces travaux est la présence d'une fluctuation périodique du courant électronique associé à la composante rapide. Si ces oscillations n'apparaissent qu'à une énergie seuil de 2,5 mJ/pulse, leur période ne dépend pas de l'énergie déposée (cf. fig. III.17.b). Ces deux processus dont le contrôle échappe au processus qui les ont engendrés nous semblaient initialement un argument fort en faveur d'un phénomène d'auto-organisation du plasma, i.e. de l'émergence d'un système capable d'évoluer grâce à une dynamique propre.

Un modèle hydrodynamique fractal³⁸ a été développé pour tenir compte de ces observations par une équipe de théoriciens de l'Université "Gh. Asachi" de Iasi, Roumanie, avec qui nous collaborons sur ce projet [Gurlui 2008]. D'un point de vue formel, les équations obtenues par le modèle fractal sont similaires aux équations d'hydrodynamiques classiques. Cependant contrairement à ces dernières elles s'appliquent à des dimensions topologiques $D_f \neq 2$, permettant ainsi de mieux rendre compte de l'évolution du plasma d'un espace unidimensionnel (lors de l'impact laser) à un espace tridimensionnel (pendant son expansion).

Ces équations d'hydrodynamique fractale permettent de simuler le processus de scission du plasma observé par notre technique d'imagerie (cf. fig. III.18). Les oscillations seraient pour leur part liées à l'existence de fluctuation ionique et thermique pendant le refroidissement de la composante rapide.

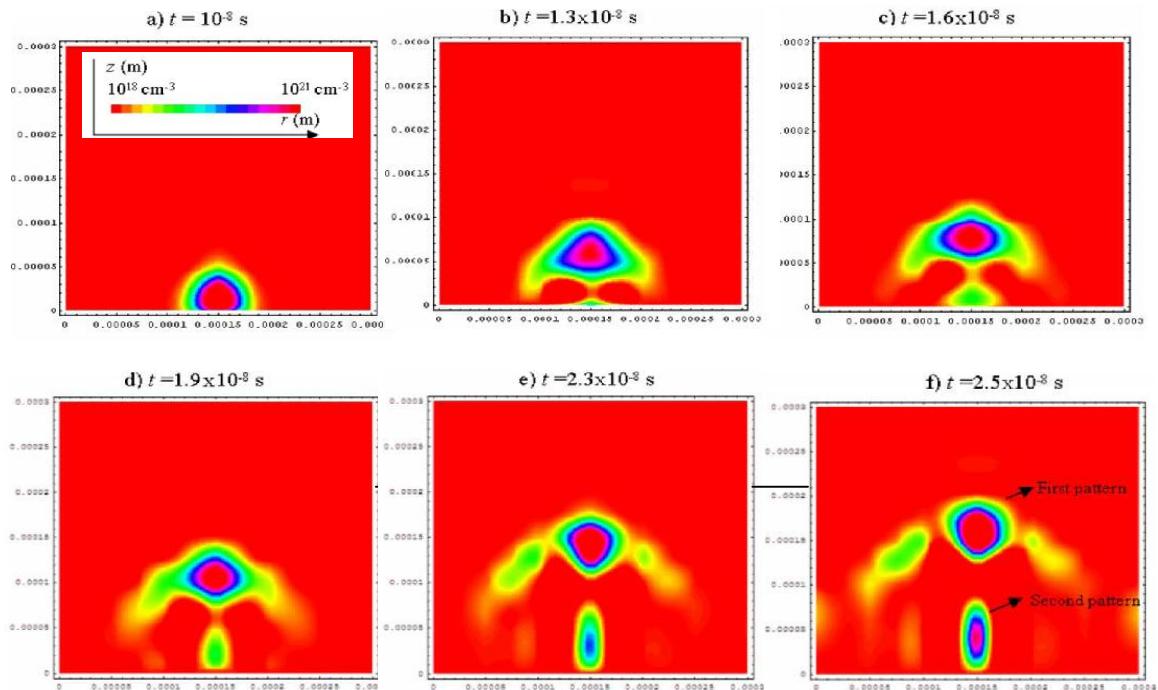


figure III.18. : Simulation de l'évolution temporelle de la densité du plasma obtenue par application des équations d'hydrodynamique fractales

³⁸ On peut montrer que l'apparition de structures fractales peut précisément être associée à toute manifestation de processus auto-organisés [Bulgakova 2000]

III.3.5.c. Applications

Ces premiers résultats nous ont valu d'être sollicités pour collaborer à deux projets d'intérêt technologique : la caractérisation du plasma produit lors du dépôt de films minces de chalcogénures par ablation laser (cf. §-III.3.5.c.1) et l'étude de l'érosion de céramiques utilisées dans les propulseurs à effet Hall (cf. §-III.3.5.c.2).

III.3.5.c.1. Caractérisation du dépôt par ablation laser de films à base de chalcogénures

Les verres à base de chalcogénures combinés à des éléments comme le Germanium ou l'Arsenic présentent des propriétés particulières dans le domaine optique [Zakery 2003, Nazabal 2008]. Ils présentent une large plage de transmission (1 à 20 µm) tout en restant opaques dans le visible, ce qui en fait des matériaux de choix pour la détection infrarouge : disques optiques réinscriptibles (RW), mémoire PRam, xérographie, systèmes de vision nocturne, etc.. Ils présentent en outre un indice de réfraction (non)linéaire particulièrement élevé, notamment à 1,5 µm ($n=2.0\text{-}2.9$ suivant la composition du matériau), longueur d'onde souvent employée dans le domaine des télécom. Ils possèdent également une composante non-linéaire particulièrement intense – 2 ordres de grandeur par rapport aux verres de silice et d'autres propriétés photoréfractives qui rendent leur utilisation particulièrement intéressante pour la conversion ou la modulation en fréquence, l'élaboration d'amplificateur Raman, paramétrique ou source laser dans l'infrarouge moyen. De ce point de vue, les verres chalcogénures de type Arsenic-Selenium ($\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$) sont particulièrement intéressants de part la grande variété de structures et de propriétés fonctions de leur rapport stoechiométrique.

Parmi les différentes techniques de déposition de film de verres chalcogénures (évaporation thermique, pulvérisation cathodique, dépôt chimique en phase vapeur) la déposition par laser pulsé (PLD) est une des plus prometteuses au vues de sa relative simplicité et la possibilité de transfert stoechiométrique de l'échantillon cible vers le film [Frumar 2006]. Cependant le bon contrôle du procédé nécessite une meilleure compréhension des mécanismes en jeu. Une étape préliminaire a pu être franchie en caractérisant le plasma formé par ablation laser d'échantillons $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ de différents rapports stoechiométriques fournis par des collègues de l'Université de Pardubice en République Tchèque [Focsa 2009].

Ces expériences préliminaires, réalisées dans des conditions similaires à celles présentées dans les paragraphes précédents, révèlent de nouveau une scission de la plume en deux composantes rapides et lentes. Cette observation peut fournir des informations utiles sur la dynamique du plasma dans son ensemble mais pas sur la contribution des différentes espèces présentes en son sein. Pour ce faire, nous avons implanté la technique de spectroscopie d'émission résolue dans le temps sur notre dispositif (cf. §-III.3.5.a). Des signaux intenses ont ainsi pu être mis en évidence dans la région des 390-570 nm (cf. fig. III.19). La majorité a été identifiée grâce aux données NIST [NIST]. Il s'agit le plus souvent (mais pas systématiquement - voir plus bas) d'espèces As II et Se II simplement

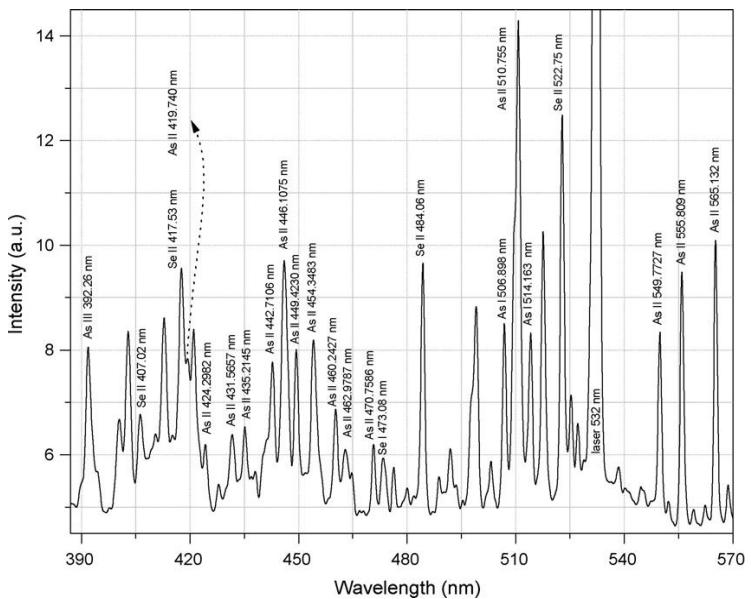


figure III.19. : Spectre d'émission du plasma obtenu par ablation laser d'un échantillon $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ ($E_d=50 \text{ mJ/pulse}$, distance à la cible : 1,7 mm)

ionisées. L'augmentation de l'énergie déposée conduit à un accroissement de ces signaux mais pas à la modification en termes de composition du spectre.

Une évolution de la composition du plasma avec la teneur relative des échantillons à également pu être mis en évidence en suivant avec notre monochromateur Jobin-Yvon l'apparition du maximum en intensité des raies spectrales les plus caractéristiques et du délai nécessaire à son obtention (cf. fig. III.20).

On a ainsi pu observer que les échantillons composés d'environ 60 % d'As sont ceux pour lesquels le maximum en intensité I_{max} est le plus long à obtenir quelle que soit la raie d'émission étudiée. Qui plus est, ce maximum en délai coïncide avec le minimum en I_{max} . Ceci pourrait s'expliquer par le fait que cette composition favoriserait l'apparition d'agrégats ou de monomères. Les raies étudiées seraient moins intenses et plus longues à obtenir car issues de la fragmentation de certains de ces agrégats. De plus, ces agrégats pourraient donner lieu à l'émission de raies caractéristiques parmi celles non identifiées dans le spectre présenté en figure III.20.

Notons que la présence de certains agrégats – As_4 , As_xSe_3 , As_2Se_2 , As_3S_e , As_4Se_3 et As_3Se_4 - a déjà été suggéré lors de l'étude Raman de film chalcogénide obtenu par PLD d'échantillons As_xSe_{100-x} avec $x=50-60$ % [Nemec 2005]. Une étude ToF-MS est envisagée pour permettre une identification en masse des espèces présentes dans le plasma afin de valider ce scénario.

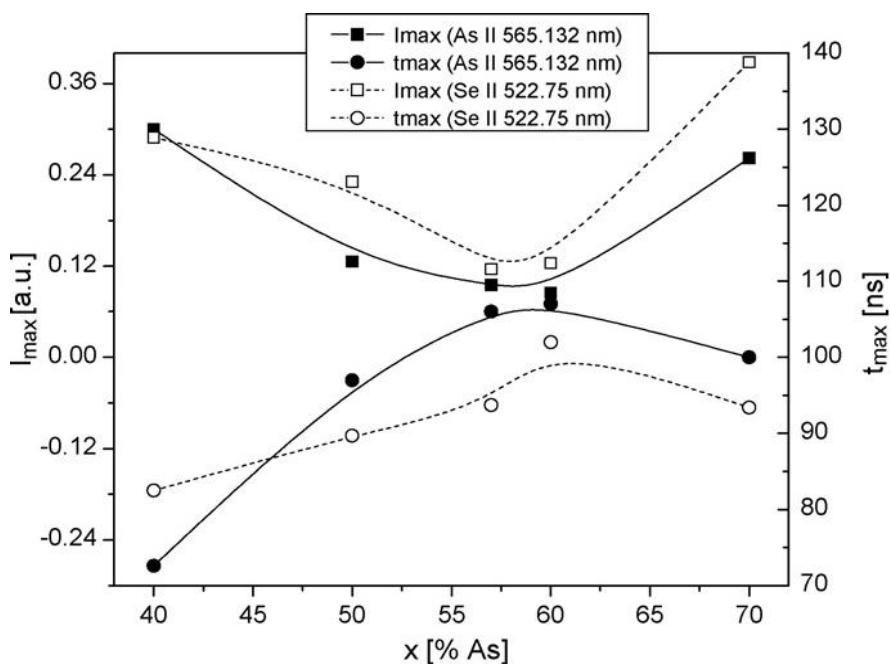


figure III.20. : Evolution du maximum d'intensité des raies As II ($\lambda=565,13$ nm) et Se II ($\lambda=522,75$ nm) (carrés noirs et blancs) et du délai nécessaire pour atteindre ce maximum (cercles) suivant le pourcentage d'As contenu dans l'échantillon irradié

III.3.5.c.2. Etude de l'érosion des céramiques utilisées dans les propulseurs à effet Hall

Les propulseurs à effets Hall (Hall Effect Thrusters – HET) utilisent l'action combinée de champs électrique et magnétique pour générer puis éjecter un plasma (généralement du Xénon) à grande vitesse. De part leur forte impulsion spécifique et leur consommation relativement faible, les HET fournissent une alternative intéressante aux propulseurs chimiques conventionnels, notamment pour le maintien ou le transfert d'orbite de satellites et la propulsion de sondes spatiales.

Les parois du HET sont constituées de céramiques $BNSiO_2$. En interagissant avec le plasma elles sont le siège de phénomènes encore mal compris (émission d'électrons secondaires, pulvérisation..) qui vont conduire à leur érosion ou modifier leur température et ainsi affecter le bon fonctionnement de tels propulseurs. Afin de mieux caractériser ces effets, nous avons simulé un dépôt d'énergie à la surface d'échantillons de $BNSiO_2$ par irradiation laser avec notre dispositif expérimental. Une collaboration entre plusieurs laboratoires a été établie pour analyser le plus complètement possible l'impact de cette déposition : étude de la phase solide par profilométrie au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP, Université Paris XI) ou par microscopie électronique à balayage (SEM) au Laboratoire de Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI, Orléans) et étude du plasma éjecté par nos méthodes optiques. Dans un second temps, les résultats seront comparés avec ceux obtenus par le moyen national d'essai PIVOINE (Propulsion Ionique pour

les Vols Orbitaux - Interprétations et Nouvelles Expériences) de L'Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement (ICARE) à Orléans spécialement dédié à ce type d'étude. Des études préliminaires ont d'ores et déjà permis d'estimer la profondeur ablatée par tir laser et les modifications de surface induite par cette irradiation. Des mesures profilométriques montrent une dépendance logarithmique standard entre la profondeur des cratères avec la densité d'énergie déposée jusqu'à quelques centaines de J/cm^2 (soit quelques dizaines de mJ/pulse compte-tenu des dimensions de la surface irradiée- cf. fig. III.21).

Au delà de cette valeur, cette dépendance n'est plus respectée, ce qui indique un changement de régime.

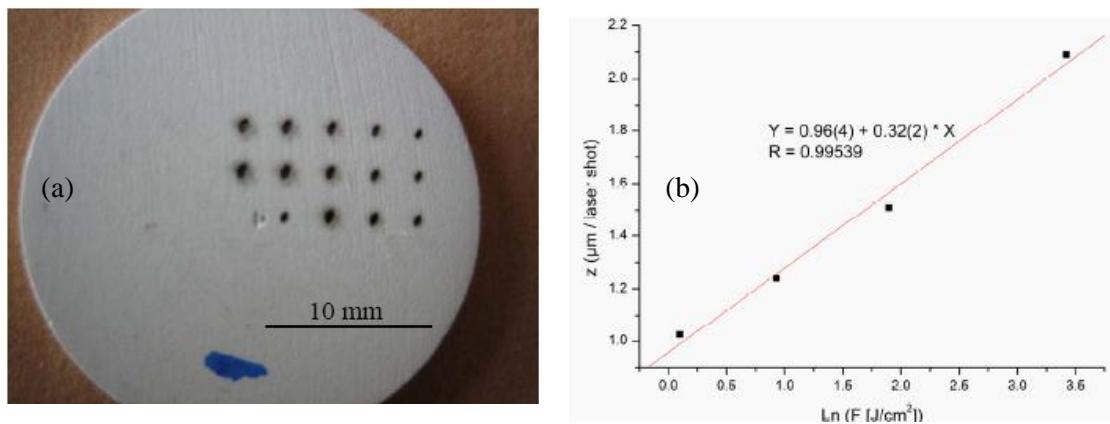


figure. III.21. : (a) Impacts à la surface d'un échantillon de BNSiO_2 pour différentes énergies d'ablation laser ; (b) Evolution du taux d'ablation avec la densité d'énergie déposée

Les modifications de surface induites par ablation ont été analysées en comparant une zone irradiée et une zone intacte d'un même échantillon par microscopie électronique (cf. fig. III.22). On peut facilement remarquer des différences en termes de micro-structuration et de composition chimique. On a ainsi pu mettre en évidence une nette ségrégation entre le BN (grains sombres) et SiO_2 (grain claire) après l'impact, ainsi qu'un appauvrissement du SiO_2 . Cette perte d'homogénéité pourrait être liée à des processus de fusion au cours de l'irradiation. Des analyses complémentaires sont actuellement en cours au CEMHTI pour valider cette hypothèse.

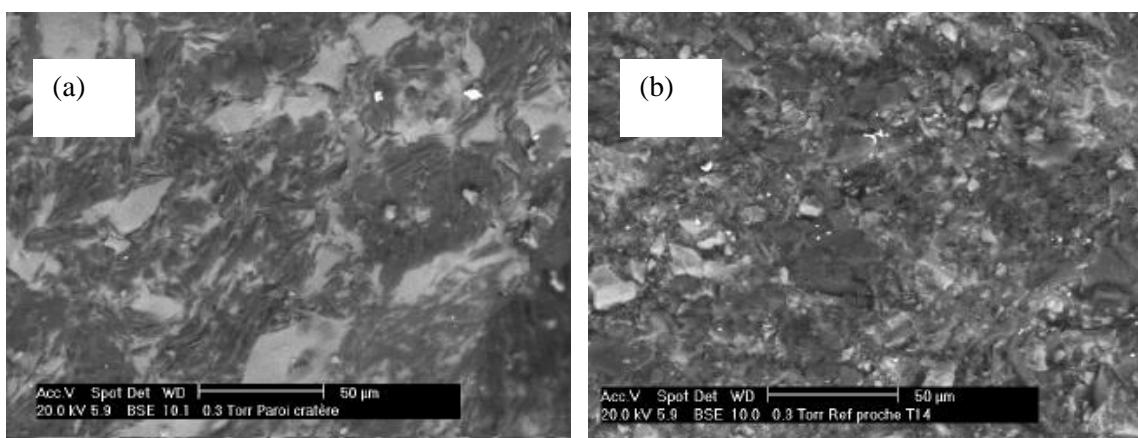


figure III.22. : Micro-images SEM de la zone irradiée (a) et non-irradiée (b)

Parallèlement à ces travaux, nous avons étudié l'émission optique avec notre caméra CCD et spectrale UV-visible avec notre monochromateur. Les premiers résultats montrent de nouveau une scission du

plasma, avec des vitesses pour les deux composantes tout à fait comparable à celles obtenues au §-III.3.5.b. Les spectres d'émission de ces plasmas révèlent une structure relativement complexe entre 250 et 550 nm (cf. fig. III.23) dont l'assignation est actuellement en cours. Dans cette étude préliminaire, nous avons suivi le doublet B I $^2P_{1/2}$ - $^2S_{1/2}$ (249,67 nm) et $^2P_{3/2}$ - $^2S_{3/2}$ (249,77 nm) utilisé généralement pour suivre in-situ les processus d'érosion affectant les parois des HET. L'évolution spatio-temporelle de son profil a permis de remonter de manière précise à la vitesse du bore I dans le plasma, $2,9 \cdot 10^4$ m/s, comparable avec les valeurs mesurées in-situ (cf. fig. III.24).

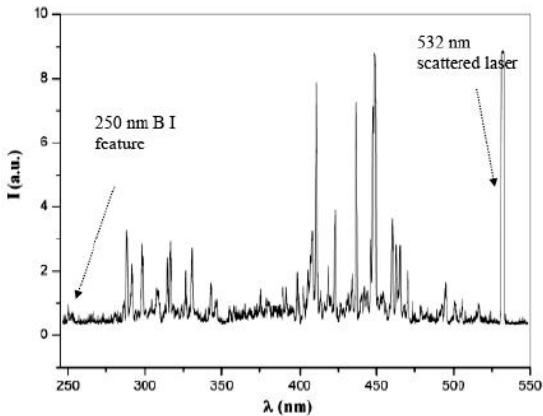


figure III.23. : Spectre d'émission du plasma obtenu par ablation laser d'un échantillon de BNSiO₂ ($E_d=50$ mJ/pulse, distance à la cible : 0,5 mm)

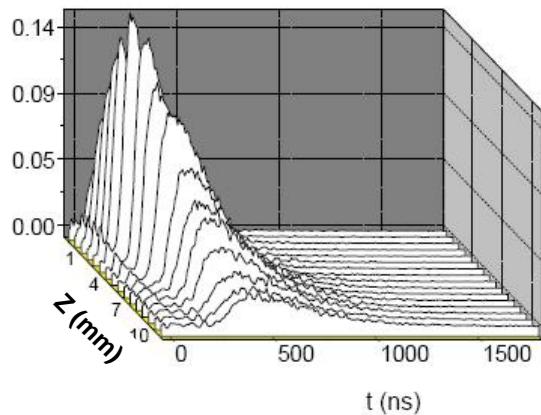


figure III.24. : Evolution spatio-temporelle de la raie B I à 250 nm (chaque profil temporel correspond à une moyenne de 50 impulsions laser de 200 mJ/pulse)

Chapitre IV : Etudes des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface de suies

Les suies sont des particules carbonées présentant une structure graphitique poreuse produites lors de la combustion incomplète d'hydrocarbures (usines et centrales thermiques, moteurs automobiles ou réacteurs d'avions, etc....). Leur formation au sein des flammes est une suite complexe et imparfaitement caractérisée de réactions physico-chimiques : nucléation, coagulation, agglomération, déshydrogénération... [Frenklach 1984, 2002, Miller 1996, Richter 2000, Siegmund 2002, McEnally 2006]. Les HAP, formés dès les premiers instants de la combustion à partir de la dégradation des composés à faible rapport H/C (acétylène C₂H₂, radicaux éthylnyles –C₂H) suivant le mécanisme HACA (H-abstraction/C₂H₂-addition [Frenklach 1984]) sont généralement considérés comme d'importants précurseurs des particules de suies. Ils participent également à leur croissance en s'adsorbant à leur surface ou en réagissant avec elles, conditionnant ainsi leur interaction avec l'atmosphère et leur impact sur la santé. On comprend dès lors l'importance de la détermination et la quantification des HAP gazeux et adsorbés au cours de la combustion, ces études pouvant fournir des informations clés sur les mécanismes de formation des suies et le devenir de ces particules dans l'atmosphère.

La caractérisation des HAP dans les flammes est habituellement réalisée après prélèvement par analyse chromatographique en phase gaz ou liquide (CG), éventuellement couplée à de la spectrométrie de masse (MS) : flammes pré-mélangées d'acétylène [Ciajolo 1994, Apicella 2004], de benzène [Lafleur 1996, Grieco 1998, Tregrossi 1999], flamme de diffusion d'éthylène [Blevins 2002], moteur Diesel [Marr 1999, Westerholm 2001, Lombaert 2006]. Cependant les limitations de la technique CG sont bien connues : la préparation de l'échantillon à analyser est longue et délicate, les HAP lourds (>300 m/z) de part leur faible volatilité ne traversent pas les colonnes standard, une simple mesure peut prendre plusieurs heures, une quantité significative (au moins 0,1 ng/L pour un HAP donné) est nécessaire pour être détectée [Popp 2003], peu d'informations peuvent être apportées sur les espèces adsorbées...

Le couplage des techniques lasers et MS (dans ses multiples configurations: désorption/ionisation à une ou deux étapes, TOF ou FT MS) peut surmonter tout ou partie de ces limitations [Aubriet 2010]. Ceci explique pourquoi ces méthodes sont déjà beaucoup utilisées dans l'étude de HAP présents dans des échantillons naturels comme les météorites [Messenger 1998, Clemett 1998], les poussières interstellaires [Clemett 1993], les roches terrestres, les sols et sédiments [Dale 1993, Gillette 1999, Mahajan 2001, Specht 2003], les aérosols [Morrical 1998, Oktem 2004], l'eau [Bucheli 2000, Weikhardt 2002, Emmenegger 2003] et bien sûr les suies de combustion [Siegmund 1995, Hepp 1995, Dobbins 1995, 1998, Hankin 1999, Marr 1999, Haefliger 2000, Zimmermann 2000, 2003, Carré 2004, 2005, Oktem 2005, Bouvier 2007, Apicella 2007, Matthieu 2007, 2009]. Cependant Zare souligne dans [Elsila 2004] que la nature des spectres de masse enregistrés (présence et intensité des pics, fragmentation...) dépend grandement des nombreux paramètres mis en jeu dans ces techniques. Une caractérisation de la technique doit alors précéder une analyse non équivoque d'échantillon naturel. Un lecteur vaguement attentif aura reconnu les motivations qui nous ont amené à initier le programme de recherche décrit tout au long du 2^{ème} chapitre. Une nouvelle étape de cette caractérisation sera franchie dans le prochain paragraphe grâce à l'étude de suies synthétiques obtenues par adsorption de HAP en quantité connue sur des substrats carbonés. Nous aurons alors toutes les cartes en mains pour commencer les études de suies naturelles collectées sur des brûleurs de laboratoire, comme nous le verrons au §-IV.2 et §-IV.3.3. Pour conclure, rappelons que pour les raisons évoquées en fin du §-II.1.2.c et au §-III.3.1, ces travaux ont été réalisés à une longueur d'onde de désorption de 532 nm. Ceci ne doit néanmoins pas occulter toutes les potentialités en termes de sélectivité et de sensibilité d'une désorption résonante à 3,3 μm.

IV.1. Etudes préliminaires : suies synthétiques

L'étude de suies synthétiques est vite apparue comme un pré-requis indispensable à l'analyse de suies naturelles. Cette étude doit permettre de répondre à une triple exigence :

- Etendre les résultats présentés au §-II.1.2, obtenus sur des échantillons de HAP purs à des systèmes plus complexes. En particulier, il s'agira de déterminer l'influence de l'interaction entre le substrat et les molécules adsorbées sur les processus de désorption/ionisation.
- Caractériser les performances de notre dispositif expérimental en termes de sensibilité et de reproductibilité. Ceci nécessite à la fois une bonne connaissance des propriétés du substrat –notamment sa structure à l'échelle microscopique et sa surface spécifique – et l'adoption d'un protocole de fabrication de suies synthétiques très strict.

- Tendre de manière contrôlée vers l'analyse de suies naturelles dont les tout premiers spectres obtenus avec notre technique (sans l'optimisation des paramètres expérimentaux) ont révélé la grande complexité (cf. fig. IV.1).

Dans cette optique, le choix de la matrice carbonée s'est rapidement avéré primordial. Dans un premier temps nous avons opté pour la plus simple : le graphite. Nous verrons dans le prochain paragraphe que cette matrice n'est pas la plus à même de simuler le comportement de suies naturelles vis-à-vis des processus de désorption. C'est pourquoi nous l'avons rapidement remplacée par des matrices dont la structure se rapproche plus de celle des suies, à savoir le charbon actif et le noir de carbone. Ce changement de substrat s'est accompagné de nombreuses améliorations dans notre protocole de fabrication de suies synthétiques, partant d'une préparation qu'on qualifiera d'artisanale dans le cas du graphite jusqu'à des procédés bien mieux contrôlés qui permettront comme on le verra dans le paragraphe §-IV.2.2.a de conférer aux échantillons obtenus le label de suies "modèles". L'ensemble de ces améliorations permettra de répondre à toutes les questions soulevées dans ce préambule.

Dans ce contexte, la rédaction d'un paragraphe dédié à l'étude réalisée sur des échantillons à base de graphite peut sembler superflue. Nous verrons cependant que la comparaison entre le comportement du graphite et les autres substrats testés a apporté des avancées substantielles en terme de compréhension des mécanismes de désorption, ce qui justifiera a posteriori cette étude et l'écriture du paragraphe suivant.

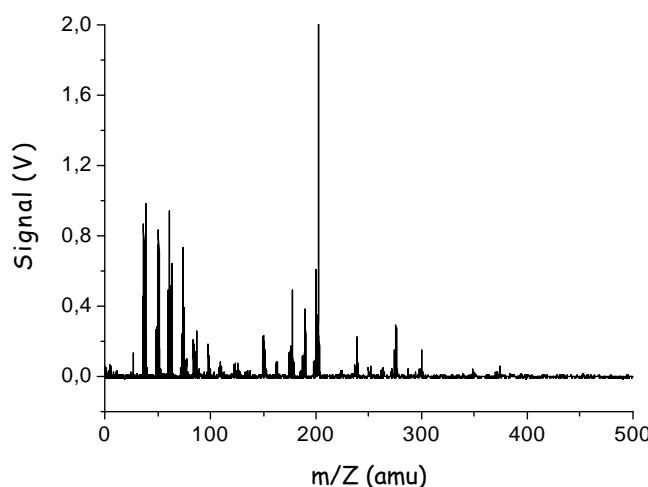


figure IV.1. : Premier spectre de désorption de suie d'éthylène, enregistré avant optimisation des signaux, $E_d=2\text{mJ/pulse}$, $E_{ion}=2.5\text{ mJ/pulse}$ (configuration sphérique – cf. §-II.3.1.b)

Le graphite est l'allotrope naturel du carbone le plus répandu avec le carbone amorphe (et dans une moindre mesure le diamant). Sa structure cristalline est constituée d'un empilement de plans nommés graphènes. A l'intérieur de ces plans, chaque atome de carbone est fortement lié à trois atomes voisins par des liaisons covalentes de type sp^2 formant ainsi un pavage hexagonal [Heimann

IV.1.1. Suies synthétiques à base de graphite

Le graphite est l'allotrope naturel du carbone le plus répandu avec le carbone amorphe (et dans une moindre mesure le diamant). Sa structure cristalline est constituée d'un empilement de plans nommés graphènes. A l'intérieur de ces plans, chaque atome de carbone est fortement lié à trois atomes voisins par des liaisons covalentes de type sp^2 formant ainsi un pavage hexagonal [Heimann

1997]. A l'inverse, les liaisons entre les plans sont faibles, assurées par des forces de Van der Waals, ce qui explique le clivage du graphite et sa faible dureté.

Pour sa part, la suie est une forme amorphe de carbone, constituée de sphérolites agglomérées de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, chacune formée de plusieurs centaines de nanocristallites [Popovicheva 2003]. Ces nanocristallites de nature graphitique sont disposées aléatoirement selon un arrangement rappelant la pelure d'oignon [Heywood 1988]. Graphite et suie ont donc une morphologie très différente. Cependant le graphite est parfois utilisé comme modèle pour des études de réaction à la surface des suies [Florio 2005], pour l'étude de HAP adsorbés à ces mêmes surfaces [Zhu, 2005] ou plus généralement à la surface de particules d'intérêt atmosphérique [Esteve 2004]. Ceci tient au fait que les suies peuvent être grossièrement assimilées à des fragments de graphite et leur phase de croissance décrite par l'addition successive de molécules d'acétylène le long des sites disponibles [Florio 2005].

IV.1.1.a. Préparation et calcul de recouvrement

La préparation des échantillons de suies synthétiques à base de graphite est réalisée à partir d'une solution de dichlorométhane dans laquelle on a dissous quelque 0.1 M de HAP. Cette solution est mélangée à 5 g de poudre de graphite, filtrée puis séchée à température et pression ambiante jusqu'à l'obtention d'une poudre. Compte tenu de la faible surface spécifique du graphite ($5 \text{ m}^2/\text{g}$ – à comparer au $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ du charbon actif, cf. §-IV.1.2), on obtient un recouvrement d'une centaine de monocouches à la surface du graphite. Notons qu'à des concentrations en HAP plus faibles, la poudre de graphite devient relativement inhomogène rendant délicate toute étude systématique. 500 mg de cette poudre sont finalement pressés pour obtenir une pastille solide qu'on peut introduire dans notre dispositif expérimental.

IV.1.1.b. Etude en énergie : mise en évidence de la désorption "douce"

Une préoccupation importante en vue de l'étude de suies naturelles et *a fortiori* de composition inconnue concerne l'origine des molécules détectées lors de nos études : sont-elles représentatives de la phase adsorbée

ou le produit de la désorption/ionisation des échantillons irradiés ? Cette question a été traitée dans le cas d'échantillons de HAP purs dans la 1^{ère} partie de ce manuscrit. A cette occasion, nous avions pu déterminer les paramètres expérimentaux permettant l'obtention de spectres non fragmentés, aucun phénomène d'agrégation de HAP n'ayant pu être mis en évidence au cours de nos expériences. Reste donc à déterminer l'influence du substrat sur les spectres obtenus.

Une réponse partielle à ce problème est apportée par l'étude en énergie de désorption réalisée à $E_{\text{ion}}=30 \text{ mJ/p}$ (valeur relativement élevée obtenue en configuration sphérique – cf. §-II.3.1.b - pour permettre la détection du carbone) sur un échantillon de graphite pur (cf. fig. IV.2). Elle met en évidence un seuil d'apparition du carbone (sous forme atomique et dans une moindre mesure sous forme d'agrégrats C_2 et

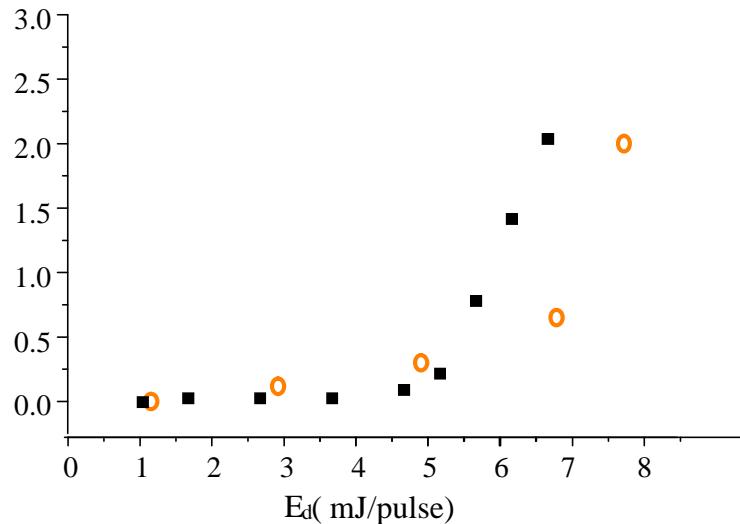


figure IV.2. : Evolution de l'amplitude du signal correspondant au carbone en fonction de E_d lors de la désorption d'un échantillon de graphite (■) et de noir de

C_3) autour de $E_d=4,5$ mJ/p, largement supérieur à celui de tous les HAP purs testés (généralement situé entre 0,5 et 2 mJ/p - cf. fig. II.10) [Mihesan 2008a]. Ainsi, on peut espérer trouver un intervalle d'énergie dans lequel on réalise une désorption "douce" i.e. dans lequel on désorbe les HAP sans destruction apparente de la matrice.

Pour valider cette hypothèse, nous avons étudié la réponse en énergie de désorption d'un échantillon de suie synthétique suivant la même procédure que lors de l'étude précédente. En particulier, l'énergie d'ionisation a été maintenue à 30 mJ/p. De ce fait, les spectres de masse correspondant au HAP sont très fragmentés, sans que ceci n'influence les résultats. Les mesures sont en accord avec nos précédentes observations (cf. fig. IV.3.a) : à faible énergie, les HAP (en l'occurrence du fluoranthène) sont désorbés avec un rendement optimal autour de $E_d=3$ mJ/p quand le signal correspondant au carbone n'augmente significativement que vers 4,5 mJ/p. A partir de cette valeur, le pic représentatif du fluoranthène augmente de nouveau et persiste après quelques milliers de tirs laser : la destruction de la matrice de carbone a selon toute vraisemblance libéré les HAP piégés plus profondément dans la pastille. A l'opposé, au dessous de 4,5 mJ/p, le signal correspondant au fluoranthène disparaît après une dizaine de tirs laser : la surface de l'échantillon a été nettoyée de ses HAP et on doit changer le point d'irradiation (ou augmenter l'énergie de désorption jusqu'à destruction de la matrice) pour retrouver le signal correspondant. Ceci confirme la possibilité de réaliser une désorption douce.

Qui plus est, la figure IV.3.b montre que la désorption du fluoranthène est réalisée dans le même intervalle d'énergie E_d que dans le cas d'un échantillon de fluoranthène pur [Mihesan 2008a]. L'origine de ce comportement commun sera discutée dans le prochain paragraphe, au regard d'études similaires effectuées sur deux nouveaux substrats : le charbon actif et le noir de carbone.

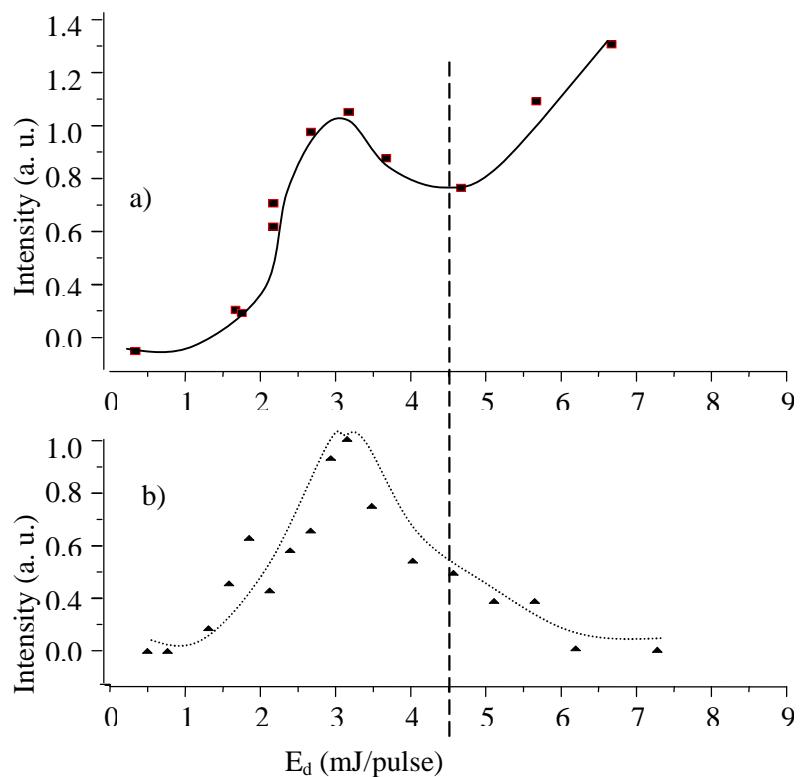


figure IV.3. : Evolution de l'amplitude du signal correspondant au fluoranthène en fonction de E_d lors de la désorption d'un échantillon de fluoranthène adsorbé sur du graphite (a) ; d'un échantillon de fluoranthène pur (b). Le trait vertical indique le seuil de désorption du graphite pur [Mihesan 2008a]

IV.1.2. Suies synthétiques à base de charbon actif ou de noir de carbone

Comme la suie, le charbon actif et le noir de carbone sont deux formes amorphes du carbone [Heimann 1997]. Le premier est produit par pyrolyse de houille ou de résidu végétal (bois, noix de coco), le second par combustion incomplète de résidu pétrolier lourd, comme certaines suies, auxquelles il a longtemps été assimilé. On a tendance aujourd'hui à les distinguer par leur processus de

formation, contrôlé pour répondre aux besoins industriels dans le cas du noir de carbone, non contrôlé dans le cas de la suie. De ce fait, les suies ont généralement des taux d'impuretés, de goudrons ou de cendres plus élevés.

Les deux substrats sont constitués d'agglomérats de cristallites graphitiques orientées aléatoirement. Ceci en fait des matériaux poreux ce qui leur confère une importante surface spécifique ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le noir de carbone, $500 \text{ à } 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon actif, résultat d'un traitement d'activation physicochimique supplémentaire destiné à en augmenter le pouvoir adsorbant [Harris 2008]). Leur surface non-polaire adsorbe préférentiellement les composés organiques non-polaires comme les HAP. Leur similitude avec les particules de suie en font des candidats de choix pour la fabrication puis l'étude de suies synthétiques. On verra dans la suite, que le comportement vis-à-vis de la désorption est identique pour les deux substrats. En conséquence aucune distinction ne sera réalisée entre charbon actif et noir de carbone, exceptions faîtes de leur taux de recouvrement (lié à leur surface spécifique différente) et de leur propension à être compressés.

IV.1.2.a. Nouveau protocole de préparation et détermination de la quantité de HAP adsorbée

L'expérience acquise au cours des études réalisées sur le graphite et l'utilisation de substrat plus poreux nous a permis de perfectionner la fabrication d'échantillons de suies synthétiques. Si une solution mère de dichlorométhane est de nouveau préparée, on réalise cette fois des solutions de différentes concentrations (comprises entre 10^{-5} and 10^{-2} M) par dilutions successives avec lesquelles on va submerger le substrat. Les solutions sont alors filtrées sous vide et le résidu pressé. 150 mg de poudre sont nécessaires pour obtenir un échantillon solide d'excellente homogénéité [Ziskind 2009]. Ce nouveau protocole de préparation permet de contrôler la quantité de HAP adsorbée par spectrophotométrie d'absorption NIR-Vis (cf. fig. IV.4). La concentration dans la solution mère ayant été établie, on peut facilement mesurer la concentration du filtrat (i.e. la solution après traitement avec le substrat puis extraction du résidu) en utilisant la loi de Beer-Lambert (cf. eq. 1 25). La quantité de matière adsorbée sur le carbone est alors déterminée par le calcul de la différence des intensités dans les spectres d'absorption de la solution initiale et du filtrat. Des courbes de calibration ont ainsi pu être obtenues par application de cette technique. Ces travaux ont également permis de démontrer que pratiquement 100 % des HAP présents dans une solution de concentration initiale de 10^{-5} M reste adsorbé sur du charbon actif. Ce pourcentage tombe à 97 % pour une concentration initiale de 10^{-3} M . Au delà de 10^{-2} M , un effet de saturation apparaît : la quantité de matière adsorbée est constante.

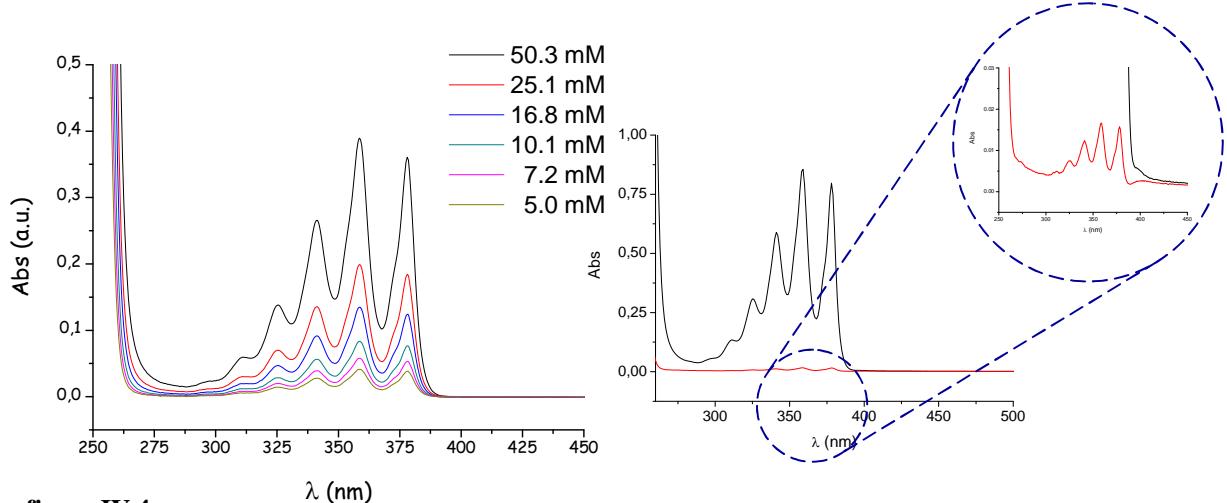


figure IV.4. :

à gauche : Spectres d'absorption de solution de pyrène à différentes concentrations

à droite : Spectres d'absorption d'une solution de concentration 50 mM (en noir) et du filtrat (en rouge)

Finalement, le taux de recouvrement a été évalué, de 10^{-2} à 1 monocouche pour des concentrations initiales de 10^{-5} M à 10^{-3} M dans le cas du charbon actif (surface spécifique :600 m²/g), de 1 à 100 (80 m²/g) monocouches pour le noir de carbone dans cette même gamme de concentration.

IV.1.2.b. Désorption de suies synthétiques

IV.1.2.b.1. Etude en énergie : désorption douce et influence de la nature du substrat

L'étude en énergie de désorption d'échantillons de noir de carbone (ou de charbon actif) pur montre un comportement comparable à celui du graphite (cf. fig. IV.3). Le seuil de désorption de ces matrices est légèrement plus élevé – 6 mJ/p contre 4,5 mJ/p - ce qui devrait de nouveau garantir l'existence de conditions expérimentales permettant la désorption de HAP sans destruction de la matrice.

Cette hypothèse est confirmée par l'étude en énergie de désorption de différents HAP adsorbés sur du noir de carbone (cf. fig. IV.5). La réponse de l'espèce adsorbée est similaire dans ses grandes lignes à celle observée dans le cas du graphite: en augmentant progressivement E_d , on remarque un accroissement du signal correspondant aux HAP désorbés, puis une décroissance causée par les processus de fragmentation et finalement, au-dessus du seuil de désorption de la matrice carbonée, une nouvelle augmentation du signal.

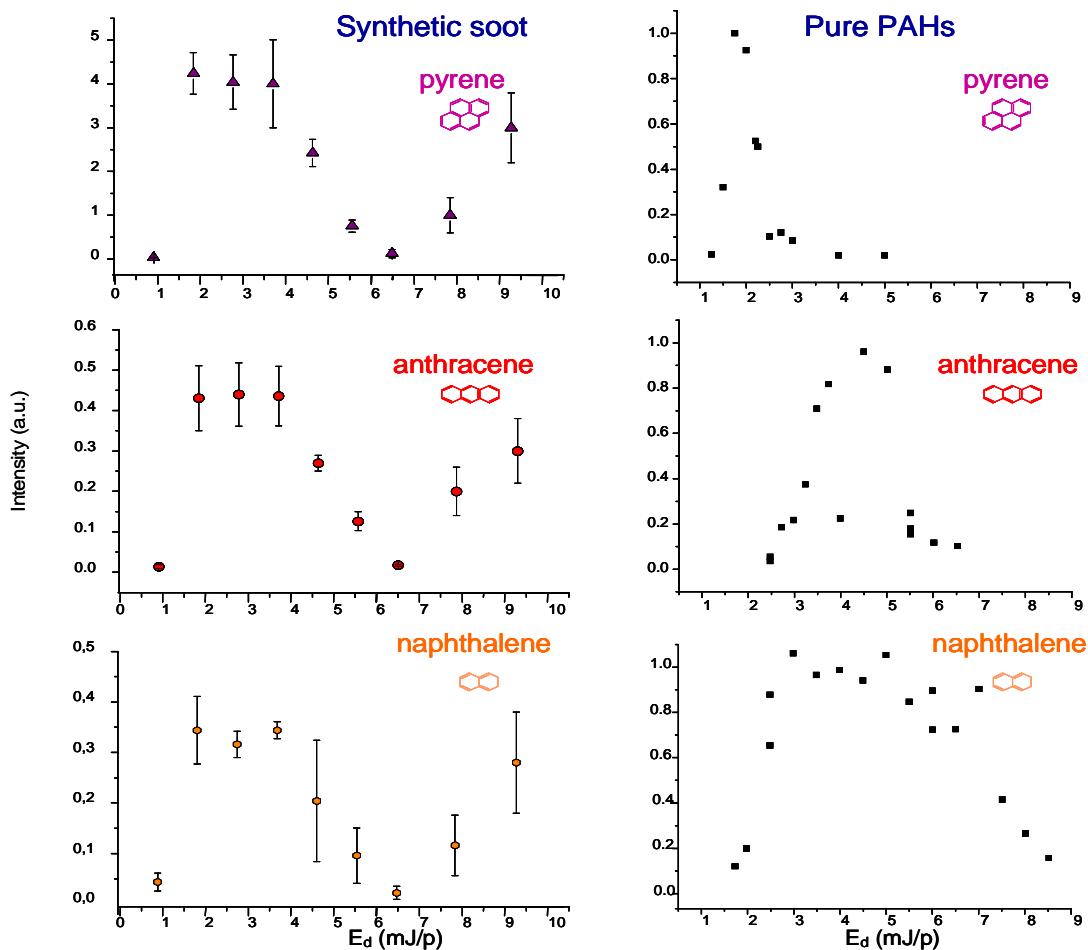


figure IV.5. :

A gauche : évolution de l'amplitude du signal correspondant à trois HAP en fonction de E_d lors de la désorption d'échantillons de HAP adsorbés sur du graphite

A droite : évolution de l'amplitude du signal correspondant à ces mêmes HAP en fonction de E_d lors de la désorption d'échantillons de HAP pur

Deux différences notables peuvent néanmoins être observées à basse énergie (i.e. avant le seuil de désorption du carbone) [Ziskind 2009]:

- Les signaux correspondant aux HAP disparaissent après quelques - voire un unique - tirs lasers, suivant la concentration initiale. Notons que l'homogénéité des échantillons assure une bonne reproductibilité des signaux quand on change le point d'impact.
- La distribution en énergie E_d est différente (décalage, élargissement) de celle obtenue pour le graphite (et donc pour les HAP purs).

La première différence est bien sûr à relier au faible taux de recouvrement des deux substrats en regard de celui du graphite. Par ailleurs, cette observation confirme encore la possibilité d'une désorption douce pour les suies synthétiques et, dans l'hypothèse d'une structure voisine, pour les suies naturelles, ouvrant ainsi la voie à une analyse qualitative de la phase adsorbée de ces particules.

La seconde différence est relativement inattendue puisqu'*a priori* la réponse en énergie doit notamment dépendre des liaisons (de Van der Waals) entre les molécules désorbées et leur substrat (HAP-HAP au §-II.1.2.b, HAP-graphite au §-IV.1.1, HAP-charbon/noir de carbone dans la présente section). Au niveau microscopique, graphite et charbon/noir de carbone ont une nature chimique identique. On s'attend donc à des liaisons de même intensité [Florio 2005, Zhu 2005] et conséquemment à un comportement similaire vis-à-vis de l'impulsion laser, ce qui ne correspond pas à nos observations. En réalité, ce décalage peut de nouveau être attribué aux différents taux de recouvrement du graphite, du charbon et du noir de carbone. Dans les deux derniers cas, le très faible nombre de monocouches assure une désorption des HAP du substrat. Inversement, la majorité des molécules adsorbées sur le graphite ne sont pas directement éjectées de la matrice carbonée mais d'une sous-couche de HAP, rappelant ainsi la désorption d'un échantillon de HAP pur. Cette théorie (qui n'avait pu être testée lors de nos études sur le graphite, l'échantillon devenant trop inhomogène à faible concentration) explique le décalage entre les distributions en énergie des HAP adsorbés sur du charbon/noir de carbone et du graphite mais aussi les similitudes entre la distribution des HAP sur du graphite et celle de l'échantillon de HAP pur correspondant. Qui plus est, alors que tous les HAP étudiés ont des réponses en énergie qui leur sont propres, la figure IV.5 montre qu'elles sont toutes identiques dans le cas des HAP adsorbés sur du charbon/noir de carbone. L'origine de ce comportement commun doit elle aussi être reliée à des liaisons HAP-carbone de même intensité.

D'un point de vue pratique, la sélectivité en E_d mise en évidence dans le cas des HAP purs (ou en mélange) est perdue. Ceci simplifiera l'analyse de la phase adsorbée des suies naturelles puisque l'énergie de désorption qui optimisera la détection des HAP sera la même quel que soit le HAP considéré.

IV.1.2.b.2. Reproductibilité, sensibilité et mesures quantitatives

Le procédé de fabrication de suies synthétiques garantit l'obtention d'échantillons très homogènes avec une bonne reproductibilité. On a ainsi pu observer une variation de quelque 15% sur l'intensité des pics lors de la désorption d'un échantillon en différents points de sa surface puis d'un échantillon à l'autre (obtenus à partir de 2 solutions mères différentes). Cette valeur, suffisante pour réaliser des mesures reproductibles et qualitatives, est tout à fait comparable à celles habituellement observées pour ce type d'expérience.

La connaissance de la quantité de HAP adsorbées permet en outre de déterminer la sensibilité de notre dispositif expérimental. La concentration minimale donnant lieu à des signaux dans les spectres de masse est de $10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ soit une couverture de $10^{15} \text{ molécules/m}^2$, largement inférieure à la monocouche. Dans ce cas, tous les HAP sont désorbés après un tir laser. La surface irradiée étant d'environ 1 mm^2 , on en déduit le nombre minimal de molécules détectées : 10^9 par tir laser, soit encore une femtomole, valeur très inférieure à celles obtenues par des techniques conventionnelles type CG. L'utilisation de suies synthétiques de concentration connue permet également d'envisager la réalisation de mesures quantitatives, *via* l'obtention de courbes de calibration. Dans cette optique, une étude

systématique sur des échantillons produits par adsorption sur du noir de carbone des 16 HAP³⁹ considérées comme polluants prioritaires par l'EPA est en cours de réalisation au sein de notre équipe. Retenons des tous premiers spectres enregistrés (cf. fig. IV.6) qu'aucun phénomène de fragmentation ni d'agrégation n'a pu être mis en évidence (i.e. pas de signaux à des masses autres que les HAP adsorbés) en accord avec nos études précédentes. D'autre part, à concentration égale les signaux correspondant aux masses 228 et 252 m/z sont plus intenses que les autres.

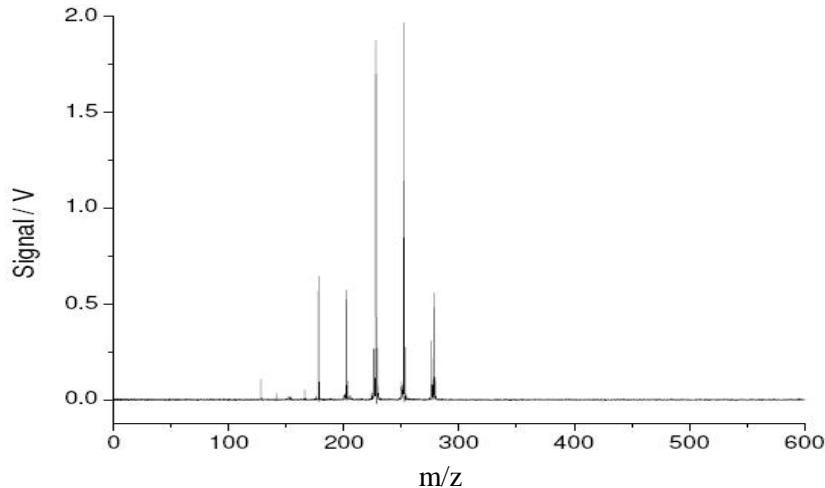


figure IV.6. : Spectre de désorption de suie synthétique obtenue à partir d'une solution de 16 HAP (20µg/mL) adsorbés sur du noir de carbone

Cet écart tend cependant à se réduire considérablement si on tient compte du coefficient d'absorption moléculaire à 266 nm $\epsilon^{266\text{nm}}$ de chaque HAP [Cignoli 1992]. La bonne correspondance entre l'intensité des signaux dans les spectres de masse et la concentration c pondérée par $\epsilon^{266\text{nm}}$ (cf. fig. IV.7) démontre l'importance de ce coefficient et plus généralement du processus d'ionisation dans la réponse des HAP adsorbés sur du charbon actif, du moins pour les paramètres expérimentaux choisis ($E_0=1\text{ mJ/p, } E_{\text{ion}}=1\text{ mJ/p, } \Delta t=50\mu\text{s}$). Elle confirme également la perte de sélectivité au niveau de la désorption et le rôle prépondérant de la première transition électronique dans le mécanisme d'ionisation à 2 photons (cf. §-III.3.3.b). Surtout, elle rend possible la réalisation de mesures quantitatives. Ceci passe par l'intégration – au sens mathématique du terme – de l'amplitude (ou mieux de l'aire) de tous les signaux obtenus après chaque tir laser. De ce point de vue, travailler dans le régime de désorption douce, sous le seuil de destruction du substrat, procure un avantage certain puisque ceci permet de définir une limite au nombre de tirs lasers à intégrer, identique à tous les HAP étudiés et ayant une réelle signification physique.

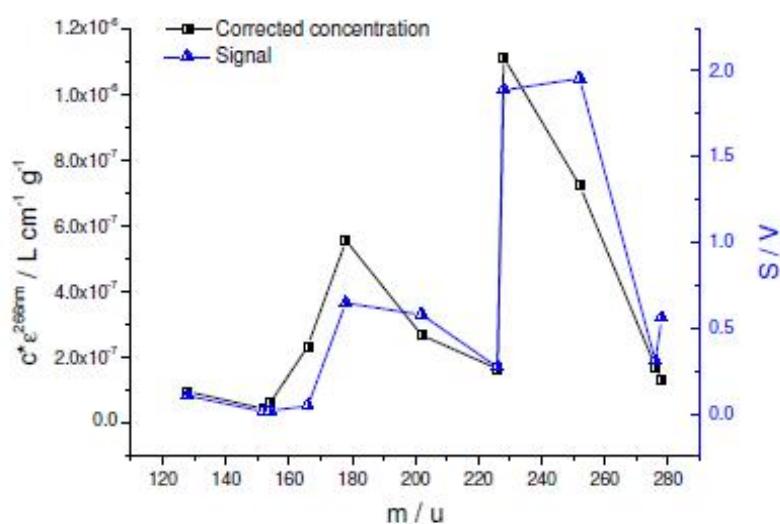


figure IV.7. : Concentration corrigée et intensité des pics des 16 HAP désorbés d'un échantillon de suie synthétique.

³⁹ Plus précisément : un mélange standard Sigma-Aldrich de 16 HAP (11 masses différentes), chacun de concentration molaire connue

IV.2. Application à l'étude de suies naturelles

La dernière partie de ce chapitre décrit les toutes premières applications de notre technique à l'étude des particules de suies, formées durant la combustion de différents types de flammes (laminaire ou turbulente, diffusion ou pré-mélange⁴⁰, atmosphérique ou basse pression) et pour certains carburants (méthane, éthylène, Diesel). Dans un premier temps, il ne s'agira que d'études préliminaires destinées à montrer les performances et le potentiel de notre dispositif. Une analyse plus complète et s'inscrivant dans le cadre d'un projet de validation d'un nouveau carburant modèle pour le Diesel sera présentée en fin de chapitre [Lemaire 2009a]. L'ensemble de ces travaux bénéficiera naturellement des avancées présentées dans les paragraphes précédents mais également des mesures résolues spatialement de la fraction volumique des suies et des HAP. Ces mesures, qui ont donné lieu à l'établissement de cartes 2D des flammes de combustion, ont été obtenues par un couplage de techniques développé par le laboratoire PC2A de Lille avec lequel nous collaborons sur ce projet [Therssen 2007]. Après une rapide description du brûleur et de la sonde de prélèvement, nous exposerons brièvement le principe de ces techniques.

IV.2.1. Description du dispositif expérimental

IV.2.1.a. Le brûleur et la sonde de prélèvement

Les flammes analysées sont générées par un brûleur de type McKenna, initialement destiné à produire des flammes plates (i.e. à flux laminaire unidimensionnel) mais modifié par l'incorporation en son centre d'un injecteur pour permettre la génération de flammes jet de carburant gazeux. Il peut également recevoir un nébuliseur pour l'injection de combustible liquide. Ce dispositif de conception relativement simple permet aujourd'hui d'étudier tout type de flamme de pré-mélange ou de diffusion, laminaire ou turbulente. Une garde d'air permet de limiter les perturbations extérieures.

Notre technique étant ex-situ, la suie doit être collectée directement dans la flamme. Pour ce faire, nous utilisons une sonde en quartz à double paroi placée perpendiculairement à l'axe de la flamme, ce qui permet un échantillonnage relativement localisé (résolution spatiale d'environ 1 mm) [Bouvier 2007, Lemaire 2009a]. Les suies (et les gaz de combustion) sont prélevées dans l'enveloppe intérieure tandis que de l'azote froid est introduit dans le tube extérieur ce qui permet de figer d'éventuelles réactions chimiques. La suie ainsi collectée est directement déposée à la surface d'un filtre en borosilicate poreux, particulièrement adapté à nos études, aucun signal n'ayant été détecté lors de l'irradiation d'un filtre blanc. Quelques minutes sont nécessaires pour recouvrir le filtre de manière homogène.

IV.2.1.b. Choix de la zone d'analyse : Incandescence et Fluorescence induites par laser

L'échantillonnage peut être réalisé dans les régions les plus représentatives de la flamme, grâce à des études comparatives obtenues par deux méthodes de diagnostic optique : l'Incandescence et la Fluorescence Induites par Laser (Laser Induced Incandescence / Fluorescence, LII et LIF). Ces techniques reposent sur les propriétés spécifiques des suies et des HAP lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement intense à 1064 ou 532 nm [Therssen 2007]. Dans le premier cas, les suies surchauffées se

⁴⁰Dans le premier cas, les réactants (i.e. le combustible et le comburant) arrivent séparément dans le brûleur, dans le second cas, ils forment une phase homogène.

comportent comme un corps noir en réémettant un signal caractéristique (le signal LII) proportionnel à leur fraction volumique dans la zone irradiée [Melton 1984, Axelsson 2001]. A 532 nm, ce signal se superpose à celui correspondant à la fluorescence des HAP contenant au moins 4 noyaux aromatiques (le signal LIF) [Smyth 1985, Zizak 1996, Heinecke 1998], liée à leur importante section efficace d'absorption dans le visible. En soustrayant les rayonnements associés à ces deux excitations laser, on peut isoler le signal correspondant aux HAP de celui des suies. Ceci permet de construire des cartographies 2D des suies et des HAP lourds lors de la combustion du Diesel (cf. fig. IV.8), du méthane ou l'acétylène (cf. fig.IV.9).

Quatre zones importantes ont ainsi pu être identifiées [Bouvier 2006, Lemaire 2009a] :

- 1- la région entièrement dominée par les HAP gazeux, avant la formation des premières particules de suies, correspondant au signal LIF le plus intense
- 2- la région correspondant à la formation (nucléation) des suies, donnée par le recoupement des signaux LIF et LII
- 3- la région la plus suétée (maturation) définie par le maximum de signal LII
- 4- la zone d'oxydation correspondant à l'extinction progressive du signal LII.

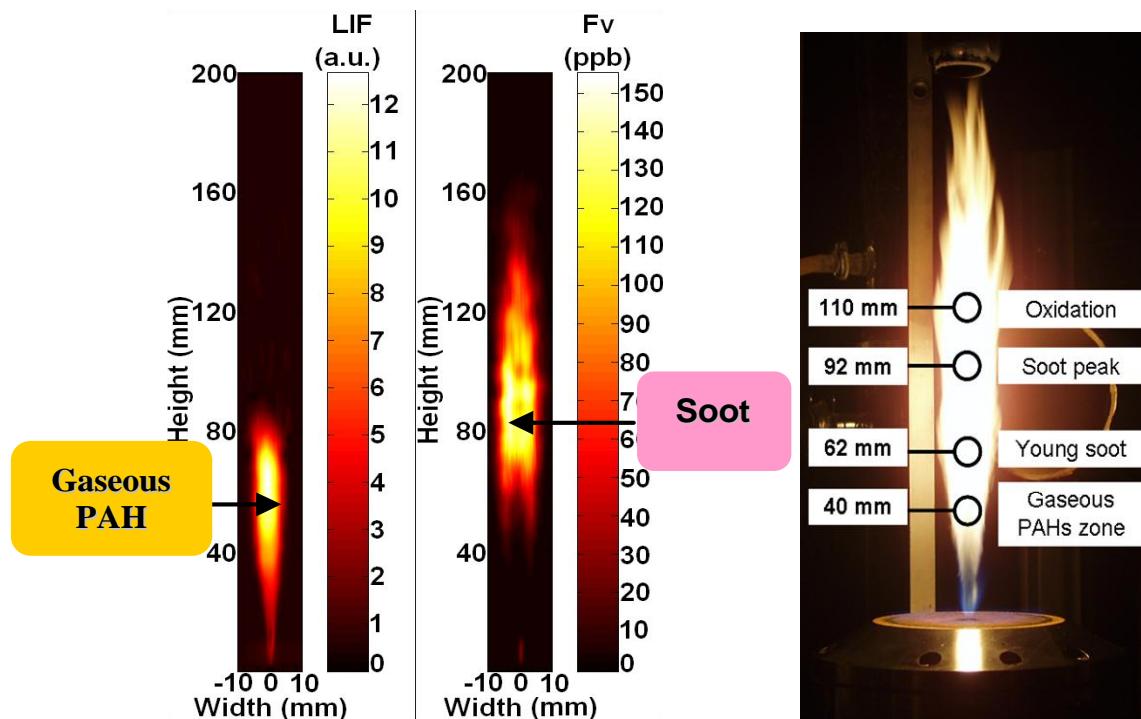


figure IV.8. : Flamme turbulente de Diesel ; de gauche à droite : cartographie LIF ; LII ; régions caractéristiques dans la flamme

Seuls des prélèvements dans la 3^{ème} région ont été analysés dans nos toutes premières études, réalisées sur des flammes laminaires de pré-mélange méthane/air et éthylène/air (§-IV.2.2.a). Dans l'étude réalisée sur une flamme turbulente de diffusion de Diesel qui suivra ces travaux préliminaires (§-IV.2.2.b), nous comparerons des prélèvements effectués dans les régions 1 et 3. Comme seuls les HAP gazeux composent la première région, les molécules collectées seront déposées sur un substrat de noir de carbone (les HAP traversant le borosilicate poreux), les suies de la région 3 (et les HAP adsorbés à leur surface) étant piégées sur les pastilles décrites précédemment. Notons enfin que des études systématiques (et réalisées dans les 4 régions) portant sur des flammes d'éthylène basse pression sont actuellement en cours. Nous en dirons quelques mots dans le paragraphe §-IV.3.3.

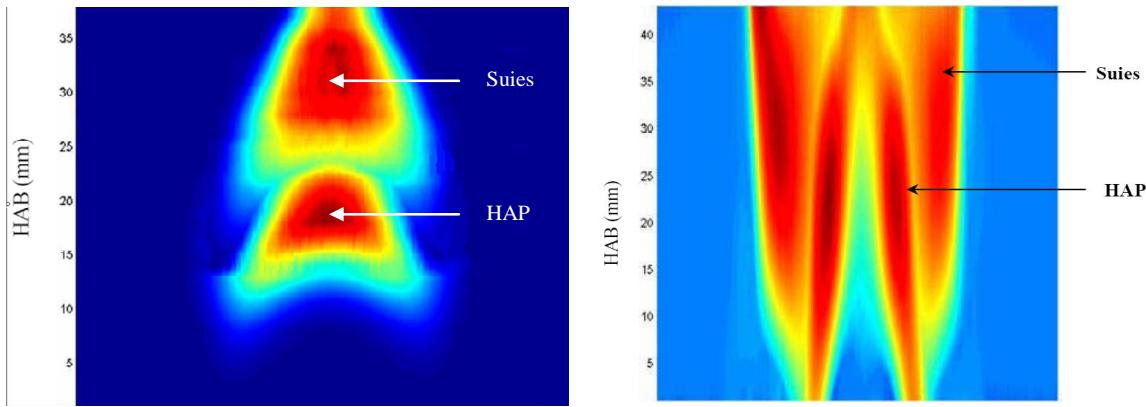


figure IV.9. : Cartographie obtenue par comparaison LII/LIF d'une flamme de diffusion de méthane (à gauche) et d'une flamme de pré-mélange d'acétylène (à droite).

IV.2.2. Désorption de suies naturelles

IV.2.2.a. Etudes préliminaires réalisées sur des flammes de méthane et d'éthylène

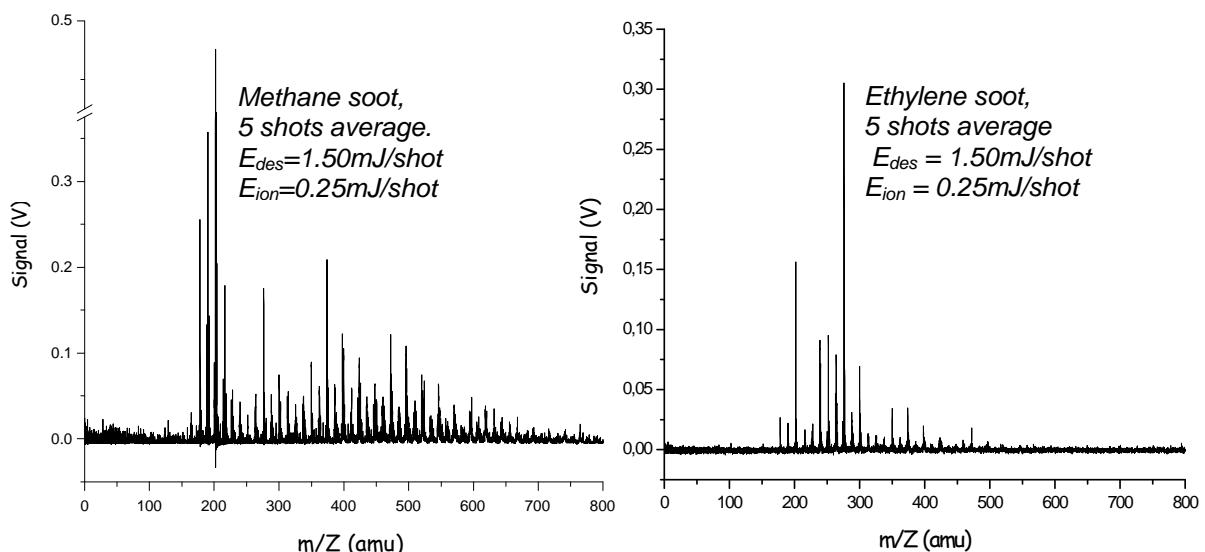


figure IV.10. : Spectre de désorption de suies de méthane (à gauche) et d'éthylène (à droite)

La figure IV.10 présente la moyenne de 5 spectres successifs de désorption de suies collectées dans la zone la plus suinte de flammes laminaires de pré-mélange méthane/air et éthylène/air. Les énergies choisies garantissent à la fois une désorption douce (le signal disparaît après quelques tirs laser) et des spectres sans fragment (pas de signal détecté avant 128 m/z). Les spectres obtenus sont reproductibles, au moins qualitativement, et caractérisés par des séquences de pics régulièrement espacées de 12 ou 14 m/z, attribuables à des HAP stabilomères (les plus stables sur le plan thermodynamique [Stein 1985, Dobbins 1995, 1998, McEnally, 1999]). Contrairement à certaines

études [Okttem 2005, Santamaría 2007, Mathieu 2007], aucune chaîne aliphatique n'est mise en évidence⁴¹.

Ces spectres sont extrêmement riches : on peut aisément observer des masses jusqu'à 500 m/z dans le cas de l'éthylène et 750 m/z dans celui du méthane (à comparer avec les 390 m/z mis en évidence dans le spectre de désorption enregistré avant optimisation – cf. fig. IV.1. – on en profitera pour constater les améliorations en termes de résolution et de non-fragmentation). Notons qu'à ce stade, il est prématûré d'affirmer que les suies de méthane sont plus riches en HAP que les suies d'éthylène, la nature des HAP pouvant dépendre de la hauteur du prélèvement (y compris dans une même région de la flamme comme c'est le cas dans cette étude). Rappelons également que la contribution des pics situés entre 178 et 252 m/z est surestimée (cf. §-IV.1.2.b.2). La résolution des spectres est suffisante pour distinguer les différentes composantes à l'intérieur de chaque séquence et les comparer aux spectres de masses des HAP en phase gaz (donc sans désorption laser) disponibles dans les bases de données du NIST (cf. fig. IV.11) [NIST]. La bonne correspondance en position et en intensité entre les pics de chaque séquence est un argument fort en faveur de notre méthode et des optimisations précédentes. Pour autant, elle ne permet pas d'identifier avec certitude un HAP, tous les isomères étant caractérisés par une séquence identique. Elle permet en revanche de distinguer la contribution des HAP de masse proche comme l'ovalène (barycentre à 398,45 m/z) et le dibenzocoronène (400,47 m/z - cf. fig. IV.11.d).

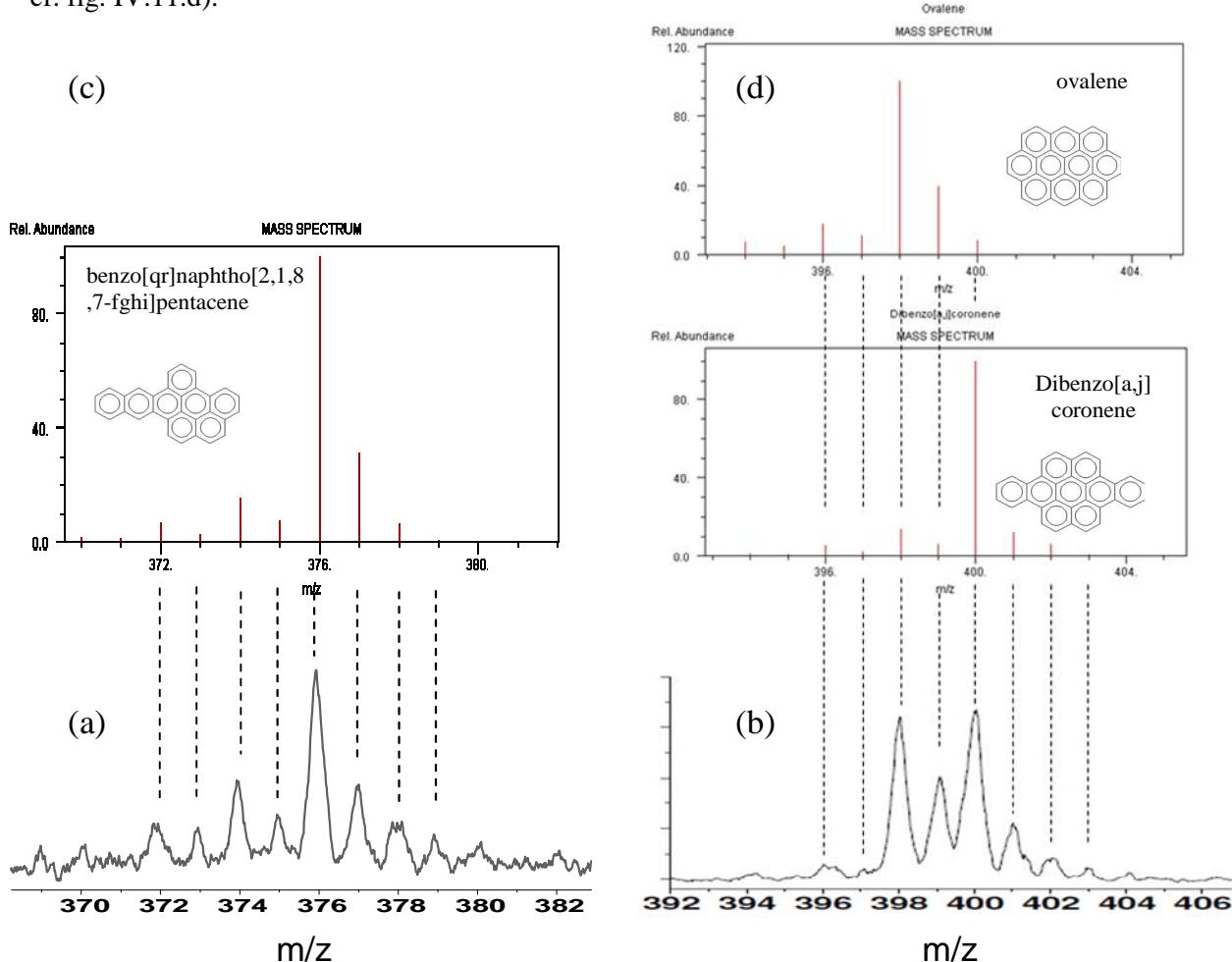


figure IV.11. : Portions de spectre de masse obtenu par désorption laser de suie de méthane centré autour de 376 m/z (a) et 400 m/z (b). Comparaison avec les spectres NIST du benzo[qr]naphtho[2,1,8-,7-fghi]pentacene (c), de l'ovalène et du dibenzocoronène (d)

⁴¹ Ceci n'exclut pas nécessairement la présence de ces espèces ou d'autres. Rappelons que les paramètres expérimentaux ont été choisis pour optimiser exclusivement la détection des HAP. D'autres choix, par exemple concernant la longueur d'onde d'ionisation, pourraient faire apparaître les aliphatiques ou encore des composés oxygénés et/ou azotés.

Par ailleurs, les spectres NIST sont caractérisés par une fragmentation intensive – évidemment non visible sur nos agrandissements - liée vraisemblablement à l'utilisation d'une technique d'ionisation par bombardement électronique. Dès lors, et d'un point de vue plus fondamental, les similitudes entre les parties du spectre NIST propre à chaque HAP et les nôtres semblent démontrer que la désorption (et la dissociation) des molécules modifie peu les rapports de (dé)hydrogénéation ou les rapports isotopiques. Si on pouvait se douter *a priori* de l'invariance des rapports isotopiques, celle des rapports de (dé)hydrogénéation ne va pas de soi. Rappelons que nous avions tiré des conclusions opposées dans le paragraphe §-III.2.2.b.2 portant sur la désorption d'agrégats hydratés de nicotine (dans des conditions certes totalement différentes).

Il convient enfin d'insister sur le rôle de la procédure de refroidissement par azote liquide de l'échantillon qui permet la détection des composés aromatiques les plus volatils (le naphtalène par exemple). Notons que d'autres méthodes ont été testées pour réduire la pression de vapeur des HAP. La plus spectaculaire repose sur une technique de complexation par agents à transfert de charge et permet la détection des HAP et de leur forme alkylée à partir de 140 m/z [Carré 2004]. Surtout, l'addition d'agent complexant augmente le rapport signal sur bruit de tous les pics dans les spectres de masse, conduisant à une limite de détection de quelques attomoles pour le chrysène (228 m/z)

IV.2.2.b. Etudes réalisées sur des flammes de Diesel et de son carburant modèle

La première application concrète de notre technique à l'étude de suies s'inscrit dans un projet de recherche visant à tester les aptitudes d'un carburant modèle à simuler le comportement du Diesel. Le nombre important de composants - plus de 400, la majorité non identifiée précisément – rendant toute analyse extrêmement complexe, un carburant à deux composants (80 % de n-décane et 20 % de α -methylnaphthalene en volume), le Surrogate 2 a ainsi été proposé pour le remplacer dans les simulations numériques [Lemaire 2009b]. Comme son nom le laisse présager, il dérive du Surrogate 1 [Dagaut 2006] (même composition, pourcentage différent) initialement proposé dans le cadre du programme IDEA (Integrated Diesel European Action program) [Barths 1999] dont il diffère par un TSI (Threshold Soot Index, i.e. la quantité de suies formées lors de sa combustion) plus proche de celui du Diesel.

Une étude approfondie réalisée au laboratoire PC2A a ainsi démontré un excellent accord en termes de propriétés optiques et physiques entre les deux carburants [Lemaire 2009a]. Par exemple, les cartographies LII et LIF des deux flammes présentent de fortes similitudes dans leur forme et dans l'intensité des signaux (cf. fig. IV.12). Nous avons naturellement prolongé ces travaux par une étude de la phase adsorbée des suies formées au sein de ces flammes.

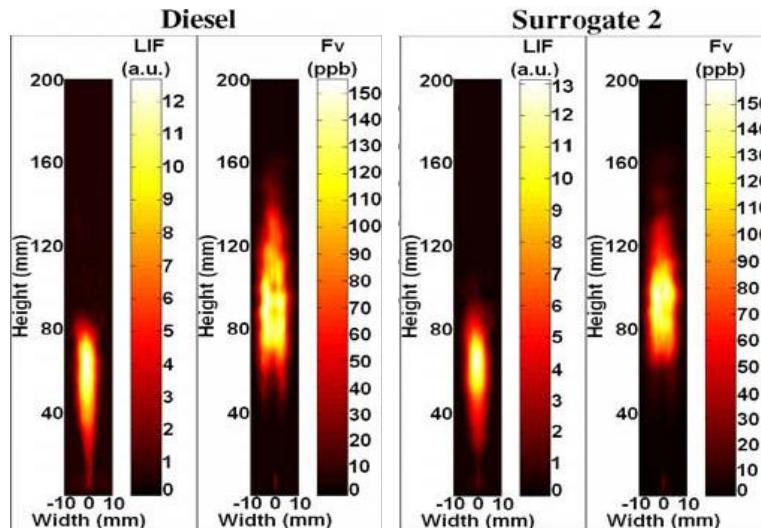


figure IV.12. : Cartographie LIF et LII (Fv) d'une flamme de Diesel (à gauche) et de Surrogate2 (à droite) [Lemaire 2009a]

IV.2.2.b.1. Phase adsorbée et gaz de combustion dans la flamme de Diesel

Dans un premier temps, nous avons comparé deux spectres de masse enregistrés durant la désorption de HAP gazeux et de suies collectés dans une flamme turbulente de diffusion de Diesel puis piégés suivant le protocole décrit au §-IV.2.1.a et §-IV.2.1.b (cf. fig. IV.13).

Si la plupart des observations effectuées dans le paragraphe précédent s'applique encore ici (désorption douce, absence de fragmentation, bonne résolution, et présence de HAP les plus volatils), deux différences apparaissent. En premier lieu, la reproductibilité des spectres est moins bonne d'un échantillon à l'autre (tout en restant satisfaisant d'un point à l'autre d'un échantillon donné). Ceci est une conséquence directe de la nature turbulente de la flamme étudiée qui rend le prélèvement plus incertain et nécessite la multiplication des échantillonnages.

D'autre part, les deux spectres sont à l'évidence moins riches en HAP lourds que ceux obtenus dans le paragraphe précédent (plus de 400 m/z dans la zone suitée, valeur cependant légèrement supérieure à celles recensées dans des travaux antérieurs [Dobbins 1998, Haefliger 2000, Carré 2004]). Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence : la nature du carburant lui-même, le type de combustion (pré-mélange *vs* diffusion) ou la hauteur du prélèvement comme on l'a déjà suggéré au §-IV.2.2.a. Cette tendance est encore plus marquée quand on compare les HAP présents dans les suies de Diesel et ceux présents dans les gaz de combustion (cf. fig. IV.13). Plus précisément, on peut distinguer deux classes de HAP : les plus légers (jusqu'à 202 m/z) ont une intensité relative sensiblement constante quand les lourds se décalent vers les masses élevées, le barycentre des masses passant approximativement de 220 à 276 m/z (souligné par les courbes de distribution en rouge sur les figures). Ce décalage pourrait être relié au temps de transit des particules de suies dans la flamme, même s'il convient de rester prudent sur ce point compte tenu du faible nombre de régions analysées au moment de la rédaction de ce paragraphe. Des études systématiques réalisées à différentes hauteurs de flamme pourraient permettre d'élucider cette question et plus généralement apporter une contribution importante dans la compréhension des mécanismes de formation des premières suies et leur évolution à l'intérieur des flammes. Ces études sont en cours sur une flamme mieux adaptée. Nous en dirons quelques mots en fin de ce chapitre. L'origine de la distinction entre HAP légers et lourds a quant à elle été comprise à la lumière d'études comparatives entre Diesel et Surrogate 2 présentées ci-dessous.

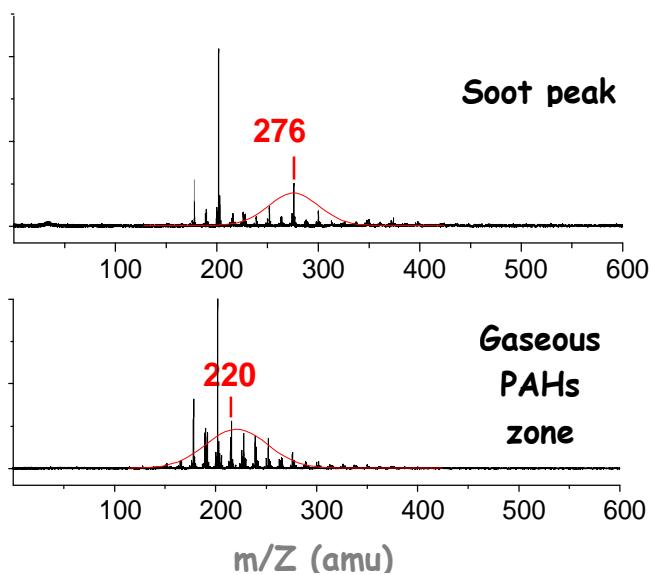


figure IV.13. : Spectres de masse de suies (en haut) et de HAP gazeux (en bas) collectés dans une flamme de Diesel

IV.2.2.b.2. Comparaison entre le Diesel et son carburant modèle

Des suies de Surrogate 2, collectées dans les mêmes conditions que celles de Diesel (même région dans la flamme, même hauteur, même durée de prélèvement) ont été analysées avec des paramètres de désorption et d'ionisation identiques. Les spectres obtenus sont incontestablement moins riches que les précédents puisque seuls les HAP les plus légers (178, 190 et 202 m/z) sont détectés (cf. fig. IV.14).

Ceci confirme nos observations précédentes sur la différence entre HAP lourds et légers. Une hypothèse attrayante pour expliquer cette divergence est proposée dans [Dobbins 2006]. Suivant les auteurs, on peut distinguer les HAP dits "pyrogéniques" qui résultent de réactions chimiques à

l'intérieur de la flamme des HAP "pétrogéniques" présents à l'origine dans le carburant. On ne peut cependant exclure la possibilité d'une condensation de HAP gazeux résiduel au cours de l'échantillonnage pour expliquer au moins partiellement la présence des mêmes HAP légers dans tous nos spectres de masse. Nous reviendrons sur cette possibilité et les moyens d'y remédier dans la suite. Cette précaution prise, ce résultat suggère que la composition initiale du carburant conditionne fortement la composition des particules de suies. Une telle influence a déjà été observée [Dobbins 1998, 2006, Wang 1998, Mi 2000, Jones 2004, Bouvier 2007] (mais pas dans le cas du Diesel et de son Surrogate). Cette importante variation ne pouvait pas être suspectée au vue des études LII/LIF qui indiquaient plutôt des caractéristiques optiques et morphologiques identiques pour les flammes produites lors de la combustion de ces deux carburants (cf. fig. IV.8). Un examen plus minutieux de ces cartographies révèle néanmoins une oxydation légèrement plus tardive pour les suies de Diesel que pour celles du Surrogate qui pourrait précisément être liée à la plus grande difficulté d'initier ce processus dans le cas de molécules lourdes.

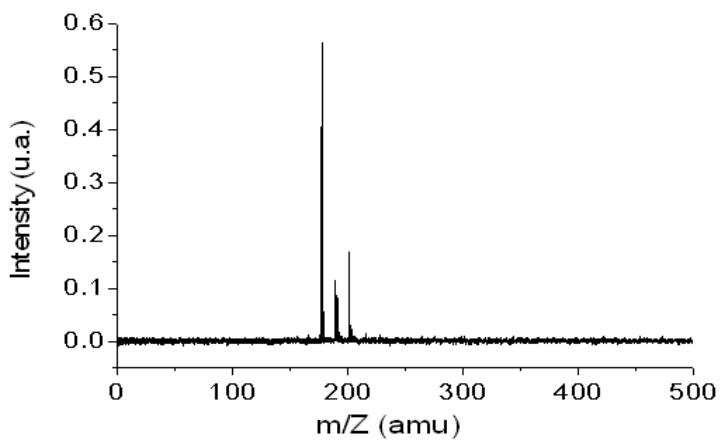


figure IV.14. : Spectres de masse de suies collectés dans une flamme de Surrogate 2 [Lemaire 2009a]

IV.3. Conclusion et perspectives

IV.3.1. Principaux résultats

Les travaux réalisés le long de ce chapitre démontrent sans ambiguïté le fort potentiel de notre technique expérimental pour l'analyse de la phase adsorbée des particules de suies de combustion. S'inscrivant dans le prolongement des résultats obtenus sur les HAP purs, l'étude de suies synthétiques a permis la détermination des conditions expérimentales pour l'analyse exclusive de la phase adsorbée, sans apport de signaux parasites liés à la destruction de la matrice carbonée. Ces travaux ont également souligné l'importance de l'énergie de liaison entre molécules adsorbées et substrat sur les mécanismes de désorption. On a ainsi pu vérifier que contrairement au cas des HAP purs, la nature du HAP n'influait pas sur l'efficacité des processus de désorption. On perd ainsi la sélectivité en E_d démontrée dans les études précédentes mais en contrepartie, on facilite grandement l'interprétation des spectres de suies naturelles puisque tous les HAP désorbés ont un comportement identique vis-à-vis de ce paramètre. Enfin, l'excellent contrôle de la quantité de HAP adsorbée a permis de compléter la caractérisation des performances de notre dispositif en termes de reproductibilité et sensibilité (environ 1 femtomole/tir laser) et ouvre la voie à des analyses au tir par tir et à des études quantitatives. Fort de ces avancées, nous avons commencé l'étude de suies collectées sur des flammes de laboratoire. Des travaux préliminaires réalisés sur des flammes de méthane et d'éthylène ont confirmé la faisabilité de telles expériences. Des spectres reproductibles, non-fragmentés, riches et bien résolus ont ainsi été enregistrés avec un excellent rapport signal-sur-bruit. De plus, tous les signaux observés correspondent aux HAP les plus stables dans ces conditions de température et pression. Ces travaux se sont poursuivis dans le cadre d'études comparatives de suies de Diesel et de son carburant modèle le

Surrogate 2, études qui ont révélé des différences significatives dans la composition de leur phase adsorbée alors même que leurs autres caractéristiques (morphologie, fraction volumique...) semblent identiques. Ces travaux ont été complétés par une première analyse de l'évolution des HAP suivant la hauteur de la flamme de Diesel. Ceci a été réalisé en comparant la région des gaz de combustion à la zone la plus riche en suies, déterminées grâce à des cartographies LII et LIF de la flamme. Les spectres enregistrés indiquent un accroissement des masses détectées, probablement lié à la croissance des particules de suies au sein de la flamme de Diesel. Ces premiers résultats ouvrent des perspectives intéressantes, notamment en terme de compréhension des mécanismes de formation des suies. Cependant, la flamme de Diesel n'est certainement pas le cadre idéal pour une telle étude, tant sa nature turbulente rend toute analyse délicate. Une autre difficulté réside dans l'éventualité d'une condensation de certains HAP gazeux sur l'échantillon lors du prélèvement des particules de suie. Notons que ce problème n'est pas lié exclusivement à l'étude de flammes turbulentes. En effet, il n'existe pas nécessairement de séparation bien nette entre les régions suitées et celles dominées par les HAP gazeux. C'est le cas par exemple de la flamme de pré-mélange éthylène/air où les suies enveloppent littéralement les HAP gazeux (cf. fig. IV.9).

IV.3.2. Mise en évidence de la condensation des gaz de combustion

Une étude au tir par tir et à différentes énergies de désorption E_d pourrait surmonter ces difficultés. En effet, les résultats du §-IV.1.2.b.1 suggèrent qu'une telle étude permet de distinguer les HAP condensés de ceux adsorbés, du moins dans l'hypothèse (confirmée par la suite) où l'intensité de leur liaison avec le substrat est différente. Cette assertion est illustrée par une étude de la désorption de suies d'éthylène à différentes énergies, au cours de laquelle on a suivi les signaux de quelques HAP présents dans les spectres de masse.

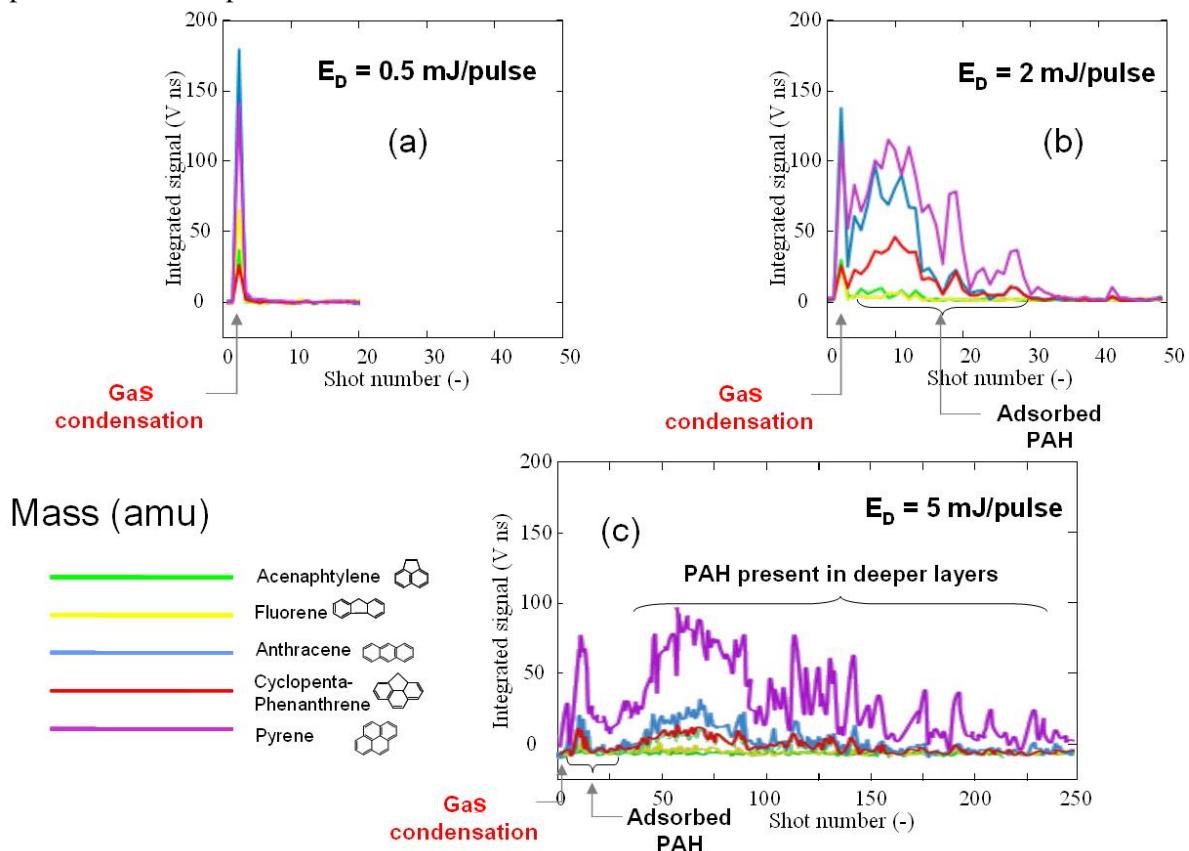


Figure IV.15. : Etude au coup par coup de la désorption de suies d'éthylène à différentes énergies de désorption : 0,5 mJ/pulse (a) ; 2 mJ/pulse (b) et 5 mJ/pulse (c)

A $E_d=0,5$ mJ/pulse, bien en dessous du seuil de désorption des HAP adsorbés à la surface des suies synthétiques (environ 1,5 mJ/pulse – cf. fig. IV.5), seuls les deux premiers tirs lasers donnent lieu à des pics observables : la surface de l'échantillon a vraisemblablement été nettoyée de ses HAP condensés (cf. fig. IV.15.a).

Au dessus du seuil de désorption, deux séries de signaux peuvent maintenant être identifiées (cf. fig. IV.15.b) : la première pendant les tout premiers tirs correspond toujours aux HAP condensés, la seconde, pendant les vingt tirs suivants, aux HAP adsorbés. Le fait que la diminution de l'intensité des premiers signaux (par rapport à l'étude réalisée à 0,5 mJ/pulse) s'accompagne de l'apparition de fragments dans les spectres de masse est en accord avec les mécanismes de fragmentation décrits aux chapitres précédents. Enfin, à $E_d=5$ mJ/pulse, une nouvelle série de pics apparaît à la suite des précédentes et persiste pendant plusieurs centaines de coup. Cette série est évidemment associée à l'éjection de HAP libérés lors de la destruction de la suie (cf. fig. IV.15.c).

La diminution de l'intensité des signaux des HAP condensés et adsorbés à $E_d=5$ mJ/pulse indique de nouveau que l'énergie de désorption n'est pas adaptée à la détection optimale de ces espèces. On note également une inversion dans l'amplitude relative de certains signaux qui tend à montrer, par exemple une surreprésentation de l'anthracène dans les gaz de combustion (observable sur la figure IV.15.b). A l'inverse, le cyclopenta-phénanthrène semble surtout présent sous sa forme adsorbée.

L'ensemble de ces travaux prouve ainsi l'existence du phénomène de condensation sur les échantillons de suie collectés et la nécessité d'en tenir compte pour obtenir des spectres représentatifs de la phase adsorbée uniquement. Cependant, une étude au coup par coup, si elle permet de répondre à ce problème, reste longue (plusieurs dizaines de spectres à analyser pour chaque impact) et exigeante. Il semble donc difficile d'en systématiser l'usage sans un effort préalable d'automatisation. Une variante allégée consiste à "nettoyer" tout échantillon en l'irradiant à faible fluence, à réaliser un contrôle de qualité des échantillons collectés en suivant l'évolution globale des spectres de masse pour déceler une éventuelle anomalie dans la décroissance théoriquement exponentielle des signaux de HAP adsorbés ou encore à ne sélectionner les spectres qu'à partir d'un certain nombre de coups (1 à 5 suivant la richesse des suies). Cette dernière solution sera adoptée dans le paragraphe suivant.

Une autre approche, complémentaire de la précédente, consiste à utiliser simultanément les deux types de filtres pour l'échantillonnage dans les flammes employés séparément lors de l'étude sur la combustion du Diesel (cf. §-IV.2.2.b.1) : le premier en verre borosilicate poreux et non-adsorbant avec lequel on prélève essentiellement des suies, le second composé de ce même verre sur lequel on a déposé du charbon actif pour favoriser la condensation des HAP gazeux. Ceci permet l'obtention dans la même zone d'analyse de spectres dont la comparaison permet dans une certaine mesure (et de façon purement qualitative) de distinguer les HAP majoritairement adsorbés des HAP gazeux. Cette approche sera également utilisée dans le paragraphe suivant.

Dans tous les cas, ces méthodes analytiques restent pour l'instant limitées à l'étude de flammes laminaires, leur mise en œuvre dans le cas des flammes turbulentées étant assujettie à l'obtention d'échantillons reproductibles.

IV.3.3. Flammes basse pression : vers une compréhension des mécanismes de formation des suies

Une nouvelle voie d'exploration des mécanismes de formation des suies réside dans l'utilisation de flammes mieux adaptées à des études systématiques. C'est le cas des flammes générées par les brûleurs basse-pression. Ces brûleurs permettent la stabilisation de flammes plates laminaires de pré-mélange caractérisées par une évolution stratifiée de la concentration des espèces gazeuses et particulières suivant le stade de la combustion. Autre avantage : les flammes ainsi générées sont relativement étirées (environ 10 cm), ce qui permet une séparation d'autant plus franche entre ses différentes zones caractéristiques, et donc une distinction plus aisée des HAP gazeux et adsorbés.

Des études en ce sens ont ainsi été initiées dans le cadre de la thèse d'Alessandro Faccinetto sur des flammes de méthane basse pression, plus particulièrement dans les régions correspondant

respectivement aux gaz de combustion, à la formation des premières suies puis à leur maturation. Les tout premiers résultats sont extrêmement prometteurs. A la relative pauvreté des spectres dans les gaz de combustion (masses détectées inférieures ou égales à 300 m/z : coronène), succède une poussée des HAP "lourds" dans la région correspondante à la nucléation des suies. Cependant cette évolution diffère selon la nature du filtre utilisé pour l'échantillonnage (cf. paragraphe précédent). En premier lieu, les signaux détectés dans le cas d'échantillon collecté sur des filtres en borosilicate non traités sont extrêmement faibles avant la zone de nucléation des suies. Ceci confirme la propension de tel filtre à retenir les particules plutôt que les molécules puisque seules ces dernières sont présentes à ce stade de la combustion. D'autre part, à partir de la zone de nucléation (vers 10-15 mm de haut), la "poussée" des HAP lourds reste à la fois modérée et progressive jusqu'à se stabiliser à des masses de quelques 600 m/z pour une hauteur d'environ 50-60 mm, coïncidant avec le début de la zone de maturation (cf. fig. IV.17.a). Notons que ces résultats sont en accord avec l'augmentation de la fraction volumique de suies le long de la flamme mise en évidence par LII. Ces observations tranchent avec celles obtenues dans le cas d'échantillons collectés sur des filtres en borosilicate recouverts de charbon actif. Dans ce cas, la progression est particulièrement marquée dès les premiers instants de la nucléation (les HAP les plus lourds détectés ont alors une masse de près de 800 m/z dès 15 mm de hauteur - cf. fig. IV.17.b). Une fois la zone de nucléation dépassée, les spectres se décalent vers les basses masses jusqu'à rejoindre le même plateau que pour les échantillons collectés sur des filtres vierges. L'ensemble de ces considérations est résumé sur la figure IV.18 où l'on a reporté la masse du HAP le plus lourd en fonction de la hauteur et du filtre utilisé pour le prélèvement.

Aux vues des réflexions sur la nature des filtres choisis, la présence des molécules de masse élevée dans la zone de nucléation peut être essentiellement attribuée à des HAP présents dans les gaz de combustion plutôt qu'adsorbés à la surface des suies naissantes.

La formation de ces gros HAP gazeux pourrait être liée à un processus de croissance à partir de molécules plus petites ou de radicaux, par exemple le mécanisme HACA déjà évoqué dans l'introduction du chapitre IV ou encore par agrégation de HAP plus légers. Dans tous les cas, leur apparition immédiatement après la nucléation des suies indique que ce sont bien ces dernières qui jouent un rôle actif dans la formation des gros HAP en permettant des réactions catalytiques hétérogènes à leur surface. Inversement, l'absence de HAP lourd avant l'apparition des premières suies suggère que les processus de nucléation sont plutôt gouvernés par les HAP légers. Ceci est en accord avec les mécanismes généralement proposés dans la littérature qui considèrent les dimères constitués de l'empilement de deux molécules de pyrène comme les précurseurs des suies. Nos études semblent cependant montrer qu'il pourrait s'agir de HAP de masse plus élevée comme le coronène, ce HAP (ou un de ces isomères) étant la molécule la plus lourde présente dans nos spectres représentatifs des gaz de combustion.

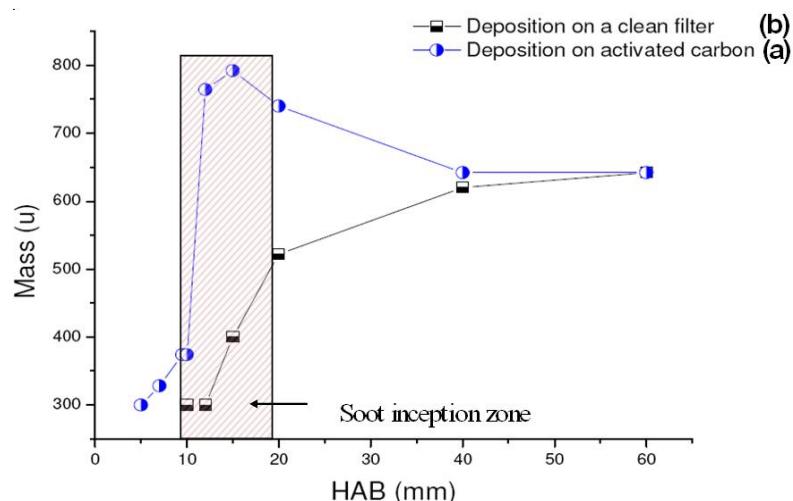
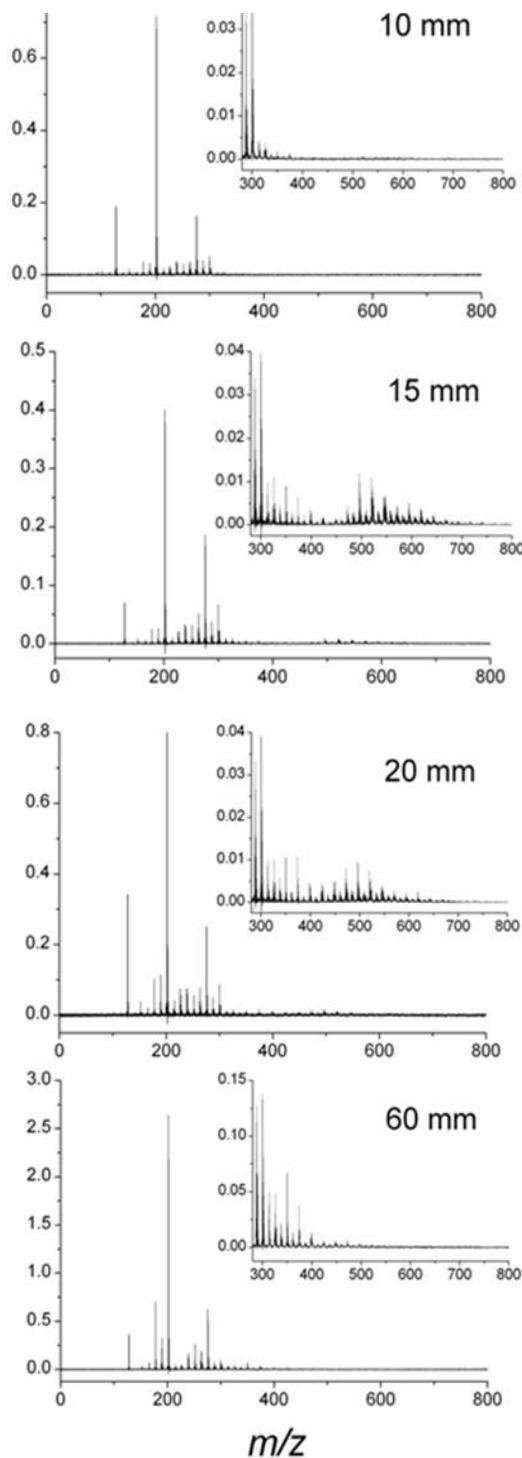


figure IV.18. : Masse du HAP le plus lourd détecté suivant la hauteur de prélèvement dans la flamme de méthane basse-pression (a) : échantillonnage sur des filtres de borosilicate recouverts de charbon actif (pour favoriser la condensation des HAP gazeux) (b) : échantillonnage sur des filtres de borosilicate vierges (pour prélever majoritairement des suies). La zone rayée correspond à la région de nucléation des suies.

(a) : Echantillonnage sur des filtres de borosilicate recouverts de charbon actif



(b) : Echantillonnage sur des filtres de borosilicate vierges

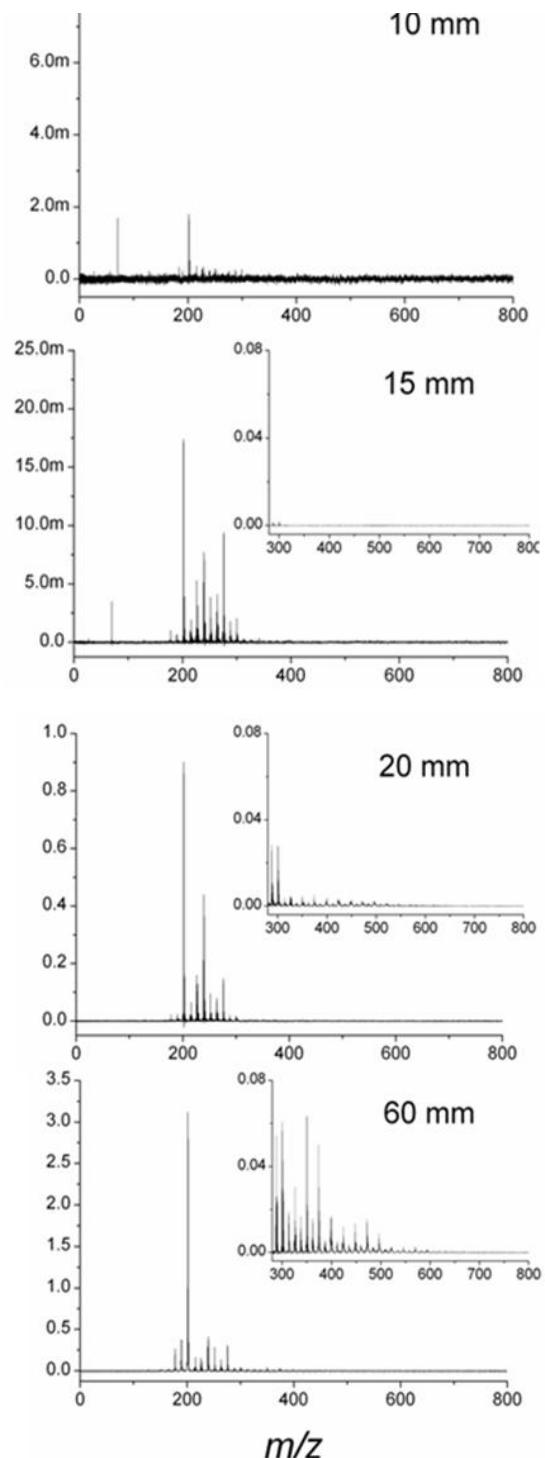


figure IV.17. : Evolution des spectres de masse lors de la désorption d'échantillons prélevés dans la zone de nucléation des suies (10, 15 et 20 mm) et de maturation (60 mm)

Conclusion Générale

J'ai tenté de retracer dans ce manuscrit mon parcours scientifique, initié à l'université Paris XIII à partir de 1997 et qui se poursuit actuellement à l'université Lille 1. Cette période correspond en premier lieu à une reconversion thématique et instrumentale majeure, de l'étude de symétries fondamentales par spectroscopie infrarouge en phase gaz et en jet moléculaire pendant ma thèse puis mon Post-Doc à des travaux sur l'interaction laser-solide à partir de mon arrivée à Lille. Surtout, ces quelques douze années correspondent à une évolution vers une relative maturité scientifique, d'une activité encadrée en DEA puis en thèse à une certaine autonomie en Post-Doc et en ATER, et finalement au développement et l'encadrement de travaux de recherche depuis mon recrutement en tant que Maitre de conférence en octobre 2004. Cette dernière période est avant tout marquée par un foisonnement de résultats originaux obtenus sur les projets auxquels je participe. La plupart sont le fruit de collaborations, tant au niveau local que national ou international.

Ainsi l'étude des processus hétérogènes gaz-glace d'intérêt atmosphérique par désorption laser résonante, qui a notamment permis de mettre en évidence le caractère résonnant de la désorption à $3\text{ }\mu\text{m}$, le principe de la désorption sélective et le passage au régime de co-désorption, ainsi que son application à l'analyse d'échantillon solide complexe, a pu se dérouler grâce au concours de laboratoires lillois comme le LDSMM (Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires), le PC2A (Laboratoire de physicochimie des processus de combustion et de l'atmosphère), le LASIR (Laboratoire de SpectroChimie InfraRouge et Raman) ou d'autres groupes du laboratoire PhLAM comme les équipes "Photonique" et "Physico-Chimie Moléculaire Théorique". Au niveau national, le projet a bénéficié de la dynamique créée autour du Groupement de Recherche "Réactivité à la Surface de la Glace" (2000-2004), auquel nous avons participé. Les liens que nous avons établis dans le cadre de ce GdR nous ont permis de participer, avec cinq autres laboratoires, à deux projets communs (2001-2004, 2005-2006) financés par le Programme National de Chimie Atmosphérique (PNCA). L'intérêt de la thématique s'est depuis confirmé, puisqu'un nouveau projet pour la période 2007-2010 a été financé dans le cadre du nouveau programme LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) de l'INSU.

L'équipe bénéficie également d'une reconnaissance internationale dans ce domaine, comme l'atteste la sollicitation pour écrire un article de revue dans un numéro spécial ("Photostimulated processes on surfaces") du *Journal of Physics: Condensed Matter* en 2006 ou celle récente (2009) du Jet Propulsion Laboratory (JPL, Pasadena, Californie) pour participer – avec succès – à un appel à financement de la NASA avec un projet axé sur la faisabilité de la désorption laser IR de corps célestes glacés (Europe, Titan, etc.).

En plus de l'analyse en phase condensée, la désorption laser résonante d'échantillons à base de glace s'est avérée être un outil très puissant pour la mise en phase gazeuse d'agrégats moléculaires hydratés. Nous avons démontré la possibilité de produire de tels agrégats d'intérêt environnemental - formaldéhyde, éthanol, méthanol - et biologique - acide aminé tryptophane et nicotine, ces derniers en collaboration avec l'équipe de JP. Schermann du Laboratoire de Physique des Lasers à Villetteuse (une publication commune). Cette activité nous a amené à rejoindre le GDR 2758 "Thermodynamique, Fragmentation et Agrégation de systèmes moléculaires complexes isolés" en 2008. D'autres équipes travaillant dans le domaine de la caractérisation spectroscopique des agrégats s'intéressent à notre technique. Ainsi, l'équipe de M. Mons et F. Piuzzi du CEA de Saclay (avec qui nous avons de nombreux échanges) développe actuellement sa propre source de production à partir de notre approche de désorption laser résonante IR de la glace.

Au total, une quinzaine d'articles sont venus concrétiser nos travaux dans ce domaine.

L'étude de la phase adsorbée de particules de suies émises par les processus de combustion utilise les compétences acquises dans la mise en œuvre du projet précédent. Ce projet dont je suis porteur pour le laboratoire PhLAM est développé au Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications en collaboration avec une équipe du Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A). Il a été soutenu au niveau régional dans le cadre de l'axe TACT/TAT

"Technologies Avancées pour les Transports" du contrat de projets état-région (CPER). Une partie des recherches développées dans ce projet a été également financée dans le cadre de l'Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI), dans l'axe 1 : Qualité de l'air, action 3 : Rémédiation puis action 2 : Aérosols, et continuera à être financée dans le nouveau CPER. Cette activité s'est développée de manière importante ces dernières années : nous (avec 4 autres partenaires français) avons ainsi obtenu en 2006 un financement ANR sur un projet orienté vers l'étude de l'impact des combustibles alternatifs sur les mécanismes de formation des suies et de leurs précurseurs. D'un point de vue fondamental, ces travaux ont permis de confirmer le caractère sélectif de la désorption dans le cas des HAP, et de préciser la nature du couplage entre les processus de désorption et d'ionisation. Ils ont également permis de déterminer les conditions expérimentales pour l'analyse exclusive de la phase adsorbée, et de démontrer l'influence du substrat sur l'efficacité de la désorption et la possibilité d'études quantitatives. Les premières applications de notre technique démontrent tout son potentiel tant pour l'analyse de suies naturelles que pour l'étude des mécanismes de formation des suies sur des brûleurs basse pression. Par ailleurs, la méthode analytique que nous avons développée semble intéresser (notamment par ses très bonnes sensibilité et sélectivité) des équipes de renommée internationale : ainsi nous avons développé une collaboration avec plusieurs laboratoires de différents pays (CINaM, UPR CNRS 3118, Marseille, France ; Moscow State University, Russie ; Swedish Environmental Research Institute, Goteborg, Suède) dans le cadre du réseau Atmospheric Soot Network. Cette collaboration vise à analyser des suies Diesel émises par des moteurs de bateau. Une première campagne de mesures a été effectuée (IVL, Mer du Nord) et a donné lieu à la publication d'un article. L'ensemble de ces travaux a déjà conduit à la parution ou à l'acceptation d'une dizaine de publications, d'un chapitre d'ouvrage (sous presse au moment où j'écris ces lignes. Une thèse de doctorat (C. Miheşan) a également été soutenue sur ce projet en 2007, une autre, que j'ai co-encadrée avec P. Desgroux, DR CNRS au PC2A, en décembre 2009 (A. Faccinetto). Deux stagiaires post-doctoraux ont également participé à son développement (K. Thomson entre 2006 et 2007 aujourd'hui chercheur de l'Institute for Chemical Process and Environmental Technology National Research Council, Ottawa, Canada, et T. Amodeo en 2009, récemment nommé ingénieur d'études à l'INERIS).

Enfin, un nouvel axe de recherche visant notamment à préciser les mécanismes de désolvatation des agrégats produits par MALDI vient d'être initié en collaboration avec l'équipe "Imagerie MALDI" du Laboratoire de Neuroimmunologie des Annélides (LNA) de Lille 1 et d'un groupe du Laboratoire des BioMolécules de l'université Pierre et Marie Curie. Ce projet, dont je suis porteur pour l'équipe, a été récemment financé par l'ANR (BLAN08-2_368559) et favorablement expertisé par l'AERES tant en physique qu'en biologie. Ceci s'est traduit par l'obtention d'une allocation de thèse président au titre du soutien au projet interdisciplinaire entre les Ecoles Doctorales Biologie-Santé et SMRE en juillet 2009, thèse que je co-dirige avec Isabelle Fournier, Professeur au LNA. Il a également permis l'acquisition d'un instrument MALDI-TOF (Applied Biosystems Voyager-DE STR) qui permettra la réalisation de montages novateurs et nécessaires à la mise en place du projet.

Références

- [Abel 2005] B. Abel, A. Charvat, U. Diederichsen, M. Faubel, B. Girmann, J. Niemeyer and A. Zeeck, *Int. J. Mass Spectrom.* **243**, 177 (2005).
- [Amiri 2007] S. Amiri, M. Sansom, P. Biggin, *Protein Eng. Des. Sel.* **20**, 353 (2007).
- [Anderson 1974] J.B. Anderson, *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics* ed P P Wegener, New York: Dekker (1974)
- [Apicella 2004] B. Apicella, M. Alfè, R. Barbella, A. Tregrossi, A. Ciajolo, *Carbon* **42**, 1583 (2004)
- [Apicella 2007] B. Apicella, A. Carpentieri, Alfe, R. Barbella, A. Tregrossi, P. Pucci and A. Ciajolo, *Proc. Combust. Inst.* **31**, 547 (2007)
- [Arnold 2002] N. Arnold Laser Cleaning vol 51, ed B Lukiyanchuk, Singapore: World Scientific (2002)
- [Atlas PAH 1983] W. Karcher, R. J. Fordham, J. J. Dubois, P. G. J. M. Glaude, J. A. M. Lighhart, D. Reidel, *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds*, Kluwer Academic Publisher Group, Dordrecht/Boston/Lancaster (1983)
- [Aubriet 2010] F. Aubriet and V. Carré, *Anal; Chim Acta* **659**, 34 (2010)
- [Axelsson 2001] B. Axelsson, R. Collin, P.E. Bengtsson, *Appl. Phys. B* **72**, 367 (2001)
- [Balog 2004] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.* **233**, 267 (2004)
- [Barths 1999] H. Barths, H. Pitsch, N. Peters, *Oil Gas Sci. Technol.* **54** 233 (1999).
- [Beavis 1991] R.C. Beavis and B.T. Chait, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 479 (1991)
- [Belau 2007] L.Belau, K.R.Wilson, S.R. Leone, and M.Ahmed. *J. Phys. Chem. A* **111** 10075 (2007)
- [Berkenkamp 1996] Berkenkamp S, Karas M and Hillenkamp F *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93** 7003 (1996)
- [Bernard 1995] V. Bernard, P. E. Durand, T. George, H. W. Nicolaisen, A. Amy-Klein and C. Chardonnet, *IEEE J. Quant. Elec.* **QE-31**, 1913 (1995).
- [Bethlem 2000a] H.L. Bethlem, G. Berden, F.M.H. Crompvoets, R.T. Jongma, A.J.A. van Roij and G. Meijer, *Nature* **406**, 491 (2000)
- [Bethlem 2000b] H.L. Bethlem, G. Berden and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1558 (2000)
- [Blevins 2002] L. G. Blevins, R. A. Fletcher, B. A. Benner, E. B. Steel, G. W. Mulholland, *Proc. Combust. Inst.* **29**, 2325-2333, (2002)
- [Boesl 1982] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 1 (1982)
- [Boesl 1991] U. Boesl *J. Phys. Chem.*, **95**, 2949 (1991)
- [Boryak 1996a] O.A. Boryak, I.O. Stepanov, M.V. Kosevich, V.S. Shelkovsky, V.V. Orlov, Yu.P. Blagoy, *Eur. Mass. Spectrom.* **2**, 329 (1996)
- [Boryak 1996b] O.A. Boryak, M.V. Kosevich, V.S. Shelkovsky, Yu.P. Blagoy, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **10**, 197 (1996)
- [Boryak 1997] O.A. Boryak, M.V. Kosevich, and V.S. Shelkovsky, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **163**, 177 (1997)
- [Bouchiat 1974] M. A. Bouchiat, C. Bouchiat, *J. de Phys.* **35**, 899 (1974)
- [Bouvier 2007] Y. Bouvier, C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, JF. Pauwels and P. Desgroux, *Proc. Comb. Inst.* **31**, 841 (2007)
- [Bouvier 2007] Y. Bouvier, C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J. F. Pauwels and P. Desgroux, *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 841 (2007)

- [Bréchignac 2005] Ph. Bréchignac, M. Schmidt, A. Masson, T. Pino, P. Parneix and C. Bréchignac, *Astron Astrophys* **442**, 239 (2005)
- [Bucheli 2000] T D Bucheli, O P Haefliger, R Jr Dietiker and R Zenobi, *Anal. Chem.* **72**, 3671 (2000)
- [Bulgakov 1998] A.V. Bulgakov and N.M. Bulgakova, *J. Phys. D* **31**, 693 (1998)
- [Bulgakova 2000] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and O. F. Bobrenok, *Phys.Rev. E* **62**, 5624 (2000)
- [Caldwell 1997] K.L. Caldwell, D.R. McGarity and K.K. Murray *J. Mass Spectrom.* **32** 1374 (1997)
- [Carré 2004] V. Carré, L. Vernex-Loset, G. Krier, P. Manuelli and J. F. Muller, *Anal. Chem.*, **76**, 3979 (2004)
- [Carré 2005] V. Carré, F. Aubriet, J.-F. Muller, *Anal. Chim. Acta* **540**, 257 (2005)
- [Chaurand 1999] P. Chaurand, M. Stoeckli and R.M. Caprioli, *Anal. Chem.* **71**, 5263 (1999)
- [Chaurand 2006] P. Chaurand , D.S. Cornett, R.M. Caprioli, *Curr. Opin. Biotechnol.* **17**, 431 (2006)
- [Charvat 2002] A. Charvat, E. Lugovoj, M. Faubel and B. Abel, *Eur. Phys. J. D* **20**, 573 (2002)
- [Chazallon 2005] B. Chazallon, N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Toubin, and C. Focsa, *J. Phys.Chem. B* **109**, 432 (2005)
- [Chipman 2005] D. M. Chipman, *J. Chem. Phys* **122**, 044111 (2005)
- [Chirico 2002] R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, W.V. Steele, *J. Chem.Thermodyn.* **34**, 1873, (2002).
- [Ciajolo 1994] A. Ciajolo, A. D'Anna, R. Barbella, A. Tregrossi, *Proc.Combust. Inst.*, **25**, 679 (1994)
- [Clemett 1993] S.J. Clemett, C.R. Maechling, R.N. Zare, P.D. Swan and R.M. Walker, *Science* **262**, 721 (1993)
- [Clemett 1998] S.J.Clemett, X.D.F.Chillier, S.Gillette, R.N. Zare, M. Maurette, C.Engrand and G.Kurat, *Orig. Life Evol. Biosph.* **28**, 425 (1998)
- [Crassous 1997] J. Costante-Crassous, T. J. Marrone, J. M. Briggs, J. A. McCammon and A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3818 (1997)
- [Crassous 2003] J. Crassous, F. Monier, J.P. Dutasta, M. Ziskind, C.Daussay, C. Grain and C. Chardonnet, *ChemPhysChem.*, **6**, p.541 (2003).
- [Crecelius 2005] A.C. Crecelius, D.S. Cornett, R.M. Caprioli, B. Williams, B.M. Dawant and B. Bodenheimer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**, 1093 (2005)
- [Dagaut 2006] P. Dagaut, M. Cathonnet, *Prog. Energy Combust.Sci.* **32**, 48 (2006)
- [Dale 1993] M.J. Dale, A.C.Jones, S.J.T.Pollard, P.R.R.Langridge-Smith and A.G.Rowley, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1693 (1993)
- [Daussy 1999] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé and C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1554 (1999)
- [Decoste 1978] R. Decoste and B. H. Ripin, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 34 (1978)
- [Delaporte 2003] Ph. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O.Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, D.Blin, *Appl. Surf. Sci.* **208–209** 298 (2003)
- [Dickinson 2000] H. Dickinson, S. R. Mackenzie and T. P. Softley, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2**, 4669 (2000)
- [Dobbins 1995] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher and W. Lu, 1995, 301, *Combust. Flame* **100**, 301 (1995)
- [Dobbins 1998] R. A., R. A. Fletcher and H. C. Chang, *Combust. Flame* **115**, 285 (1998)

- [Dobbins 2006] R.A. Dobbins, R.A. Flechter, B.A. Benner Jr. and S. Hoeft, *Combust. Flame* **144**, 773 (2006)
- [Dominé 2001] F. Dominé and I. Xueref, *Anal. Chem.* **73** 4348 (2001)
- [Dominé 2002] F. Dominé and P.B. Shepson, *Science* **297**, 1506 (2002)
- [Dreisewerd 2003a] K. Dreisewerd *Chem. Rev.* **103** 395 (2003)
- [Dreisewerd 2003b] K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing and C. Menzel, *Int. J. Mass Spectrom.* **226** 189 (2003)
- [Eliezer 1989] S. Eliezer and H. Hora, *Phys. Rep.* **172**, 339 (1989)
- [Elmore 2000] D.E. Elmore, D.A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **65**, 742 (2000).
- [Elsila 2004] J E Elsila, N P de Leon and R N Zare *Anal. Chem.* **76**, 2430 (2004)
- [Emmenegger 2003] C Emmenegger, M Kalberer, B Morrical and R Zenobi, *Anal. Chem.* **75**, 4508 (2003)
- [Esteve 2004] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave, *Atmos. Environ.* **38**, 6063 (2004)
- [Estler 1991] R.C. and N.S. Nogar, *J.Appl. Phys.* **69**, 1654 (1991)
- [Faccinetto 2008] A. Faccinetto, K. Thomson, M. Ziskind and C. Focsa, *Appl. Phys. A*, **92**, 969 (2008)
- [Florio 2005] G. M. Florio, T. L. Werblowsky, T. Müller, B. J. Berne, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4520 (2005)
- [Fluckiger 2000] B. Fluckiger, L. Chaix and M.J. Rossi, *J. Phys. Chem. A* **104** 11739 (2000)
- [Focsa 2001] C. Focsa and J.L. Destombes, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 390 (2001)
- [Focsa 2003] C.Focsa, B.Chazallon, J.L.Destombes, *Surf. Sci.* **528**, 189 (2003)
- [Focsa 2009] C. Focsa, P. Nemec, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui and V. Nazabal, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5907 (2009)
- [Fournier 2003] I. Fournier, R. Day, M. Salzet, *NeuroEndocrinol Lett.* **24**, 9 (2003)
- [Frenklach 1984] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner and S.E. Stein, *Proc. Combust. Inst.*, **20**, 1559-1566 (1984)
- [Frenklach 2002] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2028 (2002)
- [Frumar 2006] M. Frumar, B. Frumarova, P. Nemec, T. Wagner, J. Jedelsky, M. Hrdlicka, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 544 (2006).
- [Garden 1996] R.W. Garden, L. L. Moroz, T.P. Moroz, S.A. Shippy, J.V. Sweedler, *J Mass Spectrom.* **31**, 1126 (1996)
- [Gillette 1999] J.S.Gillette, R.G.Luthy, S.J.Clemett and R.N. Zare, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1185 (1999)
- [Glab 1998] W.L. Glab, M.S. Child and S.T. Prat, *J. Chem. Phys* **108**, 3062 (1998)
- [Grannas 2002] A.M. Grannas, P.B. Shepson, C. Guimbaud, A.L. Sumner, M. Albert, W.Simpson, F. Dominé, H. Boudries, J.W. Bottenheim, H.J. Beine, R. Honrath and X. Zhou, *Atmos. Environ.* **36**, 2733 (2002)
- [Graton 2002] J. Graton, M. Berthelot, J.F. Gal, S. Girard, C. Laurence, J. Lebreton, J.Y. Le Questel, P.C. Maria, P. Naus, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10552 (2002).
- [Grieco 1998] W. J. Grieco, A. L. Lafleur, K. C. Swallow, H. Richter, K. Taghizadeh, J. B.Howard, , *Proc.Combust. Inst.* **27**, 1669 (1998)
- [Gurlui 2006] S. Gurlui, M. Sanduloviciu, M. Strat, G. Strat, C. Mihsan, M. Ziskind, C.Focsa, *J. Optoelect. Adv. Mater.* **8**, 148 (2006)
- [Gurlui 2008] S. Gurlui, M. Agop, P. Nica, M. Ziskind, and C. Focsa, *Phys. Rev. E* **78**, 026405 (2008)
- [Haefliger 1998] J O. P. Haefliger, R. Zenobi, *Anal. Chem.*, **70**, 2660-2665 (1998)

- [Haefliger 2000] O. P. Haefliger, T. D. Bucheli and R. Zenobi, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2178 (2000)
- [Hager 1988] J. W. Hager, S. C. Wallace, *Anal. Chem.*, **60**, 5(1988)
- [Haglund 1996] R.F. Haglund Jr., *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 1 (1996)
- [Hammond 2005] P.S. Hammond, Y. Wu, R. Harris, T.J. Minehardt, R. Car, J.D. Schmitt, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **19**, 1 (2005).
- [Hankin 1999] S. M. Hankin and P.John, *Anal. Chem.*, **71**, 1100 (1999)
- [Harilal 2002] S.S. Harilal, C.V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi and A.C. Gaeris, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2935 (2002)
- [Harris 2008] P.J.F. Harris, Z.Liu and K. Suenaga, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 362201 (2008)
- [Harvey 1998] J.N. Harvey, J.O. Jung, and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys* **109**, 8747 (1998)
- [Heimann 1997] R B. Heimann, S.E. Esvukov S E and Y. Koga, *Carbon* **35**, 1654 (1997)
- [Heinecke 1998] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller, A. Hese, *J.Chem. Phys.* **109**, 906 (1998)
- [Hepp 1995] H. Hepp, K. Siegmann, K. Sattler, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 16 (1995)
- [Heywood 1988] J. B. Heywood, Internal Combustion Engine Fundamentals Ed. Mc Graw Hill, 930 (1988)
- [Horimoto 1999] N. Horimoto, J. Kohno, F. Mafune and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9569 (1999)
- [Hutterli 2002] M. A. Hutterli, R. C. Bales, J.R. McConnell, and R.W. Stewart, *Geophys. Res.Lett.*, **29(8)**, doi :10.1029/2001GL014256 (2002)
- [Jackson 2005] S.N. Jackson, H.-Y. J. Wang, and A. S. Woods, *Anal. Chem.* **77**, 4523 (2005)
- [Jacobi 2002] H.-W. Jacobi, M.M. Frey, M.A. Hutterli, R.C. Bales, O. Schrems, N.J. Cullen, K. Steffen, and C.Koehler, *Atmos. Environ.* **36**, 2619 (2002)
- [Jones 2004] C.C. Jones, A.R. Chughtai, B. Murugaverl, D.M. Smith, *Carbon* **42**, 2471 (2004).
- [Josephson 1962] B.D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962)
- [Karas 1985] M. Karas, D.Bachmann and F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **57** 2935 (1985)
- [Karas 1987] M. Karas, D.Bachmann, U.Bahr and F.Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **78** 53 (1987)
- [Karas 2000] M. Karas, M. Gluckman, J. Schafer, *J. Mass Spectrom.* **35**, 1 (2000) .
- [Katz 1986] R.N. Katz, T. Chaudhary, and F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3897 (1986)
- [Kautek 1997] W. Kautek, S. Pentzien, J. Krueger, E. Koenig, in: W.Kautek, E. Koenig (Eds.), Lasers in the Conservation of Artworks I, Restauratorenblaetter (Special Issue), Mayer & Comp., Wien, 69 (1997)
- [Kelly 1988] R. Kelly, R.W. Dreyfus: Nucl. Instr. Meth. B **32**, 341 (1988)
- [Kelly 1990] R. Kelly, *J. Chem. Phys.* **92**, 5047 (1990)
- [Kelly 1992] R. Kelly, *Phys. Rev. A* **46**, 860 (1992)
- [Kelly 1997] R. Kelly, A. Miotello, *Nucl. Instr. Meth. B* **122**, 374 (1997)
- [Khodorkovskii 2009] M. A. Khodorkovskii, T. O. Artamonova, S. V. Murashov, D.Michael, L. P. Rakcheeva, A. A. Belyaeva, N. A. Timofeev, A.S. Melnikov, A. L. Shakhmin and I. A. Dementiev, *Tech. Phys.*, **54**, 1 (2009)
- [Kim 1996] S. K. Kim, W. Lee, and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **100**, 7933 (1996)

- [Kleinekofort 1996] W. Kleinekofort, J. Avdiev and B. Brutschy, *Int . J. Mass Spectrom .Ion Processes* **152**, 135 (1996).
- [Knochenmuss 2000] R. Knochenmuss, A. Stortelder, K. Breuker, and R. Zenobi, *J. Mass Spectrom.* **35**, 1237 (2000)
- [Kollia 2004] Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A.C. Cefalas, S. Kobe, Z. Samardzija, *Appl. Phys. A* **79** 379 (2004)
- [Kohno 2006] J Kohno, N Toyama, M. A. Buntine 1, F. Mafune and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 18 (2006)
- [Kosevich 1997] M.V. Kosevich, G. Czira, O.A. Boryak, V.S. Shelkovsky, and K. Vékey, *Rapid.Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1411 (1997)
- [Kosevich 1998] M.V. Kosevich, G. Czira, O.A. Boryak, V.S. Shelkovsky, K. Vékey: *J. Mass Spectrom.* **33**, 843 (1998)
- [Koubenakis 1999] A. Koubenakis, T. Elimoti, and S. Georgiu, *Appl. Phys. A* **69**, 637 (1999)
- [Krasnopoler 1998] A. Krasnopoler and S.M George, *J. Phys. Chem. B* **102** 788 (1998)
- [Lafleur 1996] A. L. Lafleur, K. Taghizadeh, J. B. Howard, J. F. Anacleto, M. A. Quilliam, *J. Am. Soc. Mass Spectr.* **7**, 276 (1996)
- [Lebrun 2003] N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, and D. Prevost, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 459 (2003)
- [Lemaire 2006] R. Lemaire, J.C. Tabet, P. Ducoroy, J.B. Hendra, M. Salzet, and I. Fournier, *Anal. Chem.* **809**, 78 (2006)
- [Lemaire 2009a] R. Lemaire, A. Faccinetto, E. Therssen, M. Ziskind, C. Focsa and P. Desgroux, *Proc. Combust. Inst.* **32** 737 (2009)
- [Lemaire 2009b] R. Lemaire, E. Therssen, J.F. Pauwels, P. Desgroux, "Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of kerosene and surrogate model fuels", in *Combustion-Generated Fine Carbon Particles*, Ed : A. Sarofim, A. D'Anna and H. Wang., *in press*.
- [Leveugle 2007] E. Leveugle and L.V. Zhigilei, *J. Appl. Phys.* **102**, 074914 (2007)
- [Levis 1994] R. J. Levis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 483 (1994)
- [Livingston 2000] F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George, *Anal. Chem.* **72** 5590 (2000)
- [Livingston 2001] F.E. Livingston and S.M. George, *J. Phys. Chem. A* **105** 5155 (2001)
- [Livingston 2002a] F.E. Livingston and S.M. George, *J. Phys. Chem. A* **106** 5114 (2002)
- [Livingston 2002b] F.E. Livingston, J.A. Smith and S.M. George, *J. Phys. Chem. A* **106** 6309 (2002)
- [Lombaert 2006] K. Lombaert, L. Le Moyne, J. Tardieu de Maleissye, J. Amouroux, *Combust. Sci. Technol.* **178**, 707 (2006)
- [Loznzanu 2003] E. Loznzanu and M. Sanduloviciu, *Chaos, Solitons and Fractal* **18**, 335 (2003)
- [Lu 2000] Y.F. Lu, Y.W. Zheng, W.D. Song, *J. Appl. Phys.* **87** 1534 (2000)
- [Mahajan 2001] T.B.Mahajan, F.L.Plows, J.S.Gillette, R.N.Zare and G.A.Logan G, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **12**, 975 (2001)
- [Marr 1999] L.C. Marr, T.W. Kirchstetter, and R.A. Harley, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3091 (1999)
- [Marr 1999] L. C. Marr, T. W. Kirchstetter, R. A. Harley, S. V. Hering and S. K. Hammond, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3091 (1999)
- [Marrel 2001] T. Marrel, M. Ziskind, C. Daussy and C. Chardonnet, *J. Mol. Structure*, **599**, 195 (2001)
- [Mathieu 2007] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaili-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F.Muller, F. Douce, P. Manuelli, *Proc Comb. Inst.*, **31**, 511 (2007)

- [Mathieu 2009] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaili-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F.Muller, F. Douce, P. Manuelli, *Proc Comb. Inst.*, **32**, 971 (2009)
- [McEnally 1999] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle *Combust. Flame* **117**, 362 (1999)
- [McEnally 2006] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energ. Combust.* **32**, 247 (2006)
- [Melton 1984] L.Y. Melton, *Appl. Opt.* **23**, 2201 (1984)
- [Menzel 2001] C. Menzel, K. Dreisewerd, S. Berkenkamp and F. Hillenkamp *Int. J. Mass Spectrom.* **207** 73 (2001)
- [Messenger 1998] S. Messenger, S. Amari, X. Gao, R.M.Walker, S.J. Clemett, X.D.F.Chillier, R.N.Zare and R.S.Lewis, *Astrophys. J.* **502**, 284 (1998)
- [Mi 2000] H.H. Mi, W.J. Lee, C.B. Chen, H.H. Yang, S.J. Wu, *Chemosphere* **41**, 1783 (2000)
- [Michalowski 2000] B. Michalowski, J.S. Francisco, Y. Li, S.M. Li, and P.B. Shepson, *J. Geophys.Res.* **105**, 15131 (2000)
- [Mihesan 2004] C. Mihesan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J L. Destombes *Surf. Sci.* **566-568** 650-658 (2004)]
- [Mihesan 2005a] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, and JL. Destombes, *Appl. Surf. Sci.* **248**, 238 (2005)
- [Mihesan 2005b] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, and C. Focsa, *Surf. Sci.* **593**, 221 (2005)
- [Mihesan 2006a] C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 407 (2006)
- [Mihesan 2006b] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, S. Gurlui, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1090 (2006)
- [Mihesan 2008a] C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 025221 (2008)
- [Mihesan 2008b] C. Mihesan, M. Ziskind, C. Focsa, M. Seydou, F. Lecomte and JP. Schermann, *Int. J. Mass Spectrom.*, **277**, 284 (2008)
- [Miller 1996] J.A. Miller, J.V. Volponi and J.F. Pauwels, *Combust. Flame* **105** 454 (1996)
- [Miller 2004] Y. Miller, E. Fredj, J. N. Harvey, and R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A*, **108** 4405 (2004)
- [Miotello 1995] A. Miotello, R. Kelly, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3535 (1995)
- [Mons 1999] M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, F. Piuzzi, V. Brenner and P. Millié, *J. Phys .Chem. A* **103**, 9958 (1999)
- [Morrical 1998] B. D. Morrical, D. P. Fergenson and K. A. Prather, *J Am Soc Mass Spectrom* **9**, 1068 (1998)
- [Mota 2005] R. Mota, R. Parafita, A. Giuliani, M.-J. Hubin-Franskin, J.M.C. Lourenc, G. Garcia, S.V. Hoffmann, N.J. Mason, P.A. Ribeiro, M. Raposo, P. Limao-Vieira, *Chem. Phys Lett.* **416**, 152 (2005)
- [Munoz-Caro 2005] C. Munoz-Caro, A. Nino, M. Mora, S. Reyes, F.J. Melendez, M.E. Castro, *THEOCHEM. J. Mol. Struct.* **726**, 115 (2005).
- [Nazabal 2008] V. Nazabal, M. Cathelinaud, W. Shen, P. Nemec, F. Charpentier, H. Lhermite, M.-L. Anne, J. Capoulade, F. Grasset, A. Moreac, S. Inoue, M. Frumar, J.L. Adam, M. Lequime and C. Amra, *Appl. Opt.* **47**, C114. (2008)
- [Nemec 2005] P. Nemec, J. Jedelsky, M. Frumar, M. Stabl, and Z. Cernosek, *Thin Solid Films* **484**, 140 (2005)

- [NIST, 1997] L.C. Sander and S A. Wise, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index*, NIST Special Publication 922 (1997)
- [NIST] NIST 69: *WebBook de Chimie NIST*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [Oktem 2004] B. Oktem, M. P. Tolocka and M. V. Johnston, *Anal. Chem.* **76**, 253 (2004)
- [Oktem 2005] B. Oktem, M. P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, M. and V. Johnston, *Combust. Flame*, **142**, 364 (2005)
- [Overberg 1990] A. Overberg, M. Karas, U. Bahr, R. Kaufmann and R. Hillenkamp, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **4** 293 (1990)
- [Overberg 1991] A. Overberg, M. Karas and F. Hillenkamp, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **5** 128 (1991)
- [Perrier 2002] S. Perrier, S. Houdier, F. Dominé, A. Cabanes, L. Legagneux, A.L. Sumner, and P.B. Shepson, *Atmos. Environ.* **36**, 2695 (2002)
- [Peteanu 1988] L.A. Peteanu and D.H. Levy, *J. Phys. Chem.* **92**, 6554 (1988)
- [Pfister 1993] O. Pfister, F. Guernet, G. Charton, C. Chardonnet, F. Herlemont and J. Legrand, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1521 (1993)
- [Philips 1988] L.A. Philips, S.P. Webb, S.J. Martinez III, G.R. Fleming, and D.H. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1352 (1988)
- [Piuzzi 2002] F. Piuzzi, I. Dimicoli, M. Mons, P. Millié, V. Brenner, Q. Zhao, B. Soep and A. Tramer, *Chem. Phys.* **275**, 123 (2002)
- [Pocsik 1991] I. Pocsik, *Z. Phys. D* **20**, 395 (1991)
- [Popp 2003] P. Popp, C. Bauer, B. Hauser, P. Keil and L. Wennrich, *J.Sep. Sci* **26**, 961 (2003)
- [Popovicheva 2003] O.B. Popovicheva, N.M. Persiantseva, B.V. Kuznetsov, T.A. Rakhmanova, N.K. Shonija, J. Suzanne and D. Ferry, *J. Phys. Chem. A* **107** 10046 (2003)
- [Poterya 2008] V.Poterya, M. Fárník, M. Onák and P. Slavíek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4835 (2008)
- [Rapacioli 2006] M. Rapacioli, F. Calvo, C. Joblin, P. Parneix, D. Toublanc, and F. Spiegelman, *Astron. Astrophys.* **460**, 519 (2006)
- [Rein 1974] D. Rein , Atomki Közlemények **16/2**, 185 (1974)
- [Richter 2000] H. Richter, J.B. Howard, *Prog. Energ. Combust.* **26**, 565 (2000)
- [Rizzo 1986] T.R. Rizzo, Y.D. Park, L.A. Peteanu, and D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **84**, 2534 (1986)
- [Robson 2002] L. Robson, A.D. Tasker, K.W.D. Ledingham, P. McKenna, T. McCanny, C. Kosmidis, P. Tzallas, D.A. Jaroszynski, D.R. Jones, *Int. J. Mass. Spectrom.* **220**, 69 (2002)
- [Rudolph 2004] P. Rudolph, F.J. Ligterink, J.L. Pedersoli Jr., M. Van Bommel, J. Bos, H.A. Aziz, J.B.G.A. Havermans, H. Scholten,, D. Schipper, W. Kautek, *Appl. Phys. A* **79** 181 (2004)
- [Salama 1996] [Salama, 1996] F. Salama, E. Bakes, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.*, **458**, 621 (1996)
- [Sandford 2004] S. A. Sandford, M. P. Bernstein, L. J. Allamandola, *Astrophys. J.*, **607**, 346 (2004)
- [Santamaría 2007] A. Santamaría, F. Mondragón, W. Quinonez, E. G. Eddings, A. F. Sarofim, *Fuel* **86**, 1908 (2007)
- [Schmidt 2006] M. Schmidt, A. Masson, C. Bréchignac, *Int. J. Mass Spectrom.* **252**, 173 (2006)
- [Senkan 1996] S. Senkan, M. Castaldi, *Combust. Flame* **107**, 141 (1996)

- [Seydou 2008] M. Seydou, G. Gregoire, J. Liquier, J. Lemaire, F. Lecomte, J.P. Schermann, C. Desfrancois, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4187 (2008)
- [Siegmann 1995] K. Siegmann, H. Hepp, K. Sattler, *Combust. Sci. Technol.* **109**, 165 (1995)
- [Siegmann 2002] K. Siegmann, K. Sattler, H. C. Siegmann, *J. Electron Spectrosc.*, **126** 191 (2002)
- [Smith 1998] D.J. Smith, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, H.S. Kilic, T. McCanny, A.J. Langley, P.F. Taday, C. Kosmidis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 813 (1998)
- [Smyth 1985] K.C. Smyth, J.H. Miller, R.C. Dorfman, W.G. Mallard, R.J. Santoro, *Combust. Flame* **62**, 157 (1985)
- [Snelling 2005] D.R. Snelling, G.J. Smallwood, F. Liu, Ö.L. Gülder, W.D. Bachalo, *Appl. Opt.* **44**, 6773 (2005)
- [Snoek 2001] L.C. Snoek, R.T. Kroemer, M.R. Hockridge, and J.P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1819 (2001)
- [Snoek 2002] L.C. Snoek, R.T. Kroemer, and J.P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2130 (2002)
- [Sobott 1997] F. Sobott, W. Kleinekofort, and B. Brutschy, *Anal. Chem.* **69**, 3587 (1997)
- [Sobott 1998] F. Sobott, A. Wattenberg, W. Kleinekofort, A. Pfenninger and B. Brutschy, *Fresenius J. Anal. Chem.* **360**, 745 (1998)
- [Specht 2003] A. Specht and M.W. Blades, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 562 (2003)
- [Stein 1985] S.E. Stein and A. Fahr, *J. Phys. Chem.* **82**, 3714 (1985)
- [Stillinger 1980] F.H. Stillinger, *Science* **209**, 451 (1980)
- [Sumner 2002] A.L. Sumner, P.B. Shepson, A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, K.G. Anlauf, D. Worthy, W.H. Schroeder, A. Syeffen, F. Dominé, S. Perrier, and S. Houdier, *Atmos. Environ.* **36**, 2553 (2002)
- [Sunner 1988] J. Sunner, M.G. Ikonomou, and P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **82**, 221 (1988)
- [Sunner 1988] J. Sunner, M.G. Ikonomou, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **82**, 221 (1988)
- [Therssen 2007] E. Therssen, Y. Bouvier, C. Schoemaecker-Moreau, X. Mercier, P. Desgroux, M. Ziskind, C. Focsa, *Appl. Phys. B* **89**, 421 (2007)
- [Thibert 1997] E. Thibert and F. Dominé, *J. Phys. Chem. B* **101** 3554 (1997)
- [Thomson 2007] K. Thomson, M. Ziskind, C. Mihsan, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6435–6441 (2007)
- [Toyama 2006] N. Toyama, J. Kohno, F. Mafune, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 369 (2006)
- [Tregrossi 1999] A. Tregrossi, A. Ciajolo, R. Barbella, *Combust Flame* **117** 553 (1999)
- [Tregrossi 1999] A. Tregrossi, A. Ciajolo, R. Barbella, *Combust. Flame* **117**, 553 (1999)
- [Troendle 1999] F.J. Troendle, C.D. Reddick and R.A. Yost, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **10**, 1315 (1999)
- [Uselman 20007] B.W. Uselman, J.M. Boyle, S.L. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **440**, 171 (2007)
- [Velasquez 1998] J. Velasquez, L.A. Voloboueva, T.A. Cool, *Combust. Sci. Technol.* **134**, 139 (1998)
- [Vrakking 1993] M.J.J. Vrakking, Y. T. Lee, R.D. Gilbert, M.S. Child, *J. Chem. Phys* **98**, 1902 (1993)
- [Wang 1994] C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 103 (1994)

- [Wang 1998] R. Wang, P. Cadman, *Combust. Flame* **112**, 359 (1998)
- [Wattenberg 1997] A. Wattenberg, H.-D. Barth and B. Brutschy, *J. Mass Spectrom.* **32**, 1350 (1997)
- [Weikhardt 2002] C Weikhardt, K Tönnies and D Globig, *Anal. Chem.* **74**, 4861 (2002)
- [Westerholm 2001] R. Westerholm, A. Christensen, M. Törnqvist, L. Ehrenberg, U. Rannug, M. Sjögren, J. Rafter, C. Soontjens, J. Almén, K. Grägg, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1748 (2001)
- [Williams 2001] G.J. Williams, L.V. Zhigilei, and B.J. Garrison, *Nucl. Instrum. Methods B* **180**, 209 (2001)
- [Wu 1957] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes and R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **105**, 1413 (1957)
- [Yingling 2001] Y.G. Yingling, L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, A. Koubenakis, J. Labrakis, S. Georgiou, *Appl. Phys. Lett.* **78** 1631 (2001)
- [Zakery 2003] A. Zakery and S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* **330**, 1 (2003)
- [Zapka 1991] W. Zapka, W. Ziemlich, A.C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **58** 2217 (1991)
- [Zhigilei 1997] L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 551 (1997)
- [Zhigilei 1998a] L.V. Zhigilei and B.J. Garrison, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 1273 (1998)
- [Zhigilei 1998b] L.V. Zhigilei, P.B.S. Kodali, B.J. Garrison: *J. Phys. Chem. B* **102**, 2845 (1998)
- [Zhigilei 2003] L.V. Zhigilei, *Appl. Phys. A* **76**, 339 (2003)
- [Zhu 2005] D.Zhu and J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 2033 (2005)
- [Zimmermann 2000] R. Zimmermann, L. Van Vaek, M. Davidovic, M. Beckmann and F. Adams, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4780 (2000)
- [Zimmermann 2001] R. Zimmermann, M. Blumenstock, H.J. Heger, K.-W. Schramm and A. Kettrup, *Environ. Sci. Technol.* **35**, p.1019 (2001)
- [Zimmermann 2003] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Gälli and R. Karlsson *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **17**, 851 (2003)
- [Ziskind 2002] M. Ziskind, T. Marrel, C. Daussy and C. Chardonnet, *Eur. Phys. J. D*, **20**, 219 (2002)
- [Ziskind 2004] M. Ziskind, C. Mihsan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, and JL. Destombes, *Appl. Phys. A*, **79**, 991 (2004)
- [Ziskind 2009] M. Ziskind, A. Faccinetto, P. Desgroux, E. Therssen and C. Focsa, M. Ziskind, A. Faccinetto, P. Desgroux, E. Therssen, C. Focsa, "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot surface by laser desorption, laser ionization and mass spectrometry" in *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Pollution, Health Effects and Chemistry*, Ed : P.A. Haines and M.D. Hendrickson, Nova Science Publishers, Hauppauge NY., 231 (2009)
- [Zizak 1996] G. Zizak, F. Cignoli, G. Montas, S. Benecchi and R. Dondé, *Recent Results Dev. Appl. Spectrosc.* **1**, 17 (1996)

Curriculum vitae

ZISKIND Michaël

Né le: 05 Novembre 1973 à Enghien-Les-Bains (France)
Section CNU : 30ème, Milieux dilués et optique
Maître de Conférences

Université Lille 1
Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules (PhLAM)
Bât.P5, Bur. 037
59655 Villeneuve d'Ascq
Mail : ziskind@phlam.univ-lille1.fr
Tel : 03 20 33 63 30

I/ Déroulement de carrière

Depuis Septembre 2004	Maître de Conférences à l'UFR de physique de l'Université de Lille 1
Octobre 2002 /Août 2004	ATER au Laboratoire Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM, l'Université de Lille 1)
Janvier 2002 /Septembre 2002	Stage post-doctoral à l'Institut FOM de Physique des Plasmas, (Nieuwegen, Pays-Bas)
Octobre 1998 / Décembre 2001	Thèse de doctorat en physique dans l'équipe "Horloges Optiques et Tests Fondamentaux Par Spectroscopie et Interférométrie Atomique et Moléculaire" sous la direction de Christian Chardonnet au Laboratoire de Physique des Lasers (Institut Galilée, Université Paris XIII)
Septembre 1996 /Juillet 1997	Diplôme d'études approfondies "Lasers et Applications", Université Paris XIII.
Septembre 1995 /Juin 1996	Maîtrise de Physique et Applications , Université Paris XIII.
Septembre 1994 /Juin 1995	Licence de Physique et Applications , Université Paris XIII.
Septembre 1992 /Juin 1994	DEUG MP , Université Paris XIII.

II/ Activités

1. Encadrement doctoral

Thèses de doctorat

- Co-encadrement scientifique (50 % coresponsable : I. Fournier, (Professeur, USTL) de la thèse de L. Diolgent depuis octobre 2009.
Titre : "*Fondamental des sources MALDI pour l'imagerie par spectrométrie de masse*".
- Co-encadrement scientifique (50 % coresponsable : P. Desgroux, (DR CNRS, USTL) de la thèse de A. Faccinetto, soutenue le 15/12/2009.
Titre : "*Développement et application des techniques de désorption laser à l'analyse de particules de suies prélevées dans des flammes*".

1 chapitre d'ouvrage, 3 articles avec comité de lecture, 12 communications

- Participation à l'encadrement scientifique de la thèse de C. Mihsan, coresponsables : C. Focsa (MdC, USTL), P. Desgroux (2004-2007).
Titre: "*Mise en oeuvre et caractérisation d'une technique de désorption laser couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface de particules de suies*".

13 articles avec comité de lecture, 26 communications

Stages Master

- Co-encadrement (50 % coresponsable : C.Focsa) de A. Neveu, Master Pro 2 "Physicochimie Moléculaire et Optique Avancée", parcours "Lasers & Applications", USTL (2007-2008, stage effectué sur 6 mois).
Sujet et titre du mémoire : "*Réalisation d'un système OPO/OPA impulsif accordable dans le domaine de l'infrarouge*".

2. Activités d'Enseignement (pour l'année 2008-2009)

- Licence Sciences et Technologie
 - 1^{er} semestre (Mention "Sciences pour l'ingénieur" et "Physique-Chimie")
 - U.E. "Optique" : cours-travaux dirigés (55h), travaux pratiques (10h) tutorat-colle (30h)
 - Elaboration d'un nouveau T.P. pour l'U.E. d'optique
 - 4^{ème} semestre (Mention " Electronique, Electrotechnique, Automatique" et "Physique-Chimie")
 - U.E. "Ondes et Vibrations" : travaux pratiques (15h)
 - U.E. "Atelier Technologique d'Enseignement" (20h)
 - 5^{ème} semestre (Mention "Physique-Chimie" et "Physique Instrumentale")
 - U.E. "Atelier Technologique d'Enseignement" (35h)
- Master I Sciences de la matière (Mention "Physiques")
 - Encadrement de stage (10h)
- Participation à l'action "Physique Itinérante"
 - Présentation d'expériences de physique à des élèves de lycées et de collèges de la Région Nord-Pas de Calais (15h)

3. Activités administratives et de responsabilités collectives

- Membre élu du vivier du groupe de sections 28-30-37
- Responsable de l'U.E. S5 "Atelier Technologique d'Enseignement"

4. Projets de recherche et Contrats

Membre de l'équipe "Analyse de Traces" du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (en tant qu'ATER puis MdC) depuis 2002, je participe à ce titre à 3 projets de recherche :

- l'Etude de processus hétérogènes d'intérêt environnemental à la surface et dans le volume de la glace
- l'Etude de la phase adsorbée de particules de suies émises par les processus de combustion
- l'Etude des fondamentaux des processus MALDI et applications d'intérêt biologique

Je collabore également à un quatrième projet :

- La caractérisation du plasma produit par ablation laser à haute fluence pour application à l'étude de matériaux à fort potentiel technologique.

- Collaborateur du projet "*Proof-of-concept for an infrared laser desorption system for remote determination of composition surface material of icy bodies*" soumis à la NASA dans le cadre de l'appel d'offre "Planetary Instrument Definition and Development Program"(2008). Porteur du projet : Luther Beegle, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Etats-Unis.
- Membre du GdR 2759 "*Propulsion par Plasma dans l'Espace*" (depuis 2008). Partenaires : CNRS, CNES, SNECMA, Universités.
- Participant à l'ANR 06-BLAN-0349 SOOT "*Impact des combustibles alternatifs sur les caractéristiques des suies, de leurs précurseurs et sur leurs processus de formation dans les flammes*" (2007-2009). Projet multipartenaires : PhLAM et PC2A (USTL), CORIA (Université de Rouen), CETHIL (INSA de Lyon), Institut Fresnel (Universités Aix Marseille).
- Participant à l'Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI, Axe 1 : Qualité de l'air, Action 3 : Remédiation). Projet : "*Remédiation des polluants organiques persistants (hydrocarbures aromatiques et précurseurs) : caractérisation et étude mécanistique*" (depuis 2005). Projet multipartenaires :CNRS, USTL, Université du Droit et de la Santé de Lille, Université du littoral Côte d'Opale.
- Participant au Programme LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) INSU CNRS Projet : "*Physico-chimie des aldéhydes dans les nuages de glace et les nuages mixtes*" (2005-2008). Projet multi-partenaires : PhLAM, LPM (Université Besançon), CRMC2 (CNRS Marseille), LGGE (CNRS Grenoble), CGS (Université Strasbourg), LCPMR (Université Pierre et Marie Curie).
- Participant au Contrat Plan Etat – Région, "Technologies Avancées pour les Transports". Projet : "*Véhicules automobiles : émissions polluantes des moteurs et acoustique interne des habitacles, Partie II : émissions polluantes*" (2005-2007). Projet multi-partenaires PhLAM, PC2A, LCE (Université du littoral Côte d'Opale), ONERA, CREPIM et CRITT M2A.
- Participant au Programme National de Chimie Atmosphérique INSU-CNRS Projet : "*Neige – Gaz – Glace, interactions dans le nuage et la couverture neigeuse*" (2001-2004). Projet multi-partenaires : PhLAM, LPCE (CNRS Orléans), LPM (Université Besançon), CRMC2 (CNRS Marseille), LGGE (CNRS Grenoble).

III/ Publications

Chapitre d'ouvrage

1. M. Ziskind, A. Faccinetto, P. Desgroux, E. Therssen, C. Focsa, "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot surface by laser desorption, laser ionization and mass spectrometry" in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Pollution, Health Effects and Chemistry; Editors : P.A. Haines and M.D. Hendrickson, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, 231 (2009)

Revues internationales avec comité de lecture

2. C. Focsa, P. Neme, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, V. Nazabal, "Laser ablation of As_xSe_{100-x} chalcogenide glasses: Plume investigations" Appl. Surf. Sci. **255**, 5307 (2009)
3. R. Lemaire, A. Faccinetto, E. Therssen, M. Ziskind, C. Focsa and P. Desgroux, "Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of Diesel and surrogate diesel fuels", Proc. Combust. Inst., **32**, 737 (2009)
4. C. Mihsan, M. Ziskind, C. Focsa, M. Seydou, F. Lecomte and JP. Schermann, "Structure of neat and hydrated liquid nicotine and laser resonant desorption of clusters from nicotine–water solutions", Int. J. Mass Spectrom., **277**, 284 (2008)
5. S. Gurlui, M. Agop, P. Nica, M. Ziskind, C. Focsa, "Experimental and Theoretical Investigations of a Laser Produced Aluminum Plasma", Phys. Rev. E, **78**, 026405 (2008)
6. C. Focsa, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, D. Pagnon, S. Pellerin, N. Pellerin and M. Dudeck, "Laser – BN₂O₃ Ceramics Intercalation: Simulation of the Energy Deposition on Dielectric Wall Surfaces in Hall Thrusters", J. Optoelectron. Adv. Mat., **10**, 2380 (2008)
7. A. Faccinetto, K. Thomson, M. Ziskind and C. Focsa, "Coupling of desorption and photoionization processes in two-step laser mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons", Appl. Phys. A, **92**, 969 (2008)
8. C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Parametric study of polycyclic aromatic hydrocarbon laser desorption", J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 025221 (2008)
9. E. Therssen, Y. Bouvier, C. Schoemaecker-Moreau, X. Mercier, P. Desgroux, M. Ziskind, C. Focsa, "Determination of the ratio of soot refractive index function E (m) at the two wavelengths 532 and 1064 nm by laser induced incandescence", Appl. Phys. B, **89**, 421 (2007)
10. Y. Bouvier, C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, JF. Pauwels and P. Desgroux, "Molecular species adsorbed on soot particles issued from low sooting methane and acetylene laminar flames: a laser-based experiment", Proc. Comb. Inst, **31**, 841 (2007)
11. K. Thomson, M. Ziskind, C. Mihsan, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Influence of the photoionization process on the fragmentation of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons", Appl. Surf. Sci, **253**, 6435 (2007)
12. C. Focsa, C. Mihsan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, JL. Destombes, "Wavelength-Selective Vibrationally Excited Photodesorption with Tunable IR Sources", **invited review paper**, special issue "Photo-stimulated processes on surfaces", J. Phys.: Condens. Matter, **18**, S1357-S1387(2006)
13. C. Mihsan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, S. Gurlui, C. Focsa, "IR wavelength-selective laser desorption via O-H and C-H stretching modes", Appl. Surf. Sci, **253**, 1090 (2006)
14. S. Gurlui, M. Sandulovicu, M. Strat, G. Strat, C. Mihsan, M. Ziskind, C. Focsa, "Dynamic space charge structures in high fluence laser ablation plumes", J. Optoelectron. Adv. Mat, **8**, 148 (2006)
15. C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "IR Laser Resonant Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", Chem. Phys. Lett, **423**, 407 (2006)
16. C. Mihsan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, and C. Focsa, "Wavelength-Selective Laser Desorption of Doped Ice Surfaces", Surf. Sci, **593**, 221 (2005)

17. C. Mihsan, S. Gurlui, M. Ziskind, B. Chazallon, G. Martinelli, H. Zeghlache, M. Guignard, V. Nazabal, F. Smekta, and C. Focsa, "Photo-Excited Desorption of Multi-Component Systems: Application to Chalcogenide Glasses", *Appl. Surf. Sci.* **248**, 224 (2005)
18. C. Mihsan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, and JL. Destombes, "Formation of large water clusters by IR laser resonant desorption of ice", *Appl. Surf. Sci.* **248**, 238 (2005)
19. C. Mihsan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, and JL. Destombes, "IR laser resonant desorption of formaldehyde - H₂O ices : Hydrated cluster formation and velocity distribution", *Surf. Sci.* **566-568**, 650 (2004)
20. M. Ziskind, C. Mihsan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, and JL. Destombes, "Hydrated clusters of organic molecules generated by IR OPO resonant desorption of frozen aqueous solutions", *Applied Physics A*, **79**, 991 (2004)
21. J. Crassous, F. Monier, JP. Dustata, M. Ziskind, C. Daussy, C. Grain and C. Chardonnet, "Search for resolution of chiral fluorohalogenomethanes and parity-violation effects at the molecular level", *ChemPhysChem*, **4**, 541 (2003)
22. M. Ziskind, C. Daussy, T. Marrel and C. Chardonnet, "Improved sensitivity in the search for a parity-violating energy difference in the vibrational spectrum of the enantiomers of CHFCIBr", *Eur. Phys. J. D.*, **20**, 219 (2002)
23. T. Marrel, M. Ziskind, C. Daussy and C. Chardonnet, "High precision rovibrational and hyperfine analysis of the ν₄=1 level of bromochlorofluoromethane", *J. of Mol. Structure*, **599**, 195 (2001)

Communications à des congrès nationaux et internationaux depuis 2002 :
 (le nom de l'auteur ayant présenté les travaux est souligné)

- 1 A.Faccinetto, M. Wartel, M. Ziskind, C. Focsa, P. Desgroux, "Analysis of PAH adsorbed on soot surface particles sampled from premixed low-pressure methane flames", 1st Joint meeting of the Scandinavian-Nordic and French Sections of the Combustion Institutes, Copenhague, Danemark, 10-11 novembre 2009 (Poster)
- 2 M. Ziskind, A. Faccinetto, P. Desgroux and C. Focsa, "Soot particles surface analysis: from laboratory experiments to field campaigns" 3rd Workshop on Optoelectronic Techniques For Environmental Monitoring OTEM 2009, Bucarest, Roumanie, 30 Septembre-2 Octobre 2009 (conference orale)
- 3 A. Faccinetto, M. Ziskind, P. Desgroux, C. Focsa "Laser mass spectrometry analysis of soot particles adsorbed phase: from laboratory experiment to field campaigns", 5th International Conference on Environmental Engineering and Management, Tulcea, Roumanie, 15-19 septembre 2009 (conference invitée)
- 4 S. Gurlui, M. Agop, P. Nica, M. Ziskind, C. Focsa, "Hydrodynamic model of high-fluence laser ablation plasma expansion", European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 8-12 juin 2009 (conference orale)
- 5 A. Faccinetto, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, and C. Focsa "Laser Desorption/Ionization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Particles", 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications Sapporo, Hokkaido, Japon, 9-12 septembre 2008 (conference orale)
- 6 M. Ziskind, "Analysis of chemical species adsorbed on soot surface by laser desorption/laser ionization/mass spectrometry" Tohoku University, Sendaï, Japon 5 Septembre 2008 (séminaire invité)
- 7 R. Lemaire, A.Faccinetto, E.Therssen, M.Ziskind, C.Focsa, P. Desgroux "Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of diesel and surrogate diesel fuels". Thirty-Second International Symposium on Combustion, McGill University, Montreal Canada, 3-8 Aout 2008 (Poster)
- 8 V. Tishkova, O. B. Popovicheva, N. K. Shonija, N. A. Zubareva, B. Demirdjian, D. Ferry, A. Faccinetto, M. Ziskind and C. Focsa "Microstructure, composition and surface chemistry of ship particulate exhaust" European Aerosol Conference 2008 Thessalonique, Grèce, 24-29 Aout 2008 (conference orale)
- 9 C. Ursu, S. Gurlui, G. Popa, M. Ziskind, C. Focsa, "Combined optical/electrical investigations of the dynamics of laser-ablation plasma plumes" 9th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP2008, Constanta, Roumanie, 7-9 Juillet 2008 (conférence invitée)

- 10 C. Ursu, S. Gurlui, M. Ziskind, C. Focsa, P. Nemec, V.Nazabal "Plasma plume dynamic in pulsed laser deposition of AsxSe_{1-x} chalcogenide glasses, 9th International Balkan Workshop on Applied Physics IBWAP2008, Constanta, Roumanie, 7-9 Juillet 2008 (conférence invitée)
- 11 C. Focsa, P. Nemec, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, V. Nazabal "Laser Ablation of AsxSe_{1-x} Chalcogenide Glasses: Plume Investigations" European Materials Research Society Spring Meeting Strasbourg, 26-30 Mai 2008 (conférence orale)
- 12 C. Focsa, B. Chazallon, M. Ziskind, IR Laser resonant desorption, Gordon Research Conference "Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Ventura, California, USA, 10-15 Février 2008 (conférence invitée)
- 13 A. Faccinetto, K. Thomson, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Two-Step Laser Mass Spectrometry Analysis of the Adsorbed Phase of Combustion Soot Nanoparticles", International Physics Conference TIM-07, Timisoara, Roumanie, 23-24 nov. 2007 (conférence invitée)
- 14 C. Focsa, M. Ziskind, C. Ursu, S. Gurlui, D. Pagnon, S. Pellerin, N. Pellerin, M. Dudeck, "Laser - BN_{SiO₂} Ceramics Interaction: Simulation of the Energy Deposition on Dielectric Wall Surfaces in Hall Thrusters", International Conference on Fundamental and Applied Research in Physics FARPhys-2007, Iasi, Roumanie, 25-28 Octobre 2007 (conférence invitée)
- 15 M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, "Selective effects in IR-VIS laser resonant desorption", 9th International Conference on Laser Ablation (COLA '07), Ténériffe, Espagne, Septembre 2007 (conference orale)
- 16 A. Faccinetto A, C.Mihesan, K. Thomson, E Therssen, M. Ziskind, P. Desgroux, "High Sensitivity Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot by Laser Desorption/Laser Ionization/Time-Of-Flight Mass Spectrometry" Gordon Conference "Laser Diagnostic in Combustion" Oxford, United Kingdom, , 12-17 Aout 2007 (conference orale)
- 17 A. Faccinetto, K. Thomson, C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa "Coupling of desorption and ionization processes in the laser mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons", 8th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, Roumanie, 5-7 Juillet 2007 (conference invitée)
- 18 C. Ursu, S. Gurlui, M. Ziskind, G. Popa, C. Focsa, "Time- and space-resolved optical emission spectroscopy in high-fluence laser ablation plasma plumes", 8th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, Roumanie, 5-7 Juillet 2007 (conférence invitée)
- 19 C. Focsa, B. Chazallon, M. Ziskind, "IR Laser Resonant Desorption : Selective vs Clustering Regimes", International Conference "Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies", St. Petersburg, Russie, Juin 2007 (conference orale)
- 20 M. Ziskind, K. Thomson, A. Faccinetto, E. Therssen, P. Desgroux and C. Focsa, "Laser desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles", International Conference "Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies", St. Petersburg, Russie, Juin 2007 (poster)
- 21 K. Thomson, M. Ziskind, A. Faccinetto, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Laser Desorption/Laser Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometer for the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Desorbed from Soot" 2007 CI/CS Spring Technical Meeting Centre Campus, Banff , Canada, 13-16 mai 2007 (conférence invitée)
- 22 A. Faccinetto, K. Thomson, M. Ziskind, C. Mihesan, E. Therssen, P. Desgroux, and C. Focsa, "High sensitivity detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons adsorbed on soot by laser desorption/laser ionisation/time-of-flight mass spectrometry", Workshop "Modern Techniques in Atmospheric Physics and Chemistry", Szeged, Hongrie, Mai 2007 (conference orale)
- 23 M. Ziskind, K. Thomson, C. Mihesan, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Laser Desorption Mass Spectrometry Parametric Studies of Environmental Interest Samples", 2nd National Conference on Applied Physics, Université "Gh. Asachi", Iasi, Roumanie, Décembre 2006 (conference invitée)
- 24 C. Mihesan, K. Thomson, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Laser Desorption Mass Spectrometry Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Soot Surface", Workshop ASEFI 2006 (Atmospheric Soot: Environmental Fate and Impact), Arcachon, France, Octobre 2006 (conference orale)
- 25 P. Desgroux, E. Therssen, K. Thomson, M. Ziskind, C. Focsa, "Impact of alternative fuels on the characteristics of soot and of their precursors and on the soot formation in flames", Workshop ASEFI 2006 (Atmospheric Soot: Environmental Fate and Impact), Arcachon, France, Octobre 2006 (conference orale)
- 26 P. Echegut, M. Dudeck, S. Gurlui, M. Ziskind, C. Focsa, "Simulation d'un point chaud par tir laser", Séminaire annuel du GDR "Propulsion spatiale à plasma", Cadarache, France, Septembre 2006, (conference orale)

- 27 K.Thomson, M. Ziskind, C. Miheșan, E. Therssen, P. Desgroux and C. Focsa, "Influence of the ionization process on the fragmentation of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons", 5th International Conference on Photo-excited Processes and Applications, Charlottesville , Virginie, Etats-Unis, September 2006 (Poster)
- 28 C. Miheșan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Wavelength-selective laser desorption via vibrational excitation", 5th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Charlottesville, Virginie, Etats-Unis, Septembre 2006 (conference orale)
- 29 Y. Bouvier, C. Miheșan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, JF. Pauwels, P. Desgroux, "Molecular species adsorbed on soot particles issued from low sooting methane and acetylene laminar flames: a laser-based experiment", 31st International Symposium on Combustion, Heidelberg, Allemagne, Août 2006 (poster)
- 30 C. Miheșan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, "Wavelength-Selective Vibrationally Excited Photodesorption with Tunable IR Sources", European Materials Research Society Spring Meeting, Nice, France, Juin 2006 (conference orale)
- 31 C. Miheșan, M. Ziskind, C. Focsa, E. Therssen and P. Desgroux, "Parametric Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Laser Desorption", The 8th. International Conference on Laser Ablation (COLA '05), Banff, Canada, Septembre 2005 (poster)
- 32 S. Gurlui, M. Sanduloviciu, C. Miheșan, M.Ziskind and C. Focsa, "Evolution of Plasma Double Layers in Laser-Ablation Plumes", International Conference PLASMA-2005, (proceedings in AIP press), Opole, Pologne, Septembre 2005 (conference orale)
- 33 C. Miheșan, M. Ziskind, C. Focsa, E. Therssen and P. Desgroux, "Désorption Laser Paramétrique d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques", Congrès Général de la Société Française de Physique et Belgian Physical Society, Lille, France, Aout 2005 (Poster)
- 34 C. Miheșan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, S. Gurlui and C. Focsa, "Laser Resonant Desorption for Selective Analysis of Complex Samples", 6th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, Roumanie, Juillet 2005 (poster)
- 35 S. Gurlui, M. Sanduloviciu, M. Strat, G. Strat, C. Miheșan, M. Ziskind and C. Focsa, "Self-organization Acting as Physical Basis of Double Layers Obtained in Laser Ablation Plumes", 6th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanta, Roumanie, Juillet 2005 (poster)
- 36 C. Miheșan, M. Ziskind, C. Focsa, E. Therssen and P. Desgroux, "Laser Desorption and Multi-Photon Ionization of PAHs Adsorbed on Soot Issued from Methane Diffusion Flames", European Combustion Meeting, Louvain-la-Neuve, Belgique, Avril 2005 (poster)
- 37 C. Miheșan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux and C. Focsa, "Wavelength-Selective Laser Desorption of Doped Ice Surfaces", 10th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, Susono, Japon, Novembre 2004 (conference orale)
- 38 C. Miheșan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa and J.-L. Destombes. "Formation of Large Water Clusters by IR Laser Resonant Desorption of Ice Samples" 4th International Conference on Photo-excited Processes and Applications, Lecce, Italie, Septembre 2004 (poster)
- 39 C. Miheșan, S. Gurlui, M. Ziskind, B. Chazallon, G. Martinelli, H. Zeghlache, M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala and C. Focsa, "Photo-excited Desorption of Multi-component Systems: Application to Chalcogenide Glasses", 4th International Conference on Photo-excited Processes and Applications, Lecce, Italie, Septembre 2004 (poster)
- 40 C. Miheșan, S.Salah, M. Ziskind, B. Chazallon, N. Lebrun, C. Toubin, and C. Focsa"IR OPO Resonant Desorption of Ice Samples of Environmental Interest", Workshop ISAIE 2004 "Ice, Soot and Aviation: what Impact on Environment", La Londe, France, Mai 2004 (poster)
- 41 C. Miheșan, M. Ziskind, A. Vaillant, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa and J.L. Destombes "OPO IR resonant desorption of frozen aqueous solutions of organic molecules: hydrated clusters ejection" 7th International Conference on Laser Ablation (COLA '03), Crète, Grèce, Octobre, 2003 (poster)
- 42 C. Miheșan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa and J.L. Destombes, "IR laser resonant desorption of formaldehyde - H₂O ices :hydrated cluster formation and velocity distribution" 22nd European Conference on Surface Science (ECOSS 22), Prague, République Tchèque, Septembre 2003, (poster)

Sélection d'articles



Available online at www.sciencedirect.com



Surface Science 566–568 (2004) 650–658

SURFACE SCIENCE

www.elsevier.com/locate/susc

IR laser resonant desorption of formaldehyde–H₂O ices: hydrated cluster formation and velocity distribution

C. Mihesan ^a, Nathalie Lebrun ^{b,*}, M. Ziskind ^a, B. Chazallon ^a,
C. Focsa ^a, J.L. Destombes ^a

^a Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UMR 8024), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Available online 17 June 2004

Abstract

We report on the use of the IR laser resonant desorption technique to generate long series of organic hydrated clusters ($M(H_2O)_n$, with $M = HCO^+$, H_3CO^+ , etc.) from frozen aqueous solutions of formaldehyde. The presence of mixed clusters ($M(H_2CO)_p(H_2O)_n$) has also been identified. The cluster size distribution has been analyzed and the results were discussed with respect to the formaldehyde–water reactions in condensed phase. The velocity distribution of desorbed species has been recorded in order to get better insight on the laser–solid interaction. The velocity profile shows the presence of two distinct components. It is found that the desorption process is described by a phase explosion process, followed by a normal vaporization.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Laser methods; Desorption induced by photon stimulation; Aldehydes; Water; Clusters

1. Introduction

Formaldehyde (H₂CO) has proven to play a major role in the complex Arctic troposphere (photo)chemistry [1], since it represents a significant source of HO_x and can be an important sink for free radicals as Br atoms, related to the ozone depletion in these regions [2,3]. Consequently, there is an increasing current interest in the study of physical and chemical processes involved in the

incorporation and evolution of H₂CO in the snow pack, and its release to the boundary layer [4–6]. Laboratory studies on the formaldehyde–water system at sub-zero temperatures are thus clearly needed.

On the other hand, new sensitive, spatially-resolved laser techniques have been recently proposed as laboratory probes of the ice surface and volume, for experiments on physical processes involving interaction between ice and atmospheric trace gases, e.g., HCl diffusion in crystalline ice [7,8]. However there is presently a disagreement of several orders of magnitude between the results obtained by these laser desorption depth profiling methods [7,8] and those previously obtained by

* Corresponding author. Tel.: +33-3-20336487; fax: 33-3-20434084.

E-mail address: nathalie.lebrun@univ-lille1.fr (N. Lebrun).

mechanical techniques [9,10]. Differences in the ice samples preparation and experimental conditions employed could be a possible explanation of these discrepancies [10]. However, the processes and the dynamics involved in the laser desorption techniques are still relatively poorly characterised and supplementary efforts in this field are therefore necessary.

In this paper we report the study of formaldehyde-containing ices by the laser resonant desorption (LRD) technique performed with a mid-IR optical parametric oscillator (OPO). Long series of organic hydrated clusters are observed by LRD at 3.1 μm , followed by photo-ionisation at 266 nm and time-of-flight mass analysis of the products. The presence of extensively solvated organic molecules (by as much as 40 H₂O molecules), corroborated with our previous clustering observations on pure [11] or doped ices [12], is a clear indication of the complexity of the desorption process. We try to give a better insight on this process by both a characterisation of the cluster series observed (possible formation mechanisms and size distribution) and a velocity distribution analysis of the desorption products.

2. Experimental

The experimental setup has been described in detail elsewhere [11,12]. The technique is based on three main steps: laser desorption of the solid sample, photo-ionization of the desorbed neutrals, and mass analysis of the photo-ions by time-of-flight mass spectrometry. The IR resonant desorption of the ice sample is performed with a tunable LiNbO₃ optical parametric oscillator (see Ref. [11] for a complete description of the OPO). The idler beam is separated and focused at normal incidence on the sample surface to a circular spot of $\sim 300 \mu\text{m}$ diameter. The desorption wavelength is set to 3.1 μm , in resonance with the optical absorption peak of the ice [11]. The energy used is typically 2 mJ/pulse, for a 10 ns pulse width, leading to a power density of $\sim 300 \text{ MW/cm}^2$, at a repetition rate which can be varied between 10 and 0.1 Hz. The desorption plume expands into the region between the accelerating plates of the mass

spectrometer. At the center of this region the desorption products are multi-photon ionized by a focused ($\sim 100 \mu\text{m}$ spot size) UV ($\lambda = 266 \text{ nm}$) laser beam (10 ns pulse width). The optimum energy for the UV pulse was found to be $\sim 30 \text{ mJ}$, resulting in a power density of $\sim 40 \text{ GW/cm}^2$ at the ionization focus point. Above this value, extensive fragmentation of the clusters occurs, leading to the diminution of the cluster peaks and the saturation of the signal at low masses (monomers and atomic fragments). The desorption and ionization lasers are synchronized by a digital four channel delay/pulse generator. The ions produced are separated in mass by a 1-m long Wiley–McLaren time-of-flight mass spectrometer equipped with a reflectron. The mass resolution achieved by our spectrometer is of the order of 500, in the mass range of interest (typically <600 a.m.u.). The transient signals are recorded by a 500 MHz digital oscilloscope.

The preparation of formaldehyde aqueous solutions of different concentrations (1, 5, 10 and 15 mol% H₂CO) has been described in detail elsewhere [13]. Special attention has been paid to obtain methanol-free solutions. A few drops of aqueous solution is frozen in liquid nitrogen on a cylindrical copper sample holder. The sample is then readily transferred onto a temperature regulated cold finger (pre-cooled by a liquid nitrogen flow) in a transfer chamber separated from the mass-spectrometer chamber by a gate valve. Once the pressure in the transfer chamber is low enough ($<10^{-7}$ Torr), the gate valve is opened and the sample is translated into the desorption zone of the mass spectrometer (residual pressure $<10^{-9}$ Torr).

3. Results and discussion

3.1. Hydrated cluster formation

3.1.1. Mass spectra survey: cluster series assignment

Fig. 1 presents a typical mass spectrum obtained by laser resonant desorption of a 15 mol% solution frozen at 90 K. One can readily remark the very complex appearance of the spectrum, with numerous fragments and reaction products in the

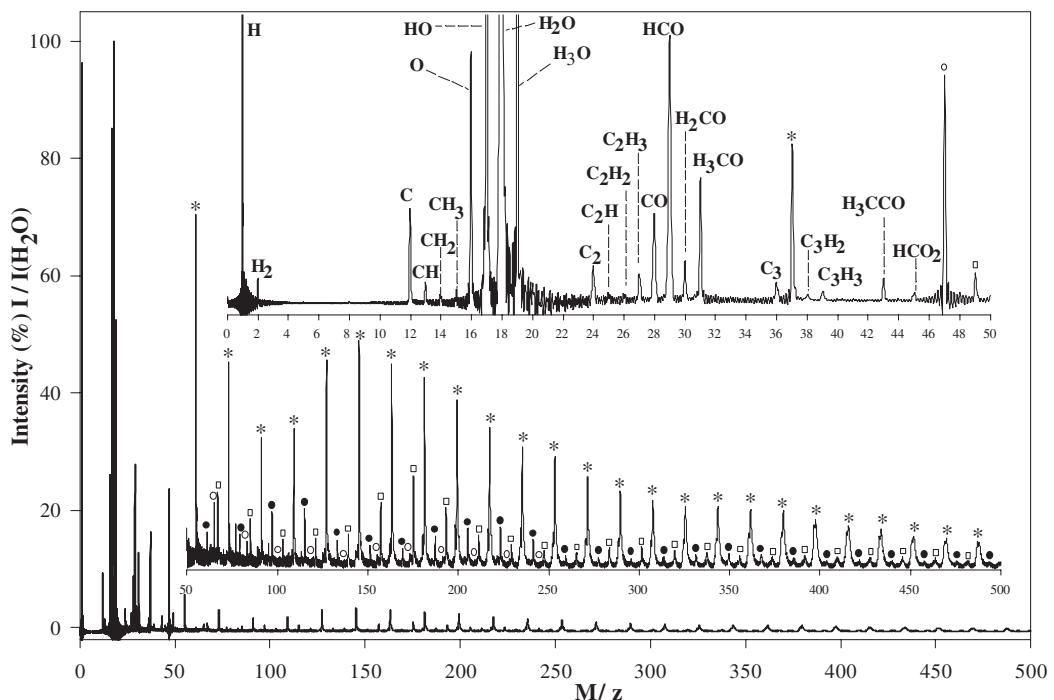
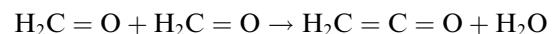


Fig. 1. Overview of the mass spectrum ($m/z = 0$ – 500) obtained by laser resonant desorption of a frozen water–formaldehyde mixture (15 mol%), at a temperature of 90 K. The main cluster series $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, and $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ are indicated in the figure by the symbol *, ○, □, and ●, respectively.

low mass range, and large cluster series extending to high masses. We focus here on the assignment of these hydrated cluster series, whose common fingerprint is the constant Δm spacing of 18 mass units, corresponding to the addition of one water molecule.

The most visible peaks in the higher mass range are those corresponding to water clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. These clusters have been already evidenced in IR LRD experiments on pure ice samples [11] and will be completely treated in a separate paper [14], as the present work is mainly concerned with the organic compound hydrated cluster formation. Two series based on molecules originating from H_2CO (the deprotonated and protonated forms), are easily observable on the mass spectra: $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. While the second series can be followed up to $n \sim 40$, the first one vanishes at a much lower n (~ 12). We have not yet a definite explanation for this different behaviour. These series will be addressed in detail in the following sections.

Another intense set of clusters is observed at $m/z = 43, 61, 79$, etc., up to ~ 40 water molecules. Two different assignments can be envisaged for this series: (1) $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ starting at $m/z = 43$, with H_3CCO^+ being the protonated form of the reaction product:



or (2) $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_n$, starting at $m/z = 61$ corresponding to an association of one formaldehyde molecule with its protonated form ($m = 30 + 31$).

An interesting observation is the presence of mixed clusters for the deprotonated formaldehyde, in the form $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$, with $p = 1$ – 2 and maximum n decreasing with the increase of p . For $p \geq 3$, the mass of $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ is equal to the mass of $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_{p-3}(\text{H}_2\text{O})_{n+5}$ because five water molecules weight as much as three formaldehyde molecules; consequently the peaks corresponding to these series will be exactly overlapped. On the other hand, the protonated

formaldehyde may form mixed clusters H_3CO^+ $(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ with more than one formaldehyde molecule, but their masses are equal to those of other hydrated clusters. For $p = 2$ the H_3CO^+ $(\text{H}_2\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ series masses exactly match those of the $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n+4}$ clusters, and the same reasoning as above stands for $p \geq 3$. These systematic coincidences prevent any definitive conclusion on the presence of protonated formaldehyde mixed clusters $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$ in our spectra. The only tentatively identified member of this cluster type is the $p = 1$ series, whose possible presence was invoked above.

3.1.2. Cluster size distribution

A semi-logarithmic plot of the cluster intensities versus the number of water molecules n is presented in Fig. 2 for the most intense hydrated cluster series observed: $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (note that we have arbitrarily chosen this notation for the last series, among the two proposed in the previous section). A similar general trend of all these series is observed: after an initial decrease, there is a marked over-abundance of clusters with higher n , followed by successive maxima and minima. This progression has already been observed for hydrated clusters of inorganic species [12]. A quasi-identical

evolution is observed for the $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ series in their common n -range, with a maximum at $n = 8$. This is followed by a periodicity of 8 water molecules for the $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ series (the early fading of the $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ peaks prevents us from confirming this periodicity for this series too). This identical evolution represents a supplementary indication on the common origin of these two series. An interesting observation can be made on the first two members of the $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ series ($n = 0$ and 1): their intensity ratio clearly does not follow the general trend. This anomaly could be an indication on the additional contribution at this mass peak of deprotonated glycol HOCH_2O^+ ($m/z = 47$), due to the presence of oligomers in the solution [15]. This aspect will be discussed in the Section 3.1.3.

A slightly different behaviour is displayed by the $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$: the maxima positions are shifted with respect to those corresponding to the two other series, and no clear periodicity is observed. This experimental observation could be an argument for the different origin of this series.

From a general point of view, the size distribution of these different types of clusters can be modelled using log-normal functions (one for each bell-shaped curve around a local maximum), characteristic of the aggregation process [12,16]. According to Wang et al. [17], all the clusters belonging to the same log-normal curve experience analogous structural configurations and similar structural stabilities. In this optics, the transition to a new log-normal curve represents the apparition of a new geometry for the molecular aggregate. In order to confirm these statements and to fully exploit the present experimental data, quantum chemistry calculations on the structures and stabilities of formaldehyde hydrated clusters are in progress in our laboratory [18].

3.1.3. Discussion

An important issue of the cluster studies is represented by the formation mechanisms. The cluster size distribution reported above departs from the observations of H_2O clustering in SIMS experiments on ice where a nearly exponential decay of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ cluster abundance has been evidenced over the whole range of n observed

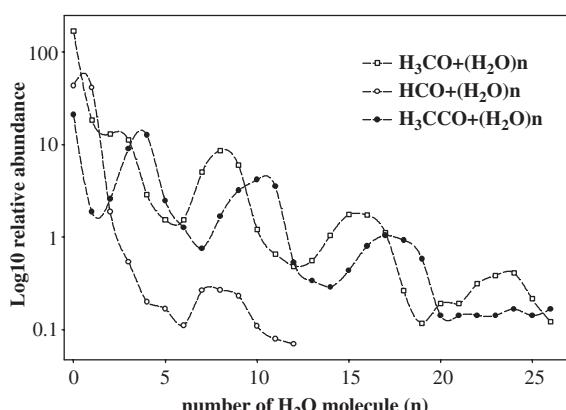


Fig. 2. Semi-logarithmic plot of the cluster peak intensities versus the number of water molecules (n) for the series: $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (○), $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (□) and $\text{H}_3\text{CCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (●). Results obtained by laser resonant desorption of a frozen aqueous solution of 5 mol% formaldehyde at 90 K.

(<30) [19]. The behaviour observed is rather representative of a free jet expansion clustering, i.e. clusters form in gas phase by collisions between the desorbed individual particles [20]. However, previous results [11,12] and the velocity distribution recorded in the present work show a quite moderate supersonic expansion. One can thus question if other processes (such as direct ejection of very large clusters from the solid phase, followed by incomplete thermal evaporation) are not involved [21,22].

With respect to the solid phase ejection, one has to consider the complex composition of the frozen aqueous solutions of formaldehyde. Indeed, extensive oligomerization in the form $\text{HO}(\text{H}_2\text{CO})_p\text{H}$ has been evidenced in this type of mixtures [13,15]. In a fast atom bombardment (FAB) experiment on a concentrated (40%) frozen aqueous solution of H_2CO , Kosevich et al. [23] have evidenced the ejection of series of long chain protonated oligomers $-(\text{H}_2\text{CO})_p-$ (with p up to 9). Protonated oligomers with water ($\text{HO}(\text{H}_2\text{CO})_p\text{H}$) were also recorded in this study. The lower concentrations of our solutions (in the range 1–15 mol%) lead to formation of shorter oligomers. This could explain the low abundance of mixed clusters such as $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_p(\text{H}_2\text{O})_n$, limited to $p \leq 4$.

Monomers (HOCH_2OH) and dimers ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$) will constitute the main components in dilute solutions (≤ 15 mol% H_2CO) and represent the principal origin of mixed clusters. They are supposed to have also a certain impact on the production of hydrated clusters as exemplified by the overabundance of the two members of the $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ series ($n = 0$ and 1) due to the contribution of the deprotonated glycol (HOH_2CO^+ , $m/z = 47$). Moreover, the dimer/monomer abundance ratio in our mass spectra is significantly lower than that reported in liquid phase studies [13,15]. This suggests that fragmentation of dimer molecules $\text{HO}-\text{H}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$ leading to deprotonated monomer ions $\text{HO}-\text{H}_2\text{CO}^+$ and protonated formaldehyde ions H_3CO^+ may occur. One may however not exclude another possibility, namely the local formation of areas with heterogeneous concentration in monomers and dimers different from the original solu-

tion. In consequence, the relative concentration of oligomers and water may determine the existence of mixed clusters as a result of the degree of polymerization in the original solution and the structural arrangement of the solid state.

3.2. Velocity distribution of desorption products

We recorded the velocity distribution of some desorption products by varying the delay Δt between the desorption and ionization lasers. In this way, different velocity classes of species present in the desorption plume are probed (as $v = \Delta z / \Delta t$, where $\Delta z = 35$ mm is the distance between the sample surface and the ionization spot). Fig. 3a displays the evolution with Δt of the signal intensity (integrated area of the peaks) for the masses 29 (HCO^+) and 47 (H_2OHCO^+). Two features can be readily observed on Fig. 3: (1) the exact temporal coincidence of the two curves, and (2) the presence of two local maxima, with a non-negligible signal intensity at high Δt (slow velocities). The first observation (different masses experiencing the same velocity distribution) has already been evidenced in various binary system laser desorption studies, both experimental [24–26] and theoretical [27,28]. This behaviour is explained by the simultaneous desorption of matrix and analyte molecules, followed by thermalization due to collisions between the desorbed particles, and is one of the main features of Kelly's desorption model [29–31]. Moreover, from the cluster formation point of view, this experimental observation provides a supplementary proof for the common (solid phase) origin of the species HCO^+ ($m/z = 29$) and H_2OHCO^+ ($m/z = 47$), which corroborates with the remark on the size distribution in this cluster series (see Section 3.1.2).

On the other hand, the presence of two (or even more) components on the velocity profile has already been noticed by several authors [32–37]. An exact (and generally accepted) physical interpretation of the slow “broad tail” component has not yet evolved: some authors assign it to subsequent thermal desorption processes [32,33], while others speak about “near-thermal” (vs. “hyper-thermal”, for the fast component) excitation [34,35], or even present it as a consequence of reaction product

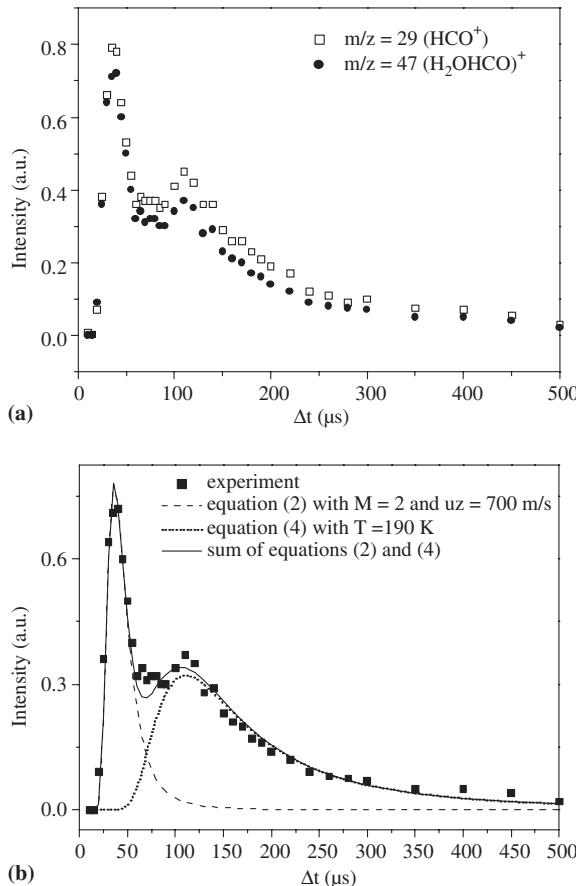


Fig. 3. (a) Time of flight distribution for the desorption products HCO^+ ($m/z = 29$) and H_2OHCO^+ ($m/z = 47$). (b) Fit of the experimental points by a sum of a "shifted" (Eq. (2)) and a "classical" (Eq. (4)) Maxwell distributions. The dashed curve was obtained from Eq. (2) with $M = 2$ and $u_z = 700 \text{ m/s}$. The dotted curve represents Eq. (4) with $T = 190 \text{ K}$.

formation [36,37]. However, it seems obvious that the presence of multiple components is related to different mechanisms of laser energy coupling into the solid sample. A simplified picture would be to consider the very fast resonant heating of the solid by the laser energy deposited, leading to the explosive vaporization of a sample micro-volume, followed by a "slower" thermal dissipation of the energy into the bulk, leading to normal vaporization due to the temperature increase.

The explosive vaporization (or phase explosion), corresponding to the "fast" component, is described by a Knudsen layer and supersonic

expansion model developed by Kelly and co-workers [29–31]. In this model, when the desorption yield is high, each molecule experiences several collisions (usually between 2 and 10), leading to the formation of a Knudsen layer. The "half-range" ($v_z \geq 0$) velocity distribution present at the sample surface is changed into a "full-range" ($-\infty \leq v_z \leq \infty$) Maxwell distribution superimposed on a stream velocity u_z . Then a supersonic expansion follows, characterized by the Mach number $M = u_z/a$, where a is the speed of sound, given by

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m}}. \quad (1)$$

The probed plume will then exhibit a velocity distribution:

$$f(v_z) = v_z^3 \exp \left[-\frac{\gamma}{2} M^2 \left(\frac{v_z}{u_z} - 1 \right)^2 \right] \quad (2)$$

with $v_z = \Delta z / \Delta t$.

Fig. 3b presents a comparison between the experimental points and theoretical curves obtained using this model. For sake of simplicity, this comparison is displayed only for the mass 47 (H_2OHCO^+), as both masses (29 and 47) experience the same velocity distribution. The dashed curve in Fig. 3b represents a plot of Eq. (2) with $M = 2$ and $u_z = 700 \text{ m/s}$. These are typical values for the IR laser desorption of water-containing cryogenic samples [11,12]. Using these values and the well-known relation [38]

$$T_{KL} = T \left[1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M^2 \right], \quad (3)$$

where T_{KL} is the temperature at the Knudsen layer boundary (characterized by a Mach number $M = 1$), one can go back to the surface temperature T_S , via the relation $T_{KL} \cong 0.81 T_S$, derived from Kelly's model [12]. However, according to the definition of the Mach number and Eq. (1), the same values for M and u_z will lead to different values for the temperatures corresponding to different masses. Although such results have already been reported by some authors [26], this is not in agreement with Kelly's model [29–31] for the explosive desorption, which considers a common stream velocity and a common temperature for all

the particles of a multi-component expansion plume. Kelly and Dreyfus [39] propose a phenomenological solution to this problem, by considering in Eq. (1), instead of the individual masses m_i , a sort of “center of mass” or “effective” mass given by $m = \sum m_i x_i$, where x_i are the proportions of the different components of the plume at the probe (ionization) spot (these proportions may differ from the composition at the sample surface, as the plume composition has been modified by the Knudsen layer). With respect to the relative intensities of our signals, and considering comparable ionization/detection efficiencies for the molecules involved, we can adopt (just as an order of magnitude) a composition of our system in the ratios $\text{H}_2\text{O}:\text{HCO}^+:(\text{H}_2\text{O})\text{HCO}^+ = 8:1:1$. With these values, we get an “effective” mass of 22, leading to a temperature at the ionization spot $T = 245$ K. Using Eq. (3), one can get the temperature at the Knudsen layer boundary, $T_{KL} = 408$ K and, furthermore, the temperature at the surface of the ice $T_S = 504$ K. This value is well consistent with previous results obtained in laser desorption experiments on pure [11] or doped ices [12]. The value experimentally obtained is to be compared with $T_{HN} = 0.85T_C \cong 550$ K, where T_{HN} represents the temperature limit where homogeneous nucleation occurs [40,41] (T_C stands for the critical temperature of water, 647 K). The excellent agreement between these two temperatures provides a strong proof for the validity of Kelly’s model of phase explosion in our IR LRD experiments on ice samples.

The second component of the velocity distribution (at higher Δt delays), corresponds to a “normal” vaporization process [40], and is described by the classical collisionless (i.e. no stream velocity) Maxwell-like equation:

$$f(v_z) = v_z^3 \exp\left(-\frac{m}{2kT}v_z^2\right). \quad (4)$$

The dotted curve in Fig. 3b represents a plot of Eq. (4) with $T = 190$ K. Note however that lower temperatures will be obtained when considering lower masses as 18 or 29. Velocity distributions displaying slow components with low temperatures (100 K) have already been reported experimentally [32]. We must also emphasize that for this

process the picture is more complicated than for the phase explosion: while there is a threshold temperature for the explosive desorption (close to T_C), for the normal vaporization the surface temperature is not fixed, i.e. vaporization will occur over a broad range of temperatures. For these reasons, it is somehow artificial to derive a “vaporization” temperature from this kind of data [42].

The solid line displayed in Fig. 3b represents the sum of the two velocity distribution components. One can notice the excellent agreement between the experimental points and this model-based curve. The presence of two different regimes (phase explosion and normal vaporization) is therefore clearly proved in our experiments, in agreement with the predictions of Kelly’s model [29–31]. Supplementary efforts have to be made on recording velocity distribution profiles for higher mass clusters (with more than two water molecules). These measurements are at the moment limited by the signal intensity for these species, the sensitivity of our apparatus, and the shot-to-shot reproducibility due to the inhomogeneity of the frozen samples. Further experiments are envisaged on more homogeneous samples obtained by gas-phase co-deposition of formaldehyde–water mixtures. The data so obtained could give better insights on the gas phase vs. solid phase cluster formation issue.

4. Conclusion

In this paper, we performed an extensive study of cryogenic formaldehyde–water systems by IR laser resonant desorption technique, multi-photon post-ionization and time-of-flight mass spectrometry. The formation of large hydrated clusters has been evidenced. The size distribution and the velocity profile of some desorption products have been recorded, providing useful insights on the formation mechanism. In addition, the velocity distribution study pointed out the presence of two desorption regimes: the phase explosion described by a Knudsen layer model and corresponding to the fast-ejected molecules, and the normal vaporization for the slower particles.

In a more general frame, the cluster ejection represents an issue of great current interest, both for its fundamental importance [43] and applied implications, in techniques like MALDI [44–46]. From a practical point of view, our experimental technique provides a simple, relatively low cost method to produce highly hydrated clusters of organic molecules, avoiding the use of heavy pulsed crossing beam machines usually involved in previous experiments [47–49].

Acknowledgements

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère Chargé de la Recherche, the Région Nord—Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. This research is partially supported by the Groupement de Recherche “Réactivité à la Surface de la Glace” and the “Programme National de Chimie Atmosphérique” of the Centre National de la Recherche Scientifique. A. Vaillant and D. Prevost are greatly acknowledged for their help in the experimental part.

References

- [1] A.L. Sumner, P.B. Shepson, *Nature* 398 (1999) 230.
- [2] P.B. Shepson, A.-P. Sirju, J.F. Hopper, L.A. Barrie, V. Young, H. Nikki, H. Dryfhout, *J. Geophys. Res.* 101 (1996) 21081.
- [3] B. Michalowski, J.S. Francisco, Y. Li, S.-M. Li, P.B. Shepson, *J. Geophys. Res.* 105 (2000) 15131.
- [4] A.L. Sumner, P.B. Shepson, A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, K.G. Anlauf, D. Worthy, W.H. Schroeder, A. Steffen, F. Dominé, S. Perrier, S. Houdier, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 2553.
- [5] S. Perrier, S. Houdier, F. Dominé, A. Cabanes, L. Legagneux, A.L. Sumner, P.B. Shepson, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 2695.
- [6] F. Dominé, P.B. Shepson, *Science* 297 (2002) 1506.
- [7] F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5590.
- [8] F.E. Livingston, S.M. George, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5155.
- [9] E. Thibert, F. Dominé, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3554.
- [10] F. Dominé, I. Xueref, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4383.
- [11] C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 528 (2003) 189.
- [12] C. Focsa, J.L. Destombes, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 390.
- [13] N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, D. Prevost, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 459.
- [14] M. Ziskind, C. Mihsan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, in preparation.
- [15] D.J. Le Botlan, B.G. Mechlin, G.J. Martin, *Anal. Chem.* 55 (1983) 587.
- [16] I. Pocsik, *Z. Phys. D* 20 (1991) 395.
- [17] C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 103.
- [18] C. Toubin, private communication.
- [19] J. Sunner, M.G. Ikonomou, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 82 (1988) 221.
- [20] D. Dreyfuss, H.Y. Wachman, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2031.
- [21] Y.A. Yang, P. Xia, A.L. Junkin, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 1205.
- [22] X.H. Liu, X.G. Zhang, X.Y. Wang, N.Q. Lou, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 804.
- [23] M.V. Kosevich, O.A. Boryak, V.S. Shelkovsky, P.J. Derrick, *Eur. Mass Spectrom.* 4 (1998) 31.
- [24] R.C. Beavis, B.T. Chait, *Chem. Phys. Lett.* 181 (1991) 479.
- [25] A. Koubenakis, T. Elimoti, S. Georgiou, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 69 (1999) 637.
- [26] R.C. Estler, N.S. Nagar, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1654.
- [27] L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12 (1998) 1273.
- [28] G.J. Williams, L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, *Nucl. Instrum. Methods B* 180 (2001) 209.
- [29] R. Kelly, A. Miotello, B. Braren, A. Gupta, K. Casey, *Nucl. Instrum. Methods B* 65 (1992) 187.
- [30] R. Kelly, R.W. Dreyfus, *Surf. Sci.* 198 (1988) 263.
- [31] R. Kelly, *Phys. Rev. A* 46 (1992) 860.
- [32] W.C. Natzle, D. Padowitz, S.J. Sibener, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7975.
- [33] L.M. Cousins, R.J. Levis, S.R. Leone, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 5731.
- [34] W.P. Hess, A.G. Joly, D.P. Gerrity, K.M. Beck, P.V. Sushko, A.L. Shluger, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9463.
- [35] K.M. Beck, A.G. Joly, W.P. Hess, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 125423.
- [36] K. Domen, T.J. Chuang, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3318.
- [37] K. Domen, T.J. Chuang, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3332.
- [38] J.B. Anderson, in: P.P. Wegener (Ed.), *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics*, Marcel Dekker, New York, 1974, p. 1.
- [39] R. Kelly, R.W. Dreyfus, *Nucl. Instrum. Methods B* 32 (1988) 341.
- [40] R. Kelly, A. Miotello, *Nucl. Instrum. Methods B* 122 (1997) 374.
- [41] A. Miotello, R. Kelly, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3535.
- [42] R. Kelly, A. Miotello, *Phys. Rev. E* 60 (1999) 2616.
- [43] S. Georgiou, A. Koubenakis, *Chem. Rev.* 103 (2003) 349.

- [44] K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlffing, C. Menzel, *Int. J. Mass. Spectrom.* 226 (2003) 189.
- [45] K. Dreisewerd, *Chem. Rev.* 103 (2003) 395.
- [46] M.L. Baltz-Knorr, K.E. Schriver, R.F. Haglund, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2003) 11.
- [47] I.V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, C.P. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1767.
- [48] L. Bewig, U. Buck, M. Rakowsky, M. Reymann, C. Steinbach, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1124.
- [49] U. Buck, C. Steinbach, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7333.

M. ZISKIND¹
C. MIHESAN¹
N. LEBRUN²
B. CHAZALLON¹
C. FOCSA^{1,✉}
J.L. DESTOMBES¹

Hydrated clusters of organic molecules generated by IR OPO resonant desorption of frozen aqueous solutions

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

² Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UMR 8024), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received: 30 September 2003/Accepted: 19 January 2004

Published online: ■■■ 2004 • © Springer-Verlag 2004

ABSTRACT Long series of hydrated clusters of organic molecules (formaldehyde, methanol, ethanol and tryptophan) have been generated by infrared optical parametric oscillator (OPO) resonant desorption of frozen aqueous solutions. Using a comparative approach, we derived some general trends from cluster size and velocity distribution measurements. In the biologically interesting case of tryptophan amino acid, our technique yields a much longer (and complete) series of hydrated clusters than that obtained previously using a combined laser desorption/pulsed jet expansion technique [L.C. Snoek, R.T. Kroemer, J.P. Simons: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2130 (2002)].

PACS 79.20.La; 36.40.-c; 82.80.Ms

1 Introduction

A good characterization of the interaction between laser radiation and cryogenic H₂O-based samples is of great current interest due to the importance of this molecule in various fields, as biology and medicine (water in tissues) or atmospheric physics and chemistry (e.g., activation of chlorine at the surface of ice in polar stratospheric clouds, leading to the depletion of the ozone layer [1]). From a practical point of view, the development of new techniques, like laser resonant desorption (LRD) depth profiling [2] or infrared matrix assisted laser desorption and ionization (IR-MALDI) [3], needs a thorough understanding of the complex desorption process in order to optimally exploit their analytical capabilities. In this frame, the cluster ejection represents an important issue, as pointed out by recent molecular dynamics simulations [4, 5] which suggest that above a well-defined fluence threshold, massive ejection of material occurs largely in the form of clusters. Experimentally, the expected intense cluster ejection is rather scarcely documented in most studies.

We have developed an experimental set-up based on the resonant interaction between the ice matrix and the IR radiation provided by a tunable optical parametric oscillator. The availability of mid-infrared OPOs offers an easy-to-use and relatively low-cost tunable light source for the laser desorption of ice, in contrast with the use of large and expensive

free electron lasers (FEL) [6, 7]. Using this set-up we have recently proven [8] the perfect match between the desorption efficiency and the optical absorption coefficient of ice in the 2.8–3.4 μm spectral region (O–H stretching).

In a previous paper [9], we reported the production of large hydrated clusters of alkali metals by 532 nm laser desorption of frozen aqueous solutions of Na/K salts, followed by 322 nm multi-photon ionization and time-of-flight mass analysis. We are now extending this study to organic molecules, using the newly available desorption source. Atmospherically interesting molecules such as formaldehyde [10], methanol and ethanol have been considered in a first stage. Moreover, molecules of biological interest have been investigated in a study of tryptophan amino-acid hydration.

2 Experimental

The experimental setup has been described in detail elsewhere [8–10]. The IR resonant desorption of the ice sample is performed with a tunable LiNbO₃ optical parametric oscillator (see [8] for a complete description of the OPO). The idler beam is focused at normal incidence on the sample surface to a circular spot of ~300 μm diameter. The desorption wavelength is set to 3.1 μm, in resonance with the optical absorption peak of the ice matrix [8]. The energy used is typically 2 mJ/pulse, for a 10 ns pulse width, leading to a power density of ~300 MW/cm² at a repetition rate which can be varied between 10 and 0.1 Hz. The desorption plume expands into the region between the accelerating plates of the mass spectrometer. At the center of this region the desorption products are multi-photon ionized by a focused (~100 μm spot size) UV ($\lambda = 266$ nm) laser beam (10 ns pulse width). The optimum energy for the UV pulse was found to be ~30 mJ, resulting in a power density of ~40 GW/cm² at the ionization focus point. Above this value, extensive fragmentation of the clusters occurs, leading to the decrease of the cluster peaks and the saturation of the signal at low masses (monomers and atomic fragments). The ions so produced are separated in mass by a 1-m long Wiley–McLaren time-of-flight mass spectrometer (Jordan) equipped with a reflectron.

Formaldehyde aqueous solutions of different concentrations (1, 5, 10 and 15 mol% H₂CO) were prepared according to the protocol described in [10, 11]. 20 mol% methanol–water and ethanol–water mixtures were easily obtained due to alcohol's high solubility. Tryptophan's much lower sol-

✉ Fax: +33/32033-6463, E-mail: cristian.focsa@univ-lille1.fr

ability in water (approximately 1.5 wt. %) forced us to use solutions with less than 1 wt. % concentration, obtained by ultrasound mixing and slow heating of the appropriate quantities of L-tryptophan powder (Sigma-Aldrich) and distilled water. A few drops of these aqueous solutions are frozen in liquid nitrogen on a cylindrical copper sample holder. The sample is then readily transferred onto a temperature regulated cold finger (pre-cooled by a liquid nitrogen flow) in a transfer chamber separated from the mass-spectrometer chamber by a gate valve. Once the pressure in the transfer chamber is low enough ($< 10^{-7}$ Torr), the gate valve is opened and the sample is translated into the desorption zone of the mass spectrometer (residual pressure $< 10^{-9}$ Torr).

3 Results and discussion

Formaldehyde. Long series of formaldehyde-based hydrated clusters (with as much as 40 water molecules) have been obtained by IR OPO resonant desorption of H₂CO–H₂O cryogenic samples. A complete study on this system has been presented elsewhere [10], and only a brief presentation is given here. The cluster series observed were assigned to protonated and deprotonated formaldehyde hydrated complexes H₃CO⁺(H₂O)_n and HCO⁺(H₂O)_n, as well as to mixed H₃CO⁺(H₂CO)_p(H₂O)_n and HCO⁺(H₂CO)_p(H₂O)_n forms. However, only $p = 1$ series was definitely assigned for the protonated form, while $p = 1$ and $p = 2$ series were identified for the deprotonated form (see [10] for details). Figure 1 displays a portion of the mass spectrum recorded, in order to illustrate these assignments. One can also notice on this figure the presence of “pure” water clusters (H₃O⁺(H₂O)_n). The generation of water clusters has already been reported in a previous FEL IR-MALDI experiment for the desorption of biomolecules from ice [12]. These clusters have been present (at more or less extent) in all the OPO IR resonant desorption mass spectra recorded for “pure” [8] or “doped” [10] ice samples, and will be addressed in a separate paper [13].

Methanol and ethanol. Several studies [14–19] have been reported on the generation of methanol/ethanol (hydrated) clus-

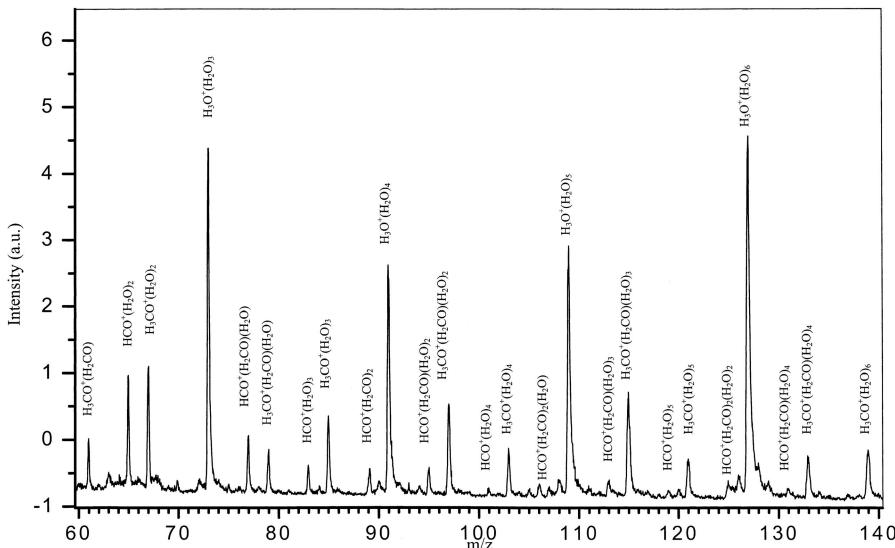


FIGURE 1 An expanded portion of the mass spectrum obtained by IR OPO resonant desorption of a frozen ($T = 90\text{ K}$) water-formaldehyde mixture (15 mol%). The main cluster series observed $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{HCO}^+(\text{H}_2\text{CO})_{1-2}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{H}_3\text{CO}^+(\text{H}_2\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_n$, and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ are indicated on the figure

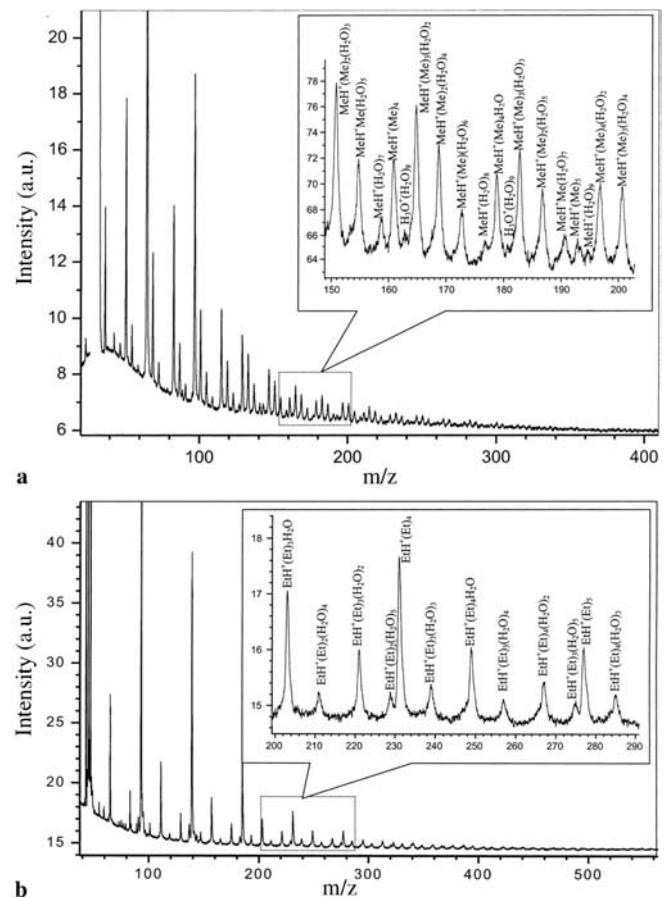


FIGURE 2 Overview of the mass spectra obtained by IR OPO resonant desorption of frozen ($T = 90\text{ K}$) aqueous solutions (20 mol%) of methanol (**a**) and ethanol (**b**). Cluster series assignments are indicated on the zoomed portions presented in the insets

ters by SIMS/FAB techniques applied to frozen concentrated solutions of these compounds (water present as impurity). To our knowledge, no laser desorption generation of such complexes has been reported to date. In Fig. 2a and b, we show typical mass spectra obtained by IR resonant desorp-

tion of frozen aqueous solutions of methanol and ethanol, respectively. One can easily observe numerous mass peaks corresponding to the clustering and/or hydration of the analyte alcohols. The recorded peaks are assigned to cluster series of the form: $[MH]^+(M)_p(H_2O)_n$, with $M=Me=CH_3OH$ for methanol and $M=Et=CH_3CH_2OH$ for ethanol. The recorded ranges for p and n are: $0 \leq p \leq 6$ and $0 \leq n \leq 12$ for Me, and $0 \leq p \leq 7$ and $0 \leq n \leq 7$ for Et. We note that the hydration of methanol and ethanol is less extended than in the case of formaldehyde (see above). Instead, a larger degree of “self-clusterization” is obtained for both alcohols considered. Moreover, only the protonated form of ethanol and methanol led to formation of complexes, while both protonated and deprotonated forms were “cluster active” in the formaldehyde experiment. These observations point out the dependence of the clustering process on the class of organic molecules incorporated into the ice sample (at least for aldehydes and alcohols) and are in general agreement with the previous studies [14–19]. Note, however, that all the SIMS/FAB experiments revealed a strong dependence of the cluster generation on the sample temperature, as meaningful mass spectra have been recorded only in a specific range of several tens of degrees. The authors interpreted this behavior as indicating that transition to the liquid phase is a necessary step for the mixture considered [14–18]. In our laser desorption study, very good quality spectra are obtained at 90 K, where the sample is clearly solid. No notable change has been observed with increasing the temperature (in the range 90–160 K), confirming our previous results on inorganic hydrated clusters (see Fig. 4 of [9]). This represents a significant advantage of the laser desorption technique on the SIMS/FAB methods, as highly hydrated clusters can be generated directly from solid samples at low temperatures, thus avoiding the inherent problems high vapor pressure poses to the use of mass spectrometers.

Tryptophan. As one of the few aromatic amino acids, tryptophan (Trp) plays a crucial role in the UV spectroscopy

of peptides and proteins, as illustrated by numerous studies (see, e.g., [20–22]). Several authors proposed laser desorption methods to volatilize this thermally labile molecule (or its peptide), either for use in subsequent spectroscopic studies [23–25] or fundamental laser desorption research [26–28]. However, to our knowledge, only one study [24] has used this technique to generate tryptophan–water clusters, as an alternative to the classical thermospray or thermal evaporation methods [20–22, 29, 30]. This was done by seeding the laser desorbed material from a solid Trp-containing target into an argon/H₂O supersonic jet. Surprisingly, only one cluster (namely, Trp–(H₂O)₃) was obtained in this experiment (see Fig. 8 of [24]). The authors tentatively explained this behavior by the zwitterionic character of tryptophan [24]. In contrast with these previous results, our experiments lead to a well-developed, complete series of Trp–(H₂O)_n clusters, extending to ~ 20 water molecules associated to one tryptophan molecule. Figure 3 shows a portion of the mass spectrum recorded, clearly exhibiting the presence of Trp hydrated complexes. This observation illustrates the high potential of our IR resonant desorption technique to generate large hydrated clusters of small biological molecules directly from the ice matrix, thus avoiding the use of complicated crossed molecular beam apparatus. The clusters so produced can be subsequently used in spectroscopic studies by UV or IR laser probing (note that the spectroscopic investigations conducted up to now on the Trp–(H₂O)_n complexes [24, 29] have been limited to $n \leq 2$). Another possibility is opened for structural investigations, by selective trapping of the clusters on catch plates, followed by Raman, X-ray or AFM probing [31].

Size and velocity distributions. The study of the size distribution of the clusters produced can offer valuable insight both on the stability and structural properties of the complexes and on their formation mechanisms. This study has been performed in the case of inorganic (Na/K(H₂O)_n) [9] or pure water ((H₃O)⁺(H₂O)_n) [13] clusters, as well as on the

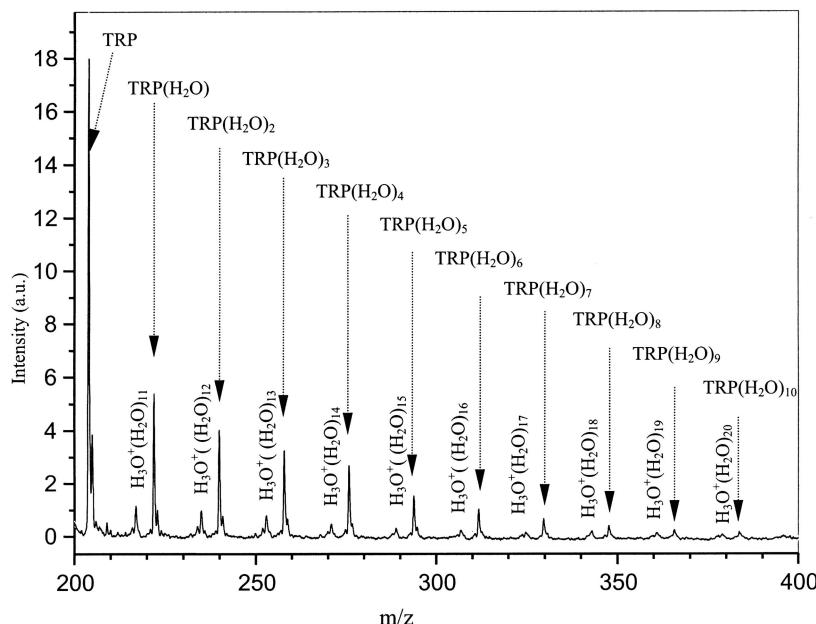


FIGURE 3 Hydrated tryptophan clusters generated by IR OPO resonant desorption of a frozen ($T = 90$ K) Trp–H₂O solution (1 wt. %)

formaldehyde hydrated complexes (series described above). A common behavior has been evidenced, characterized by an initial exponential-like decay, followed by successive local maxima and minima. Generally, this size distribution is fitted by the sum of several lognormal curves, each one corresponding to a distinct class of structure. A similar size distribution has been found in the present experiments on tryptophan–water clusters. In the case of alcohols, the hydration degree is lower (no more than 7 or 12 H₂O molecules); therefore, only the initial exponential decay is evidenced. Further efforts are necessary to record higher-*n* hydrated clusters. On the other hand, ab initio calculations are underway in our laboratory [32] in order to interpret the experimental results in terms of geometrical and energetic configurations.

The velocity distribution of the desorbed products can be recorded by varying the delay between the firing of desorption and ionization lasers. Velocity data are currently considered (see MALDI studies [33–35]) of fundamental importance to understanding laser–matrix interactions, along with the more classical fluence approach (see [36] for a very complete review on this topic). The studies conducted in our group [8–10] showed a common trend: all the desorbates are characterized by the same axial velocity (see, e.g., the exact coincidence between the curves for *m/z* = 29 and 47 in the case of formaldehyde [10]). This behavior is consistent with a Knudsen layer model proposed by Kelly and coworkers [37–39]. In all our investigations, a moderate supersonic expansion (Mach number *M* ~ 2) is obtained, with Maxwellian-like velocity distributions superimposed on stream velocities of the order of 1000 m/s. Using Kelly's model, the surface temperature T_S can be estimated. We have found T_S values of ~ 0.85T_C, where T_C is the critical temperature of water (647 K). At these temperatures, a high rate of homogeneous nucleation occurs, leading to a “phase explosion” with prompt ejection of the matrix/analyte material in the gas phase. The OPO desorption experiments showed the presence of a multi-component velocity distribution curve, with (at least) one supplementary feature at lower velocities, interpreted as coming from a subsequent “normal vaporization” phenomenon [8, 10]. Preliminary results on the alcohol and tryptophan complexes confirm the same general trend observed (stream velocities of ~ 10³ m/s, temperatures close to the critical point of water). The similar results obtained in this series of experiments will be used in a forthcoming paper to illustrate the idea (recently demonstrated in MALDI investigations [33–35]) that the velocity distribution is a characteristic of the matrix employed, with (almost) no dependence on the analyte or the desorption laser fluence (provided this fluence is high enough).

4 Summary

Efficient generation of highly hydrated clusters of organic molecules by IR OPO resonant desorption of frozen aqueous solutions has been demonstrated. The mass spectra obtained for different molecules have been assigned in series of clusters, and several common trends (but also specific behavior) have been evidenced. Size and velocity distributions have been characterized in order to gain insight on the formation mechanism and the laser desorption process itself. The laser-solid interaction has been described by a “phase ex-

plosion” model involving a moderate supersonic expansion, followed by a slower “normal vaporization” step. A remarkable result has been obtained for the biologically interesting tryptophan amino acid: our method has been able to give a complete series of hydrated clusters, instead of the sole Trp(H₂O)₃ complex evidenced in previous work [24]. This technique is, thus, proposed as a relatively simple tool for the production of hydrated complexes of various molecules for subsequent investigation by spectroscopic or structural methods.

ACKNOWLEDGEMENTS The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère Chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

REFERENCES

- 1 S. Solomon: Rev. Geophys. **26**, 132 (1988)
- 2 F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George: Anal. Chem. **72**, 5590 (2000)
- 3 K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, C. Menzel: Int. J. Mass. Spectrom. **226**, 189 (2003)
- 4 L.V. Zhigilei, P.B.S. Kodali, B.J. Garrison: J. Phys. Chem. B **102**, 2845 (1998)
- 5 L.V. Zhigilei, B.J. Garrison: J. Appl. Phys. **88**, 1281 (2000)
- 6 A. Krasnopol, S.M. George: J. Phys. Chem. B **102**, 788 (1998)
- 7 R. Cramer, R.F. Haglund Jr, F. Hillenkamp: Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **169/170**, 51 (1997)
- 8 C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes: Surf. Sci. **528**, 189 (2003)
- 9 C. Focsa, J.L. Destombes: Chem. Phys. Lett. **347**, 390 (2001)
- 10 C. Mihasan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes: Surf. Sci., in press.
- 11 N. Lebrun, P. Dhamelincourt, C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, D. Prevost: J. Raman Spectrosc. **34**, 459 (2003)
- 12 M.L. Baltz-Knorr, K.E. Schriver, R.F. Haglund: Appl. Surf. Sci. **197–198**, 11 (2003)
- 13 M. Ziskind, C. Mihasan, B. Chazallon, N. Lebrun, C. Focsa, J.L. Destombes: manuscript in preparation
- 14 R.N. Katz, T. Chaudhary, F.H. Field: J. Am. Chem. Soc. **108**, 3897 (1986)
- 15 M.V. Kosevich, G. Czira, O.A. Boryak, V.S. Shelkovsky, K. Vékey: Rapid Commun. Mass Spectrom. **11**, 1411 (1997)
- 16 O.A. Boryak, M.V. Kosevich, V.S. Shelkovsky: Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **163**, 177 (1997)
- 17 M.V. Kosevich: Eur. J. Mass Spectrom. **3**, 320 (1997)
- 18 M.V. Kosevich, G. Czira, O.A. Boryak, V.S. Shelkovsky, K. Vékey: J. Mass Spectrom. **33**, 843 (1998)
- 19 J. Sunner, M.G. Ikonomou, P. Kebarle: Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **82**, 221 (1988)
- 20 L.C. Snoek, R.T. Kroemer, M.R. Hockridge, J.P. Simons: Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1819 (2001)
- 21 L.A. Philips, S.P. Webb, S.J. Martinez III, G.R. Fleming, D.H. Levy: J. Am. Chem. Soc. **110**, 1352 (1988)
- 22 T.R. Rizzo, Y.D. Park, L.A. Peteanu, D.H. Levy: J. Chem. Phys. **84**, 2534 (1986)
- 23 F. Piuzzi, I. Dimicoli, M. Mons, B. Tardivel, Q. Zhao: Chem. Phys. Lett. **320**, 282 (2000)
- 24 L.C. Snoek, R.T. Kroemer, J.P. Simons: Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 2130 (2002)
- 25 J.R. Cable, M.J. Tubergen, D.H. Levy: J. Am. Chem. Soc. **111**, 9032 (1989)
- 26 M.E. Belov, S.S. Alimpiev, V.V. Mlynksy, S.M. Nikiforov, P.J. Derrick: Rapid Commun. Mass Spectrom. **9**, 1431 (1995)
- 27 Q. Zhan, S.J. Wright, R. Zenobi: J. Am. Soc. Mass Spectrom. **8**, 525 (1997)
- 28 K. Dreisewerd: Chem. Rev. **103**, 395 (2003)
- 29 L.A. Peteanu, D.H. Levy: J. Phys. Chem. **92**, 6554 (1988)
- 30 M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, F. Piuzzi, V. Brenner, P. Millié: J. Phys. Chem. A **103**, 9958 (1999)
- 31 M. Handschuh, S. Nettesheim, R. Zenobi: Appl. Surf. Sci. **137**, 125 (1999)
- 32 C. Toubin: private communication

- 33 M. Karas, R. Krüger: Chem. Rev. **103**, 427 (2003)
34 M. Karas, U. Bahr, I. Fournier, M. Glückmann, A. Pfenninger: Int. J. Mass. Spectrom. **123** 367–374, 1 (2003)
35 M. Glückmann, M. Karas: J. Mass. Spectrom. **34**, 467 (1999)
36 S. Georgiou, A. Koubenakis: Chem. Rev. **103**, 349 (2003)
37 R. Kelly, R.W. Dreyfus: Nucl. Instrum. Methods B **32**, 341 (1988)
38 R. Kelly, R.W. Dreyfus: Surf. Sci. **198**, 263 (1988)
39 R. Kelly: J. Chem. Phys. **92**, 5047 (1990)



Available online at www.sciencedirect.com



Applied Surface Science 248 (2005) 238–242



www.elsevier.com/locate/apsusc

Formation of large water clusters by IR laser resonant desorption of ice

C. Mihsan, M. Ziskind*, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, F59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Available online 23 March 2005

Abstract

Large $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters, up to $n \approx 100$, were produced by IR laser resonant desorption of an ice matrix using an optical parametric oscillator (OPO) at 3.1 μm . The velocity distribution has been analyzed to characterize the laser–sample interaction and the plume dynamics desorption. The velocity distribution curves of the clusters show two distinct components corresponding to a phase explosion regime followed by vaporization. We discuss the shift of these curves with mass and the formation mechanism. A distinction in the desorption process is made between small and large clusters.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 36.40.Qv; 36.40.Mr; 68.43.Tj

Keywords: Water; Clusters; Desorption induced by photon stimulation

1. Introduction

In the last decade, the production of hydrated clusters has become a subject of interest for various fields of chemistry, biology and medicine, i.e. water in tissues, production of biomolecules, etc. Laser ablation techniques like matrix assisted laser deso-

rption and ionization (MALDI) and laser resonant desorption (LRD) are suitable tools for such an undertaking, avoiding the use of heavy pulsed crossing beam apparatus involved in many experiments in the past [1,2]. The ejection of hydrated clusters during the interaction between laser radiation and water-based samples is an indication of the complexity of the desorption mechanism. The characterization of the ejected products is needed to understand these processes and optimally exploit the capabilities of the laser ablation techniques.

In a previous article [3], we have demonstrated the efficiency of a pulsed mid-infrared LiNbO_3 optical

* Corresponding author. Present address: Université de Lille 1, UFR de Physique – Laboratoire PhLAM, Bât. P5, bür. 037, F59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Tel.: +33 3 20336330; fax: +33 3 20336463.

E-mail address: ziskind@phlam.univ-lille1.fr (M. Ziskind).

parametric oscillator (OPO) for the IR desorption of ice in the $3\text{ }\mu\text{m}$ range. The resonant character of the process has been established and a phase explosion model has been proposed for the laser–ice interaction. This study was also extended to doped-ice samples with Na/K salt [4], formaldehyde [5], methanol, ethanol and tryptophan [6]. All these studies showed a common trend. Above the desorption threshold ($\approx 0.5\text{ mJ/pulse}$), massive ejection of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters occurs. In this paper, we give a better insight on the desorption process and a possible formation mechanism using a velocity analysis of the desorption products.

2. Experimental setup

The experimental setup has been described in detail elsewhere [3,4]. Briefly, the desorption of the ice sample is performed by an OPO operating at 10 Hz repetition rate with a laser pulse width of 10 ns. The laser wavelength is set to $3.1\text{ }\mu\text{m}$, in coincidence with the optical absorption peak of the ice matrix. The laser beam is focused on the sample at normal incidence with a typical energy of 3 mJ/pulse corresponding to a power density of 450 MW/cm^2 . Multi-photon ionization of the desorbed neutral particles present in the plume is achieved by the UV pulse of a frequency quadrupled Nd:YAG laser ($\lambda = 266\text{ nm}$, 60 mJ/pulse, 80 GW/cm^2). Both lasers are synchronized by a digital four channel delay/pulse generator. The produced ions

are mass analyzed using a 1-m long Wiley–McLaren time-of-flight mass spectrometer equipped with a reflectron (residual pressure: 10^{-9} Torr).

Ice samples are generated by freezing 3 ml of pure water on a copper sample holder in liquid nitrogen. The holder is introduced in a vacuum chamber on a finger pre-cooled at $T \approx 100\text{ K}$ by a liquid nitrogen flow. The gate valve which separates the chamber from the mass spectrometer is opened once the pressure in the chamber is low enough, i.e. of the order of 10^{-7} Torr . The sample is then translated into the desorption zone of the mass spectrometer. This technique allows us to produce samples a few millimeters thick, while those obtained by deposition of pure water vapor [3] are only a few micrometers thick. Therefore, one can greatly increase the number of laser impacts on the sample and then increase the signal-to-noise ratio of the recorded spectra.

3. Results and discussion

3.1. Cluster production and size distribution

Fig. 1 shows a typical mass spectrum evidencing the presence of large $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters (up to $n \approx 100$). In comparison, water clusters with $n \leq 20$ have been reported by the IR-FEL ablation ($\lambda = 5.9\text{ }\mu\text{m}$) of frozen aqueous solutions of a protein by Baltz-Knorr et al. [7] and by the 266 nm laser desorption of frozen $\text{CeCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ solutions which

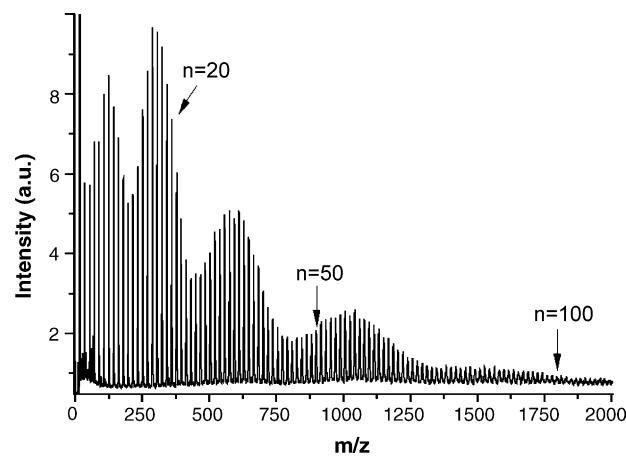


Fig. 1. A typical mass spectrum obtained by laser resonant desorption of a frozen water sample at 90 K.

produces $D_3O^+(D_2O)_n$ with $n = 0–5$ [8]. Such a discrepancy could be partly due to the limitations of the ionization techniques employed or to the non-resonant character of the desorption process. We have also observed that the formation of the clusters is greatly facilitated if cracks are present in the sample. Thus, no cluster with n higher than 30 has ever been detected during the desorption of samples obtained by deposition and supposed to be very homogeneous (see Fig. 4 in ref. [3]) while one can easily observe large clusters during the desorption of frozen water sample even after few impacts. This is consistent with the work on mixed water–organic solute clusters developed by Kosevich and co-workers [9–11]. Model for low-temperature fast-atom bombardment (LT-FAB) mass spectra shows that the formation of mixed clusters is a consequence of the structural inhomogeneity of the samples. Our observation could translate this assumption to the case of pure samples.

The study of the size distribution of the clusters offers valuable insight on the stability and structural properties of these complexes. Thus, one can see in Fig. 1 that the abundance of clusters is characterized by successive local minima and maxima. The maxima indicate a higher stability for the corresponding cluster. The size distribution could be fitted by the sum of five lognormal curves characterizing the agglomeration process [4,12]. According to Wang et al. [13], each curve corresponds to a distinct structural configuration and the transition to a new lognormal curve coincides with a new geometry of the molecular aggregate.

3.2. Velocity distribution and formation mechanism

The velocity distribution of the products present in the plume has been recorded by varying the time delay, Δt , between the desorption and ionization pulses, to characterize the laser–sample interaction and the desorption plume dynamics. Fig. 2 shows one distribution for three small water clusters, $H_3O^+(H_2O)_n$ with $n = 1, 3$ and 6 , and two larger ones, $H_3O^+(H_2O)_{35}$ and $H_3O^+(H_2O)_{40}$. According to previous works [5,14,15], the velocity distribution curves of the first clusters demonstrate the presence of two main distinct components. Around $\Delta t = 25 \mu s$, the first component, corresponding to fast particles has been shown previously to result from a phase

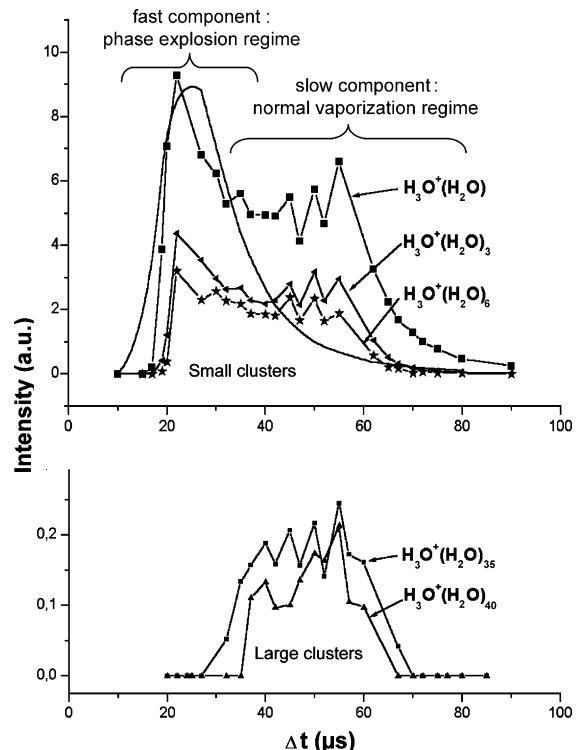


Fig. 2. Velocity distributions of three small water clusters (at the top) and two large clusters (at the bottom). The solid curve was obtained from Eq. (1) with $M = 1.9$ and $u_z = 1100 \text{ m/s}$.

explosion regime, i.e. the sudden release of the laser–sample interaction volume into the gas phase. It is due to a very fast heating of the sample surface up to the water thermodynamic critical temperature, T_c , where an important homogeneous nucleation rate occurs [16,17]. The fast component can be described by a shifted Maxwell-like distribution:

$$f(v_z) = \left(\frac{v_z}{u_z} \right)^3 \exp \left[-\frac{\gamma}{2} M^2 \left(\frac{v_z}{u_z} - 1 \right)^2 \right] \quad (1)$$

with translational velocity $v_z = \Delta z / \Delta t$, where $\Delta z = 35 \text{ mm}$, is the distance between the desorption and ionization spots, superimposed on the stream velocity u_z , M is the Mach number and γ the adiabatic coefficient C_p/C_v ($\gamma = 1.33$).

The solid line in Fig. 2 is the theoretical velocity distribution curve corresponding to the first cluster obtained using this model with $u_z = 1100 \text{ m/s}$ and $M = 1.9$. These values indicate a moderate supersonic

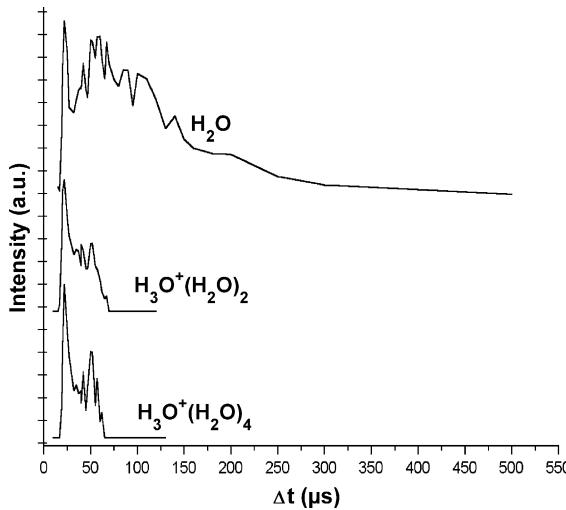


Fig. 3. Velocity distributions of H_2O , $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$. The clusters have been artificially amplified by a factor 30 and 50, respectively, and translated to allow a direct comparison between the curves. The energy of the ionization laser was reduced to a few mJ/pulse to avoid any saturation of the water signal.

expansion similar to our previous studies on frozen aqueous solutions of organic [5,6] and non-organic [4] species. Moreover, the observed cluster velocities (and H_2O ; see Fig. 3) mass independence suggests the thermalization of desorbed species following a formalism developed by Kelly and Dreyfus [18,19]. According to this model, water and its clusters acquire a common center of mass velocity due to collisions via the formation of a Knudsen layer and same values for M and u_z during the adiabatic expansion. Finally, the surface temperature can be deduced from calculations (see Ref. [4] for details). The value obtained is 590 K, close to the water critical temperature $T_c \approx 647$ K and consistent with a phase explosion regime. The efficiency of the mechanism decreases with the mass of the cluster and is possibly coupled to a fragmentation process becoming negligible for $n = 25\text{--}30$ (see below).

At larger delays, the second component corresponds to the normal vaporization regime, which results from complex non-radiative effects and thermal diffusion into the ice sample [20]. In contrast to the phase explosion, the normal vaporization regime occurs for any clusters and over a broad range of temperatures, i.e. there is no threshold temperature

close to T_c . The corresponding peak can be fitted by the classical Maxwell–Boltzmann equation [20]:

$$f(v_z) = v_z^3 \exp\left[-\frac{m}{2k\bar{T}}v_z^2\right] \quad (2)$$

where \bar{T} designates the average temperature at which the process occurs, m is the mass of the cluster and k the Boltzmann constant.

Fig. 3 displays both monomer and cluster velocity distributions. One can see an important broad tail of the second component of the water compared with the clusters. Such an observation has already been reported for C_{60} and C_{70} [21] and has been mainly attributed to a different vapor pressure for the two species. This argument cannot be applied to the present experiment. In particular, the exact coincidence of the cluster curves implies a similar behaviour for all clusters during vaporization, despite a different vapor pressure [22].

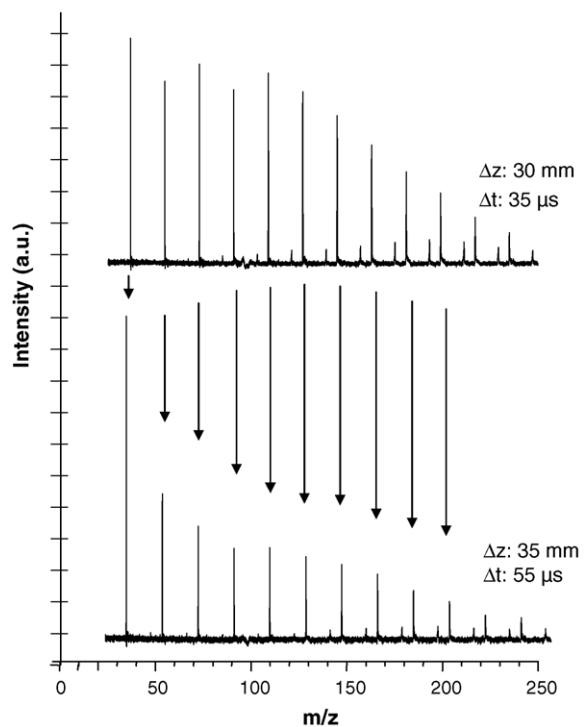


Fig. 4. Evolution of the first clusters peaks with Δz . Δt has been changed to obtain the same velocity class (corresponding to the slow component). This required the modification of the distance between the desorption laser and the target. This also alters the power density at the surface sample and does not allow absolute comparison. Small peaks between the clusters are the consequence of the fragmentation of the ions in the time-of-flight mass spectrometer.

As suggested in a previous article [3], the slow tail of the water velocity distribution could be rather a consequence of by-product formation. Slower clusters ($\Delta t > 70 \mu\text{s}$) spend a long time in the desorption plume and have a potentially higher probability to fragment into H₂O accounting for the broadening of its slow component. This hypothesis is corroborated by a set of velocity distributions in which Δz has been changed by a few millimeters. In Fig. 4, the contribution of the clusters decreases with Δz , indicating a fragmentation process. Finally, this assumption is supported by recent molecular dynamics simulations based on the “breathing sphere” model [23,24]. These simulations also emphasize that individual molecules and small clusters predominantly originate closer to the ice surface, and then have a larger stream velocity, while heavier clusters originate deeper in the solid and then have a smaller velocity [24]. Fig. 2 suggests such a segregation between the small clusters which tend to come from a phase explosion and vaporization regime and the larger ones which result from vaporization only.

4. Conclusion

The present results show the efficiency of the IR laser resonant desorption of an ice matrix to generate large H₃O⁺(H₂O)_n clusters. By recording the velocity distribution of the desorbed products, i.e. monomer, small and large clusters, it is possible to give a good insight on the laser–ice sample interaction. In particular, we point out a clear distinction between small and larger clusters, which tend to originate from different formation regimes, i.e. phase explosion and normal vaporization. This is consistent with the observed fragmentation process of the slower clusters and supported by simulations reported in [24].

Acknowledgements

The Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the

Fonds Européen de Développement Economique des Régions. This research is partially supported by the Groupement de Recherche “Reactivité à la Surface de la Glace”.

References

- [1] I.V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, C.P. Schults, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1767.
- [2] U. Buck, C.S. Steinbach, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1124.
- [3] C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, Surf. Sci. 528 (2003) 189.
- [4] C. Focsa, J.L. Destombes, Chem. Phys. Lett. 347 (2001) 390.
- [5] C. Mihesan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, Surf. Sci. 566 (2004) 650.
- [6] M. Ziskind, C. Mihesan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, Appl. Phys. A 79 (2004) 991.
- [7] M.L. Baltz-Knorr, K.E. Scriven, R.F. Haglund, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 11.
- [8] C.C. Han, Y.-L. Han, Y.C. Chen, Int. J. Mass Spectrom. 189 (1999) 157.
- [9] O.A. Boryak, I.O. Stepanov, M.V. Kosevich, V.S. Shelkovsky, V.V. Orlov, Yu.P. Blagoy, Eur. Mass Spectrom. 2 (1996) 329.
- [10] O.A. Boryak, M.V. Kosevich, V.S. Shelkovsky, Yu.P. Blagoy, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 197.
- [11] M.V. Kosevich, G. Czira, O.A. Boryak, V.S. Shelkovsky, K. Vékey, J. Mass Spectrom. 33 (1998) 843.
- [12] I. Pocsik, Z. Phys. D 20 (1991) 395.
- [13] C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, Chem. Phys. Lett. 227 (1994) 103.
- [14] W.C. Natzle, D. Padowitz, S.J. Sibener, J. Chem. Phys. 88 (1988) 7975.
- [15] L.M. Cousins, R.J. Levis, S.R. Leone, J. Chem. Phys. 91 (1989) 5731.
- [16] J. Sunner, M.G. Ikonomou, P. Kebarle, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 82 (1988) 221.
- [17] A. Miotello, R. Kelly, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3535.
- [18] R. Kelly, Phys. Rev. A 46 (1992) 860.
- [19] R. Kelly, R.W. Dreyfus, Nucl. Instrum. Methods B 32 (1988) 341.
- [20] R. Kelly, A. Miotello, Nucl. Instrum. Methods B 122 (1997) 374.
- [21] P. Wurz, K.R. Lykke, M.J. Pellin, D.M. Gruen, J. Appl. Phys. 70 (1991) 6647.
- [22] B.-J. Mhin, S.-J. Lee, K.S. Kim, Phys. Rev. A 48 (1993) 3764.
- [23] L.V. Zhigilei, P.B.S. Kodali, B.J. Garrison, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2845.
- [24] L.V. Zhigilei, Appl. Phys. A 76 (2003) 339.



Available online at www.sciencedirect.com



Surface Science 593 (2005) 221–228



www.elsevier.com/locate/susc

Wavelength-selective laser desorption of doped ice surfaces

C. Mihesan ^a, M. Ziskind ^a, B. Chazallon ^a, E. Therssen ^b,
P. Desgroux ^b, C. Focsa ^{a,*}

^a Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CERLA 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (UMR 8522), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CERLA 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Available online 18 July 2005

Abstract

We present a visible/infrared comparative photo-desorption study of several metal salt/ice binary mixtures. The cryogenic samples have been successively irradiated by a frequency-doubled (532 nm) Nd:YAG laser and a 3.1 μm LiNbO₃ optical parametric oscillator. The desorbed neutrals have been post-ionized by the focused beam of a frequency-quadrupled Nd:YAG laser at 266 nm (4.7 eV) and the ions produced have been mass-separated by a reflectron time-of-flight mass spectrometer. Wavelength-selective desorption has been evidenced for all the mixtures considered. This behaviour is tentatively explained with respect to the absorption spectra of these systems. The evolution with the desorption laser fluence and the solution concentration has also been investigated. Possible laser cleaning practical implications are discussed and illustrated by the application to a combustion soot particles/ice system.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Laser methods; Desorption induced by photon stimulation; Multi-photon ionization; Mass spectrometry; Ice; Soot

1. Introduction

The development during the last decades of new techniques like matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI) [1,2], laser resonant desorption (LRD) depth profiling [3,4] or matrix-

assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) [5], led to an increased interest in the study of the photo-excited desorption of multi-component systems. To optimally exploit the analytical and technological capabilities of these techniques, a better understanding of their fundamentals, through a thorough characterization of the ejected products and (more generally) of the complex laser-sample interaction, seems therefore necessary (see, e.g., Refs. [6,7]).

* Corresponding author. Tel.: +33 320336484; fax: +33 320336463.

E-mail address: focsa@phlam.univ-lille1.fr (C. Focsa).

In this frame, the interaction of laser radiation with cryogenic H₂O-based samples has gained particular attention due to the importance of this molecule in various fields, as biology and medicine (water in tissues, production of biomolecules etc.) or atmospheric physics and chemistry (e.g., activation of chlorine at the surface of ice in polar stratospheric clouds, leading to the depletion of the ozone layer [8]).

We have developed an experimental set-up based on the resonant interaction between the ice matrix and the IR radiation provided by a ns LiNbO₃ tunable optical parametric oscillator (OPO). Using this set-up we have demonstrated in a recent study on pure ice samples the exact resonant character of the desorption process (i.e. the perfect match between the desorption yield and the optical absorption coefficient of ice) in the O–H stretching spectral range (2.8–3.4 μm) [9]. We are now extending this study to doped ice samples. Several metal salt aqueous solutions have been frozen and exposed to pulsed laser radiation. The availability of both IR and visible sources allowed us to undertake a comparative investigation of the desorption products. A highly selective behaviour has been observed, with preferential ejection of metals under visible photo-desorption and water-only ejection in the IR region. The influence of the solution concentration and/or laser fluence has been evidenced. An opening towards a possible application in the pulsed laser cleaning has been demonstrated on a “dirty” ice sample doped with combustion soot particles.

2. Experimental details

The experimental set-up we have developed in Lille has been presented in detail elsewhere [9–12] and only brief details specific to the present work will be given below. Cryogenic sample probing is performed by laser desorption, followed by multi-photon ionization of the ejected particles and time-of-flight mass separation of the formed ions.

Two different wavelengths have been employed for desorption. An IR tunable (2.5–4 μm) radiation is delivered by a LiNbO₃ optical parametric oscillator (OPO) pumped by a 10 Hz, 10 ns

Nd:YAG laser. A visible beam can be obtained by doubling the Nd:YAG frequency in a KDP crystal to 532 nm. The laser beams are focused onto the sample (placed in a UHV chamber, 10⁻⁹ Torr residual pressure) at normal incidence. The IR maximum available energy is 2 mJ/pulse, focused at ~300 μm beam waist at the sample surface. The visible maximum output is 60 mJ/pulse, with a ~1 mm beam waist. The IR work wavelength has been set at 3.1 μm, in order to maximize the desorption yield (see Fig. 3 of Ref. [9]).

Multi-photon ionization of the desorbed neutral particles is achieved by the UV pulse of a frequency-quadrupled Nd:YAG laser ($\lambda = 266$ nm, 40 mJ/pulse), focused to a ~100 μm beam waist in the central region between the acceleration plates of a 1-m long Wiley–McLaren time-of-flight mass spectrometer equipped with a reflectron.

Visible absorption spectra of aqueous solutions of metal salts have been recorded in the 350–650 nm spectral region using a Perkin–Elmer Lambda 19 spectrophotometer. Solutions of various concentrations have been frozen on a brass sample holder at –85 °C or by direct sinking in liquid nitrogen. The solid samples were then transferred onto a temperature regulated cold finger in an intermediate transfer chamber separated from the UHV mass spectrometer by a gate valve. Special care had to be taken in order to avoid frost formation on the sample surface during the transfer. When the pressure in the transfer chamber is low enough (<10⁻⁷ Torr) the gate valve is opened and the sample is introduced in the analysis mass spectrometer chamber (residual pressure 10⁻⁹ Torr). Pictures of the laser desorption traces have been taken in a –15 °C cold chamber.

3. Results and discussion

3.1. Visible vs Infrared desorption products

Visible and IR beams have been successively focused onto the surface of frozen aqueous solutions of metal salts, prepared as described above. The following compounds have been used in this study: K/Na(MnO₄), K₂Cr₂O₇, FeCl₃, CoCl₂. They all have in common a significant absorption coeffi-

cient at the visible wavelength employed (532 nm), as one can see from the spectrophotometric measurements summarized in Fig. 1.

Fig. 2 displays the mass spectra recorded following VIS/IR laser desorption for four of these solutions (the results for sodium permanganate are similar with those for potassium permanganate). The VIS/IR mass spectra have been acquired by irradiating different fresh areas of the sample surface. The striking difference between the two irradiation regimes is noticeable at first glance. Under IR exposure, the only signals in the mass spectra are those corresponding to the water molecule ($m/z = 18$), its fragments OH $m/z = 17$ and O $m/z = 16$ (extensive fragmentation is present due to the choice we made to use high ionization pulse energies in order to get maximum sensitivity), and its clusters H_3O^+ (H_2O)_n. On the contrary, when the samples were exposed to visible radiation, almost no water signal has been evidenced, and high metal atom signals appeared.

This unexpected behaviour seems quite puzzling at a first approach. The principle of the simultaneous co-desorption of the solute and the matrix molecules represents the base-stone itself of a technique like matrix assisted laser desorption and ionization (MALDI). The concentrations used here are at least of the same order or even higher than

those usually employed in MALDI ($\sim 10^{-4}$ M). For instance, a 2×10^{-3} M KMnO_4 solution (used in this work) implies one K or Mn atom for about 3×10^4 water molecules. The MALDI technique has been originally developed in the mid-eighties on the basis of UV-matrices. However, in the last decade, with the availability of widely tunable mid-IR sources (as free electron lasers or optical parametric oscillators), IR-MALDI has emerged [13,14], mostly using the absorption due to the O-H or N-H vibrations in the 3 μm region. We must note however that in one of the first IR exploring works, Berkenkamp et al. [13] concluded that water (ice) was a rather poor MALDI matrix. This seems to be confirmed by the present study involving simple inorganic analytes. Note however that efficient co-desorption from ice matrix has been demonstrated by our group, in recent studies on atmospheric (formaldehyde, methanol, ethanol) or biological interest (tryptophan amino-acid) small organic molecules [11,12].

The picture looks even more complex when considering the visible desorption products. In this case, the solute molecules absorb the laser energy and should couple it into the ice matrix (i.e. to phononically transmit it to the several thousand H_2O surrounding molecules). There is clearly not enough coupling in our case for the water molecules to heat and co-desorb. This reminds a model of thermo-elastic expansion usually employed in dry laser cleaning (DLC) to explain the removal of sub-micron particles from a surface without affecting the substrate [15]. In other words, the temperature rise induced by the absorbed light leads to a very small substrate expansion, which (considering the ns time scale of the process) results into high acceleration and ejection of the extraneous particles. The main problem here is that the observed selective desorption seems to occur not only from the surface, but also from a small volume located under the surface. High stable metal signals have been observed for at least 300 desorption laser shots. The penetration depth for one laser shot is of the order of α^{-1} , where α is the optical absorption coefficient. For instance, for a KMnO_4 solution of concentration 2×10^{-2} M a value of $\alpha \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ is obtained from the absorbance measurements displayed in Fig. 1.

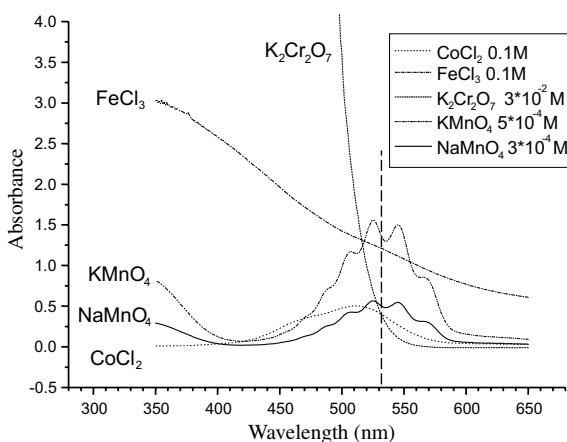


Fig. 1. Spectrophotometer absorption spectra of studied inorganic compounds (1 cm optical absorption path, different concentration aqueous solutions, see legend). The vertical dashed line at $\lambda = 532 \text{ nm}$ marks the visible desorption laser wavelength used.

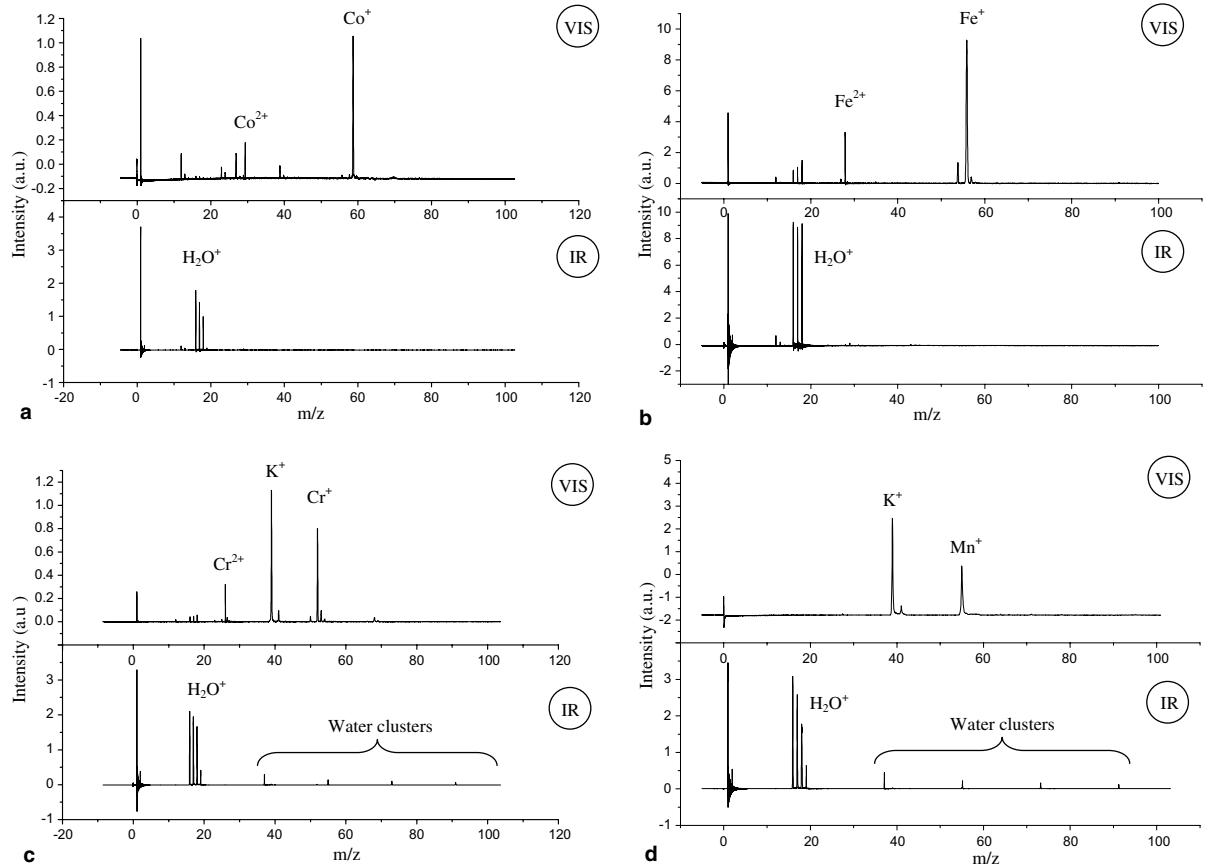


Fig. 2. Laser desorption mass spectra of ice/metal salt binary systems at two different desorption wavelength, $\lambda = 532$ nm (VIS) and $\lambda = 3.1 \mu\text{m}$ (IR): (a) CoCl_2 0.5 M, $E_{\text{VIS}} = 50$ mJ/pulse, $E_{\text{IR}} = 2$ mJ/pulse; (b) FeCl_3 0.5 M, $E_{\text{VIS}} = 45$ mJ/pulse, $E_{\text{IR}} = 2$ mJ/pulse; (c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.3 M, $E_{\text{VIS}} = 6.5$ mJ/pulse, $E_{\text{IR}} = 2$ mJ/pulse; (d) KMnO_4 2×10^{-3} M, $E_{\text{VIS}} = 7$ mJ/pulse, $E_{\text{IR}} = 2$ mJ/pulse.

This leads to a penetration depth of $\sim 30 \mu\text{m}$, which gives an order of magnitude of the volume affected. One possible explanation of this “volume” effect would suppose an inhomogeneous structure of the frozen solutions, with high-concentration “islands” of analyte randomly distributed in a high defect-density ice matrix. Microscopy investigations are planned to validate or infirm this hypothesis.

3.2. The effect of concentration and/or desorption laser fluence increase

To get better insight on the problem exposed above, we performed laser desorption at different laser pulse energies and solution concentrations.

Increasing one or both of these parameters led to the same consequence: the loss of the selective character of the desorption process. To illustrate this, we present in Fig. 3 the mass spectra obtained for (a) a concentrated (0.2 M) KMnO_4 solution, exposed to 7 mJ/pulse 532 nm irradiation and (b) a relatively low concentration (2×10^{-3} M, the same as in Fig. 2d) KMnO_4 solution, exposed to 40 mJ/pulse 532 nm irradiation. The ionization and mass spectrometer parameters were the same as above. Both Fig. 3(a) and (b) show the appearance of water signal and extensive $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n$ clustering. Also, an intense unresolved signal occurs before the laser ionization pulse, i.e. it corresponds to direct ionization simultaneous with the desorption. The extensive clustering observed confirms

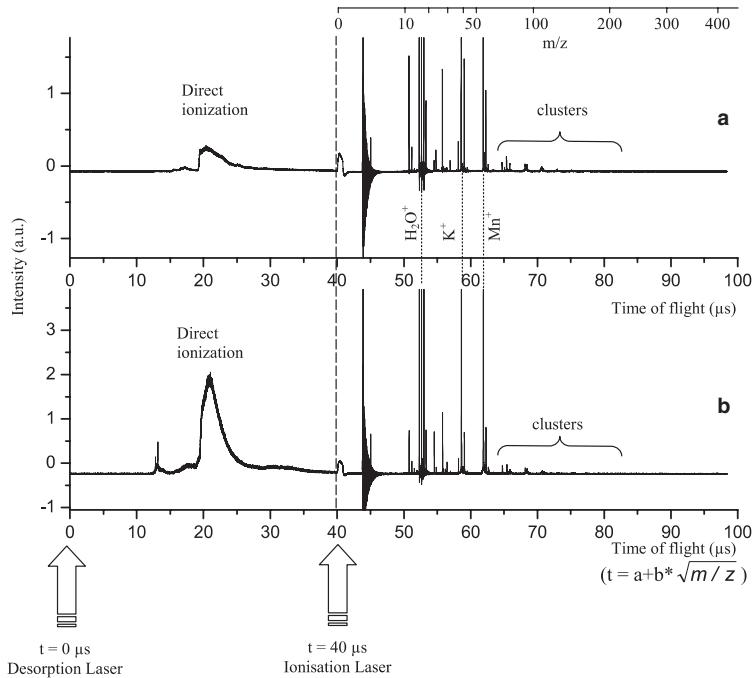


Fig. 3. Mass spectra (exhibiting direct ionization and clustering) of 532 nm laser desorbed species as a consequence of sample concentration and laser fluence increase for KMnO_4/ice systems: (a) solution 0.2 M , $E_{\text{VIS}} = 7 \text{ mJ/pulse}$; (b) solution $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $E_{\text{VIS}} = 40 \text{ mJ/pulse}$.

previous results obtained in our group [10]. The laser energy values (0.4 mJ/pulse for a $\sim 200 \mu\text{m}$ beam diameter) quoted in Ref. [10] and those used in the present study for a 0.2 M solution (7 mJ/pulse for a $\sim 1 \text{ mm}$ beam diameter) lead to quite similar fluence figures (1.3 J/cm^2 vs 0.9 J/cm^2). The subsequent idea is that one can control the desorption products by choosing a laser fluence in a range defined by the selective desorption and the ablation (co-desorption) thresholds. This is of practical importance in technological applications, such as pulsed laser cleaning (see Section 3.3). A series of measurements is underway in our group in order to carefully characterize these thresholds for various systems. Moreover, along with the laser fluence, the optical absorption coefficient of the sample plays a crucial role. When both absorption coefficient and laser fluence are high, this can lead to the sample destruction by ablation and formation of craters, as one can see in Fig. 4 (0.2 M KMnO_4 solution exposed to 40 mJ/pulse 532 nm radiation).

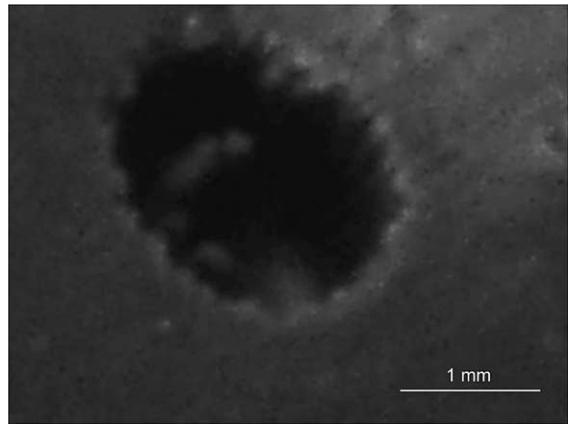


Fig. 4. Desorption crater formed by high energy (40 mJ/pulse) visible laser exposure on a high-concentration (0.2 M) KMnO_4/ice sample.

Unfortunately we have not yet been able to perform the same study for the IR desorption, as our OPO output has been limited at 2 mJ/pulse . We can nevertheless suppose a similar behaviour,

based on the clustering results obtained for organic compound doped ice samples [11,12], with spe-

cific laser fluence and/or solution concentration thresholds.

3.3. Practical implications for pulsed laser cleaning

Since its introduction in 1991 [16] the pulsed laser cleaning technique has largely proven its efficiency in contaminant removal and consequently spreads its applications in a wide variety of fields, from nuclear decontamination [17] to integrated circuits manufacturing [18] or to restoration of cultural heritage [19]. The main concern of these technological developments has been to avoid (as far as possible) the substrate damage while selectively removing the undesirable contaminants. This is especially important for the artwork conservation and restoration. For instance, the cleaning of historic paper manuscripts and prints [20,21] represents one of the most complex cases of laser desorption, since low volumes of dispersed material phases are evaporated while a sensitive and fragile fibrous organic matrix has to be preserved. We can note in this frame that among different



Fig. 5. “Whitening” effect obtained on a soot–ice sample by visible laser irradiation ($E_{\text{VIS}} = 7 \text{ mJ/pulse}$).

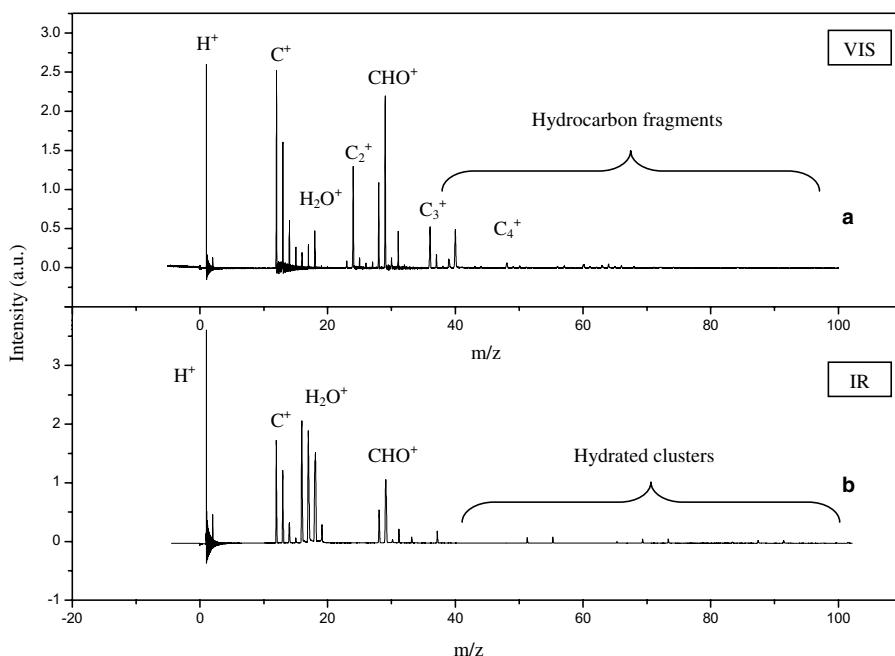


Fig. 6. Laser desorption mass spectra of a soot/ice system obtained by: (a) visible ($E_{\text{VIS}} = 7 \text{ mJ/pulse}$) and (b) IR ($E_{\text{IR}} = 2 \text{ mJ/pulse}$) laser irradiation.

wavelengths tested, the treatment with green light (532 nm) gave the most promising results, with no discoloration nor chemical changes [21].

In order to illustrate the practical potential of the selective desorption effect evidenced, we applied the technique to “dirty” ice samples, fabricated by ultrasonic mixing of combustion soot particles (collected from a 31 ml/min C₂H₂ diffusion flame at 5.5 cm above a McKenna burner) and pure water. The colloidal solution obtained (0.5 g/l) was rapidly frozen and transferred to the UHV chamber as described above. Fig. 5 shows a picture of such a sample exposed to ~100 shots of the 532 nm laser beam (7 mJ/pulse). One can easily remark a “whitening” effect on the treated spots, with preferential removal of the soot from the ice. This is corroborated by the mass spectrum displayed in Fig. 6a. The same sample has been exposed to IR 3.1 μm radiation and the mass spectrum obtained is shown in Fig. 6b. In contrast with the previous results for inorganic contaminants (see Fig. 2), we have now a loss of the selective character of the IR desorption process, with simultaneous ejection of water and carbonaceous molecules and formation of mixed clusters. This can be explained by a better performance of ice as a matrix for organic MALDI or simply by the fact that both matrix and analyte absorb the light in IR, when considering the soot particles as black body entities.

While promising, these results strengthen the idea that there is a urgent need in the determination of the optimum laser cleaning parameters (wavelength, energy density, pulse duration, repetition rate, number of applied pulses) and that these are closely dependent on the composition of the contamination material and its specific relationship to the substrate.

4. Conclusion

Selective desorption of binary ice-based samples has been demonstrated at two different wavelengths in the visible (532 nm) and IR (3.1 μm) spectral ranges. Highly preferential analyte desorption has been evidenced under visible exposure and matrix-only ejection has been recorded in

the IR. A possible technological opening has been investigated by the cleaning of a combustion soot contaminated ice sample. While a definitive explanation is not given, a tentative interpretation is proposed in relation with the different ice matrix and analytes optical properties and with different laser fluence thresholds. From a practical point of view, this wavelength-dependent desorption could find an application in the controlled removal of one or the other component of a binary mixture by successive IR and visible treatment. The recent availability of commercial widely tunable OPO's (from UV to mid-IR) makes this task achievable with a sole laser source.

Acknowledgments

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. This research is partially supported by the “Programme National de Chimie Atmosphérique” of the Centre National de la Recherche Scientifique. J. L. Destombes is greatly acknowledged for his contribution to the initial development of this research theme. We thank B. Capoen for his availability on the use of the Perkin–Elmer spectrophotometer.

References

- [1] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2935.
- [2] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 78 (1987) 53.
- [3] F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5590.
- [4] F.E. Livingston, S.M. George, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5155.
- [5] D.B. Chrisey, A. Piqué, R.A. McGill, J.S. Horwitz, B.R. Ringisen, D.M. Bubb, P.K. Wu, *Chem. Rev.* 103 (2003) 553.
- [6] K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, C. Menzel, *Int. J. Mass. Spectrom.* 226 (2003) 189.
- [7] S. Georgiou, A. Koubenakis, *Chem. Rev.* 103 (2003) 349.
- [8] S. Solomon, *Rev. Geophys.* 26 (1988) 132.

- [9] C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 528 (2003) 189.
- [10] C. Focsa, J.L. Destombes, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 390.
- [11] M. Ziskind, C. Miheisan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 991.
- [12] C. Miheisan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 650.
- [13] S. Berkenkamp, M. Karas, F. Hillenkamp, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93 (1996) 7003.
- [14] K.L. Caldwell, K.K. Murray, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 242.
- [15] N. Arnold, Dry Laser Cleaning of Particles by Nanosecond Pulses: Theory, in: B. Lukiyanchuk (Ed.), *Laser Cleaning*, vol. 51, World Scientific, River Edge, NJ, London, Singapore, Hong Kong, 2002.
- [16] W. Zapka, W. Ziemlich, A.C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2217.
- [17] Ph. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, D. Blin, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 298.
- [18] Y.F. Lu, Y.W. Zheng, W.D. Song, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1534.
- [19] W. Kautek, S. Pentzien, J. Krüger, E. König, in: W. Kautek, E. König (Eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks I, Restauratorenblätter (Special Issue)*, Mayer & Comp., Wien, 1997, p. 69.
- [20] Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A.C. Cefalas, S. Kobe, Z. Samardzija, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 379.
- [21] P. Rudolph, F.J. Ligterink, J.L. Pedersoli Jr., M. Van Bommel, J. Bos, H.A. Aziz, J.B.G.A. Havermans, H. Scholten, D. Schipper, W. Kautek, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 181.

IR laser resonant desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons

C. Mihesan ^{a,b}, M. Ziskind ^a, E. Therssen ^b, P. Desgroux ^b, C. Focsa ^{a,*}

^a Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CNRS 2416), Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (UMR 8522), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CNRS 2416), Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 21 December 2005; in final form 8 April 2006

Available online 22 April 2006

Abstract

We investigate the resonant character of the laser desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the 3.3 μm range by exciting the C–H stretching with a tunable pulsed LiNbO₃ optical parametric oscillator. A perfect match is obtained between the desorption yield and the optical absorption spectra of naphthalene, acenaphthene, and phenanthrene. The plume dynamics is probed by varying the delay between the desorption and ionization laser pulses. Simple calculations using Beer–Lambert and Hertz–Knudsen equations account for the absence of phase explosion mechanism and for the long desorption times observed. Analytical and technological openings of this resonant technique are discussed.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Solid sample photodesorption by vibrational excitation starts to be more and more employed with the development of new techniques like laser resonant desorption (LRD) depth-profiling [1,2] or IR-MALDI (matrix-assisted laser desorption and ionization) [3]. For instance, the latter technique especially uses the O–H, N–H, and C–H stretching modes (naturally present in organic matrices) as energy coupling channels to promote desorption and ionization of analytes. On the other hand, the recent wide-scale development of free electron lasers (FEL) and tunable optical parametric oscillators (OPO) has also encouraged fundamental investigations in this field. The O–H stretching laser resonant desorption has been investigated on pure ice samples using a FEL [4] or an OPO [5], with slightly different results (a possible explanation of these differences can be found in [5]). The C–H stretching has also been addressed in a FEL desorption study of butane adsorbed on sapphire

[6], while the laser resonant desorption mediated by the N–H vibration around 3 μm has been evidenced in a work on ammonia adsorbed on Cu, using a frequency-difference scheme involving a Nd:YAG and a dye laser [7,8]. In this IR resonant desorption frame, we can also cite some works involving other modes: C=O stretching around 6 μm [9] or the FEL study revealing the exact match between the desorption yields and the absorption bands for the ν_1 (symmetric stretching, 1293 cm⁻¹) and ν_2 (bending, 589 cm⁻¹) of N₂O adsorbed on NaCl(100) [10]. Some applied studies have also tested the efficiency of different matrices for IR MALDI in the 2.7–4 μm spectral range [11,12]. Finally, in another field of application, Sturmann et al. [13] evidenced the importance of the C–H stretching for the selective desorption of diamond, but no spectral profile has been recorded.

We have developed an experimental set-up mainly dedicated to the study of environmental and/or biological interest ice samples. Using this set-up we have recently proven the exact match between the desorption yield and the optical absorption coefficient of pure ice samples in the O–H stretching region (2.8–3.4 μm) [5]. In the present Letter, we present results on the C–H stretching mode around

* Corresponding author. Fax: +33320336463.

E-mail addresses: focsa@phlam.univ-lille1.fr, cristian.focsa@univ-lille1.fr (C. Focsa).

$3.3\text{ }\mu\text{m}$ investigated by laser desorption of pure polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) solid samples. Three compounds have been considered: naphthalene, phenanthrene, and acenaphthene, and the resonant character of the desorption process has been proven for all of them. Some insights are also presented on the ejection plume dynamics. Finally, possible analytical and technological openings are discussed.

2. Experimental details

The experimental set-up developed for the study of ice-based samples has been presented extensively elsewhere [5,14–17]; only a brief description is given below, along with details specific to this work.

The analyzing technique is based on a 3-step method: laser desorption, UV multi-photon ionization and time-of-flight mass spectrometry. The output (idler wave) of a 10 ns LiNbO₃ tunable OPO is focused at normal incidence ($750\text{ }\mu\text{m}$ beam diameter) on a liquid nitrogen cooled sample placed in a UHV chamber ($\sim 10^{-9}$ Torr residual pressure). The OPO idler wavelength is varied by changing the LiNbO₃ crystal phase matching angle with respect to the pump beam (Nd:YAG, 1064 nm, Quantel Brilliant); it is measured by a Jobin-Yvon grating monochromator ($\sim 0.02\text{ }\mu\text{m}$ accuracy). The OPO idler energy is monitored by a pyroelectric detector (Oriel); the maximum energy available (at the sample) is $\sim 3.5\text{ mJ/pulse}$, obtained with $\sim 160\text{ mJ/pulse}$ pump energy.

The ejected particles are multi-photon ionized by 10 ns pulses of a UV ($\lambda = 266\text{ nm}$, frequency-quadrupled Nd:YAG, Continuum Powerlite) laser beam, focused ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ beam waist) vertically (i.e. orthogonally to the plume propagation direction), in the region situated

between the extracting plates of a 1-m long Wiley–McLaren reflectron time-of-flight mass spectrometer (RM Jordan, Inc.). The desorption and ionization lasers are synchronized by a digital four channel delay/pulse generator (SRS DG535). The transient signals are recorded by a 500 MHz digital oscilloscope (LeCroy 9350AM) and then transferred to a PC and analyzed using a LabView environment.

The samples used for this study were 2 mm thick tablets obtained by pressing 300 mg pure (>98%) grounded PAH (Sigma–Aldrich) in a hydraulic press. The samples are mounted on a temperature regulated cold finger and cooled down to $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ to prevent PAH sublimation under vacuum.

3. Results and discussion

3.1. The resonant character of the desorption process

In order to evidence the resonant character of the laser desorption process, the pure PAH samples have been irradiated by IR OPO pulses of 1 mJ energy at different wavelengths, in the spectral range between 2.9 and $3.4\text{ }\mu\text{m}$. Although our tunable OPO can deliver up to 3 mJ/pulse energies, we have chosen to work with 1 mJ pulses to ensure a constant energy per pulse over the entire spectral range investigated. For each wavelength, 100 mass spectra have been averaged and the amplitudes of $m/z = 128$ amu (naphthalene), $m/z = 154$ amu (acenaphthene), and $m/z = 178$ amu (phenanthrene) peaks have been measured. The experimental results are displayed in Fig. 1, together with the IR optical absorption spectra of the considered PAHs (condensed phase/solution, data of Ref. [18]). One can emphasize the excellent agreement between the desorption

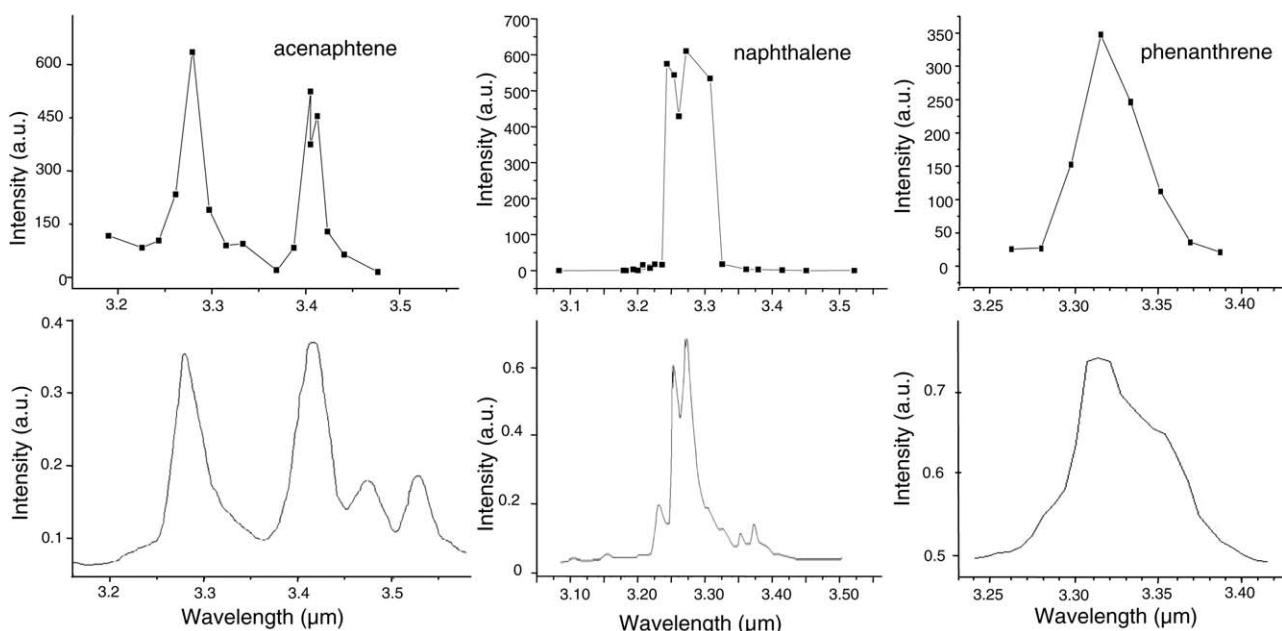


Fig. 1. Comparison of desorption yields and optical absorption spectra in the C–H stretching mode region for the three PAHs considered.

yield and the C–H stretching vibrational bands of the three PAHs, which corroborates our recent results on pure ice samples [5] or ice/PAH mixtures [19].

Fig. 2 displays typical mass spectra obtained by laser resonant desorption of the three samples (note that all the mass spectra have been normalized, therefore one should not use a direct comparison between the intensities of different PAH signals to evaluate the relative efficiency of the desorption/ionization processes). The effective C–H laser resonant desorption observed for the three PAH molecules, with good signal-to-noise ratio mass spectra, is somehow affected by extensive fragmentation. At a first glance, one can remark a clear segregation between high (over ~100 amu) and low mass peaks in all the mass spectra displayed in Fig. 2. The high mass peaks are associated to the desorbed PAH and possibly some larger fragments conserving the aromatic ring structure, while the low mass peaks are series of hydrocarbon radicals C_xH_y produced by extensive fragmentation due to the desorption and/or ionization processes or to collisions in the expansion plume. On the other hand, no clustering or in-plume molecular associations have been evidenced: the highest mass detected always matches the molecular weight of the PAH being desorbed. Some indications show the role of the ionization in the fragmentation: in particular, we have observed the presence of all the fragments in mass spectra obtained by sublimation of the solid phase, i.e. without laser desorption. Note also a pronounced broadening of the mass peak profiles at high masses. This broadening is not due to a mass spectrometer fault and its cause is still to be determined. Possible explanations would be the different ener-

getic and thermodynamic properties of PAHs (high mass peaks) with respect to chain hydrocarbon radicals (low mass peaks) [20], but further investigations are necessary to clarify this problem.

3.2. Dynamics of the desorption plume

The desorption plume dynamics can be probed by varying the Δt delay between the desorption and ionization laser pulses. One then records a velocity distribution of the desorbed particles, which is often represented by a classical Maxwell-like profile superimposed on a ‘drift’ or ‘center-of-mass’ velocity. Kelly and co-workers have developed a model (see e.g. Refs. [21–23]) based on the formation of a Knudsen layer in the vicinity of the sample surface, followed by supersonic expansion into vacuum. Measuring the velocity distribution at the ionization point gives access to the Mach number and the temperature and, finally, going backward to the sample, the surface temperature at the desorption moment can be derived. Usually, a ‘phase explosion’ or ‘explosive vaporization’ mechanism is involved (when the surface temperature rises up to a value close to the critical temperature), possibly accompanied by a subsequent ‘normal vaporization’ regime. This scenario has been observed in all of our previous IR (O–H resonance) and/or visible desorption studies [5,14–17,19,20,24].

Surprisingly, the picture looks quite different in the present case: non-negligible signals are observed at high Δt delays after the desorption laser shot (more than 50 ms, see Fig. 3). This is orders of magnitude higher than in the case of the O–H studies, where the desorption plume has

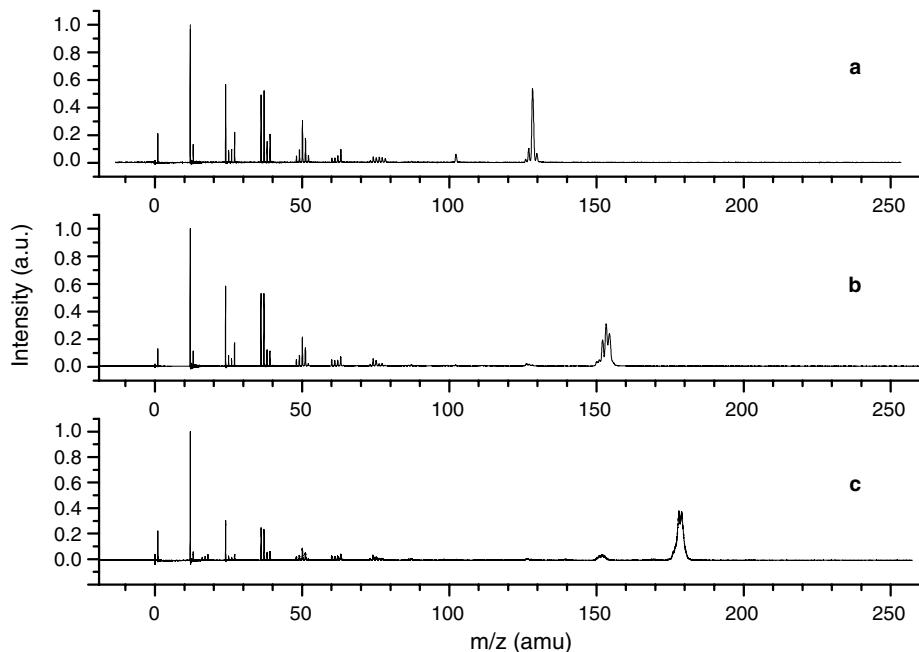


Fig. 2. Typical mass spectra obtained by OPO resonant desorption of the three PAH samples investigated: (a) naphthalene; (b) acenaphthene; (c) phenanthrene. Desorption wavelength: 3.3 μ m, desorption energy: 2 mJ/pulse, ionization wavelength: 266 nm, ionization energy: ~30 mJ/pulse, desorption–ionization delay: 30 μ s.

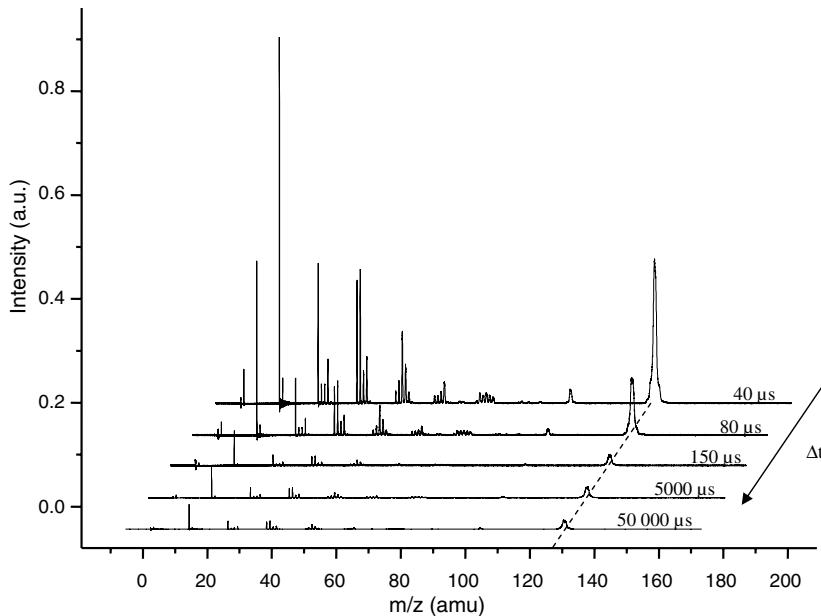


Fig. 3. Naphthalene mass spectra recorded for different desorption–ionization delays (Δt in the 40 μ s to 50 ms range).

been limited to several hundreds of μ s (in the same experimental conditions, i.e. 10 ns desorption pulses and $\Delta z = 35$ mm desorption–ionization distance). Due to this long-term ejection, we reduced the repetition rate of the lasers to 0.1 Hz (instead of nominal 10 Hz value) in order to avoid signal accumulation from previous shots.

Several factors could contribute to this unexpected long-term ejection: the different thermal properties of the PAH samples (e.g. PAHs are known as very good thermal insulators) or the optical absorption strength of the C–H band, which is about two orders of magnitude lower than that of the O–H one [25]. From the thermal point of view, the laser energy transfer to the sample through the C–H mode is fast (\sim ps), so thermal equilibration of the system is probably achieved on the time-scale of the laser pulse [26] and the main difference should therefore appear at the heat diffusion and evaporation level. On the other hand, the low optical absorption coefficient of the C–H mode turns into higher penetration depth values. The volume affected is then larger, but the energy available per volume unit is lower. This would lead to less heating of the sample, i.e. the temperature would not increase enough to initiate the phase explosion process. Another cause for the long-tail distribution observed could be the in-plume processes. Note however that no clustering has been observed in the present study, in contrast to our previous works [5,14–17].

In order to probe these assertions, a quick calculation has been performed for naphthalene using the classical Beer–Lambert law:

$$E(z) = (1 - R)E_0 e^{-\alpha z}, \quad (1)$$

where $E(z)$ is the energy available at the depth z , R is the reflectivity of the sample surface (measured to be 15% in our experiments on naphthalene pellets), E_0 is the total energy of the laser pulse (1 mJ), and α is the optical absorption

coefficient. Up to our knowledge, no absolute value of the optical absorption coefficient of naphthalene is available. However, in their FTIR work on ice:naphthalene cryogenic mixtures, Sandford et al. [25] reported a ratio of ~ 34 between the absolute strengths of the O–H and C–H stretching bands. Considering the $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ absorption coefficient of the O–H stretching [5], this leads to an absorption coefficient of $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ for C–H. With this value, one gets a penetration depth of $\sim 10 \mu\text{m}$.

In our simulation, the sample has been divided in 1 μm thick slices and the dE energy deposited in each slice has been calculated (see Table 1). This energy is supposed to be entirely converted into heat, leading to a temperature rise ΔT according to:

$$dE = nc\Delta T \quad (2)$$

where $n = 4.4 \times 10^{-9}$ moles is the quantity of naphthalene in each 1 μm slice and $c = 47.3 \text{ J/mol K}$ is the molar heat capacity at $T = -180^\circ\text{C}$ [27]. The maximum temperatures reached by each slice are listed in Table 1. Note that these calculations do not include the cooling due to vaporization. The maximum value obtained (493 K) is very close to the boiling temperature of naphthalene ($T_b = 490 \text{ K}$), but clearly (by more than 30%) lower than its critical temperature ($T_c = 750 \text{ K}$ [28]). A phase explosion mechanism is therefore excluded in this case. For comparison, the same calculations would lead to temperatures of $\sim 10000 \text{ K}$ for ice samples. For such samples, it has been proven experimentally [5] that phase explosion occurs as quickly as $T \sim 0.9 T_c$.

Using the temperature values in Table 1, the desorption flux has been calculated with the Hertz–Knudsen equation:

$$\Phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3)$$

Table 1

Output of a simple model based on the Beer–Lambert and Hertz–Knudsen equations (see text)

z (μm)	dE (J)	T (K)	P (Torr)	$\Phi \cdot S$ (molec/s)	Δt (s)
0	8.50E – 05	493.82925	924.03996	6.46E + 20	4.15E – 06
1	7.69E – 05	455.39982	320.63123	2.33E + 20	1.15E – 05
2	6.96E – 05	420.62743	104.15488	7.89E + 19	3.40E – 05
3	6.30E – 05	389.16407	31.66794	2.49E + 19	1.07E – 04
4	5.70E – 05	360.69484	9.01627	7.37E + 18	3.63E – 04
5	5.16E – 05	334.93482	2.40671	2.04E + 18	1.31E – 03
6	4.66E – 05	311.62619	0.6035	5.31E + 17	5.05E – 03
7	4.22E – 05	290.53567	0.14257	1.30E + 17	2.06E – 02
8	3.82E – 05	271.45218	0.03185	3.00E + 16	8.93E – 02
9	3.46E – 05	254.18472	0.00676	6.58E + 15	4.07E – 01
10	3.13E – 05	238.56048	0.00137	1.38E + 15	1.95E + 00
11	2.83E – 05	224.42308	2.67E – 04	2.77E + 14	9.68E + 00
12	2.56E – 05	211.63103	5.03E – 05	5.37E + 13	4.99E + 01
13	2.32E – 05	200.05631	9.26E – 06	1.02E + 13	2.64E + 02
14	2.10E – 05	189.58307	1.67E – 06	1.89E + 12	1.42E + 03
15	1.90E – 05	180.10649	3.00E – 07	3.47E + 11	7.72E + 03
16	1.72E – 05	171.53172	5.37E – 08	6.37E + 10	4.20E + 04
17	1.55E – 05	163.77295	9.71E – 09	1.18E + 10	2.27E + 05
18	1.41E – 05	156.75253	1.79E – 09	2.21E + 09	1.21E + 06
19	1.27E – 05	150.40018	3.36E – 10	4.26E + 08	6.29E + 06
20	1.15E – 05	144.65235	6.55E – 11	8.46E + 07	3.17E + 07

where P is the vapor pressure (calculated using data from Ref. [28]) at temperature T , m is the mass of one naphthalene molecule, and k is the Boltzmann constant. The time needed for each slice to desorb completely is then:

$$\Delta t = \frac{nN_A}{\Phi S} \quad (4)$$

where N_A is the Avogadro number and S the desorption surface (0.5 mm^2). Although desorption occurs quite quickly for the first slices, for depths of $5\text{--}6 \mu\text{m}$ the desorption time becomes much more important, in the ms range. This is of the order of magnitude of our experimental values.

This simple model gives strong arguments for the qualitative picture drawn above. The absence of explosive vaporization seem to lead to a less effective cooling process for the deeper slices, turning into longer desorption times. The model is however incomplete, e.g. it does not include the heat conduction nor the cooling due to the sublimation. For example, the pressure values in Table 1 are higher than the background pressure in the UHV chamber for depths as large as $\sim 15 \mu\text{m}$; actually, the desorbed depth is significantly lower, as the sample is cooled by vaporization. All these considerations strengthen the idea of a necessary complete theoretical treatment (including thermal, optical, and in-plume aspects [29]).

3.3. Technological and analytical potential

From a technological point of view, the most direct application of the evidenced resonant effect is the selective removal of one component of a mixture when tuning the desorption source wavelength in resonance with its optical absorption band. We have recently proven this potential in

visible/IR (O–H) [16] or IR (O–H)/IR (C–H) [19] comparative studies on ice/inorganic and ice/PAH mixtures, respectively. In the former study, cleaning of a ‘dirty’ ice surface has been achieved, while in the latter one highly preferential desorption of PAH (naphthalene) has been demonstrated when tuning the OPO idler wavelength in resonance with the C–H stretching ($3.3 \mu\text{m}$), with (almost) exclusive desorption of water molecules when in resonance with the O–H mode ($3.1 \mu\text{m}$). This selectivity could be of great interest for a technique like dry laser cleaning (DLC) [30], which aims to the removal of a contaminant from a surface without affecting the substrate.

From an analytical perspective, the wavelength effect described above could be used in the selective analysis of complex samples (e.g. mixture of PAHs adsorbed on combustion soot particles [31]). The specific shapes of the absorption bands corresponding to different PAHs turn into ‘spectral signatures’ by recording the desorption yield evolution when scanning the OPO idler wavelength across the C–H stretching mode range. Another important application of the IR laser resonant desorption approach has been demonstrated by George’s group [1,2,32] for the depth profiling of ice-based samples. These studies investigated the diffusion of atmospheric interest trace gases into ice, by taking advantage of the sub-micron in-depth spatial resolution due to the O–H resonance (compared to $25 \mu\text{m}$ resolution previously achieved by the mechanical serial cut technique [33]). The C–H mode could offer the same opportunity for, e.g., analysis of successive layers of soot deposits, although the penetration depth is larger in this case, as mentioned above. A very interesting study has been recently reported on the depth-profiling of oleic acid adsorbed on glycerol aerosols by using a tunable IR OPO [34]. An intriguing selective desorption of the glycerol core

has been evidenced when tuning the OPO in resonance with the O–H mode (instead of C–H, used for depth profiling); this behaviour has been tentatively explained by a ‘shattering’ effect.

4. Conclusion

The present work demonstrates the potentialities of the C–H stretching mode as energy coupling channel in the laser desorption of pure PAH samples. The perfect match between the desorption yield and the optical absorption spectrum around 3.3 μm has been demonstrated for the three PAHs considered (naphthalene, acenaphthene, and phenanthrene). A study of the desorption plume dynamics shows the presence of non-negligible PAH signals at delays as long as 50 ms after the desorption laser pulse. This result contrasts with our previous IR or visible laser desorption studies where the ejection plumes never lasted more than a few hundred μs. The long term ejection observed in the present study is tentatively explained in terms of thermal properties of the PAH samples and optical absorption strength of the C–H mode (compared to the O–H mode). This hypothesis is confirmed by simple calculations based on the Beer–Lambert and Hertz–Knudsen equations.

Some possible technological or analytical applications of the resonant effect evidenced are discussed, e.g. the removal of a contaminant from a surface without affecting the substrate, the depth profiling of soot deposit or the selective analysis of complex carbonated samples.

Acknowledgements

The Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. We thank Pr. L.V. Zhigilei (University of Virginia, USA) for helpful discussions.

References

- [1] F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5590.
- [2] F.E. Livingston, S.M. George, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5155.
- [3] K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, C. Menzel, *Int. J. Mass. Spectrom.* 226 (2003) 189.
- [4] A. Krasnopoler, S.M. George, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 788.
- [5] C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 528 (2003) 189.
- [6] N.J. Tro, D.A. Arthur, S.M. George, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3389.
- [7] T.J. Chuang, I. Hussla, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2045.
- [8] I. Hussla, H. Seki, T.J. Chuang, Z.W. Gortel, H.J. Kreuzer, P. Piercy, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3489.
- [9] R. Cramer, F. Hillenkamp, R.F. Haglund Jr., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7 (1996) 1187.
- [10] B. Redlich, H. Zacharias, G. Meijer, G. von Helden, *Surf. Sci.* 502–503 (2002) 325.
- [11] K.L. Caldwell, K.K. Murray, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 242.
- [12] C. Menzel, K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom.* 207 (2001) 73.
- [13] J. Sturmann, R.G. Albridge, A.V. Barnes, J.L. Davidson, J.M. Gilligan, G. Lüpke, A. Ueda, N.H. Tolk, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 59.
- [14] M. Ziskind, C. Mihesan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 991.
- [15] C. Mihesan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 650.
- [16] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Surf. Sci.* 593 (2005) 221.
- [17] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Surf. Sci.* 248 (2005) 238.
- [18] Coblenz Society, Inc., Evaluated Infrared Reference Spectra, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook Standard Reference Database No. 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Available from: <<http://webbook.nist.gov>>.
- [19] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, S. Gurlui, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.* (in press).
- [20] C. Mihesan, S. Gurlui, M. Ziskind, B. Chazallon, G. Martinelli, H. Zeghlache, M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.* 248 (2005) 224.
- [21] R. Kelly, R.W. Dreyfus, *Nucl. Instr. Methods* 32 (1988) 341.
- [22] R. Kelly, R.W. Dreyfus, *Surf. Sci.* 198 (1988) 263.
- [23] R. Kelly, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5047.
- [24] C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *J. Phys. Conf. Ser.* (submitted).
- [25] S.A. Sandford, M.P. Bernstein, L.J. Allamandola, *Ap. J.* 607 (2004) 346.
- [26] L.V. Zhigilei, private communication.
- [27] R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, W.V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.* 34 (2002) 1873.
- [28] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 54th edn., Cleveland, OH, 1974.
- [29] L.V. Zhigilei, E. Leveugle, B.J. Garrison, Y.G. Yingling, M.I. Zeifman, *Chem. Rev.* 103 (2003) 321.
- [30] N. Arnold, in: B. Lukiyanchuk (Ed.), Laser Cleaning, vol. 51, World Scientific, River Edge, NJ, London, Singapore, Hong Kong, 2002.
- [31] Y. Bouvier, C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J.F. Pauwels, P. Desgroux, *Proc. Comb. Inst.* 31 (in press).
- [32] F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George, *J. Phys. A* 106 (2002) 6309.
- [33] E. Thibert, F. Dominé, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3554.
- [34] E. Woods III, G.D. Smith, R.E. Miller, T. Baer, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1642.



IR wavelength-selective laser desorption via O–H and C–H stretching modes

C. Mihsan ^{a,b}, M. Ziskind ^a, B. Chazallon ^a, E. Therssen ^b, P. Desgroux ^b, S. Gurlui ^c, C. Focsa ^{a,*}

^a Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR 2416), Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

^b Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (UMR 8522), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

^c Universitatea "Al. I. Cuza", Facultatea de Fizica, 11 Blvd. Carol I, 700506 Iasi, Romania

Received 1 September 2005; accepted 19 January 2006

Available online 15 March 2006

Abstract

We present new results on wavelength-selective desorption of solid samples using the resonant interaction between the laser beam and the bulk. The experimental set-up is based on the coupling of three techniques: laser desorption in the near-infrared (IR) (2.7–4 μm) with a tunable IR optical parametric oscillator (OPO), UV multi-photon ionization, and reflectron time-of-flight mass spectrometry. The resonant character of the laser desorption process has been investigated for an ice/polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixture, by excitation of the O–H and C–H stretching modes. Highly preferential desorption has been evidenced, with exclusive desorption of water and PAH molecules at the O–H and C–H resonances, respectively. Potential analytical (e.g. selective analysis of complex samples) and technological (e.g. dry laser cleaning, DLC) applications are discussed.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 68.43.Tj; 79.20.La; 82.50.Bc; 82.80.Rt

Keywords: Selective desorption; Photon stimulated desorption; Mass spectrometry; OPO; Ice; PAH

1. Introduction

Last decades have seen the appearance of new laser–solid interaction techniques like matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI) [1,2], laser resonant desorption (LRD) depth profiling [3,4], or dry laser cleaning (DLC) [5]. There is therefore, a high current interest in a better understanding of the fundamentals of these techniques, in order to fully exploit (and possibly extend) their technological and analytical capabilities [6,7]. A thorough investigation of the complex laser–sample interaction seems necessary, in terms of ejected products, nature of the desorption process itself, and/or the specific response to different parameters involved, like pulse energy [8] or wavelength [9,10] of the exciting laser beam.

In this frame, the solid sample desorption using infrared (IR) laser beams has started to gain particular attention, due notably to its importance in MALDI studies on biological interest

molecules (see Ref. [11] for a recent review of this field). These experiments use the energy coupling through the vibrational excitation of the O–H, C–H and N–H stretching modes in the 3 μm wavelength range. However, relatively few results on the resonant character of the desorption process have been reported to date: we can cite the studies on the O–H [9,12] or C–H [13] stretching modes. Several other works have tested the efficiency of different wavelengths for various MALDI matrices, especially in the 2.7–4 μm spectral range [14–16]; some tries have also been done on the C=O stretching around 6 μm [14]. One of the causes of this shortage could be the difficulty to have access to a widely tunable coherent IR source. The availability of free electron lasers (FEL) and, more recently, IR optical parametric oscillators (OPO) will undoubtedly encourage the development of such studies in the near future.

We have developed an experimental set-up based on a nanosecond LiNbO₃ OPO mainly dedicated to the study of environmental and/or biological interest ice samples. Interaction of laser radiation with cryogenic H₂O-based samples is of particular importance due to the quasi-universal presence of this molecule in various fields, as biology and medicine (water

* Corresponding author. Tel.: +33 320336484; fax: +33 320336463.

E-mail address: focsa@phlam.univ-lille1.fr (C. Focsa).

in tissues, production of biomolecules, etc.) or atmospheric physics and chemistry (e.g. activation of chlorine at the surface of ice in polar stratospheric clouds, leading to the depletion of the ozone layer [17]). Note also the great importance of PAH/ice mixtures in astrophysics [18]. Using our experimental set-up we have recently proven the exact match between the desorption yield and the optical absorption coefficient of pure ice samples in the O–H stretching region (2.8–3.4 μm) [9]. In a first visible/infrared comparative study on inorganic salt/ice mixtures [10] we have evidenced the selective character of the desorption process, with highly preferential desorption of metal under visible irradiation versus desorption of water in IR [10]. Possible analytical and technological applications have been discussed. We are now extending this study to organic compound/ice mixtures taking advantage of the tunable OPO IR source available in our laboratory. Simultaneous investigation of the O–H and C–H stretching modes has been performed on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)/ice mixtures. The two resonances have been distinctly observed, around 3.1 and 3.3 μm , respectively. The wavelength-selective desorption evidenced is therefore, proposed as a potentially useful tool for the analysis of complex samples.

2. Experimental details

The experimental set-up developed for the study of ice-based samples has been presented extensively elsewhere [9,10,19–21]; only a brief description is given below, along with details specific to this work.

The analyzing technique is based on a three-step method: laser desorption, UV multi-photon ionization and time-of-flight mass spectrometry. A 10 ns laser pulse delivered by a LiNbO₃ tunable OPO is focused at normal incidence ($\sim 300 \mu\text{m}$ beam diameter) on a liquid nitrogen cooled sample placed in a UHV chamber (10^{-9} Torr residual pressure). The OPO wavelength is varied by changing the LiNbO₃ crystal angular position with respect to the pump (Nd:YAG, 1064 nm, Quantel Brilliant) beam axis. The OPO idler wavelength is measured by a Jobin-Yvon monochromator. The ejected particles are multi-photon ionized by 30 mJ/10 ns pulses of a UV ($\lambda = 266 \text{ nm}$, frequency-quadrupled Nd:YAG, Continuum Powerlite) laser beam, focused ($\sim 100 \mu\text{m}$ spot size) orthogonally to the plume propagation direction, in the region situated between the extracting plates of a 1-m long Wiley-McLaren reflectron time-of-flight mass spectrometer (RM Jordan Inc.). The transient signals are recorded by a 500 MHz digital oscilloscope (LeCroy 9350 AM) and then transferred to a PC and analyzed using a LabView environment.

The samples have been prepared by rapid freezing (immersion in liquid nitrogen) of a homogenous emulsion made by adding several millilitre of distilled water to a few hundred milligrams of pure (>98%) naphthalene (grounded, Sigma–Aldrich). The samples so obtained are quickly transferred under vacuum through an intermediate chamber in order to avoid frost formation on the surface. They are placed on a temperature-regulated cold finger maintained at -170°C to prevent not only ice melting, but also PAH sublimation under vacuum.

3. Results and discussion

3.1. O–H versus C–H laser resonant desorption

In order to evidence the resonant character of the laser desorption process, the ice/PAH samples have been irradiated by IR OPO pulses of 1 mJ energy at 18 different wavelengths, in the spectral range between 2.9 and 3.4 μm . Although our tunable OPO can deliver up to 3 mJ/pulse energies, we have chosen to work with 1 mJ pulses to ensure a constant energy per pulse over the entire spectral range investigated. For each wavelength, 100 mass spectra have been averaged and the amplitudes of $m/z = 18$ amu (water) and $m/z = 128$ amu (naphthalene) peaks have been measured.

The desorption yields measured for different wavelengths in the spectral range investigated are displayed in Fig. 1a. For comparison, Fig. 1b displays the IR absorption spectrum of ice ($T = 100 \text{ K}$, data from Ref. [22]) and naphthalene ($T = 15 \text{ K}$, data from Ref. [18]). In order to make the experimental data easily comparable, the values recorded for naphthalene have been magnified by a factor of four. Note that the strength of the O–H band is largely superior to that of the C–H band [18]. In these conditions, we evidence a very good efficiency for PAH detection (which can also arise from better ionization cross section). The relative strengths of the O–H and C–H bands result into a complete overlapping of the C–H absorption by the O–H one in low concentration naphthalene/ice mixtures

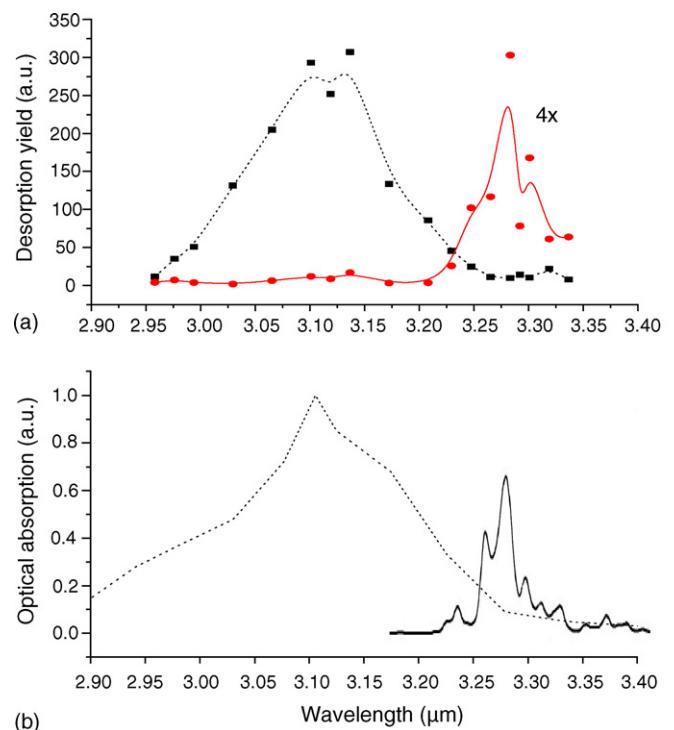


Fig. 1. (a) Experimental desorption yields for water (■) and naphthalene (●) in the 2.9–3.4 μm wavelength range (the dotted and solid lines are B-spline curves added to guide the eye). The experimental values for naphthalene have been magnified by a factor of four (see text). (b) Optical absorption spectrum of ice (dotted line, $T = 100 \text{ K}$, data from Ref. [22]) and naphthalene (solid line, $T = 15 \text{ K}$, data from Ref. [18]).

(typically for $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_8$ ratios greater than ~ 50 , see Ref. [18]). Our samples had $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_8$ ratios of ~ 100 (see also below). For these reasons, we have chosen to display on Fig. 1b the optical absorption spectrum of pure naphthalene recorded at 15 K, instead of the spectrum corresponding to an ice/PAH mixture. At the concentrations used, the interaction between the O–H and C–H modes can at most lead to a broadening of the absorption bands, but does not affect their positions [18].

Fig. 1 displays the excellent agreement between the desorption efficiency and the O–H stretching optical absorption spectrum around $3.1 \mu\text{m}$, confirming our previous results on pure ice samples [9]. Moreover, the resonant character of the laser desorption process is also evidenced for the C–H stretching around $3.3 \mu\text{m}$. However, if the resonant behaviour is quite intuitive (based on elementary arguments on energy coupling into the solid sample), the selectivity of the desorption evidenced here looks somehow more puzzling at a first approach. Indeed, highly preferential desorption of H_2O molecules is observed when in resonance with the O–H mode, in contrast with desorption of (almost exclusively) PAH molecules in the C–H stretching spectral region. This is clearly illustrated by mass spectra in Fig. 2a and b, recorded at $\lambda = 3.13 \mu\text{m}$ and $3.28 \mu\text{m}$, respectively: at $3.13 \mu\text{m}$, the only significant signals in the mass spectra are those corresponding to the water molecule ($m/z = 18$ amu) and its fragments OH ($m/z = 17$ amu) and O ($m/z = 16$ amu) (extensive fragmentation is present due to the choice we made to use high ionization pulse energies in order to get maximum sensitivity); on the contrary, when the samples were exposed to $3.28 \mu\text{m}$ radiation, almost no water signal has been evidenced, and high signals appeared corresponding to naphthalene ($m/z = 128$ amu) and its fragments (aromatic, e.g. $m/z = 102$ amu, or hydrocarbon chain radicals C_xH_y).

The wavelength-selective desorption has already been evidenced in our recent study on inorganic salt/ice mixtures, by comparative IR/VIS excitation [10]. Several trails have been proposed and addressed in order to understand the origin of this relatively unexpected behaviour. Indeed, when resonantly exciting a vibration mode of one of the components in a binary mixture (e.g. the matrix in MALDI), one expects a simultaneous co-desorption of the other component (i.e. the solute or analyte). This is the basis itself of an analytic method like MALDI, and different matrices have been tested with the emergence of this technique in IR. Although ice has been found to be a rather poor performance matrix [24], efficient co-desorption has been proved in our recent studies on atmospheric (formaldehyde, ethanol, methanol) or biological interest (tryptophan amino-acid) small organic molecules [19,20].

We have given in Ref. [10] an extensive discussion of the preferential desorption of one component of the mixture under VIS/IR excitation. The two main trials explored have been the concentration and laser pulse energy effects. When increasing one or both of these parameters, a decrease in selectivity has been noticed, with extensive co-desorption and even heterogeneous clustering. These effects could not be clearly evidenced in the present IR work, due to limitations linked to the solubility of naphthalene in water and to the OPO energy

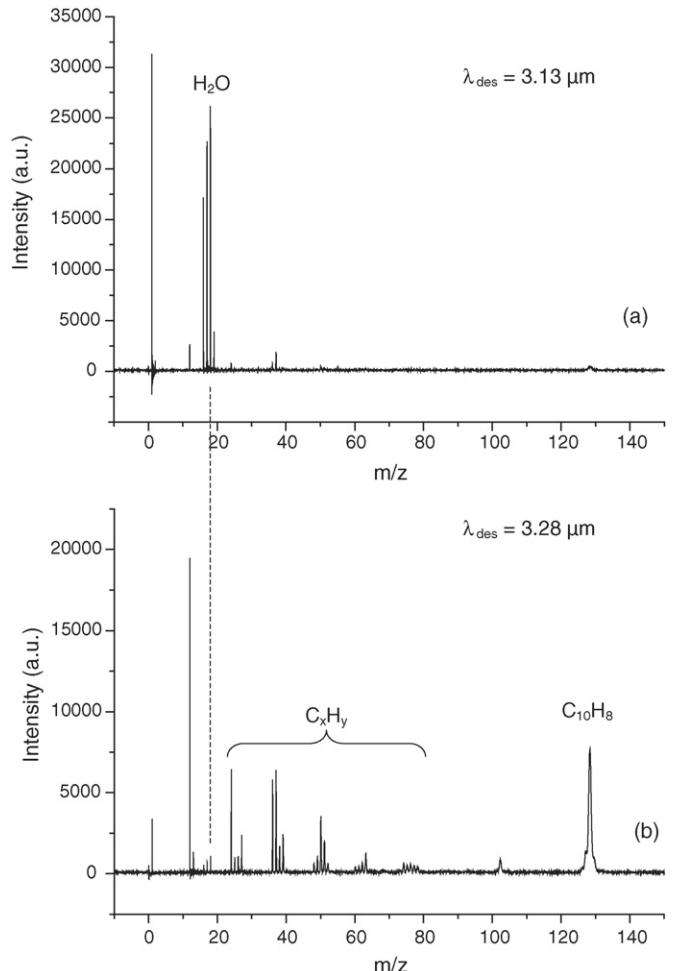


Fig. 2. Mass spectra obtained by laser desorption of an ice/PAH mixture at (a) $\lambda = 3.13 \mu\text{m}$ and (b) $\lambda = 3.28 \mu\text{m}$. Highly selective desorption is evidenced, with preferential water and naphthalene desorption when in resonance with the O–H (a) and C–H (b) stretching modes, respectively. Note: the broadening of the aromatic peaks with respect to those corresponding to hydrocarbon chain radicals or water molecules is not an apparatus fault; it rather seems to be linked to internal energy distribution or thermal properties of the analyte (see some possible explanations in refs. [8,23]).

curve over the investigated spectral range. However, increasing the laser pulse energy to $\sim 2.5 \text{ mJ}$ at $\lambda = 3.1 \mu\text{m}$, led to more PAH desorbed, confirming the observations made in the previous work [10]; in contrast, no heterogeneous clustering has been observed. The influence of the laser fluence on the preferential desorption from a binary system has been investigated in the work of Yingling et al. [25] both theoretically and experimentally, but at a fixed UV excitation wavelength and rather in terms of desorption regime involved and volatility of the two components.

On the other hand, the concentrations used here (typically one PAH molecule for 100 water molecules) were about two orders of magnitude higher than those employed in the inorganic salt/ice study [10] and two to four orders of magnitude higher than those usually employed in MALDI. The (thermal) energy exchange between the excited component of the mixture and the other one should have been accordingly stronger, with loss of the desorption selectivity. This is not

observed in the present study, and the selective character is preserved even at these high concentrations. Some concerns have arisen about the inhomogeneous structure of the solid sample, in view of the naphthalene insolubility in water. The mixture looks rather like made of “islands” of small (microscopic) PAH crystals frozen in surrounding ice. However, the diameter of such crystals is much smaller than the diameter of the IR beam at the sample surface. This “microscopic” inhomogeneity is then turned into a “mesoscopic” homogeneity at the scale of the laser spot, with solute and solvent molecules being simultaneously irradiated. This was confirmed by probing different spots on the sample surface, leading to similar results.

These considerations suggest a behaviour which reminds the picture usually employed to describe a technique like dry laser cleaning [26]. Some considerations about possible technological and analytical openings of the wavelength-selective desorption observed are presented below.

3.2. Potential technological and analytical applications

The main purpose of the DLC technique [5] is to selectively remove undesirable contaminants from various surfaces while avoiding (as far as possible) the substrate damage. This finds great applications in, e.g. cultural heritage conservation and restoration [27] or nuclear decontamination [28]. A thermo-elastic expansion model is usually employed to explain the removal of sub-micron particles from a surface without affecting the substrate [26]. This implies a very small substrate expansion (due to the temperature rise induced by the absorbed light), resulting into high acceleration and ejection of extraneous particles on the nanosecond time scale of the process.

In our case the observed selective desorption could occur not only from the surface, but also from a small volume located under the surface. For instance, the penetration depth for one laser shot is about $0.3 \mu\text{m}$ at $\lambda \sim 3.1 \mu\text{m}$ [9] and even higher at $\lambda \sim 3.3 \mu\text{m}$, if we consider the optical absorption coefficients for O–H and C–H modes [18]. A significant decrease in the overall signal has been observed after several hundred shots: this leads to a possibly affected depth of $10\text{--}100 \mu\text{m}$. This “volume” effect could be made possible by an inhomogeneous structure of the frozen solutions in a high defect-density ice matrix [10].

The practical potential of the selective desorption technique has been demonstrated in our previous VIS/IR study by cleaning of a “dirty” ice surface contaminated with combustion soot particles (see Fig. 5 of Ref. [10]). While the technological interest is clearly established, a thorough characterization of the optimum laser–sample interaction parameters (wavelength, fluence, pulse duration, etc., with respect to the contamination material and its specific relationship to the substrate) is nevertheless necessary for a controlled wide-scale application.

From the analytical point of view, the resonant effect evidenced could have great implications in the selective analysis of complex samples (e.g. PAHs adsorbed on soot

particles). Currently, selectivity is usually ensured at the ionization level in a desorption/resonance enhanced multi-photon ionization (REMPI)/mass spectrometry experimental scheme. At first sight, REMPI offers a valuable selective solution for, e.g. discriminate between PAH isomers. Indeed, PAHs are characterized by a strong absorption with distinct resonance states in the near-UV. Existence of such a step to the ionization continuum increases the selectivity of the experiment, since only the molecule presenting a resonance state in coincidence with the laser wavelength will be efficiently ionized. By choosing the appropriate wavelength, one can select a specific molecule to be preferentially detected. Another advantage of this technique is its higher sensitivity (usually by a factor 100–1000 compared with a non-resonant ionization process). This permits to work with reduced laser power to limit fragmentation and facilitate the analysis of the spectra. However, several works pointed out the limitations of the REMPI technique when working with PAHs, especially concerning the loss of the selectivity in a one [29] or even two color [30,31] ionization scheme, due essentially to spectral congestion for large molecules and to the relative cross sections of the $S_1 \leftarrow S_0$ versus $IC \leftarrow S_1$ transitions (IC stands for ionization continuum).

Such complications suggest that the REMPI technique alone could fail in the fine analysis of complex samples. The selectivity at the desorption level evidenced here in the wavelength domain or the parametric selectivity on laser pulse energy demonstrated in a very recent study [8] could therefore, constitute very useful allies in a combined approach for a complete determination of, e.g. natural samples composition.

4. Conclusion

Extending our recent work on inorganic salt/ice mixtures [10], this study evidences the wavelength-selective character of the laser desorption of binary ice/PAH mixtures in the IR spectral range using a tunable LiNbO_3 OPO. Desorption of H_2O molecules is highly favoured in the O–H stretching mode (around $3.1 \mu\text{m}$), while desorption of PAH molecules only occurs when in resonance with the C–H mode ($\sim 3.3 \mu\text{m}$). This apparently unexpected behavior evokes the dry laser cleaning technique. The wavelength-dependent desorption could have interesting perspectives in the selective analysis of complex samples, possibly in combination with the REMPI technique. From a technological point of view, it could find a direct application in the controlled cleaning of contamination material.

Acknowledgments

The Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. This research is partially supported by the Programme National de Chimie Atmosphérique of the Centre National de la Recherche Scientifique.

References

- [1] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2935.
- [2] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 78 (1987) 53.
- [3] F.E. Livingston, J.A. Smith, S.M. George, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5590.
- [4] F.E. Livingston, S.M. George, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5155.
- [5] W. Zapka, W. Ziemlich, A.C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2217.
- [6] K. Dreisewerd, *Chem. Rev.* 103 (2003) 395.
- [7] S. Georgiou, A. Koubenakis, *Chem. Rev.* 103 (2003) 349.
- [8] C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *J. Phys. Conf. Ser.*, submitted for publication.
- [9] C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 528 (2003) 189.
- [10] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Surf. Sci.* 593 (2005) 221.
- [11] K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, A. Leisner, A. Rohlffing, C. Menzel, *Int. J. Mass Spectrom.* 226 (2003) 189.
- [12] A. Krasnopol, S.M. George, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 788.
- [13] N.J. Tro, D.A. Arthur, S.M. George, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3389.
- [14] R. Cramer, F. Hillenkamp, R.F. Haglund Jr., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7 (1996) 1187.
- [15] K.L. Caldwell, K.K. Murray, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 242.
- [16] C. Menzel, K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom.* 207 (2001) 73.
- [17] S. Solomon, *Rev. Geophys.* 26 (1988) 132.
- [18] S.A. Sandford, M.P. Bernstein, L.J. Allamandola, *Astrophys. J.* 607 (2004) 346.
- [19] C. Mihesan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 650.
- [20] M. Ziskind, C. Mihesan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 991.
- [21] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Surf. Sci.* 248 (2005) 238.
- [22] J.E. Bertie, H.J. Labbé, E. Whalley, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4501.
- [23] C. Mihesan, S. Gurlui, M. Ziskind, B. Chazallon, G. Martinelli, H. Zeghlache, M. Guignard, V. Nazabal, F. Smekta, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.* 248 (2005) 224.
- [24] S. Berkenkamp, M. Karas, F. Hillenkamp, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 93 (1996) 7003.
- [25] Y.G. Yingling, L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, A. Koubenakis, J. Labrakis, S. Georgiou, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1631.
- [26] N. Arnold, Dry laser cleaning of particles by nanosecond pulses: theory, in: B. Lukiyanchuk (Ed.), *Laser Cleaning*, vol. 51, World Scientific, River Edge, NJ, London, Singapore, Hong Kong, 2002.
- [27] W. Kautek, S. Pentzien, J. Kr  ger, E. König, in: W. Kautek, E. König (Eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks I, Restauratorenbl  ter (Special Issue)*, Mayer & Comp., Wien, 1997, p. 69.
- [28] Ph. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J.L. Alcaraz, J.M. Le Samedy, D. Blin, *Appl. Surf. Sci.* 208–209 (2003) 298.
- [29] O.P. Haefliger, R. Zenobi, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2660.
- [30] J.C. Hager, S.C. Wallace, *Anal. Chem.* 60 (1988) 5.
- [31] J. Velasquez, L.A. Voloboueva, T.A. Cool, *Combust. Sci. Technol.* 134 (1998) 139.

Influence of the photoionization process on the fragmentation of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons

K. Thomson ^{a,b}, M. Ziskind ^{a,*}, C. Mihsan ^{a,b}, E. Therssen ^b, P. Desgroux ^b, C. Focsa ^a

^a Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CNRS 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (UMR 8522), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CNRS 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Available online 25 January 2007

Abstract

Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) samples has been performed by laser desorption combined with multi-photon ionization technique using two different geometries of the ionization laser beam. This comparative study evidences the strong influence of ionization laser fluence on PAH fragmentation. Through a $\sim 10^3$ enlargement of the ionization probe volume and 10^4 reduction of laser fluence over previous studies, fragment free mass spectra are obtained with higher sensitivity and selectivity. The ability to measure fragment free PAH mass spectra is a very important step in the end goal of measuring complex unknown mixtures of PAH desorbed from solid surface such as soot samples.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

JEL classification : 68.43.Tj; 82.80.Rt; 33.80.Rv

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Laser methods; Desorption induced by photon stimulation; Photoionization; Mass spectrometry

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are chemical compounds that consist of fused aromatic rings. PAHs are important precursors of carbonaceous soot particles which are produced and emitted from various combustion processes [1,2]. Furthermore, PAHs are adsorbed on the soot particles and are also emitted as pollutant. There is scientific interest in characterizing and quantifying these adsorbed PAHs since they can provide key information about the mechanism of the soot formation for various fuels and combustors. Equally importantly is the potentially carcinogenic effect of PAHs ingested by humans [3]. Though this has motivated various studies [4–9], an extensive analysis of the adsorbed PAHs onto soot particles is still challenging. We are developing an experimental set-up based on the coupling of laser desorption/photoionization/time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS)

techniques dedicated to such a study with particular focus on the dependence of the adsorbed PAHs on the stage of combustion and the nature of the fuel [10–13].

In order to provide a better understanding of the complex processes involved in our analysis method, a three-step program has been adopted: (1) complete apparatus characterization using pure (or mixed) PAH samples (naphthalene, phenanthrene, pyrene, . . .); (2) use of “surrogate” soot samples comprised of PAHs adsorbed on activated charcoal surfaces; (3) analysis of combustion soot samples.

In previous papers, an extensive characterization of the laser desorption process has been performed. By varying the energy of the laser pulse, a specific response of each PAH has been evidenced, providing a “signature” of the PAH being desorbed [12]. We have also investigated the resonant desorption characteristics of PAHs in the $3.3 \mu\text{m}$ range by exciting the C–H stretching mode with a tunable pulsed LiNbO_3 optical parametric oscillator (OPO). An excellent match was obtained between the desorption yield and the optical absorption spectra of the PAHs [10]. These studies offer valuable strategies and tools for the selective analysis of complex samples (e.g. PAHs adsorbed on combustion soot particles).

* Corresponding author at: Université de Lille 1, UFR de Physique, Laboratoire PhLAM, Bât. P5, Bür. 037-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Tel.: +33 3 20336330; fax: +33 3 20336463.

E-mail address: ziskind@phlam.univ-lille1.fr (M. Ziskind).

An important objective of the coupled laser desorption/photoionization/TOF-MS techniques is to maximize PAH signals within the mass spectra while minimizing PAH fragmentation. The desorption methods described above offer important insight on the contribution of the laser desorption process to PAH fragmentation, however, during these studies it was not possible to eliminate the presence of PAH fragments, C_xH_y species, and C and H ions in the mass spectra.

In the present article, we consider the PAH ionization stage, again with a specific objective of reducing the PAH fragmentation observed in the mass spectra. Through a study of two compounds: anthracene and pyrene as a function of the ionization laser fluence, the contribution of ionization to PAH fragmentation and the origin of peak broadening, observed in all our previous spectra, have been elucidated, using two geometries of the ionization laser beam, obtained, respectively, with a spherical and a cylindrical lens. Evolution of PAHs signal with the ionization laser fluence is discussed. Finally, influence of the desorption fluence on the ionization process is demonstrated and tentatively explained.

2. Experimental details

The experimental set-up has been extensively detailed in previous papers [10–15]. Briefly, our approach is based on the coupling of three techniques:

- (1) PAH solid samples (prepared by pressing ~ 300 mg powder) are placed on a liquid nitrogen cooled holder (in order to avoid sample sublimation) in a UHV chamber (residual pressure: 10^{-9} Torr) and irradiated at normal incidence by the beam of a 7 ns doubled Nd:YAG laser ($\lambda = 532$ nm, Quantel Brilliant) focused to a 1 mm diameter spot.
- (2) Desorbed neutral products are ionized using the fourth harmonic ($\lambda = 266$ nm) of another pulsed Nd:YAG laser beam (Continuum Powerlite 8010), passed perpendicularly to the plume and centered between the extraction plates of the mass spectrometer. The delay between the two laser pulses is set to 50 μ s, using a digital four channel delay/pulse generator (Standford Research System DG 535). It is noted that two photons are typically required to ionize PAHs.
- (3) The ions produced in this way are mass-analyzed in a 1-m long TOF-MS (RM Jordan). A mass resolution of $\Delta m/m \sim 1000$ is achieved throughout a typical spectrum.

In order to give a better insight into the ionization process, two geometries of the laser beam are tested here. The first geometry is that used in our previous experiments: a Gaussian laser beam focused with a plano-convex spherical lens ($f = 25$ cm) to a spot at the centre of the extraction plates of the TOF-MS. The second geometry is obtained using a plano-convex cylindrical lens ($f = 25$ cm). Light is focused along one axis only, thus forming a laser sheet from the Gaussian beam (see Fig. 1). The laser focus is located before the extraction plates and thus below the desorbed plume. In the

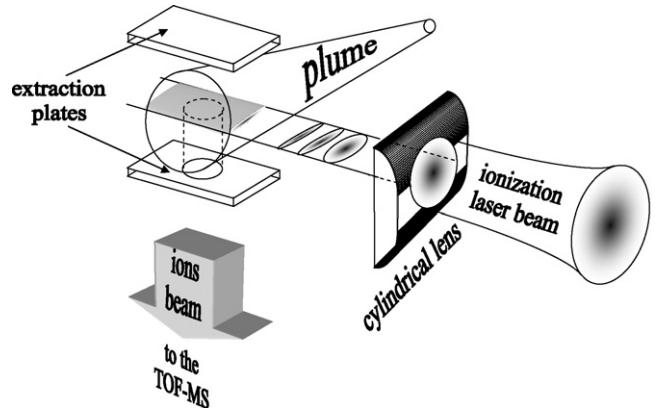


Fig. 1. Schematic of the ionization laser profile obtained using a plano-convex cylindrical lens.

ionization zone, the laser sheet is gently expanding with a thickness in the order of 1 mm. This laser beam geometry gives a larger ionization volume and should increase the system sensitivity and allow the measure of mass spectra for significantly lower laser fluences than that possible with a spot focused laser. It is noted from the literature that Zenobi and co-workers [16,17] used a focused laser sheet for the ionization process.

A preliminary study has been carried out to characterize the laser beams. Photosensitive paper has been used at several distances and different laser energies (measured by a pyroelectric detector Oriel) to visualize the laser profiles in the ionization zone. For the Gaussian laser beam configuration the ionization volume is roughly a cylinder with a Gaussian radial profile (waist diameter of ~ 100 μ m based on the profile recorded on the photosensitive paper) and a height governed by the 10 mm diameter of the aperture in extraction/acceleration plates of the mass spectrometer. This results in a 0.08 mm^3 ionization volume. For the laser sheet configuration, the beam profile is elliptical Gaussian perpendicular to the laser propagation axis with a characteristic length and width of 10 mm \times 1 mm. The effective ionization volume is defined by the volume of laser sheet which projects perpendicularly onto the aperture of the extraction/acceleration plate (see Fig. 1). With a simple integration of the laser sheet thickness over the area of the hole, the effective ionization volume is calculated to be ~ 70 mm^3 . In both cases, it has been assumed that there is negligible variation in the dimension of the laser beam throughout the height of the effective ionization volume which is appropriate for the gentle focuses ($f = 25$ cm) used here. The ionization volume for the laser sheet is ~ 1000 times larger than that for the spot focused laser beam. This should lead to a significant increase in the magnitude of measured mass spectra for a given laser fluence (i.e. higher sensitivity). Equally, the change in laser beam geometry will result in a 1000-fold decrease in the average ionization fluence for the same laser energy (e.g. 0.4 J/cm^2 versus ~ 400 J/cm^2 for an equal energy of 50 mJ/pulse).

3. Results and discussion

3.1. Evolution of the mass spectra with the ionization fluence: spherical versus cylindrical lens focusing

It is the supposition of this study that ionization laser fluence plays an important role in the existence of PAH fragments in the mass spectra observed from desorbed PAH samples. By this theory, a decrease of the average ionization fluence should result in a reduction in the presence of the fragments in the mass spectra. In practice, the irradiated volume for the spot focused Gaussian beam is so small that we are limited to the use of

relatively high laser fluences in order to be able to detect species in the desorption plume. A typical spectrum is included in Fig. 2a. Clearly, for this fluences, PAH fragments are observed in the mass spectra. In addition to the primary peak for pyrene, large PAH fragments at ~ 150 and 175 amu, peaks associated with C_xH_y and finally with atomic H and C are observed. Though the strength of these peaks relative to the primary peak can be adjusted, they cannot be entirely removed [12].

In the case of the defocused laser sheet, the significant increase of the laser area perpendicular to the TOF-MS axis has greatly improved the sensitivity of the system. With this enhanced sensitivity it is possible to reduce the laser fluence to

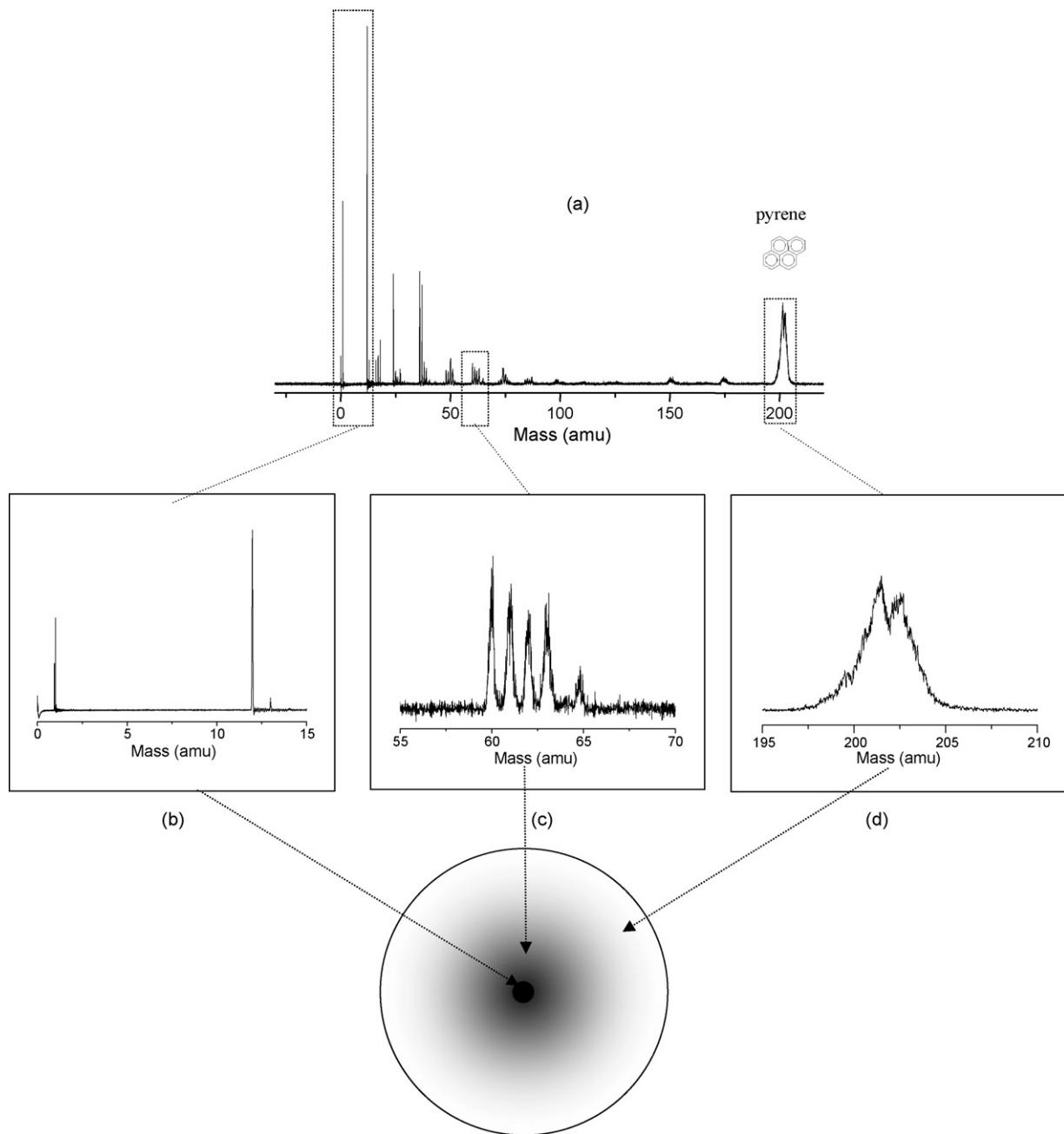


Fig. 2. (a) Typical mass spectrum obtained from desorption of pyrene with spherical lens focused ionization laser beam, desorption laser fluence: 0.2 J/cm², ionization laser fluence: 400 J/cm²; (b–d) zooms of the spectrum corresponding, respectively, to the lightest atoms C and H produced in the center of the ionization laser beam, C_xH_y radicals produced in an intermediate zone, and PAHs ionized in the periphery of the beam (see text). Below: schematic of the beam profile.

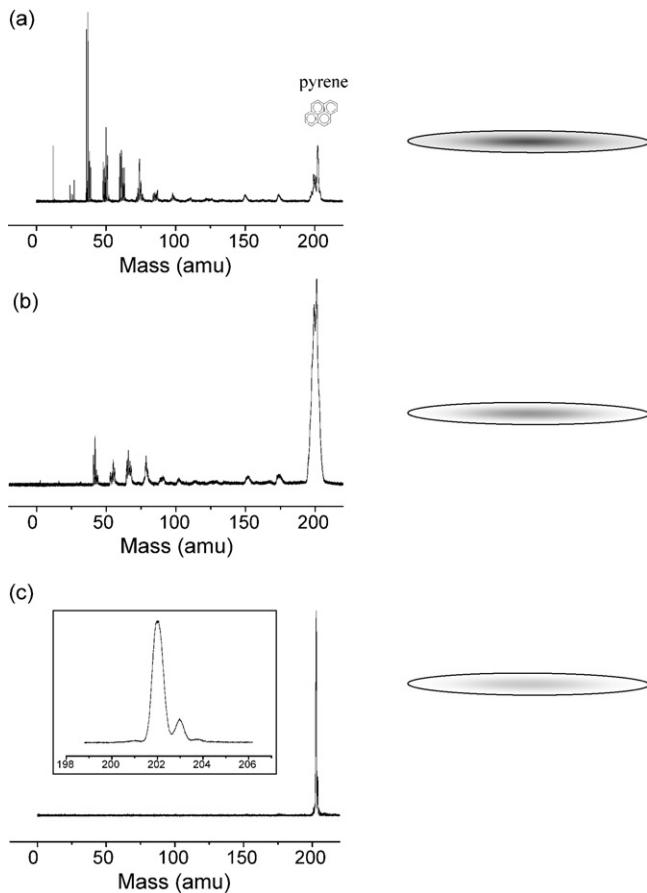


Fig. 3. Typical laser desorption mass spectra of pyrene obtained with a cylindrical lens focused ionization laser beam, and schematic of the beam cross section at three different ionization fluences: (a) 0.5 J/cm², (b) 0.35 J/cm², (c) 0.05 J/cm². Desorption laser fluence: 0.2 J/cm².

the point where we see a fragment free spectra for the primary PAH. This is clearly demonstrated in Fig. 3a–c, which shows the evolution of the mass spectrum of pyrene for three ionization fluences. The fragments evident in the spectra progressively decrease with decreasing laser fluence and for sufficiently low fluence (0.05 J/cm²), the only detectable signal corresponds to the primary PAH peak and its associated protonated and/or ¹³C isotope peaks. The importance of

achieving unfragmented PAH spectra for interpretation of complex and unknown PAH mixtures, where ambiguity between PAH and PAH fragments could make spectra interpretation near impossible, cannot be overstated. Despite a reduction in laser fluence by a factor of 10⁴ over the spot focused laser, the magnitude of the signal for the primary PAH peak is actually 10 times higher. A clear separation of the individual peaks which make up the total signal for the primary PAH is possible with the low fluence laser sheet. This is discussed further in the following section on peak broadening.

Fig. 4 presents in greater detail the evolution of PAH peaks as a function of the measured ionization fluence for desorbed pyrene and anthracene. For low fluences (<100 mJ/cm²) the intensity of the parent PAH peak increases rapidly with increasing fluence with negligible change to the parent PAH line width. The inflection of the curve (~125 mJ/cm²) corresponds to the appearance of the larger PAH fragments conserving the aromatic rings and to moderate broadening of the PAH peak. In this fluence regime, it is not possible to increase the PAH peak without simultaneously broadening the line width. The maximum parent PAH line peak is reached when the hydrocarbon radicals are first observed. One should emphasize that all the C_xH_y appear at the same fluence (with the notable exception of C and H), evidencing their common origin. The decrease of the PAH line above this fluence goes hand in hand with a clear broadening of the peak and the increase of the C_xH_y peaks. For the highest fluences (>1.5 J/cm²), hydrogen and carbon are detected.

The evolution of the PAH peak with ionization laser fluence for the two molecules studied (i.e. pyrene and anthracene) is largely similar, including the absolute magnitude of the voltage peaks in the mass spectra. This result is rather surprising, considering that pyrene exhibits resonant enhanced ionization at this wavelength while anthracene is off-resonant as evidenced by Haefliger and Zenobi [17]. An exhaustive study, using more PAHs (for example, naphthalene, phenanthrene, and fluoranthene, the last two are, respectively, isomers of anthracene and pyrene and are ionized with different efficiency) is being performed in order to further explore this observation.

The influence of ionization fluence on PAH fragmentation has been clearly demonstrated. For 266 nm ionization laser fluences below 100 mJ/cm² (for a 532 nm desorption laser

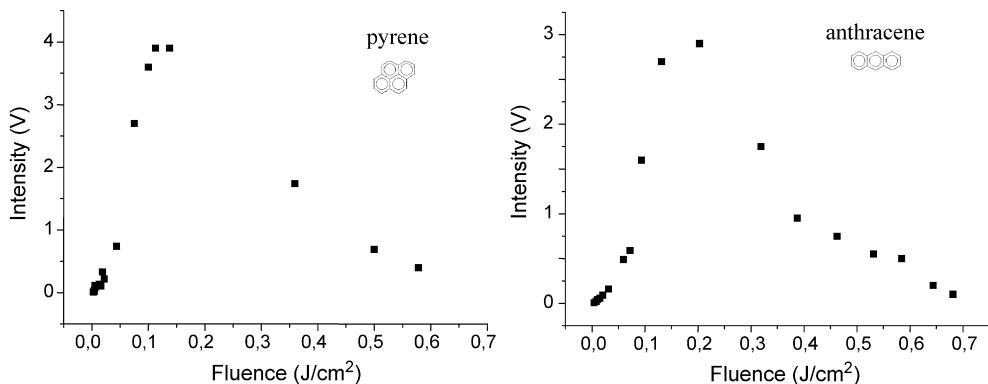


Fig. 4. Evolution of pyrene and anthracene peak intensities with ionization fluence. Desorption laser fluence: 0.2 J/cm².

fluence of 200 mJ/cm²) it is possible to obtain fragment free PAH spectra for pyrene and anthracene. This guideline is very instructive for the development of techniques to study complex PAH mixtures, such as those which could be desorbed from soot, where PAH fragmentation would greatly distort the observations made about the PAH and aliphatic composition [9].

It is important to note that though fragment free spectra allow for the unambiguous identity of the PAH masses present in the desorbed plume, it does not necessarily allow identification of the isomers associated with the masses. For this purpose various strategies have been suggested including REMPI for selective ionization [16,18,19]. However, Haefliger and Zenobi demonstrated that single wavelength, two photon REMPI is not very selective for desorbed PAH because of the high temperature of the PAH gas [17]. Variation of the wavelength and fluence of the desorption laser for selective desorption of PAH isomers from solid PAH samples has been suggested by Focsa et al. [10,11,14,15]. An entirely different approach is the use of very high fluence ionization laser pulses to ionize the desorbed PAH and to use the fragmentation patterns to resolve the isomers present in the desorbed plume [20–22]. Perhaps a coupling of the very gentle ionization demonstrated here for the determination of the parent mass peaks and high fluence ionization to fragment those PAHs for the determination of the isomers could be possible.

An increase of the ionization volume should not come without an associated cost. In this case, the expectation was that the larger volume would lead to line-broadening in the mass spectra due to differences in the positions and velocities of the ionized particles. In fact, we see improved mass resolution of the primary PAH peak when using the out of focus laser sheet than we do when using the tightly focused laser spot. Clearly, the relationship between laser geometry, fluence, and mass spectra is complicated and we explore this in the following section.

3.2. Origin of peak broadening in mass spectra

Figs. 2a and 3a show the mass spectra of the desorption of pyrene, obtained with the two geometries of ionization laser beam at same energies (desorption: 1.5 mJ/pulse or 0.2 J/cm²; ionization: 50 mJ/pulse). The spectra appear similar at first sight. In particular, one can find the same clear segregation between high mass peaks (over $m/z \sim 100$ amu) associated with the desorbed PAH and some larger fragments conserving the aromatic ring structure and low mass peaks corresponding to series of hydrocarbon radicals C_xH_y . Finally, a pronounced broadening of the mass peak profiles at high masses is observed for both cases. However, little differences do exist. Though the width of the parent pyrene signals are comparable (~7 amu), peaks related to hydrocarbon radicals are narrower in the spectrum obtained with spherical lens (~0.05 amu in the latter case compared to ~0.25 amu for the cylindrical lens). Further, the peak for the carbon atom observed in the spectra for the cylindrical lens configuration is clearly weaker while that for atomic hydrogen is not visible at all.

The relatively broad peak for the parent PAH originates from several factors. First the naturally occurring ¹³C isotope will create measurable peaks at 1 amu and sometimes 2 amu above the principal PAH peak for PAHs in this mass range. Second, dehydrogenation and hydrogenation can occur during the desorption and/or ionization steps. These combined with line broadening described below lead to the appearance of one broad peak for the PAH under high fluence conditions.

The line broadening apparent in the mass spectra is linked to the geometry of the irradiated plume volume dictated by the ionization laser focusing lens. In the case of a spherical lens, the average ionization fluence does not give an account of the high variation of the energy density along the radius of the irradiated volume. Following a Gaussian shape, the fluence is indeed high in the very center of the volume (one can estimate that 90% of the beam's power is flow through a ~100 μm diameter) and quite low in its periphery (~1 mm diameter). We draw the following intuitive picture to explain the observed mass spectra and line broadening: In the center of the beam, the high fluence causes PAH to fragment into the lightest atoms H and C (Fig. 2b). In an intermediate zone, the fluence leads to the production of hydrocarbon radicals C_xH_y (Fig. 2c). It is only in the periphery that the fluence falls in the range where it is appropriate to ionize the desorbed PAHs (parent and large aromatic fragments) (cf. Fig. 2d). Consequently, the lightest ions originate from a very small volume centered in the extraction plates with a narrow spatial distribution while hydrocarbon radicals, and even more so PAHs, are ionized in progressively larger volumes. The larger ionization volume, and in particular the dimension of the volume which lies along the TOF-MS axis influences the broadening in the spectra in several ways. First the plume velocity distribution component perpendicular to the peak forward direction, and thus along the TOF-MS axis, broadens with a larger ionization volume. However, considering the strong forward peaking in the plume [23] and since the distance from the PAH sample to the ionization volume is ~40 mm, while the thickness of the laser beam is only 1 mm, the plume velocity component perpendicular to the propagation axis should be small and thus should have a negligible impact on mass peak broadening. Second, the thickness of the laser beam along the TOF-MS axis creates an initial spatial distribution of the newly formed ions. This spatial distribution leads to an energy distribution amongst the ions traveling through the drift region of the mass spectrometer and thus leads to peak broadening. It is believed that the spatial distribution is the primary source of mass peak broadening observed in our spectra. Since the various species see different effective initial spatial distributions, they show different levels of peak broadening in the resultant spectra.

In the case of a cylindrical lens, the plume is ionized by a laser sheet. The mid and low fluence regimes still exist however the gradients in the fluence are significantly lower due to the larger area of the laser sheet. Since the dimension of the ionization laser beam along the TOF-MS axis is much larger, the initial spatial distribution of ions will also be larger and it is natural that the peaks for the intermediate size ions (i.e. the $C_xH_y^+$) should appear broader. For the PAHs and large PAH

fragments, where the same line widths are observed for both optical geometries, it can be concluded that the lowest laser fluences found in the periphery of the beams result in the same initial spatial distribution of ions.

3.3. Coupling of desorption and ionization processes

Fig. 5 displays the intensity of pyrene peaks as a function of the measured ionization fluence performed with a higher desorption laser energy of 2.5 mJ/pulse (fluence: 0.32 J/cm²). The distribution of pyrene peak intensity as a function of ionization energy is obviously narrower than that obtained for a desorption energy of 1.5 mJ/pulse. Furthermore, extensive fragmentation is first observed at lower ionization energy. This unambiguously demonstrates that desorption fluence affects the fragmentation obtained at the ionization stage. It also demonstrates that it is difficult to assign an allowable fluence for fragment-free PAH ionization, since this fluence is strongly coupled to the desorption process and desorption fluence.

The mechanism by which desorption conditions influence the ionization process can be intuitively explained. First, higher desorption energy increases the internal energy of the ejected PAHs, making their fragmentation and ionization possible at lower ionization fluence. Quantification of the internal energy of the desorbed species is therefore important and could be probed using LIF or REMPI spectral analysis. Second, the number of desorbed molecules and, as a consequence, the number of collisions in the plume increases with the desorption fluence, leading to an increase of the in-plume fragmentation (i.e. prior to ionization). Thus, more PAH fragments exist in the plume which can be ionized without actually being fragmented by the ionization laser pulse. C_xH_y, hydrogen and carbon appear in the mass spectra at lower ionization fluence for analogous reasons.

The role of desorption in the fragmentation process has already been evidenced in a recent article [12]. A characteristic response of each studied PAH according to the desorption laser energy has been evidenced, defined by a desorption threshold,

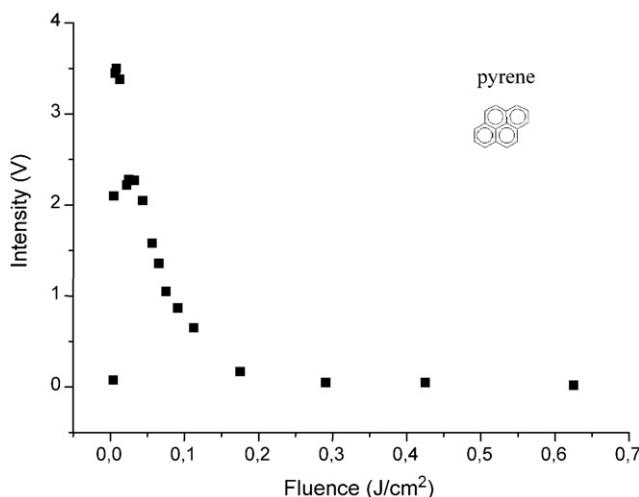


Fig. 5. Evolution of pyrene peak intensities with ionization fluence. Desorption laser fluence: 0.32 J/cm².

an optimum laser pulse energy for maximum yield and a working range. This evolution, obtained in high ionization fluence regime, was explained in terms of competition between ejection and fragmentation of the irradiated PAHs during the desorption process. However, in light of the present work, the picture appears more complex since there exists an intricate relationship between the desorption and ionization processes.

4. Conclusion and perspectives

In this work, we have clearly demonstrated the importance of ionization laser fluence to the presence of PAH and C_xH_y fragments in the mass spectra of laser desorbed PAH plumes. It is demonstrated that the use of a laser sheet for the ionization process allows for fragment free ionization of desorbed PAHs. The different line widths of the species observed in the mass spectra at high laser fluences are related to the geometry of the ionization beam. It is shown that the allowable ionization fluence is strongly influenced by the desorption process since desorption influences the internal energy of the desorbed species at the time of ionization and also the in-plume fragmentation due to higher collision rates.

Many questions and research directions are opened up by this improvement to our laser desorption/photoionization/TOF-MS system. As an example, in the present study, the time delay between desorption and ionization was fixed and thus all experiments were performed on the same velocity class of desorbed species. A logical extension to this work will be to study the influence of ionization fluence on PAH signal and fragmentation for different velocities in the desorbed plume. Another area of interest is the possible link of ionization fragmentation with desorption regime. Different effects are expected depending on whether the desorption occurs through phase explosion or normal vaporization [24].

Future work using soot or soot surrogates to understand the influence of desorption from an active carbon surface (where photon absorption by the carbon would be significantly different than for pure PAH samples) and subsequent ionization on PAH fragmentation is clearly needed in order to determine appropriate laser fluences for fragment free mass spectra.

Acknowledgments

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. We acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council of Canada for Postdoctoral Funding for Kevin Thomson.

References

- [1] J.A. Miller, J.V. Volponi, J.F. Pauwels, Combust. Flame 105 (1996) 454.
- [2] H. Richter, J.B. Howard, Prog. Energy Combust. Sci. 26 (2000) 565.
- [3] M.F. Denissenko, A. Pao, M.S. Tang, G.P. Pfeiffer, Science 274 (1996) 430.
- [4] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, W. Lu, Combust. Flame 100 (1995) 301.
- [5] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, H.C. Chang, Combust. Flame 115 (1998) 285.

- [6] S.M. Hankin, P. John, *Anal. Chem.* 71 (1999) 1100.
- [7] R. Zimmermann, L. Van-Vaeck, M. Davidovic, M. Beckmann, F. Adams, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4780.
- [8] V. Carré, L. Vernex-Loset, G. Krier, P. Manuelli, J.F. Muller, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3879.
- [9] B. Öktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, M.V. Johnston, *Combust. Flame* 142 (2005) 364.
- [10] C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Chem. Phys. Lett.* 423 (2006) 407.
- [11] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, S. Gurlui, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1090.
- [12] C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *J. Phys. Conf. Ser.*, submitted for publication.
- [13] Y. Bouvier, C. Mihesan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J.F. Pauwels, P. Desgroux, *Proceedings Combust. Institute* 31 (2007) 841.
- [14] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Surf. Sci.* 593 (2005) 221.
- [15] C. Focsa, C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, J.L. Destombes, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 1357.
- [16] P. Voumard, Q. Zhan, R. Zenobi, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 2215.
- [17] O. Haefliger, R. Zenobi, *Anal. Chem.* 70 (1998) 2660.
- [18] J.C. Hager JC, S.C. Wallace, *Anal. Chem.* 60 (1988) 5.
- [19] J. Velasquez, L.A. Voloboueva, T.A. Cool, *Combust. Sci. Technol.* 134 (1998) 139.
- [20] L. Robson, A.D. Tasker, K.W.D. Ledingham, P. McKenna, T. McCanny, C. Kosmidis, P. Tzallas, D.A. Jaroszynski, D.R. Jones, *Int. J. Mass. Spectrom.* 220 (2002) 69.
- [21] D.J. Smith, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, H.S. Kilic, T. McCanny, A.J. Langley, P.F. Taday, C. Kosmidis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12 (1998) 813.
- [22] A.N. Markevitch, N.P. Moore, R.J. Levis, *Chem. Phys.* 267 (2001) 131.
- [23] S. Gurlui, M. Sanduloviciu, M. Strat, G. Strat, C. Mihesan, M. Ziskind, C. Focsa, *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 8 (2006) 148.
- [24] R. Kelly, A. Miotello, *Appl. Surf. Sci.* 96–98 (1996) 205.

Parametric study of polycyclic aromatic hydrocarbon laser desorption

C Mihesan¹, M Ziskind^{1,3}, E Therssen², P Desgroux² and C Focsa¹

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Application (FR CNRS 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

² Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (UMR 8522), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Application (FR CNRS 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

E-mail: ziskind@phlam.univ-lille1.fr

Received 22 July 2007, in final form 20 November 2007

Published 13 December 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/20/025221

Abstract

We present the use of a combined laser desorption/multi-photon ionization/time-of-flight mass spectrometry technique for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) solid samples. A thorough characterization of the first step (laser desorption) of this experimental technique has been performed. By varying the energy of the laser pulse, a specific response of each PAH has been evidenced for pure and mixed PAH sample desorption. This behaviour has also been studied with respect to the fragmentation processes. Similar studies on PAHs adsorbed on graphite evidenced the possibility of desorbing molecules from the adsorbed phase only, i.e. without a contribution from the graphite substrate. These findings represent important preliminary steps towards the final goal of setting up a completely characterized analytical method for the investigation of the adsorbed phase of soot particles generated in combustion processes.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) constitute a large class of compounds containing two or more aromatic rings. Present from the early stages of the combustion processes, they play an important role in soot inception, following a complex and partially unsolved mechanism of condensation, coagulation, aggregation and dehydrogenation [1]. Furthermore, the gaseous PAHs are adsorbed onto the soot matrix so formed. Physical and chemical properties of soot are intimately linked to the fuel employed and to the type of combustion process since these parameters affect the structure and the adsorbed phase (especially PAHs) of the soot particles. The fate of these particles in organism is not yet accurately established; however there is currently no doubt as to their carcinogenic potential. For example, Denissenko *et al* [2] have pointed out the role of benzopyrene-type molecules in lung cancer. A thorough

characterization of the adsorbed phase in various combustion conditions is therefore needed in order to address the chemical reactivity of the soot particles, with direct impact on the human health [3, 4].

While data on gaseous PAHs present in the combustion gas is abundant, the available information on adsorbed PAHs is still relatively limited [5–12]. We are developing an experimental set-up dedicated to such a characterization, with special focus on the dependence of the adsorbed phase on the combustion stage or the fuel nature. In order to provide a better understanding of the complex processes involved in the laser desorption/multi-photon ionization/time-of-flight mass spectrometry method we use [13–15], a three-step program has been adopted: (1) complete characterization of the laser desorption process on pure or mixed PAH samples; (2) use of ‘surrogate’ soot samples by adsorbing PAHs on carbon substrates (graphite, activated charcoal surfaces, black carbon or washed soot); (3) analysis of combustion soot samples. This paper presents preliminary results of the first two steps of the project. The influence of the laser pulse

³ Address for correspondence: UFR de Physique-Laboratoire PhLAM, Université de Lille 1, Bâtiment P5, bür. 037-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

energy on the desorption yield of six different PAHs has been investigated. The results show a specific response for each PAH, defined by a desorption threshold, an optimum laser energy (maximum yield) and a working range. The selectivity of the method with respect to PAH fragments is also discussed. Similar studies on PAHs adsorbed on graphite are presented, evidencing the possibility to achieve a smooth desorption, i.e. without contribution of the carbon matrix to the mass spectrum recorded. Finally, some analytical implications are discussed.

2. Experimental technique

The main features of the laser desorption mass spectrometer have been presented in detail elsewhere [13–15]. Briefly, a 10 ns frequency-doubled (532 nm) Nd:YAG laser is focused ($\Phi \sim 1$ mm) at normal incidence on a PAH sample placed on a liquid nitrogen cooled sample holder in a UHV chamber (residual pressure $\sim 10^{-9}$ Torr). Cooling the PAH solid samples is necessary because of the high vapour pressure of these compounds at ambient temperature [16].

In contrast to our previous work [14] using an IR OPO to desorb PAHs by vibrational coupling of the energy, this paper presents the use of visible radiation (532 nm). The energy coupling into the solid is now performed through two-photon absorption, as all the PAHs under study have significant absorbance at 266 nm through the $\pi-\pi^*$ transition of the aromatic ring [17].

The desorbed neutral particles expand into the region between the extraction plates of a 1 m long reflectron time-of-flight mass spectrometer (RM Jordan, Inc.) where they are photo-ionized by a 10 ns pulsed laser (Continuum Powerlite 8010, $\lambda = 266$ nm, 4.7 eV). Considering the ionization potential of the PAHs (typically 7–8 eV), two 266 nm photons are required to reach the ionization limit from the ground state. Two different geometries of the ionization laser beam are currently used by our group. The first one provides a larger ionization volume through the use of a cylindrical lens (to create a laser sheet of typical dimensions ~ 10 mm \times 10 mm \times 1 mm). This configuration greatly reduces the fragmentation related to the ionization step and can result in enhanced sensitivity [18]. The second geometry uses a spherical lens ($f = 25$ cm) for tighter focusing ($\Phi \sim 100 \mu\text{m}$) of the ionization beam in the very centre of the desorption plume. This drastically increases the probability to fragment the desorbed molecules and, consequently to make the obtained spectra more complex. However, this geometry also greatly facilitates the ionization of fragments produced during the desorption step—particularly hydrogen and carbon (ionization potential 13.6 and 11.3 eV respectively, three-photon process). Thus, this geometry provides a more appropriate tool for the study of the desorption processes (including fragmentation) and we have chosen it for exclusive use in the present work. A typical ionization laser energy of ~ 30 mJ/pulse (leading to an intensity of ~ 40 GW cm^{-2} at the focus point) has been used in the experiments described herein.

The desorption and ionization lasers are synchronized by a digital four channel delay/pulse generator (Stanford Research

System DG 535). The delay between the two lasers is set to 50 μs . The transient signals delivered by the MCP mass spectrometer detector are recorded by a 2 GHz digital oscilloscope (LeCroy Waverunner 6200A) and then transferred to a PC through an Ethernet interface for further processing under Labview (National Instruments) environment.

The samples have been prepared by pressing ~ 300 mg of powder of six different PAHs: naphthalene (molecular weight 128 amu), acenaphthene (154 amu), phenanthrene (178 amu), anthracene (178 amu), pyrene (202 amu), and fluoranthene (202 amu). All of them are classified by the US EPA as priority pollutants [19].

3. Results and discussion

3.1. Specific response to the desorption laser energy

In order to give a better insight into the laser desorption process, we performed a study by varying the 532 nm laser pulse energy E_d . Figure 1 displays the evolution of the peak intensity of each PAH with E_d . We have experimentally checked that the use of the peak intensity or area led to qualitatively similar results. Please note that all the curves have been normalized; therefore, one should not use a direct comparison between the intensities of different PAH signals to evaluate the efficiency of the desorption/ionization processes for the various molecules under study.

This parametric study evidences a characteristic response of each PAH, defined by a desorption threshold, an optimum laser pulse energy for maximum yield and a working range. This can have important analytical implications in the analysis of complex samples or in the separation of isomers (see section 3.4 for a more detailed discussion). Furthermore, the studies we have performed on PAH mixture samples show that the specific response of each PAH to the desorption laser energy is preserved. Figures 2 and 3 illustrate this assertion in the case of 50–50 wt% pyrene/anthracene and acenaphthene/anthracene mixtures, respectively. The mass spectra included in these figures show the change in the observed PAH ratios when changing the desorption laser energy. Note that the pyrene has significantly higher ionization efficiency than anthracene at 266 nm [20], while acenaphthene and anthracene have comparable ionization cross sections at this wavelength. This could explain the much more spectacular change in the pyrene/anthracene ratio, compared to the acenaphthene/anthracene one. Although only a slight variation in the latter ratio is observed at high desorption energies (as expected from the responses of pure samples presented in figures 1(b) and (d)), this variation can still have important analytical implications when a quantitative approach is considered (see section 3.4). Note that in figure 2 the intensity scales on the two mass spectra are different and the signals have been normalized on the response profiles for better visibility. The important change in the ratio of the two compounds strengthens the need for a selective optimization of the experiment parameters (in this case, the desorption laser energy) in the (even qualitative) analysis of complex mixtures.

Another issue when looking to figures 2 and 3 is the mass resolution: as one can easily remark (especially from figure 3),

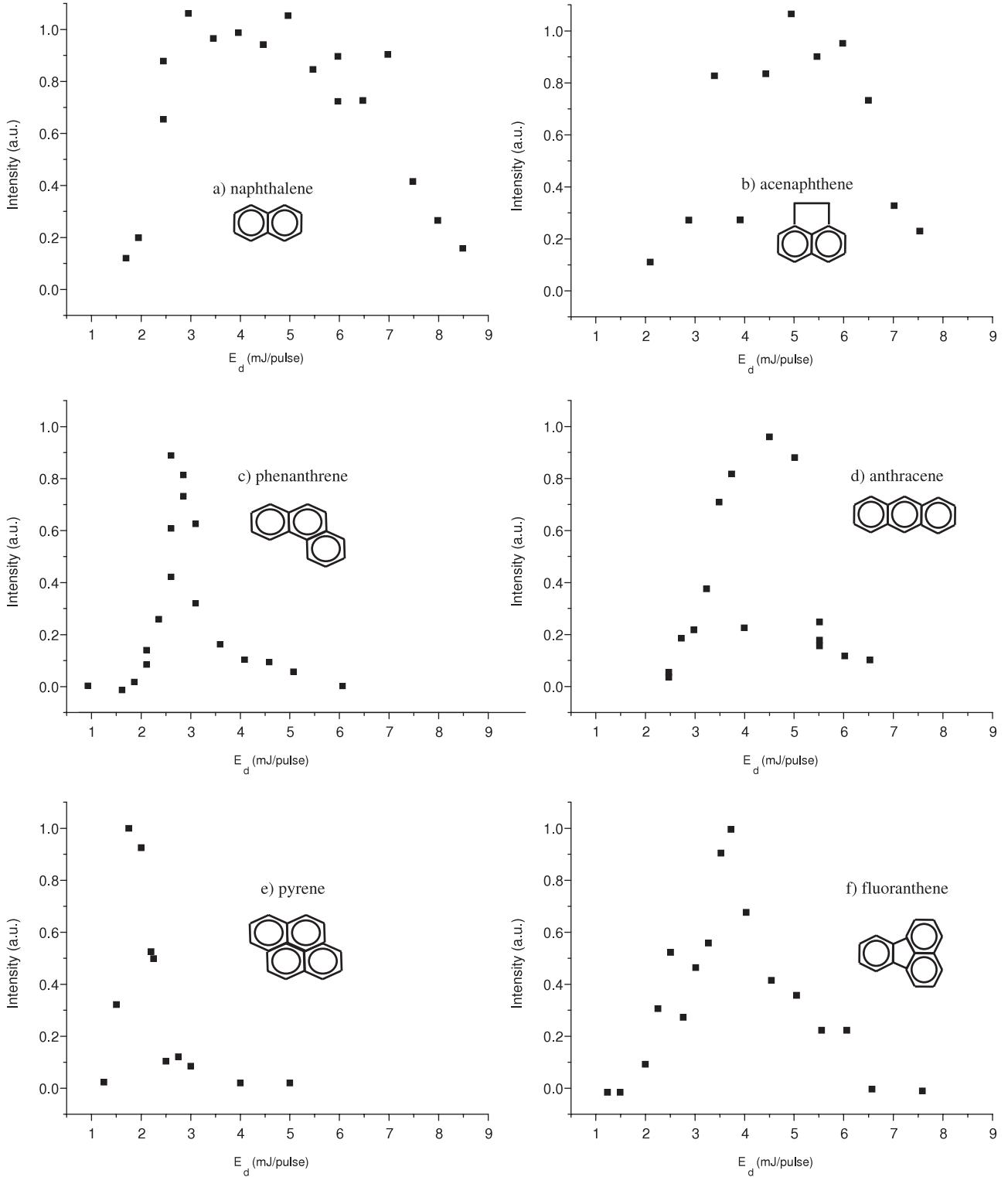


Figure 1. Response of the six PAH peak intensities to the desorption laser energy E_d .

this is heavily degraded at high desorption energies. As already mentioned in a previous study [18], this is not due to a mass spectrometer fault, but to a coupling of the ionization volume and ejecta internal energy effects. This behaviour will be addressed in a forthcoming study on the desorption/ionization coupling.

3.2. Role of the desorption in the fragmentation processes

The general evolution of the PAH signal intensities with E_d can be intuitively explained as follows: beyond a specific threshold, the energy brought by the laser to the sample is sufficient to eject the PAH; above this limit, the number of desorbed particles increases with E_d . However, the ‘excess

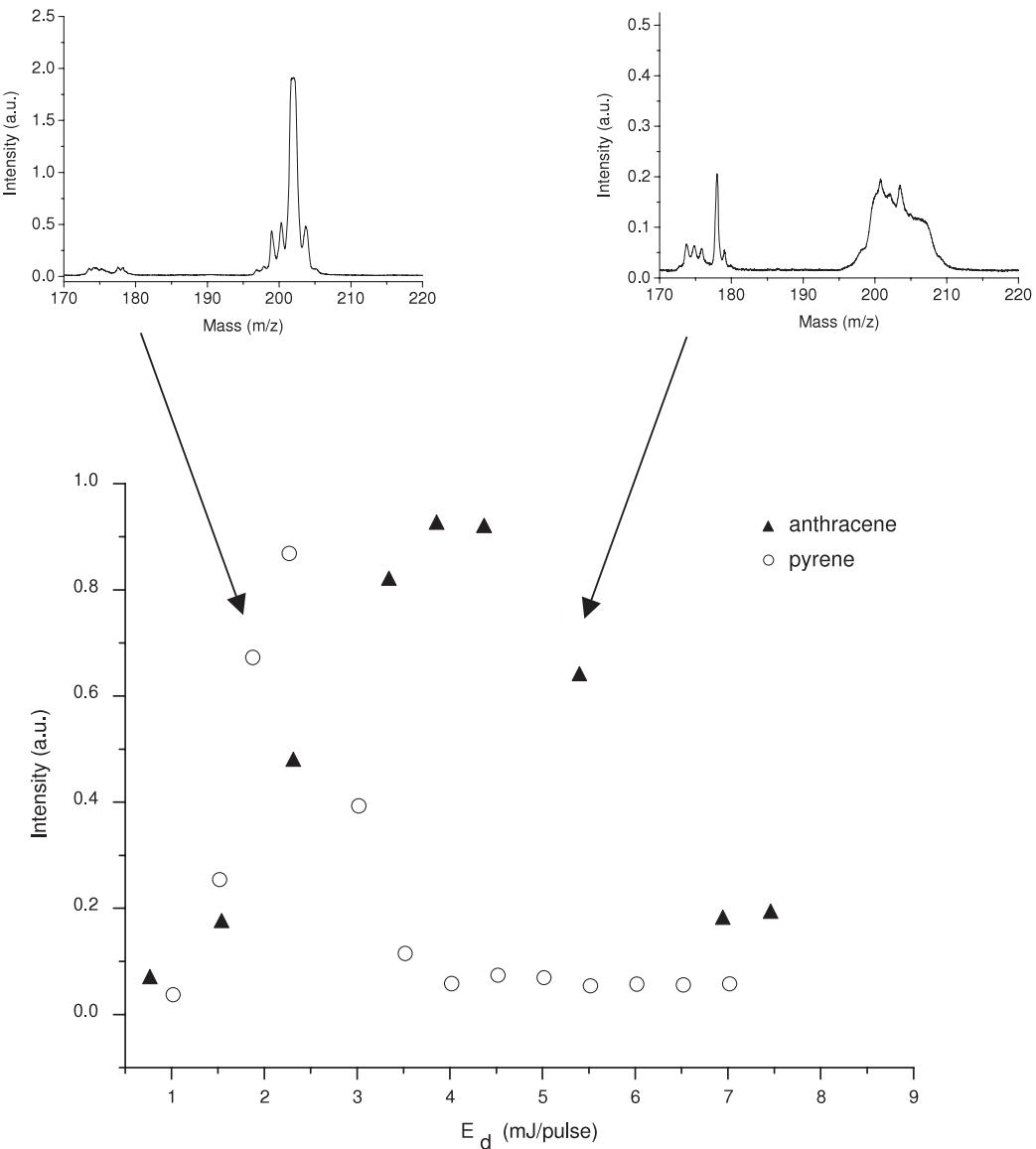


Figure 2. Evolution of the $m/z = 202$ and 178 amu PAH signals with E_d for the laser desorption of a 50–50 wt% pyrene/anthracene mixture. Above: mass spectra recorded at two individual energies (2 and 5.5 mJ/pulse).

energy' (with respect to the threshold) can also be used to fragment the molecules (i.e. directly at the desorption stage) or to increase the internal energy of the ejected particles, which further rises the fragmentation probability at the ionization stage. In addition, the multiplication of the collisions between the desorbed particles could also be responsible for the fragmentation. The competition between ejection and fragmentation explains the existence of an optimum laser pulse energy (maximum PAH signal intensity). Beyond this optimum, the fragmentation becomes predominant, the parent PAH signal intensity decreases while the signals of the lighter fragments become more intense. For higher desorption energies (between 2 and 6 mJ/pulse, depending on the PAH), the hydrocarbon radicals and larger fragments are further partially dissociated into carbon and hydrogen atoms. As an illustration, figure 4 displays the simultaneous evolution with E_d of the signals of phenanthrene (178 amu) and atomic carbon

(12 amu) for the desorption of a pure phenanthrene sample. One can notice that between the desorption threshold and the optimum of the PAH signal the carbon signal does not increase in the same way than that of the intact PAH. This emphasizes the role of the desorption process besides ionization in the formation of the lightest fragments even at low desorption fluences. Indeed, if one supposes the contrary, increasing the number of desorbed PAH molecules should result in the increase by the same factor of the fragments intensity, situation which is not observed here.

PAH peaks in the mass spectra are usually accompanied by polycyclic fragment signals in a wide range of E_d . The mass associated with these signals generally matches the mass of a PAH molecule or its (de)protonated and/or isotopic forms. Figure 5(a) shows the occurrence in the mass spectra of two high mass fragments at $m/z = 152$ and 176 amu when desorbing a pure fluoranthene sample ($m/z = 202$ amu). The

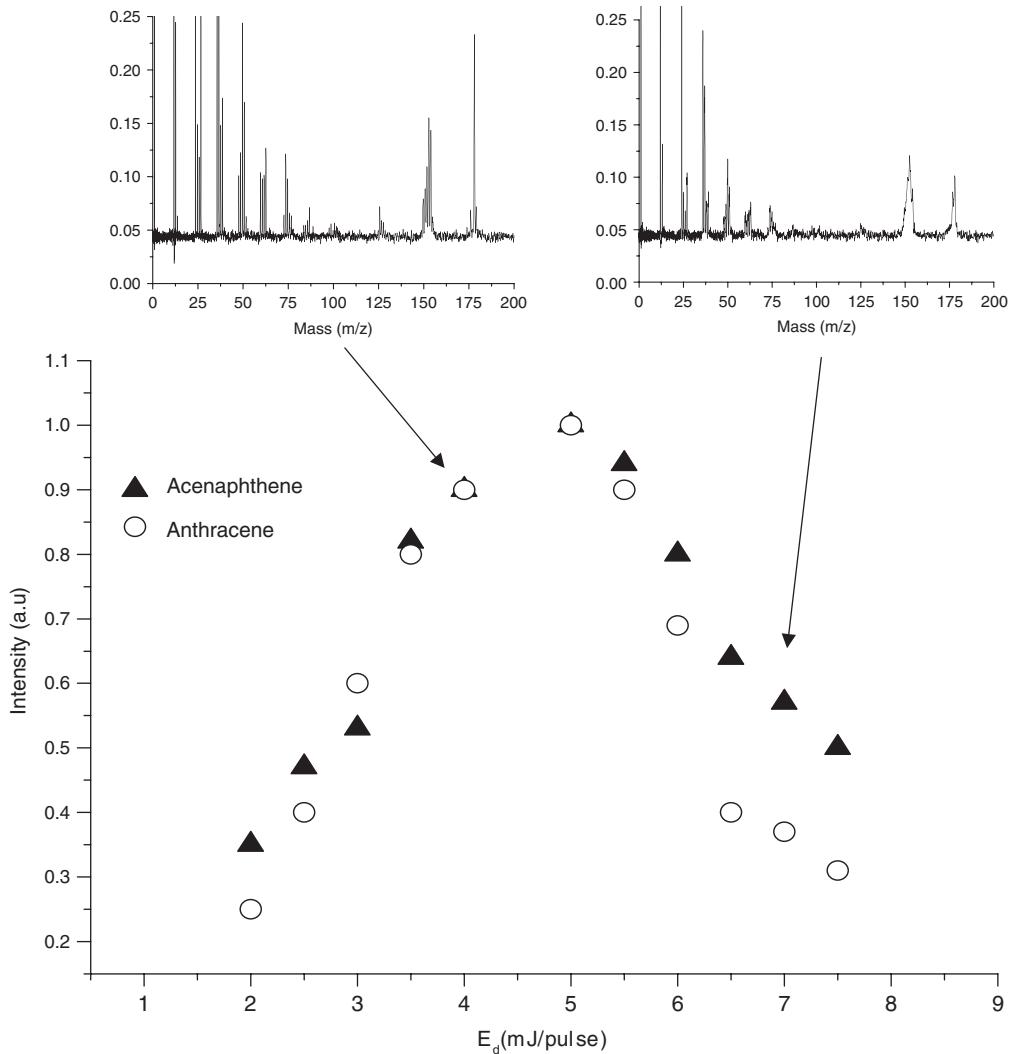


Figure 3. Evolution of the $m/z = 154$ and 178 amu PAH signals with E_d for the laser desorption of a 50–50 wt% acenaphthene/anthracene mixture. Above: mass spectra recorded at two individual energies (4 and 7 mJ/pulse).

mass 176 comes from the mass 202 (fluoranthene) by loss of a C_2H_2 ($m/z = 26$ amu) fragment, while the mass 152 comes from a subsequent loss of a C_2 ($m/z = 24$ amu) fragment. These fragmentation pathways have already been seen by other authors [21] and could drastically complicate the interpretation of the spectra, especially when analysing mixtures of several PAHs adsorbed on the same matrix. For instance, the m/z 152 would match the acenaphthylene PAH ($C_{12}H_8$), while the m/z 176 would match a dehydrogenated form of m/z 178 PAHs (anthracene, phenanthrene) obtained by loss of two hydrogen atoms.

Figure 5(b) shows the evolution with E_d of the 152 and 176 amu fragments intensity (for an easier comparison distribution for pure fluoranthene has also been replotted on figure 5(b)). Their behaviour resembles more to that of ^{12}C depicted on figure 4 or other light C_xH_y hydrocarbon radicals than to the behaviour of unfragmented desorbed PAHs. This confirms again the role of the desorption in the formation of all the fragments.

Moreover, from the analytical point of view, the specific response (in terms of desorption laser energy dependence) of

unfragmented molecules versus aromatic fragments matching PAH masses would allow one to say whether a given mass in the spectrum comes from an intact PAH (i.e. present in the analysed sample) or from the fragmentation of another (higher mass) PAH, also present in the sample.

3.3. Towards the analysis of soot samples: PAHs on graphite

As mentioned in section 1, the next step on the way to the analysis of soot samples (collected from a burner) is the study of PAHs adsorbed on graphite surfaces. Following the classification of Heimann *et al* [22], graphite is a regular allotropic form of carbon, containing hybrid sp^2 atoms only while soot is a transitional form, made of carbons with different hybridization states randomly arranged. As a result, graphite is a plane multi-layers structure, different graphene sheets being connected together by van der Waals forces. On the other hand, transmission electron microscopy studies have shown that soot exhibits an onion-like organization made out of small graphitic crystallites forming quasi-spherical carbon nanoparticles [23]. Despite this structural difference, soot

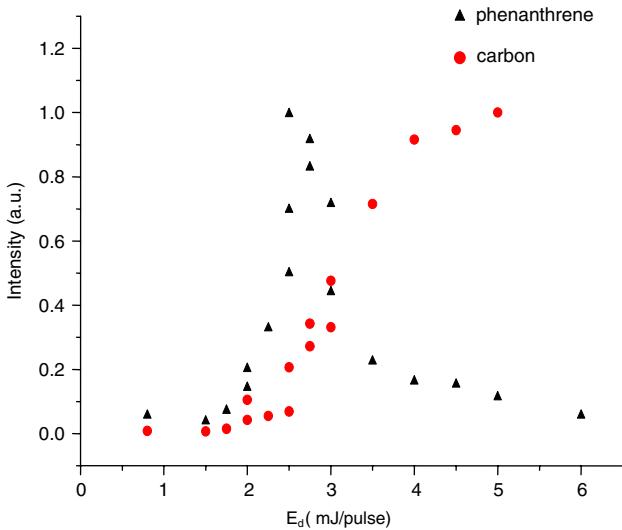


Figure 4. Evolution of the parent phenanthrene ($m/z = 178$) and ^{12}C fragment peak intensities with E_d .

particles can be roughly thought of as fragments of graphite growing due to successive additions of acetylene to a radical species followed by cyclization [24]. Thus, graphite can be reasonably used as model for the study of reactions on soot surface or of adsorbed PAHs onto atmospheric particles [25].

In our work, the main concern arises whether the ejected molecules during desorption of PAHs from graphite are representative of the adsorbed phase or are produced *in situ* on the substrate by pyrolytic processes due to laser irradiation [8, 26]. In order to give an insight on this issue, the response of a reference graphite sample, obtained by pressing 500 mg of pure powder (Sigma-Aldrich), to E_d has been studied (see figure 6). No signal all over the mass spectrum has been evidenced at low fluence until a carbon desorption threshold around 4.5 mJ/pulse is reached. Therefore, we conclude that in the E_d interval optimum for the PAHs detection, the carbon matrix does not contribute to signals

associated with PAH masses in the spectra. For energies above the desorption threshold, only C, C_2 and C_3 species have been observed. Supposing a similar structure for a soot particle, one can achieve (by judiciously choosing the laser pulse energy) a ‘smooth’ desorption process, i.e. to address only the adsorbed phase without desorption of the soot ‘skeleton’.

The next step consists in examining the behaviour of PAHs adsorbed onto graphite with regard to the desorption fluence. For this purpose, 1 g of pure graphite has been mixed with 5 ml of a 0.2 M fluoranthene solution in chloroform. The mixture is then filtered, washed in water and finally dried for 12 h at room temperature and pressure. The obtained powder is pressed and finally analysed following the procedure described above. Results are in good agreement with the previous observations (see figure 7(a)): at low fluence, fluoranthene is desorbed with an optimum efficiency around 3 mJ/pulse while signals corresponding to the carbon significantly rise around 4.5 mJ/pulse. Below this value, PAH signal disappears after about ten laser shots. The graphite surface has been

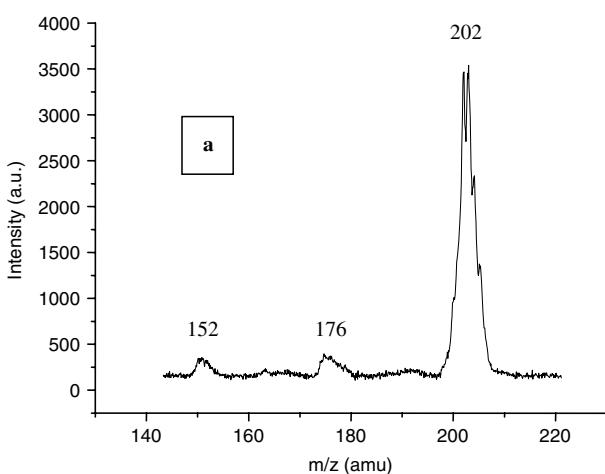


Figure 5. Laser desorption of a pure fluoranthene sample: (a) occurrence of two PAH fragments at 152 and 176 amu in the mass spectrum; (b) evolution with E_d of the two fragments and of the unfragmented molecule peak intensities.

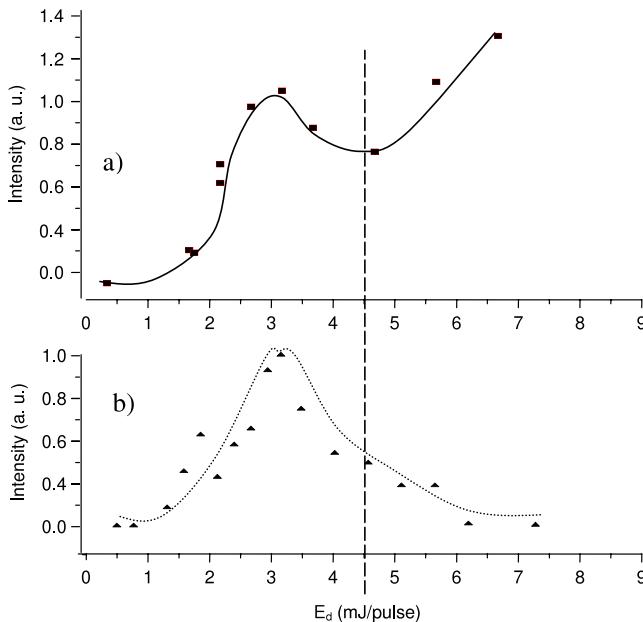


Figure 7. Evolution with E_d of the fluoranthene ($m/z = 202$ amu) signal for desorption of (a) fluoranthene adsorbed on graphite and (b) pure fluoranthene. The dashed vertical line corresponds to the graphite desorption threshold.

cleaned and the irradiation point has to be changed. Above 4.5 mJ/pulse, the PAH signal increases again and does not disappear after several thousand shots: the destruction of the carbon matrix presumably releases PAHs present in deeper graphene layers. Moreover, the desorption of fluoranthene is achieved in the same E_d interval as for a pure fluoranthene sample, as one can see from figures 7(a) and (b) (for an easier comparison, the E_d distribution for pure fluoranthene samples from figure 1(f) has been replotted on figure 7(b)). This last result is very promising in our effort to develop a completely mastered analytical method for the detection of PAHs adsorbed on combustion soot particles, i.e. we can reasonably tune the results obtained on pure PAH samples to PAHs adsorbed on carbon surfaces. A parametric study on PAHs adsorbed on other carbon surfaces like charcoal, black carbon or washed soot is underway in our laboratory in order to completely ascertain this hypothesis. Note that these substrates have structure, porosity and specific surface closer to those of soot when compared to graphite. First tests carried out on black carbon are very encouraging: the desorption threshold is comparable (slightly higher) to that for graphite, thus ensuring again a smooth desorption of PAHs in the low fluence range.

3.4. Analytical implications

The laser mass spectrometry (in various configurations, two-step or one-step desorption/ionization, time-of-flight or Fourier transform mass spectrometers) has been extensively used in the study of PAHs present in natural samples (or laboratory surrogates), like meteorites [26, 27], interplanetary dust particles [28], ancient terrestrial rocks [29], sediments and soils [30–34], combustion soot and particulate matter [5–12, 35–38], wood ash [39], aerosols [40, 41], or wa-

ter [42–44]. Although most of the studies in this (non-exhaustive) list looked at qualitative aspects, some of them tackled also quantitative issues. A critical examination of this approach by Zare and co-workers [45] revealed that changing various parameters of the analytical method (energy and wavelength of the desorption and ionization lasers, desorption/ionization delay, beam geometry) can induce important changes in the measured PAH ratios (in some cases up to a factor of 24). This behaviour is evidenced also in the present study, with respect to the desorption laser energy dependence (see e.g. the mass spectra in figure 3). This strengthens the idea that one cannot safely use a single functioning point to have a complete view of the sample under analysis, but should rather proceed by a prior ‘quality control’ study on the influence of different experimental conditions in the final result.

In a combined laser mass spectrometry/gas chromatography study on the presence of PAHs on geosorbents, the differences in the ionization efficiencies have been suggested to cause the observed discrepancy between the results obtained by the two methods [30]. In the light of the present results, we can speculate on a possible influence of the specific desorption behaviour of different PAHs. Another example is given by the analysis of a PAH mixture in soil samples [33] which exhibited an apparent series of desorption thresholds (plateaus followed by sharp rises) in the total ion signal evolution with the laser pulse energy (see figure 3 of [33]). The authors noticed important modifications in the recorded mass spectra with the change in the desorption fluence. This behaviour can find an explanation in the present results, as the different regions in this evolution could represent the onset for the desorption of new PAHs or for the fragmentation of existing PAHs.

On the other hand, fragmentation is a major concern in this analytical context, as one wants to avoid interference of the many different trace compounds of an environmental sample due to the similar masses of molecular or fragment ions, which can lead to erroneous identification of lower weight species. This motivated a number of studies on the wavelength (resonant versus non-resonant), pulse energy and temporal width (ns versus fs), especially at the ionization level [21, 46]. Beyond the analytical issues, fragmentation could also be seen as a tool to discriminate isomers (i.e. in a way similar to MSⁿ spectrometry, by generating different fragments with increasing desorption/ionization fluence). However, the PAHs are one of a very small class of compounds for which MSⁿ approaches are rather poor at distinguishing between isomers, as they all have relatively similar fragmentation spectra [32]. In this case, the use of the specific response to the desorption laser energy can offer a possibility to overcome this drawback (at least for some PAHs).

The usual intensities employed in the analysis of PAHs in natural samples by two-step laser mass spectrometry are in the range of 10^6 – 10^7 W cm⁻², both for desorption and ionization lasers [26, 38–40, 42]. The values we used for desorption in the present study ($\sim 10^7$ W cm⁻²) are sensibly the same (though a direct comparison is not completely meaningful, as most of the previous studies used a CO₂ laser for vibrational heating, while we use 532 nm for electronic excitation), but they are much higher for the ionization step ($\sim 10^{10}$ W cm⁻²,

average on the entire beam profile). The general use of low ionization intensities is favoured by the resonant character of the PAH ionization at 266 nm, which is the wavelength most commonly employed [9, 26–32, 38, 40]. The choice we made on the use of high ionization intensity was motivated by the need of enough photon density to ensure the ionization of fragments (e.g. atomic carbon) involving non-resonant three-photon mechanisms. Note however that comparable (or even higher, 10^{13} – 10^{15} W cm $^{-2}$) ionization intensities have already been reported in studies on the fragmentation dynamics of laser desorbed PAHs [21, 46]. Although the high ionization intensities used here (to address rather fundamental issues) are not directly translatable to applied studies for the observation of unfragmented species from natural samples, the trends evidenced at the desorption level can give useful tools for a more accurate interpretation of the analyses. These results are to be corroborated with previous ones obtained at lower ionization fluences (by use of a cylindrical lens) [18]. Moreover, the intricate coupling between desorption and ionization parameters through the internal energy of the ejecta will be addressed in a forthcoming study.

The possible applied openings for the empirical finding described above should invite a more quantitative theoretical investigation of this behaviour. The experimental observation allows us to discriminate between some different PAHs (or between intact PAHs and fragments), but no prediction is currently available as to the expected response shape of one particular PAH. In particular, no link has been established between the structure of PAHs (e.g. naphthalene and anthracene, linear chains of cycles) or their mass (e.g. phenanthrene and anthracene: 178 amu, pyrene and fluoranthene: 202 amu) and their specific response. A modelling of the desorption process could be very useful (though very complex), both for technological and analytical applications and for a better understanding of the role played by the various parameters coming into the picture (thermodynamic properties of each PAH, dipole moment, mass, stability, etc) in the intricate laser–matter interaction.

4. Conclusion

This study investigates the 532 nm laser desorption process of six PAHs (in pure or mixture samples) with respect to the laser pulse energy. A specific response of each PAH has been evidenced, highlighting the need for individual optimization of experimental parameters in the analysis of complex samples. This method allows us also to discriminate between intact desorbed PAHs and fragments formed during the desorption process. Moreover, studies on PAHs adsorbed on graphite proved the capability of the technique to generate PAH signal from the adsorbed phase only, without a contribution from the carbon substrate. These studies are currently being extended to other carbon substrates, such as activated charcoal, carbon black or washed soot, in order to achieve the most complete characterization of the analytical method in view of its application to ‘real’ soot samples.

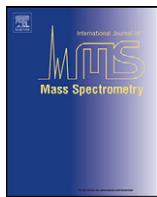
Acknowledgments

The Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. This research was supported by the Institut de Recherche en Environnement Industriel.

References

- [1] Miller J A, Volponi J V and Pauwels J F 1996 *Combust. Flame* **105** 454
- [2] Denissenko M F, Pao A, Tang M S and Pfeiffer G P 1996 *Science* **274** 430
- [3] Rhead M M and Hardy S 2003 *Fuel* **82** 385
- [4] Cignoli F, De Iuliis S and Zizak G 2001 *Fuel* **80** 945
- [5] Dobbins R A, Fletcher R A and Chang H C 1998 *Combust. Flame* **115** 285
- [6] Hankin S M and John P 1999 *Anal. Chem.* **71** 1100
- [7] Marr L C, Kirchstetter T W, Harley R A, Miguel A H, Hering S V and Hammond S K 1999 *Environ. Sci. Technol.* **33** 3091
- [8] Bouvier Y, Mihesan C, Ziskind M, Therssen E, Focsa C, Pauwels J F and Desgroux P 2007 *Proc. Combust. Inst.* **31** 841
- [9] Zimmermann R, Van-Vaeck L, Davidovic M, Beckmann M and Adams F 2000 *Environ. Sci. Technol.* **34** 4780
- [10] Haefliger O P, Bucheli T D and Zenobi R 2000 *Environ. Sci. Technol.* **34** 2178
- [11] Carré V, Vernex-Loset L, Krier G, Manuelli P and Muller J F 2004 *Anal. Chem.* **76** 3879
- [12] Öktem B, Tolocka M P, Zhao B, Wang H and Johnston M V 2005 *Combust. Flame* **142** 364
- [13] Mihesan C, Lebrun N, Ziskind M, Chazallon B, Focsa C and Destombes J L 2004 *Surf. Sci.* **566**–**568** 650
- [14] Mihesan C, Ziskind M, Therssen E, Desgroux P and Focsa C 2006 *Chem. Phys. Lett.* **423** 407
- [15] Focsa C, Mihesan C, Ziskind M, Chazallon B, Therssen E, Desgroux P and Destombes J L 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** S1357
- [16] Nass K, Lenoir D and Kettrup A 1995 *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **34** 1735
- [17] Karcher W, Fordham R J, Dubois J J, Glaude P G J M and Lighart J A M (ed) 1983 *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds* (Dordrecht: Reidel–Kluwer)
- [18] Thomson K, Ziskind M, Mihesan C, Therssen E, Desgroux P and Focsa C 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6435
- [19] *Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* 1985 (Washington, DC: Carcinogen Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, US Environmental Agency)
- [20] Haefliger O P and Zenobi R 1998 *Anal. Chem.* **70** 2660
- [21] Robson L, Tasker A D, Ledingham K W D, McKenna P, McCanny T, Kosmidis C, Jaroszynski D A and Jones D R 2002 *Int. J. Mass Spectrom.* **220** 69
- [22] Heimann R B, Evsvukov S E and Koga Y 1997 *Carbon* **35** 1654
- [23] Popovicheva O B, Persiantseva N M, Kuznetsov B V, Rakhmanova T A, Shonija N K, Suzanne J and Ferry D 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10046
- [24] Florio G M, Werblowsky T L, Müller T, Berne B J and Flynn G W 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 4520
- [25] Esteve W, Budzinska H and Villenave E 2004 *Atmos. Environ.* **38** 6063

- [26] Messenger S, Amari S, Gao X, Walker R M, Clemett S J, Chillier X D F, Zare R N and Lewis R S 1998 *Astrophys. J.* **502** 284
- [27] Clemett S J, Chillier X D F, Gillette S, Zare R N, Maurette M, Engrand C and Kurat G 1998 *Orig. Life Evol. Biosph.* **28** 425
- [28] Clemett S J, Maechling C R, Zare R N, Swan P D and Walker R M 1993 *Science* **262** 721
- [29] Mahajan T B, Plows F L, Gillette J S, Zare R N and Logan G A 2001 *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **12** 975
- [30] Gillette J S, Luthy R G, Clemett S J and Zare R N 1999 *Environ. Sci. Technol.* **33** 1185
- [31] Ghosh U, Gillette J S, Luthy R G and Zare R N 2000 *Environ. Sci. Technol.* **34** 1729
- [32] Specht A A and Blades M W 2003 *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14** 562
- [33] Alexander M L, Hemberger P H, Cisper M E and Nogar N S 1993 *Anal. Chem.* **65** 1609
- [34] Dale M J, Jones A C, Pollard S J T, Langridge-Smith P R R and Rowley A G 1993 *Environ. Sci. Technol.* **27** 1693
- [35] Zimmerman R, Ferge T, Gälli M and Karlsson R 2003 *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17** 851
- [36] Dobbins R A, Fletcher R A and Lu W 1995 *Combust. Flame* **100** 301
- [37] Apicella B, Carpentieri A, Alfè M, Barbella R, Tregrossi A, Pucci P and Ciajolo A 2007 *Proc. Combust. Inst.* **31** 547
- [38] Mathieu O, Frache G, Djebaili-Chaumeix N, Paillard C E, Krier G, Muller J F, Douce F and Manuelli P 2007 *Proc. Combust. Inst.* **31** 511
- [39] Bente M, Adam T, Ferge T, Gallavardin S, Sklorz M, Streibel T and Zimmerman R 2006 *Int. J. Mass Spectrom.* **258** 86
- [40] Morrical B D, Fergenson D P and Prather K A 1998 *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **9** 1068
- [41] Öktem B, Tolocka M P and Johnston M V 2004 *Anal. Chem.* **76** 253
- [42] Emmenegger C, Kalberer M, Morrical B and Zenobi R 2003 *Anal. Chem.* **75** 4508
- [43] Bucheli T D, Haefliger O P, Dietiker R Jr and Zenobi R 2000 *Anal. Chem.* **72** 3671
- [44] Weikhardt C, Tönnies K and Globig D 2002 *Anal. Chem.* **74** 4861
- [45] Elsila J E, de Leon N P and Zare R N 2004 *Anal. Chem.* **76** 2430
- [46] Murakami M, Mizoguchi R, Shimada Y, Yatsuhashi T and Nakashima N 2005 *Chem. Phys. Lett.* **403** 238



Structure of neat and hydrated liquid nicotine and laser resonant desorption of clusters from nicotine–water solutions

Claudia Mihsan^a, Michael Ziskind^a, Cristian Focsa^a, Mahamadou Seydou^b, Frédéric Lecomte^b, Jean Pierre Schermann^{b,*}

^a Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR 8523 CNRS, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

^b Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538 CNRS, Université Paris 13, 93430 Villejuif, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2008

Received in revised form 30 June 2008

Accepted 15 July 2008

Available online 20 August 2008

Keywords:

Molecular cluster ions

Nicotine

Infrared spectra

Mass-spectra

Laser resonant desorption

ABSTRACT

The microscopic structures of neat liquid nicotine and nicotine–water mixtures are examined through infrared spectroscopy and laser resonant desorption mass-spectroscopy. The infrared spectra of the solutions are analyzed using DFT calculations of homogenous and mixed hydrogen-bonded clusters. Neat nicotine and hydrated nicotine cluster are experimentally observed through IR laser resonant desorption of a nicotine/water ice mixture followed by laser ionization mass-spectrometry. A sizable fraction of those cluster ions is the result of laser ionization of small neutral clusters already present in the sample.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cluster studies offer the possibility to transfer some of the knowledge concerning intrinsic properties of molecules of biological interest acquired from gas-phase experiments to condensed-phase. This has been in particular demonstrated in the case of electron-induced damages to DNA components [1]. An important number of molecules of biological interest concerning humans are produced by other organisms. Among those exogenous molecules, natural substances play an important role as drugs since they can trigger actions similar to those induced by endogenous substances. For example, nicotine is an alkaloid present in several plants and acts as an agonist of the acetylcholine neurotransmitter. Its major source is tobacco leaves and during their humid processing a large amount of nicotine is transferred to water leading to the production of a highly toxic solution [2]. After extraction, nicotine can then be used, for example, in the production of the B3 vitamin (nicotinic acid and nicotinamide) [3]. In the brain, the presence of water molecules influences the binding of nicotine to its receptor (nicotinic acetylcholine receptor, nAChR) [4]. In neat liquid nicotine and in aqueous solution, nicotine molecules are neutral while they become protonated under biological conditions, the pK_A of

nicotine being equal to 8.2 as compared to the physiological pH equal to 7.4 [5]. The role of protonation is crucial in the molecular recognition process of nicotine by the acetylcholine receptor. The protonated site of nicotine then plays the role of the positively charged quaternary ammonium of acetylcholine [6].

While neat and hydrated protonated nicotine ions have been the subject of a rather large number of theoretical [6–8] and experimental [9,10] investigations, up to our knowledge, the only structural study concerning the neutral nicotine molecule has been conducted by gas electron diffraction [11]. The present study does not have a direct biological relevance but is rather related to the above presented extraction process of nicotine from plants [2] and its pharmaceutical applications. In the present work, we investigate interactions of nicotine molecules between themselves and with water molecules by means of infrared spectroscopy, quantum chemistry calculations and mass-spectrometry. The structure of neat nicotine and nicotine–water solutions is interpreted in terms of formation of homogeneous and mixed weakly bound clusters. Information concerning those neutral clusters is first obtained through comparison of experimental infrared spectra with simulated spectra derived from electronic structure calculations. The complementary mean of investigation consists in IR laser desorption of frozen water–nicotine solutions. Once neutral clusters are ejected from ice, they are ionized and mass-selected. This provides us the possibility to investigate the existence of neutral clusters issued from the solution through mass-spectrometry. The obser-

* Corresponding author. Fax: +33 1 4940 3200.

E-mail address: jean-pierre.schermann@univ-paris13.fr (J.P. Schermann).

vation of parent and daughter cluster ion mass distributions and the analysis of their velocity distributions then provide insights on their origin.

2. Methodology

2.1. Mass-spectrometry of nicotine–water ice

Efficient generation of neat and hydrated nicotine clusters by IR laser resonant desorption of a nicotine/water ice mixture is demonstrated in a two-step laser mass-spectrometry (L2MS) experiment. The samples have been prepared by freezing in liquid nitrogen a 1% solution of nicotine in water (corresponding to a molar concentration nicotine:water 1:900), prior to their insertion in a UHV ($\sim 10^{-9}$ Torr) chamber, onto a temperature regulated sample holder maintained at $T = 90$ K. Laser desorption has been achieved using the output of an optical parametric oscillator (OPO) pumped by a 10 ns pulsed Nd:YAG laser. This OPO was tuned at $3.1\text{ }\mu\text{m}$ in order to excite resonantly the O–H stretching mode of water molecules leading to maximum yield desorption of ice [12]. The maximum energy per pulse used was 2.5 mJ. The laser beam was focused through a CaF_2 lens (100 mm) on the sample surface, leading to fluences ca.1 J/cm². The laser–sample interaction leads to vaporization of neutral species (i.e., ions are hardly ever ejected or produced, see Section 3.4.1) from the sample forming a desorption plume propagating normal to the sample surface. The neutral plume is intercepted by the 266 nm beam of a quadrupled Nd:YAG laser used for ionization. Ions were produced directly in the region between the extraction plates of a Wiley–McLaren reflectron time-of-flight mass-spectrometer. Ion detector signals are recorded using a digital oscilloscope (LeCroy) with a time resolution of 0.5 ns.

2.2. Infrared spectroscopy of neat and aqueous solutions of nicotine

The infrared spectra of neat liquid nicotine and a 1:5 nicotine–water solution have been recorded by means of Fourier-transform spectroscopy. 2 μl of each solution were successively deposited on a KBr slide. The IR spectra (Fig. 1) were recorded with a FT-IR Brucker Tensor 27 (2 cm⁻¹ resolution). Due to the strong absorption of water above 1700 cm⁻¹, the spectrum of the nicotine–water solution was only recorded in the 800–1600 cm⁻¹ fingerprint region.

2.3. Structure calculations

The electronic structures of homogeneous and hydrated neutral and radical nicotine complexes have been determined by optimization of starting structures obtained from a systematic search

conducted at the semi-empirical AM1 level. The search degrees of freedom were then the $\text{N}_{12}-\text{C}_{11}-\text{C}_5-\text{C}_4$ torsion angle and the methyl group orientation. The optimizations and analytical frequency calculations were conducted at different levels of theory such as the B3LYP/6-31G* level, the B3PW91/6-311++G** level and the MP2/6-31++G** level according to the number of involved atoms, all using the GAUSSIAN 03 software [13] and a double-core processor (64 bits/2.6 GHz). The optimization procedure was the default termination criteria (Berry algorithm) as implemented in GAUSSIAN 03.

3. Results and discussion

Experimental observation presented here for hydrated nicotine cluster ions can be interpreted in terms of different mechanisms. It is possible to invoke the pre-existence of those clusters in ice and in solution either as charged ions or as neutral species that are further ionized in the gas-phase. It is also possible to invoke aggregation processes taking place during the IR laser resonant desorption/laser ionization. We first investigate the structures of neutral neat and hydrated nicotine clusters and compare their predicted infrared spectra to those experimentally obtained from solutions. We then focus our attention on structures of the hydrated nicotine cluster cations observed through IR laser resonant desorption/laser ionization/mass-spectrometry. The assignment of the mass-spectra, metastable fragmentation and hydrogenation/dehydrogenation processes are then discussed. We then consider the origin of the observed neat and hydrated nicotine clusters.

3.1. Structure of clusters in neutral liquid nicotine

The isolated molecule of nicotine ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$) possesses an aromatic pyridine cycle linked by the C_5-C_{11} bond to a pyrrolidine cycle (Fig. 2). In its neutral form, the two lowest-energy conformers of the nicotine molecule are labeled Nic(A) and Nic(B) characterized by the $\text{N}_{12}-\text{C}_{11}-\text{C}_5-\text{C}_4$ torsion angle, respectively, equal to 140° and 319° . The relative energy difference $E_A - E_B$ between those two conformers is small and depends upon the level of theory. It is, respectively, equal to +1.78 kJ/mol at the B3LYP/6-31G* level, −2.0 kJ/mol at the B3PW91/6-311++G** level and −2.42 kJ/mol at the MP2/6-31++G** level. The distance between the hydrogen-bond acceptors N_1 and N_{12} of the two cycles is shorter in conformer A than in conformer B (respectively, 4.26 and 4.83 Å). Dimer formation is crucial in neat liquid nicotine since a nicotine molecule can only bind to a single other nicotine molecule. The N_1 atom from the pyridine cycle of a given molecule establishes a hydrogen bond with a C_3-H_8 bond of the pyridine cycle of another molecule (Fig. 2). Due to the presence of its methyl group, the N_{12} atom of the pyrrolidine cycle is much more unfavorable for hydrogen bonding.

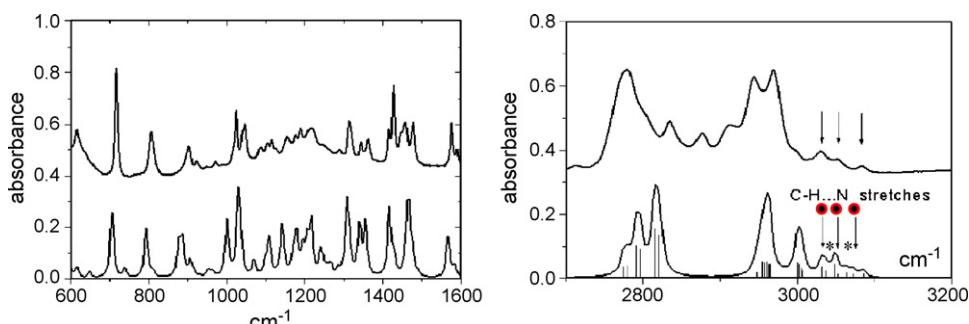


Fig. 1. Experimental (top) and simulated (bottom) infrared spectra of neat liquid nicotine (left) and nicotine in a 1:5 water solution (right). In the right figure, stars correspond to water vibrational modes and circles correspond to concerted vibrational modes involving both nicotine and water molecules.

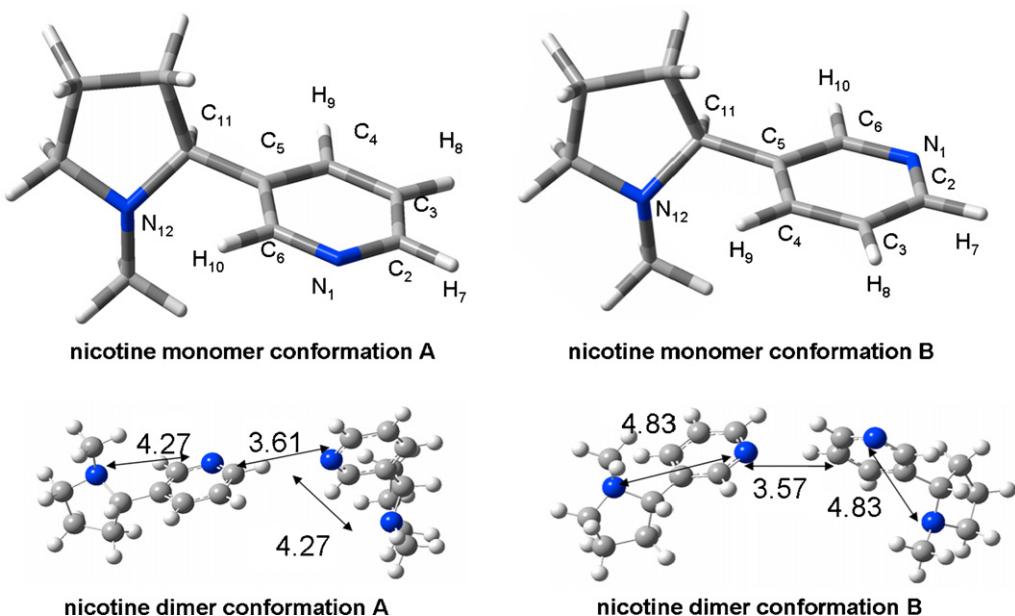


Fig. 2. Top: structures of neutral nicotine conformers A and B. The adopted atom numbering convention is identical to that of Ref. [8]. Bottom: structures of neutral nicotine dimers optimized at the B3LYP/6-31G* level. Intramolecular N₁–N₁₂ and intermolecular C₃–H₈···N₁ bond distances are in Å.

Intermolecular interactions in liquid nicotine are thus dominated by the C₃–H₈···N₁ hydrogen bond and the dispersion interaction between the pyridine cycles.

Binding energies and relative energies of the four possible neutral nicotine dimers have been calculated at the B3LYP/6-31G* level and are provided in Table 1. The most stable homogeneous neutral nicotine dimer is Nic(B)···Nic(B). The mixed Nic(A)···Nic(B) and Nic(B)···Nic(A) dimers are slightly less stable while the Nic(A)···Nic(A) dimer is considerably less stable. The respective strengths of the hydrogen bonding and dispersive interactions have been roughly evaluated by calculating the binding energy of a nicotine molecule to a non-aromatic molecule through an identical C₃–H₈···N hydrogen bond. At this level of theory, hydrogen bonding nearly contributes entirely to the binding energy of the Nic(A)···Nic(A) dimer while it only represents two thirds for the Nic(B)···Nic(B) dimer. However, it must be stressed that DFT calculations strongly underestimate the contribution of dispersion and thus MP2 calculations would be much more preferable.

From the relative energies, we can have a rough estimate of the relative Boltzmann populations in ice solution at 90 K, respectively, equal to 74% (B···B), 14% (B···A), 12% (A···B) and 0.25% (A···A). The situation is rather similar for the respective different binding energies and we can thus conclude that the Nic(A)···Nic(A) dimer does not contribute significantly to the solution structure. The lowest energy structures of the neutral Nic(A)···Nic(A) and Nic(B)···Nic(B) dimers are displayed in Fig. 2.

The optimized neutral nicotine trimer (conformer B) structure calculated at the B3LYP/6-31G* level is provided as *Supplementary data*. The comparison between the experimental FT-IR spectrum of neat liquid nicotine and the corresponding simulated spectra at the B3LYP/6-31+G* level is displayed in Fig. 2. The IR absorption spec-

trum of neutral nicotine comprises two well-separated regions. In the 800–1600 cm⁻¹ range, the simulated spectra of the neutral monomer and the neutral dimer are both in fair agreement with the experimental spectrum. In this range, the influence of C₃–H₈···N₁ hydrogen bond formation is negligible and the infrared absorption properties of liquid neutral nicotine are correctly described by those of the isolated monomer. On the contrary, the absorption spectrum of liquid neutral nicotine in 2500–3200 cm⁻¹ range formation is sensitive to the formation of clusters. The spectral signature of C–H···N hydrogen bond formation is provided by the observed red-shifts of the three C–H stretches of the pyridine cycle. Those calculated red-shifts are nearly identical (within 2 cm⁻¹) for the four Nic(A or B)···Nic(A or B) dimers. The values of those red-shifts in the Nic(B)···Nic(B) dimer with respect to the corresponding monomer are given in Table 2. The hydrogen bonds responsible for the formation of clusters in nicotine are very weak as shown by the low values of the induced spectral red-shifts and the large intermolecular C–H···N distances in the 3.5 Å range (Fig. 2).

3.2. Cluster structures in nicotine aqueous solution

In order to interpret the FT-IR spectrum of nicotine in water, neutral nicotine–water complex (further denoted as Nic(H₂O)_n) structures have been investigated. The main hydrogen binding sites of neutral nicotine for water molecules are the N₁ and N₁₂ atoms, respectively, belonging to the pyridine and pyrrolidine cycle. In the lowest-energy configuration of the Nic(H₂O)₁ complex, the water

Table 2

Experimental and calculated stretch frequencies of the C–H bonds of a pyridine cycle engaged into C–H···N hydrogen bonding with the nitrogen atom of the other pyridine cycle in the neutral Nic(B)···Nic(B) dimer

Vibrational frequency (cm ⁻¹)	Experimental	Monomer	Dimer
C–H···N _{sym}	3030	3050	3048
C–H···N _{asym}	3052	3070	3063
C–H···N _{sym}	3082	3083	3076

For comparison, the corresponding stretch frequencies are given for the isolated monomer. Those frequencies are calculated at the harmonic B3LYP/6-31+G* level with an applied scale factor equal to 0.9614.

Table 1

Relative energies and binding energies of the different neutral nicotine dimers calculated at the B3LYP/6-31G* level

Dimer	A···A (kJ/mol)	B···B (kJ/mol)	A···B (kJ/mol)	B···A (kJ/mol)
E _{relative}	5.7	0	1.75	1.67
E _{binding}	6.6	8.8	8.8	11

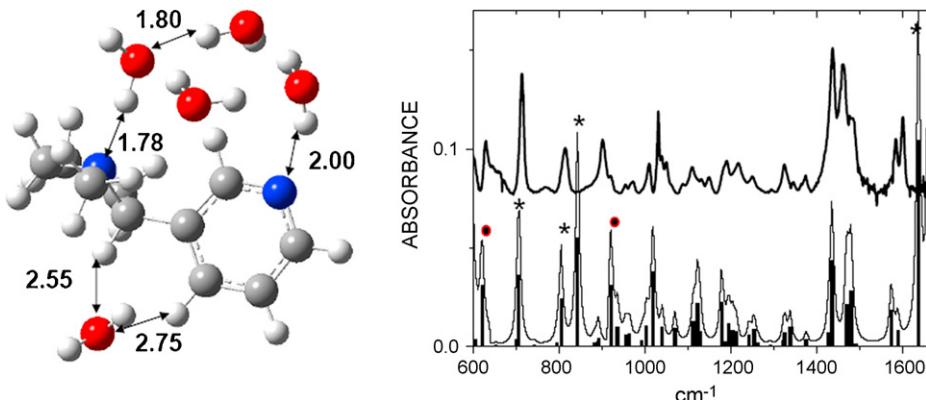


Fig. 3. Left: optimized structure of a Nic(H₂O)₅ complex calculated at the B3LYP/6-31G* level (distances are in Å). Right: experimental FT-IR spectrum of nicotine in a 1:5 water solution. Simulated vibrational spectrum (bottom) of the optimized neutral nicotine-[water]₅ complex calculated at the B3LYP/6-31G* level. Stars correspond to water vibrational modes and circles correspond to concerted vibrational modes involving both nicotine and water molecules.

molecule establishes a bridge between the two cycles with a strong O-H···N₁₂ bond and a weak C₆-H₁₀···O bond. The corresponding binding energy is then rather large as compared to the neat nicotine case and evaluated as 0.41 eV at the B3LYP/6-31G* level (the corresponding structure is provided as [Supplementary data](#)). Additional water molecules can bind either to this water molecule then forming a growing water droplet, to the N₁ atom or more weakly through formation of two C-H bonds with binding energies ca. 0.1 eV ([Fig. 3](#)). Many local minima coexist on the potential energy hyper-surfaces and a full exploration has not been undertaken. The presented structure is thus only a sample. When the number of water molecules increases, the structure of the nicotine molecule is slightly modified. The N₁₂-C₁₁-C₅-C₄ torsion angle varies from 140° in the monomer to 126° in the mono-hydrated complex and down to 125° in an octo-hydrated complex.

3.3. Structures of neat and hydrated nicotine radical cation clusters

The isolated nicotine radical cation (further denoted Nic⁺) has two conformers characterized by the N₁₂-C₁₁-C₅-C₄ torsion angle, respectively, equal to 125° and 300°. The binding energy of the Nic⁺···Nic dimer is equal to 0.63 eV at the B3LYP/6-31G* level. Structures of (Nic⁺(H₂O)_n) complexes are provided as [Supplementary data](#). In the lowest-energy configuration of the singly hydrated complex, the water molecule dipole is oriented by the positive charge of the nicotine radical cation located on the pyrrolidine cycle. In more hydrated nicotine radical cation complexes, the structure of the water molecule network is the result of the competition between hydrogen bonds and charge-dipole interactions. The N₁₂-C₁₁-C₅-C₄ torsion angle then increases up to 130° in the octo-hydrated complex.

3.4. Neat and hydrated nicotine cluster generation by IR laser resonant desorption

3.4.1. Nicotine: fragmentation, detection efficiency and ionization

A typical result of the IR laser resonant desorption/laser ionization/mass-spectrometry approach applied to a frozen nicotine/water (1%) sample is presented in [Fig. 4](#). The base peak at *m/z*=162 corresponds to the intact nicotine radical cation Nic⁺. Some fragmentation of nicotine is present as shown in the *m/z*<162 region in [Fig. 4](#) but to a less extent than in the case of electron ionization [[14–16](#)]. The main fragments are *m/z*=39, 42, 55, 65, 84, 93, 105, 119 and 133, corresponding to fragmentation channels already observed in mass-spectrometry studies on nicotine [[15,17,18](#)]. Addi-

tional signals are detected at *m/z*=106 and 147. These products are reported to be formed by nicotine pyrolysis [[15,18](#)] in a specific range of temperature (850–950 K). These temperatures are slightly higher than those usually reached by laser resonant desorption of ice in the given experimental conditions (close to the critical temperature of water, *T_c*=647 K), leading to a phase-explosion process, i.e., the release of the whole interaction volume into gas phase on a very short time scale [[19,20](#)].

In order to evaluate the sensitivity of the method, we below provide an estimation of the desorbed quantity of nicotine per laser shot. The sample volume desorbed by each pulse is approximated as a cylinder of 300 μm length and 0.3 μm diameter. The latter value has been obtained previously for the study of pure ice samples [[12,19](#)] and is mainly determined by the optical penetration depth of the laser. In the present case, considering the low concentration of the solution and the lower absorption coefficient of nicotine, as compared to ice at 3.1 μm [[21](#)] the optical properties of the samples were approximated by those of pure ice. The desorbed volume is thus $2 \times 10^{-14} \text{ m}^3$ indicating an amount of nicotine as low as ~200 pg available for detection for each laser pulse. This value represents an improvement of several orders of magnitude as compared to the previous results of Morrical and Zenobi [[22](#)] who reported a minimum of 10 μg of pure nicotine required to produce a measurable signal by L2MS.

3.4.2. Nicotine clusters: hydrogenation/de-hydrogenation, series assignment, metastable fragmentation

The most important signals detected in the present experiment are due to clusters formed from nicotine in its intact molecular form. Nevertheless, these signals are accompanied by smaller ones with *m/z* lower or higher by 1 amu than the corresponding clusters, indicating the loss or gain of one hydrogen atom. This kind of hydrogenated and de-hydrogenated clusters are major products of laser desorption/laser ionization of ices doped with oxygen-containing organic molecules (formaldehyde, alcohols) [[20,23](#)].

In addition to the intact nicotine cation Nic⁺ at *m/z*=162, the mass-spectra exhibit a significant amount of de-hydrogenated nicotine (*m/z*=161, relative intensity ~20%). This de-hydrogenation process has also been observed in electron impact ionization and most probably occurs in the parent cations. The present degree of de-hydrogenation resulting from laser desorption/laser ionization is however lower than those previously observed by different methods of ionization [[14–16,24](#)].

The signal at *m/z*+1 is due to the contribution of heavier isotopes (¹³C, ¹⁵N or ²H, ¹⁷O) but the addition of H atoms to nicotine molecules or to clusters must also be considered. Indeed, the

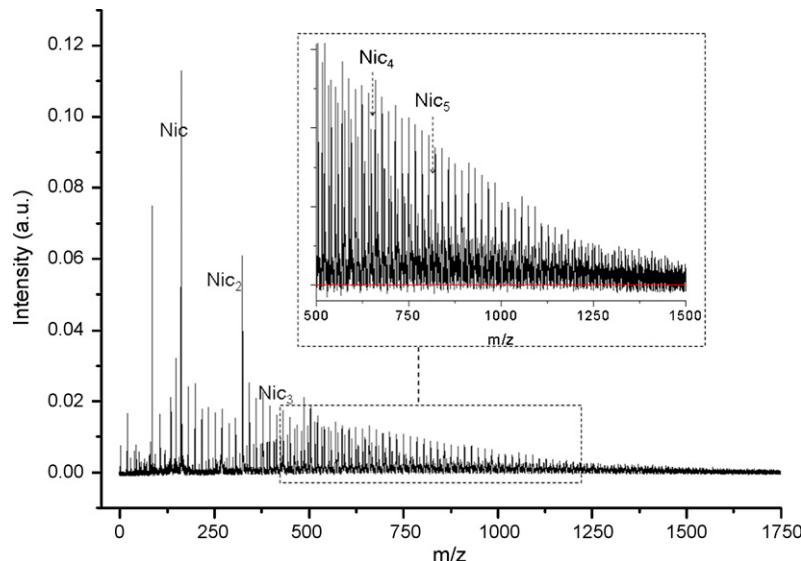


Fig. 4. Overview of the mass-spectrum obtained by IR laser resonant desorption of a nicotine/water ice mixture.

signal intensity is higher than the calculated isotopic contribution (11.8% for nicotine) signifying that the hydrogenated clusters ($(\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n)\text{H}$) are formed in the initial solution or during the desorption/ionization processes. The relative intensity of these signals corrected for the isotopic contribution is $\sim 5\text{--}10\%$ of the corresponding $(\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n)$ hydrated clusters. The predominance of de-hydrogenated over hydrogenated clusters is corroborated by the results of a theoretical study on pyridine ion in water complexes [25] indicating a higher stability for hydrated clusters (1–5 water molecules) formed by one molecular pyridine ion.

The hydrogenation degree (defined as the ratio of hydrogenated over non-hydrogenated species) is more important for the nicotine molecule and for “neat” nicotine clusters as compared to hydrated clusters. Considering the nitrogen atoms (N_{11} and N_{12}) as hydrogenation sites, the water molecule(s) in clusters will preferentially occupy these sites (see Fig. 5), hence reducing the hydrogenation probability (see Section 3.2). This is not the case for “neat” nicotine molecules, where only N_{11} atom will participate into formation of H-bonds, leaving the N_{12} available for the hydrogenation (see Section 3.1).

De-hydrogenated species are also observed at $m/z=1$, corresponding to the $(\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n)-\text{H}$ series. As the presence of the de-hydrogenated nicotine in the ice sample is very unlikely, the occurrence of these species must be linked to the desorption

and/or ionization processes. The same trend observed for hydrogenation of “neat” nicotine vs. hydrated clusters is observed for de-hydrogenation. The lower degree of de-hydrogenation for the hydrated clusters seems to indicate that the availability of H atoms for fragmentation reactions is reduced by the presence of water molecules.

The signals detected at $m/z > 163$ correspond to molecular aggregates. Fig. 4 displays an expanded view of a part of the mass-spectrum with the proposed assignment for the most intense peaks. An increment of 18 amu indicates the addition of one water molecule. The $\text{Nic}(\text{H}_2\text{O})_n$ series can be undoubtedly followed up to $n=8$. A mass coincidence appears at $m/z=324$, due to the fact that the mass of nine water molecules equals that of one nicotine molecule. Therefore, this peak can be attributed to both Nic_2 and $\text{Nic}(\text{H}_2\text{O})_9$ clusters. From here on, each signal at $m/z=p^*162+n^*18$ can be attributed to $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n$, but also to $\text{Nic}_{p-1}(\text{H}_2\text{O})_{n+9}$, $\text{Nic}_{p-2}(\text{H}_2\text{O})_{n+18}$, etc. The evolution of the peak intensities in Fig. 5 clearly shows a steep increase above $m/z=324$ (with respect to the preceding peak evolution). This leads us to consider the contribution of both $\text{Nic}(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Nic}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-9}$ to these signals. Following these assertions and considering Fig. 4, we interpret our experimental spectra as the observation of “neat” Nic_p clusters and associated $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n$ hydrated series up to at least $p=5$ (an estimation of the maximum number n of water molecules in a series will be given further below).

Fig. 5 also displays the presence of another series of peaks (marked with a star), situated at non-integer m/z values. These peaks correspond to “daughter ions” formed by metastable fragmentation of the clusters during the flight through the field-free zone of the mass-spectrometer, due to an excess of internal energy received during the desorption and/or ionization processes. After fragmentation, “daughter ions” possess a velocity equal to that of “parent ions” but have a lower kinetic energy. This reduces the amount of time they spend in the reflectron, making their total time-of-flight shorter than that of the corresponding “parent ions”. A theoretical calculation of the time-of-flight for the “parent” and “daughter ions” allowed us to assign the peaks mentioned above to the charged fragments originating from the evaporation of one water molecule: $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n^+ \rightarrow \text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$. The intensity of these fragments with respect to the parent ions increases with the mass, with a maximum in the $m/z=500\text{--}600$ range. Moreover, as the mass increases further more, a second series of daughter

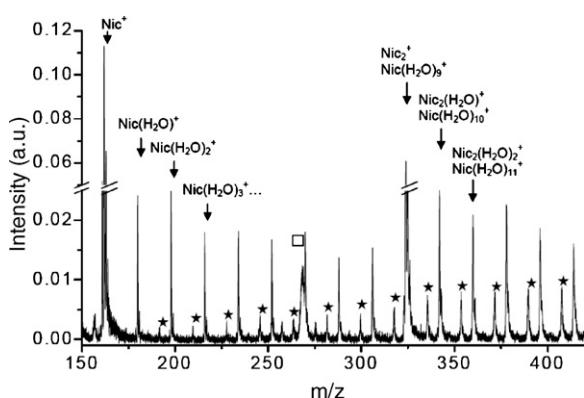


Fig. 5. Zoom on the first $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n^+$ clusters. The stars indicate the charged fragments generated by metastable evaporation of one water molecule. The square is associated with metastable dissociation of Nic_2^+ (see text).

ions appears, with a maximum after $m/z = 1000$. This series is attributed to the fragments generated by the metastable evaporation of two water molecules. At high mass, these daughter ions series will eventually become more intense than the parent series. A more detailed future study of this fragmentation behaviour can offer some hints on the stability of these aggregates. Note also that the “neat” Nic_p clusters can also undergo metastable fragmentation by the loss of one nicotine molecule or other fragments: an example is given in Fig. 5 (peak marked with a square, originating in the dissociation of the dimer ion into a charged and a neutral monomer).

From a practical point of view and in order to evaluate the abundance of the different $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters produced by desorption/ionization, we also have to consider the contribution of the daughter ions. The evolution with mass of the $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n$ signals, the evolution of the fragments generated by metastable evaporation of one and two water molecules, and that corrected for the contribution of the fragments are provided as *Supplementary data*. A detailed treatment leads to a rough estimation of a maximum number n of water molecules associated with a given $\text{Nic}_p(\text{H}_2\text{O})_n$ series in the range of 15–20. As measurable signals can still be obtained at m/z as high as 1800, we can then infer a maximum number of nicotine molecules $p \sim 9$. Taking into account this contribution, the increase of signal intensities with addition of even numbers of H_2O molecules, as observable in Fig. 5, is much less marked. This observation might be an information on the relative stability of the cluster in gas-phase rather than in solution.

3.4.3. Origin of the observed neat and hydrated nicotine clusters

A crucial question we now address concerns the origin of the clusters we observe through mass-spectrometry. We wish to examine whether or not those clusters originate from clusters already existing in the solution. Experimentally, we observed that only very few ions are directly ejected from the sample. Those ions do not require the presence of the UV laser and appear in the mass-spectra at negative times since the ionization pulse provides the time origin. Brutschy et al. [26] estimate that about only a fraction of one in 10^4 of solvated ions is ejected. According to the “lucky survivor” model [27], this small efficiency is due to the sudden decrease of water dielectric constant during the very fast non-equilibrium phase transition induced by photon absorption. This facilitates the recombination of the no-longer shielded anions and cations such that only a small fraction of ions can be detected in the experiments. In other words, even if the presence of cations in solution is possible, the desorption process will prevent their direct observation.

In order to get some further insight on the cluster formation mechanism, a study of the evolution of the velocity distribution with the cluster size has been performed by varying the delay Δt between desorption and ionization laser pulses (for details see [20]). The obtained results are similar to those from studies performed on pure water cluster series in Ref. [28]. In particular, we can evidence a clear distinction between heavy and light clusters (roughly, monomers, dimers and with few water molecules). This finding is in agreement with molecular dynamics simulations developed by Zhigilei [29]. Indeed, this theoretical work suggests that the molecules and lightest clusters are ejected from the sample surface with high velocity as a result of the explosive decomposition of the over-heated material, while the heavier clusters should appear as a result of the fast (i.e., during the desorption) evaporation of transient liquid structure and droplets generated by the laser irradiation. Moreover, one can observe in the mass-spectra that the heavier clusters contribution diminishes when they spend more time in the plume. This reveals unambiguously a fragmentation process of these clusters into monomers and smaller size aggregates, taking into account the slow decay of these species in their

velocity distributions. This strengthens our hypothesis of the pre-existence of small clusters in frozen solution. However, we must take into account that a fraction of small clusters also results from in-plume processes while the large clusters rather come from the desorption.

4. Conclusion

Neat nicotine and nicotine–water mixtures have been experimentally studied by means of infrared spectroscopy and infrared laser resonant desorption mass-spectrometry. The analysis of infrared absorption spectra of those mixtures has been conducted by means of DFT calculations of the homogenous Nic_n and $\text{Nic}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters. In neat nicotine, the simulated spectra show that the presence of C–H···N hydrogen bonds is responsible for the formation of homogenous $(\text{Nic})_n$ clusters. Structure calculations also provide the different binding sites of water molecules to neutral and radical cation nicotine in the observed clusters. The major components of the laser resonant desorption mass-spectra of frozen nicotine–water solutions are $(\text{Nic}(\text{H}_2\text{O})_n)$ and $(\text{Nic}_2(\text{H}_2\text{O})_n)$ clusters. It is shown that those clusters both originate from the sample and from in-plume fragmentation of larger clusters generated during the desorption process.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ijms.2008.07.037.

References

- [1] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, Int. J. Mass Spectrom. 233 (2004) 267.
- [2] A. Shidadeh, R. Saleh, Food Chem. Toxicol. 43 (2005) 655.
- [3] R.M. Maduro, M. Aznar, Fluid Phase Equilib. 259 (2007) 83.
- [4] S. Amiri, M. Sansom, P. Biggin, Protein Eng. Des. Sel. 20 (2007) 353.
- [5] A. Roos, W.F. Boron, Physiol. Rev. 61 (1981) 297.
- [6] D.E. Elmore, D.A. Dougherty, J. Org. Chem. 65 (2000) 742.
- [7] P.S. Hammond, Y. Wu, R. Harris, T.J. Minehardt, R. Car, J.D. Schmitt, J. Comput. Aided. Mol. Des. 19 (2005) 1.
- [8] C. Munoz-Caro, A. Nino, M. Mora, S. Reyes, F.J. Melendez, M.E. Castro, THEOCHEM. J. Mol. Struct. 726 (2005) 115.
- [9] J. Graton, M. Berthelot, J.F. Gal, S. Girard, C. Laurence, J. Lebreton, J.Y. Le Questel, P.C. Maria, P. Naus, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 10552.
- [10] M. Seydou, G. Gregoire, J. Liquier, J. Lemaire, F. Lecomte, J.P. Schermann, C. Desfrancois, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 4187.
- [11] T. Takeshima, R. Fukumoto, T. Egawa, S. Konaka, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 8734.
- [12] C. Focsa, C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, J.L. Destombes, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) S1357.
- [13] M. Frisch, J. Trucks, G.W.H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskor, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian Package in I. Gaussian (Ed.), Pittsburg, PA, 2003.
- [14] F.W. McLafferty, Anal. Chem. 28 (1956) 306.
- [15] A.M. Duffield, H. Budzikiewicz, C. Djeraassi, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 2926.
- [16] NIST Chemistry WebBook, W.G. Mallard (Ed.), NIST Standard Reference Database.
- [17] R.L. Stedman, Chem. Rev. 68 (1968) 153.
- [18] J.P. Williams, N.M.M. Nibbering, B.N. Green, V.J. Patel, J.H. Scrivens, J. Mass Spectrom. 41 (2006) 1277.
- [19] C. Focsa, B. Chazallon, J.L. Destombes, Surf. Sci. 528 (2003) 189.
- [20] C. Mihesan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, Surf. Sci. 566 (2004) 650.

- [21] J.M. Garrigues, A. Pérez-Ponce, S. Garrigues, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta* 373 (1998) 63.
- [22] B.D. Morrical, R. Zenobi, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 801.
- [23] M. Ziskind, C. Mihesan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 991.
- [24] W.D. Davis, *Environ. Sci. Technol.* 11 (1977) 593.
- [25] M.C. Sicilia, C. Munoz-Caro, A. Nino, *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 139.
- [26] N. Morgner, T. Kleinschroth, H.D. Barth, B. Ludwig, B. Brutschy, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 18 (2007) 1429.
- [27] M. Karas, M. Gluckman, J. Schäfer, *J. Mass Spectrom.* 35 (2000) 1.
- [28] C. Mihesan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J.L. Destombes, *Appl. Surf. Sci.* 248 (2005) 238.
- [29] L. Zhigilei, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 339.

Coupling of desorption and photoionization processes in two-step laser mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons

A. Faccinetto · K. Thomson · M. Ziskind · C. Focsa

Received: 12 October 2007 / Accepted: 9 April 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract The response of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to different desorption and ionization fluences has been investigated in a laser desorption/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry scheme. The results evidence an intricate relationship between the desorption and ionization steps, tentatively attributed to the amount of internal energy acquired by the desorbed molecules. Different behaviors have been found for the various PAHs considered, leading to a parametric “signature” for each species. Moreover, some insights on the fragmentation mechanism of the desorbed PAHs have been obtained, with possible interpretation in the frame of a “ladder-switching” model.

PACS 68.43.Tj · 82.80.Rt · 33.80.Rv

A. Faccinetto · K. Thomson · M. Ziskind (✉) · C. Focsa
Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR 2416), Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d’Ascq cedex, France
e-mail: ziskind@phlam.univ-lille1.fr

A. Faccinetto · K. Thomson
Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l’Atmosphère (UMR 8522), Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR 2416), Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d’Ascq cedex, France

Present address:
K. Thomson
NRC, Institute for Chemical Process and Environmental Technology, Bldg. M-12, 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario K1A 0R6, Canada

1 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are important precursors and growth species of carbonaceous soot particles, and thus influence the quantity and morphology of particulate emission from various combustion processes [1, 2]. Furthermore, PAHs adsorbed on the surface of soot particles contribute to their carcinogenicity. Therefore, there is scientific interest in characterizing and quantifying these adsorbed PAHs in order to provide key information about the mechanism of the soot formation for various fuels and combustors and to understand their health impact. This has motivated various studies [3–10]; however, an extensive characterization of the PAHs absorbed onto soot particles remains a challenge.

We have developed an experimental setup based on the coupling of laser desorption, multiphoton ionization and time-of-flight mass spectrometry (LD/LI/TOF-MS), dedicated to this study, with particular focus on the dependence of the adsorbed species on the stage of combustion and the nature of the fuel. In previous papers [11–14], the influence of various experiment parameters (e.g., fluence and wavelength of desorption and ionization lasers) on the measured mass spectra of PAH samples has been explored. Particularly in [14], a specific response of each PAH has been evidenced by varying the energy of the desorption laser pulse, providing a “signature” of the molecule being desorbed, while in [13] mass spectra obtained for different ionization laser beam geometries, shaped through the use of spherical or cylindrical lenses, have been compared. In the latter case, the larger/increased ionization volume has greatly enhanced the sensitivity of the diagnostic, allowing the use of significantly lower fluence and consequently avoiding the presence of PAH fragments in the spectra. Moreover, these studies underlined an intricate coupling between desorption and

ionization fluences. By increasing either of these parameters, one can drastically reduce the range of fluences of the other over which the detection of fragmented-free spectra is possible/efficient. This effect was likely due to an increase of internal energy of the desorbed molecules which could facilitate the fragmentation at lower ionization fluences.

The present study proposes a systematic investigation of this coupling in the desorption fluence–ionization fluence (F_D , F_{ION}) plane. These two parameters are precisely measured by using aperture imaging/relay configurations. The results confirm the role of the desorbed molecules internal energy in the analysis process and strengthen the idea of a specific behavior (parametric “signature”) of each PAH to the probing parameters. Furthermore, new insights are given on the fragmentation pathways of the ejected PAHs in the frame of a “ladder-switching” model.

2 Experimental setup

The experimental procedure can be divided into three key steps: laser desorption of the solid sample, laser ionization, and time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS). Each one is described briefly below taking into account changes to the optics used for shaping the desorption and ionization laser pulses, while additional information on the apparatus is available from previous papers [9, 11–14]. PAH samples are irradiated in vacuum (10^{-9} Torr) at normal incidence by the beam of a 7 ns doubled Nd:YAG laser ($\lambda = 532$ nm, Quantel Brilliant) shaped using an aperture and a 10 cm focal length plano-convex CaF_2 lens to form a homogeneous fluence 1 mm-diameter spot on the sample surface [15]. Laser fluences of 0.01 to 1 J/cm^2 are typically used and induce desorption of neutral species from the sample, forming a desorbed plume which propagates normal to the sample surface and between the mass spectrometer extraction voltage plates.

The desorbed plume is irradiated by a 7 ns quadrupled Nd:YAG laser ($\lambda = 266$ nm, Continuum Powerlite) aperture using a 0.5×10 mm slit and relay imaged to the center of the extraction voltage plates using 50 and 30 cm plano-convex quartz lenses, forming a homogeneous (maximum 30% variation) fluence laser sheet with a cross section of $\sim 0.3 \times 6 \text{ mm}^2$. The fluences used ranged from 0.01 to 5 J/cm^2 . Timing of the desorption and ionization lasers is controlled using a digital four channels delay generator (SRS DG535) and set for a delay of 50 μs between the two lasers. The ions are mass-analyzed in a 1-m reflectron TOF-MS (RM Jordan). A mass resolution of $m/\Delta m \sim 1000$ is achieved throughout a typical spectrum. Ion detector signals are recorded using a digital oscilloscope (LeCroy) at a time resolution of 4 ns/point.

3 Results

3.1 Fluence distributions

Figure 1 displays the evolution with ionization fluence (F_{ION} distribution) of three PAH parent peaks intensity for different desorption fluences, F_D . In order to make interpretation easier, the distributions have been shifted vertically up with increasing F_D and the absolute intensity scale has not been reported; however, the raw data unambiguously indicates a better efficiency between $F_D = 0.13$ and 0.25 J/cm^2 for pyrene, 0.25 and 0.5 J/cm^2 for anthracene, 0.53 and 0.85 J/cm^2 for acenaphthene. The desorption threshold (pointed on the three plots by horizontal dashed lines) is defined as the minimum desorption fluence sufficient to eject PAHs from the sample (and detect them, given the ionization fluence is sufficient). Above this threshold, the F_{ION} distributions are all characterized by a sudden rise at low ionization fluences, an optimum yield then a decrease at higher ionization fluences, with all these parameters depending on F_D . This behavior is to be linked to the competition between ionization of parent PAHs (i.e., present in the desorption plume) and the PAH fragmentation processes under UV exposure [13]. The efficiency of the multi-photoionization increases up to the optimum yield and above this limit photofragmentation progressively dominates, accounting for the observed fading of the signal with further increasing F_{ION} .

With increasing F_D , F_{ION} distributions are simultaneously narrowed and shifted to lower fluences. These modifications are attributed to the increase of internal energy with higher F_D , leading to an easier ionization. This effect explains the shifting of the F_{ION} distributions to lower values and also their steeper slope with increasing F_D . However, at even higher F_D values, the amount of internal energy is so important that fragmentation will also be favored and will eventually dominate, which explains the marked narrowing of the distributions. At these high desorption fluences an intense flux of particles will be ejected from the surface and one cannot eliminate the possible contribution of in-plume collisions, besides the internal energy acquired at the desorption moment, to the effects described above.

These assertions are corroborated by a symmetric study on the F_D response of two PAHs (pyrene and anthracene) for various ionization fluences, displayed in Fig. 2. In particular, the existence of a maximum yield for a given F_{ION} and the narrowing of the F_D distribution at high ionization fluences highlight again the relationship between desorption and ionization through the increase of internal energy. However, the appearance threshold and the peak yield are typically independent of F_{ION} for values higher than 0.01 J/cm^2 (which is the lowest value accurately measurable in our setup). This observation emphasizes the idea that even at low ionization energies, there is enough photon density to ionize the ejecta.

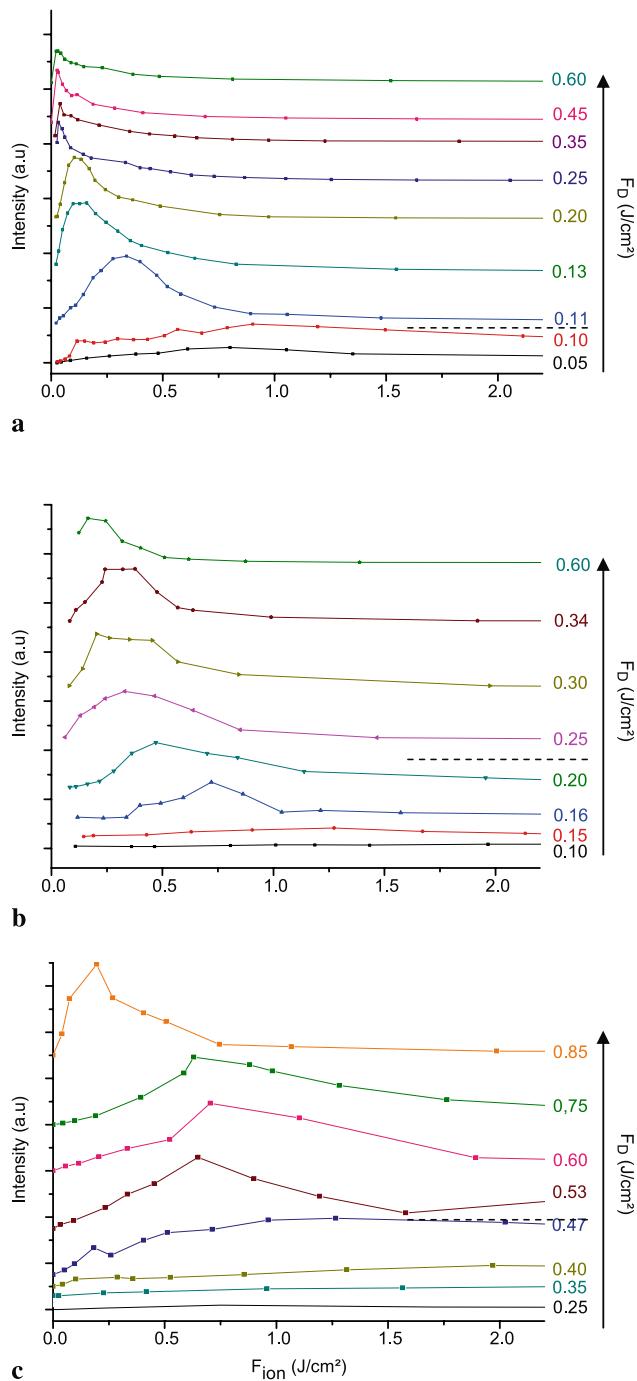


Fig. 1 Evolution of (a) pyrene, (b) anthracene, and (c) acenaphthene peak intensities with the ionization fluence for different desorption fluences

On the other hand, the existence of a well-defined desorption threshold is related to the minimum energy needed to initiate the ejection of the molecules in gas phase, which is essentially related to their properties in condensed phase.

When comparing the F_D distributions of pyrene and anthracene for a given F_{ION} ($0.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ for example) in Fig. 2, a striking difference can be observed in terms of profile

width or location of the optimum yield. These differences have already been noticed for other PAHs using the spherical lens configuration for the ionization laser beam [14] and have been attributed to the different physicochemical properties of the species under study. However, on a general basis some trends remain unchanged, even if a change in F_{ION} affects the profiles. For instance, the F_D range where the desorption yield is high is obviously broader for anthracene than for pyrene, regardless of F_{ION} . This indicates a better efficiency for the laser energy transfer to solid pyrene leading to a higher internal energy for the ejecta, and furthermore to an improved ionization yield as evidenced by Hae-fliger and Zenobi in [16]. It is noted that the ionization potential is not likely to be a critical parameter since all PAHs considered in this study require two photons for ionization (typically 7–8 eV). A more plausible candidate is the presence of vibronic transitions overlapping (at different extents) the 4.7 eV energy of the 266 nm photons employed [16].

For identical reasons, these differences observed in the F_D distributions are found again in the F_{ION} distribution of the three PAHs studied in Fig. 1. It is emphasized that the use of the new ionization configuration (aperture imaging) makes it possible to unveil finer details on the comparison between the profiles associated with the two PAHs, with respect to our previous study performed using a cylindrical focusing arrangement [13]. Indeed, the use of a cylindrical lens led to a much sharper variation of the photon density over the ionization beam profile, with high density in the very center and low (but still sufficient to ionize) density on the wings, while the present aperture imaging setup ensures a much more homogeneous distribution over the entire ionization volume. The steep gradients of the photon density for the cylindrical focusing led to different ionization/fragmentation processes taking place in different regions of the beam profile, and finally to a convolution of these effects in the response to F_{ION} . This convolution is avoided here, thus revealing non-negligible differences in the F_{ION} distributions of pyrene and anthracene for a given F_D .

The specific behavior of different PAHs with respect to the desorption and ionization processes (and to the coupling between them) strengthens the idea suggested in [14] of a parametric “signature” for each PAH, not only on the F_{ION} and F_D axes, but rather in the (F_{ION}, F_D) plane. A good knowledge of these signatures can find important analytical applications.

3.2 Insights on the fragmentation mechanism

When increasing the ionization fluence, one can notice a decrease in the parent PAH signal along with the progressive appearance of fragmentation products. Roughly, four classes of fragments can be distinguished: the aromatic fragments

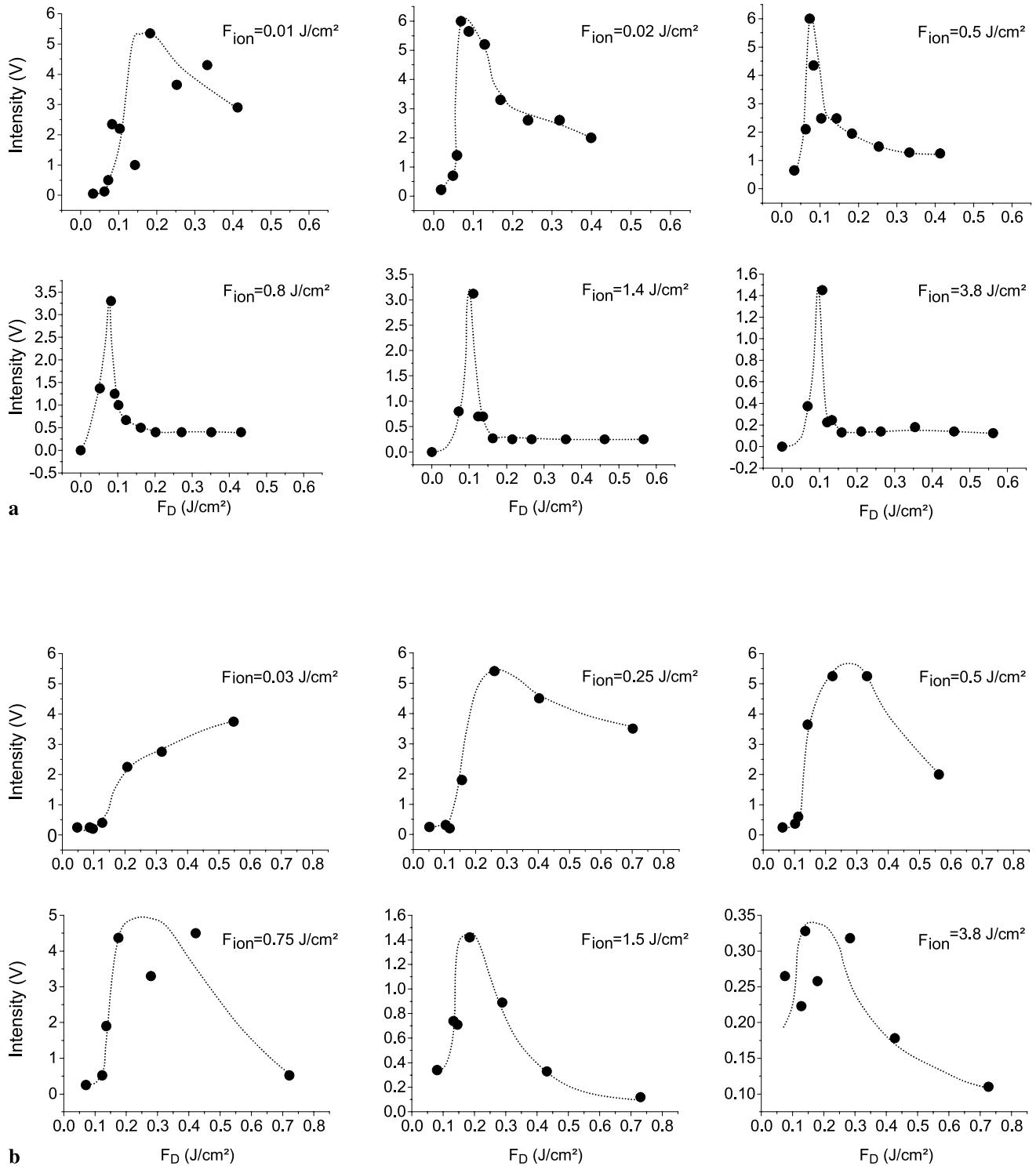


Fig. 2 Evolution of (a) pyrene and (b) anthracene peak intensities with the desorption fluence for different ionization fluences. The dotted lines are guidelines for the eye

(PAH fragments which have conserved aromatic rings) and the heaviest hydrocarbon radicals C_xH_y ($x = 9$ and 10) appear at lowest F_{ION} , followed by the “heavy” C_xH_y ($x = 4$ to 8) then by the lightest C_xH_y ($x = 2$ and 3) and finally by

atomic carbon and hydrogen. In fact, significant atomic carbon and hydrogen signals only appear for very high F_{ION} , reachable with the spherical configuration of the ionization laser beam, see Fig. 2 of [13]. It is noteworthy that in this

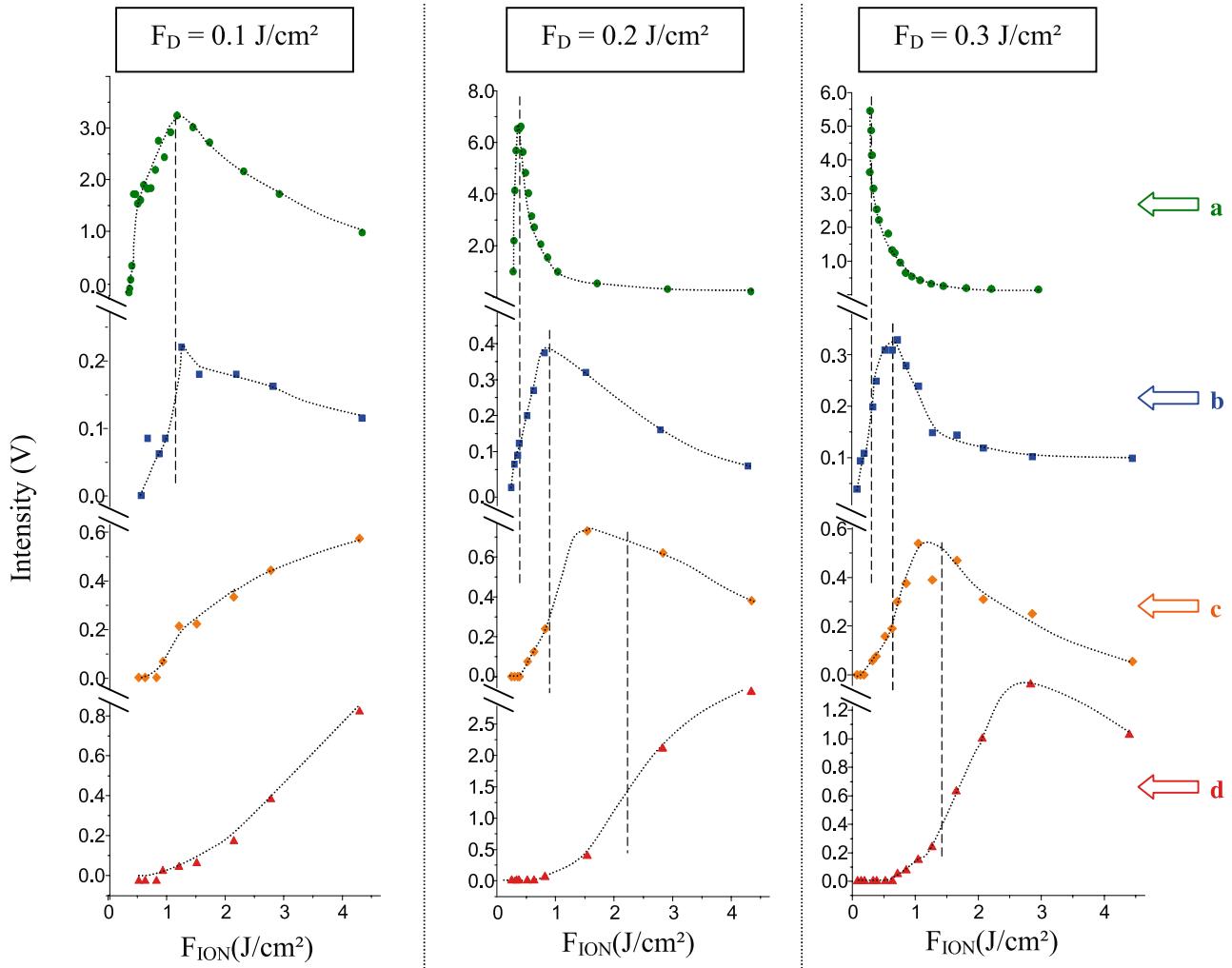


Fig. 3 Evolution of (a) pyrene, (b) aromatic fragments, (c) C_6H_2 and (d) C_3H peak intensities with the ionization fluence for different desorption fluences applied to a pyrene sample. The dotted lines are guidelines for the eye

previous study the distinction between different C_xH_y has been hidden by the convolution effects described above, related to the high gradients in the ionization fluence over the detection volume.

Figure 3 displays at three given F_D values, the evolution with F_{ION} of three selected fragments: an aromatic one (150 amu), a “heavy” radical (72 amu, C_6H_2), and a “light” radical (37 amu, C_3H). For an easier comparison, the response of parent pyrene peak from Fig. 1a has been replotted. It is first noted that whatever the fragment under consideration, the F_{ION} distribution is narrowed and shifted to lower values with increasing F_D . This was previously observed for the parent PAH peak, thus suggesting again the role of the internal energy increase in the progressive dissociation of the various species involved. Moreover, the distributions of the different classes of molecules and fragments are obviously shifted relative to each other for a given F_D . Thus, the beginning of the decrease of the parent PAH signal, indi-

cated on the figures by a vertical dashed line, coincides with the sudden rise of the aromatic fragment. Furthermore, the decrease of this latter coincides with the rise of the heavy C_xH_y , and the decrease of the heavy C_xH_y with the rise of the light one. On the other hand, no direct link has been evidenced between PAH and C_xH_y distributions (i.e., no new inflection was seen in the PAH curves). This indicates that no fusion of fragments nor PAHs occurs during the desorption and ionization processes and gives insight on the fragmentation pathway of the PAH. Thus, even at high fluence, the PAH does not preferentially dissociate in light hydrocarbon radical directly but via aromatic fragments then heavy C_xH_y .

All the observations made above support the presence of a “ladder-switching” fragmentation mechanism [17]. In this model, the nanosecond pulse multiphoton absorption over the ionization threshold is interrupted in the parent species by dissociation channels to fragment ions. Absorp-

tion within these fragment ions then continues until the next dissociation channels “switch over” to a smaller fragment ion.

4 Conclusion

A systematic study on the evolution of the detection efficiency of PAHs with the desorption and ionization fluences in a two-step laser mass spectrometry scheme has been performed. The results clearly show a coupling between these steps, most probably due to the internal energy acquired at the desorption level (although the in-plume collisions cannot be neglected at high fluence). Fragmentation issues have also been unveiled, showing important similarities with a “ladder-switching” mechanism.

Acknowledgements This work is supported by the Institut de Recherche en Environnement Industriel and the ANR SOOT project (ANR-06-BLAN-049). We acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council of Canada for Postdoctoral funding for Kevin Thomson.

References

1. J.A. Miller, J.V. Volponi, J.F. Pauwels, Combust. Flame **105**, 454 (1996)
2. H. Richter, J.B. Howard, Prog. Energy Combust. Sci. **26**, 565 (2000)
3. B.D. Morrical, D.P. Fergenson, K.A. Prather, J. Am. Soc. Mass. Spectrosc. **9**, 1068 (1998)
4. R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, H.C. Chang, Combust. Flame **115**, 285 (1998)
5. S.M. Hankin, P. John, Anal. Chem. **71**, 1100 (1999)
6. R. Zimmermann, L. Van-Vaeck, M. Davidovic, M. Beckmann, F. Adams, Environ. Sci. Technol. **34**, 4780 (2000)
7. V. Carré, L. Vernex-Loset, G. Krier, P. Manuelli, J.F. Muller, Anal. Chem. **76**, 3879 (2004)
8. B. Öktem, M.P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, M.V. Johnston, Combust. Flame **142**, 364 (2005)
9. Y. Bouvier, C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, Proc. Combust. Inst. **31**, 841 (2007)
10. O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaili-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F. Muller, F. Douce, P. Manuelli, Proc. Combust. Inst. **31**, 511 (2007)
11. C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, Chem. Phys. Lett. **423**, 407 (2006)
12. C. Focsa, C. Mihsan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, J.L. Destombes, J. Phys.: Condens. Matter **18**, S1357 (2006)
13. K. Thomson, M. Ziskind, C. Mihsan, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, Appl. Surf. Sci. **253**, 6435 (2007)
14. C. Mihsan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 025221 (2008)
15. D.R. Snelling, G.J. Smallwood, F. Liu, Ö.L. Gülder, W.D. Bachalo, Appl. Opt. **44**, 6773 (2005)
16. O. Haefliger, R. Zenobi, Anal. Chem. **70**, 2660 (1998)
17. U. Boesl, J. Phys. Chem. **95**, 2949 (1991)

Experimental and theoretical investigations of a laser-produced aluminum plasma

S. Gurlui,¹ M. Agop,² P. Nica,² M. Ziskind,³ and C. Focsa³

¹*Faculty of Physics, “Al. I. Cuza” University, Boulevard Carol I no. 11, Iasi 700506, Romania*

²*Department of Physics, Technical “Gh. Asachi” University, Boulevard Mangeron no. 64, Iasi 700029, Romania*

³*Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (UMR 8523), Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications (FR CNRS 2416), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d’Ascq cedex, France*

(Received 1 November 2007; revised manuscript received 6 April 2008; published 13 August 2008)

The formation and dynamics of a laser-produced aluminum plasma have been experimentally and theoretically investigated. The visible-emitting regions of the plasma form two structures with different lifetimes and expansion velocities. The first part of the transient ionic signal simultaneously recorded by a Langmuir probe presents an oscillatory structure. A hydrodynamic model in a nondifferentiable space-time has been established. The numerical simulation of the plasma expansion showed the plasma plume separation into two patterns. Moreover, the self-structuring of the interface appears through a negative differential conductance and the current oscillations are explained as being induced by thermal fluctuations that appear in the plasma cooling processes.

DOI: 10.1103/PhysRevE.78.026405

PACS number(s): 52.38.Mf, 52.30.-q, 47.53.+n, 52.65.-y

I. INTRODUCTION

For a number of experiments involving the interaction of intense laser pulses with matter, it is desirable to know the directionality, velocity, and other parameters of ejected plasma far from the target. Laser film deposition [1], laser-induced breakdown spectroscopy [2], and material processing [3,4] can be viewed as typical applications. A variety of physical processes, for instance laser-material interaction, hydrodynamics, thermal and radiative transport, make analytical description extremely difficult. In this case, numerical simulations are the only viable option. However, the large disparity in spatial and temporal scales involved often makes it impractical to simulate both ablation and plasma expansion to large distances from the target within the framework of one model. For example, a typical calculation would require an adequate description of laser energy deposition which occurs on a time scale of tens of nanoseconds and on a spatial scale on the order of micrometers. Plume modeling has to predict behavior of the plasma at the final stage of expansion that takes place microseconds and centimeters away from the initial event.

According to [5], a possible solution to this problem is to employ more than one model, each suitable for a particular stage, and match them at an intermediate time. Plume evolution includes two important parts—the initial stage is one dimensional (laser spot large compared to skin depth) and the final one consists of three-dimensional expansion [6–10]. The difference is not only geometrical; in the physics it plays the major, defining role. The initial one-dimensional stage occurs during laser energy deposition followed by the very first moments of the expansion. The longitudinal size of the hot material is still much smaller than the transverse size determined by the laser spot. Clearly, laser-material interaction, ionization, energy, and material transport are the significant effects during this period. After some time, the plasma cloud becomes truly three dimensional, but the physics simplifies considerably. At this stage, plume evolution is described by conventional hydrodynamics and is sensitive only to integral parameters of the laser pulse.

According to [6–11], both the elementary physical processes, which require different scale times, and the pattern evolution [12], which requires different degrees of freedom (e.g. from one, at the initial stages, to three, at the final stages of the patterns induced by the laser-produced plasma), imply a nondifferentiable space-time, i.e., fractals [13–15]. This means that the physical parameters are scale dependent and in such a context the scale relativity model has been developed [16]. As an example, the study of the anodic patterns in plasma discharges is one application of this theory [11].

A fractal structure is a manifestation of the universality of self-organization processes in plasma expansion [12], a result of a sequence of spontaneous symmetry-breaking processes [17,18]. Then, a cascade self-organization scenario of the pattern genesis and evolution can be admitted [19]. Also, the dynamics of the transition of plasma from “disorder” to “order” needs a different type of description: the fractal one. This paper attempts to build a dynamics of the “multiparticle” systems on a fractal space-time. The model is applied to the study of an expanding aluminum plasma produced by laser ablation.

II. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental technique is based on a setup (see Fig. 1 for a schematic view) developed mainly for analytical purposes and described in detail elsewhere [20,21]. The experiments were performed in a stainless steel vacuum chamber evacuated by means of a 450 l/s turbomolecular pump to a base pressure below 10^{-6} Torr. A 10 ns neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) pulsed laser beam ($\lambda = 532$ nm) was focused by an $f=25$ cm lens on an aluminum target placed in the vacuum chamber. The estimated spot diameter at the impact point was $\sim 300 \mu\text{m}$. The laser beam energy (1–100 mJ/pulse) was continuously monitored by an OPHIR joulemeter. The energy usually employed was ~ 40 mJ/pulse; this leads to a typical laser intensity of $\sim 5.7 \text{ GW/cm}^2$.

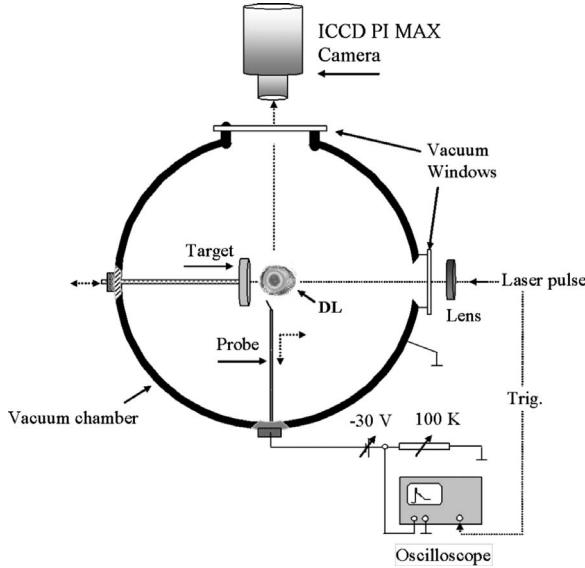


FIG. 1. Schematic view of the experimental setup.

The formation and dynamics of the plasma plume have been studied by means of an intensified charge-coupled device (ICCD) camera (PI MAX, 576X384 pixels, gating time 20 ns) placed orthogonal to the plasma expansion direction. A Nikon lens was used to image the plume onto the camera.

The total ionic current generated by the plasma expansion was measured by a cylindrical Langmuir probe (stainless steel, 0.8 mm diameter, 5 mm length), biased at -30 V (stabilized dc power source) and placed at various positions in the plasma plume (see below for details). The transitory signals were recorded by a 500 MHz digital oscilloscope (LeCroy 9350AM) and transferred to a PC for further analysis (LABVIEW environment).

III. EXPERIMENTAL RESULTS

In Fig. 2 the ICCD images of the expanding aluminum plasma plume at different delays after the laser pulse are given. The images of these structures reveal a splitting process of the plasma blobs into fast and slower parts. According to [12], the two well-localized plasma patterns have an electric double-layer structure. By analyzing the evolution presented in Fig. 2, we conclude the followings (i) In the time interval 10–50 ns after the laser pulse, the visible-emitting regions of the plasma are almost stationary and they form two structures, each of them having a maximum emissive zone (see marks I and II). (ii) After this moment, the first emitting structure flies away and eventually disappears, having an estimated lifetime of ~ 400 ns (iii) Behind the first plasma structure, a second (almost spherical) one is formed and its lifetime is about 1500 ns. It was experimentally observed that this lifetime strongly depends on the laser beam energy. Note that the separation of the two structures takes place on a very short time scale, typically of the order of the laser pulse duration. Such short phase explosion nucleation time lags (5 ns) have already been demonstrated theoretically and experimentally in nanosecond laser ablation with comparable fluences [22–24].

Using experimental data from optical diagnosis, the velocities of the two plasma formations have been calculated by measuring the position of the maximum emissivity at different times. The results are given in Fig. 3. The experimental data were fitted by linear regression and the velocities of the two structures have been estimated. We obtained $v_1=4.66 \times 10^4$ m/s for the first plasma structure [Fig. 3(a)] and $v_2=6.9 \times 10^3$ m/s for the second one [Fig. 3(b)].

The transient ionic currents recorded by the Langmuir probe for various laser beam energies are plotted in Fig. 4(a), and detailed in Fig. 4(b) for the laser energy of 40 mJ/pulse. For these measurements, the probe was located on the expanding plasma symmetry axis (z), at $z=18.5$ mm from the target surface. Analyzing these profiles, we obtained the following results. (i) The current recorded by the Langmuir probe has a multiplet structure. In the region of the probe, the previous two plasma structures are evidenced as two arrival times. Thus, the first part of the transient signal takes about 2 μ s and has an oscillatory structure with the average period of 240 ns, which does not depend on the laser energy [see Fig. 4(a)]. However, for laser energies lower than 2.5 mJ, such an oscillatory structure was not observed. The arrival time of the first ionic peak ranges between 200 and 300 ns and strongly depends on the laser energy. The second part of the ionic transient signal shows a distribution with a maximum at about 3000 ns [see Fig. 4(b)]. (ii) The results obtained by the electrical probe are in good agreement with those recorded by optical methods. As is seen in Fig. 4(b), for the laser beam energy 40 mJ, the ionic current obtained by electrical methods has its maximum at 250 ns, that is, in concordance with the arrival time of the maximum intensity of 200–300 ns shown in Fig. 2 (see the position of the Langmuir probe located on the normal to the target at $z=18.5$ mm). Moreover, taking into account the velocity of the second structure [Fig. 3(b)], this means reaching the Langmuir probe after $t=[18.5 \times 10^{-3}(\text{m})]/[6.9 \times 10^3(\text{m/s})]=2700$ ns, which is in good agreement with the result indicated by the Langmuir probe signal.

More detailed measurements of the ionic current oscillations are given in Figs. 4(c) and 4(d). It results that this feature is preserved by changing the position of the Langmuir probe vs the z distance on the normal to the target [Fig. 4(c)] or by keeping constant this distance and modifying the radial distance (r) to the symmetry expansion axis [Fig. 4(d)]. However, in this last case the current oscillation disappears for $r>10$ mm, i.e., at large radial distance. Although surprising at first sight, the occurrence of such oscillations in the laser ablation plumes has already been shown [25] and is usually explained by plasma double-layer effects.

IV. FRACTAL HYDRODYNAMIC MODEL

Let us suppose that the motion of plasma particles takes place on continuous but nondifferentiable curves, i.e., on fractals [16]. The “nondifferentiability” in the topological dimension $D_T=2$ [13–16] implies the replacement of the standard time derivative d/dt by a new complex operator δ/dt [11,16],

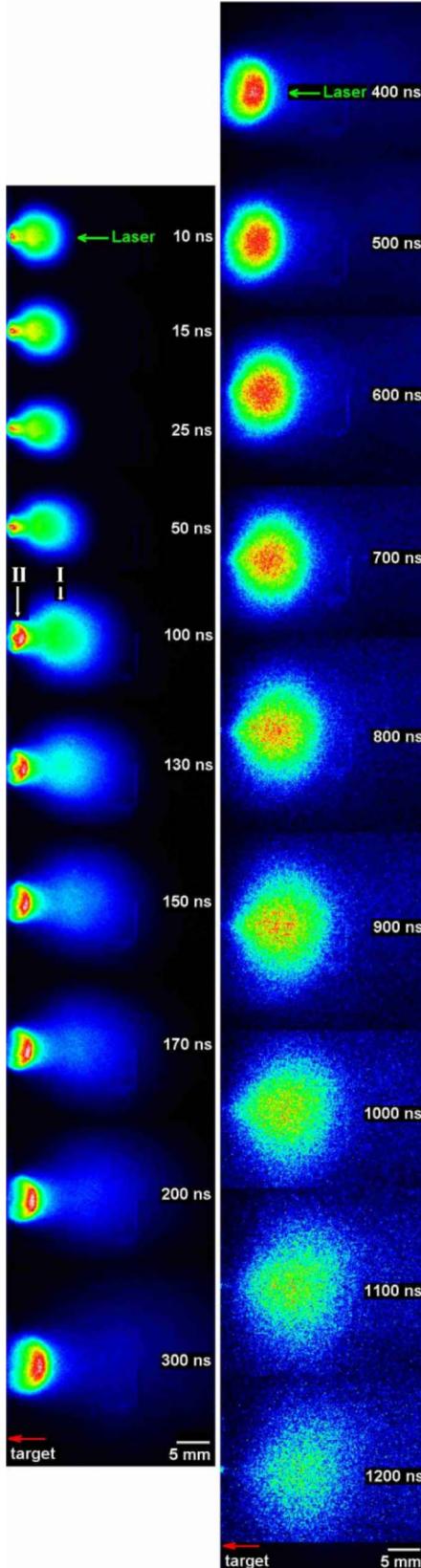


FIG. 2. (Color online) Evolution of the visible emission from the aluminum plasma plume recorded using an ICCD PI MAX camera (gating time 20 ns). The marks I and II show the plasma plume splitting. Successive laser pulses of equal energy (40 mJ/pulse) were used to record the different shots.

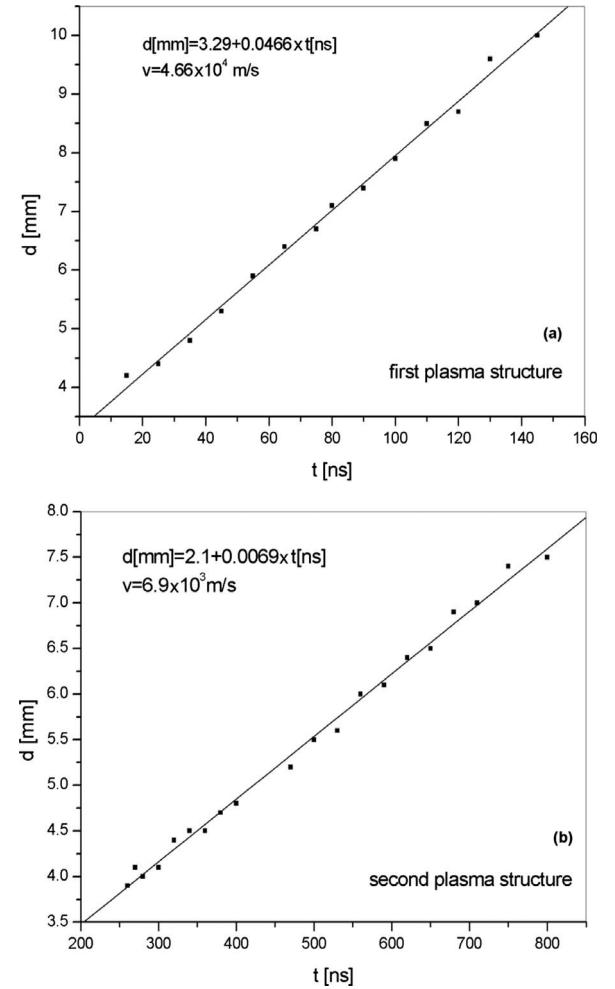


FIG. 3. Expansion velocities of the first (a) and second (b) plasma structures. The position of the maximum emission region is plotted against the delay after the laser pulse.

$$\frac{\delta}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla - iD\Delta,$$

where \mathbf{V} is the complex speed field and D defines the fractal-nonfractal transition, i.e., the transition from explicit scale dependence to scale independence (Nottale's coefficient [16]). As a consequence, the covariant form of the first Newtonian principle in the nondifferentiable space-time is reduced to a generalized Navier-Stokes-type equation,

$$\frac{\delta \mathbf{V}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} - iD\Delta \mathbf{V} = \mathbf{0}. \quad (1)$$

If the plasma is irrotational, $\boldsymbol{\Omega} = \nabla \times \mathbf{V} = \mathbf{0}$, we can choose \mathbf{V} of the form:

$$\mathbf{V} = -2iD \nabla (\ln \psi). \quad (2)$$

Then, Eq. (1) becomes

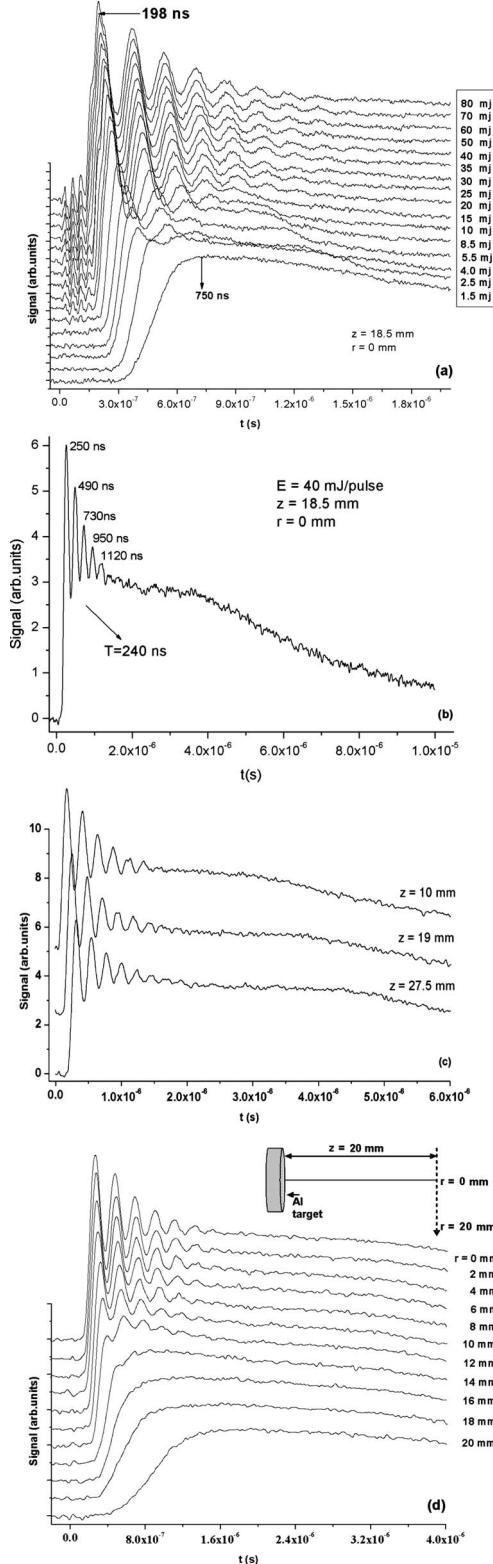


FIG. 4. (a) Transient ionic currents recorded by the Langmuir probe (placed at $z=18.5$ mm on the normal to the target) for different laser pulse energies in the range 1.5–80 mJ, (b) expanded view of (a) for 40 mJ/pulse; (c) transient ionic currents recorded by the Langmuir probe located at various distances on the normal to the target; (d) transient ionic currents recorded by the Langmuir probe keeping $z=20$ mm constant and varying the radial distance r to the expansion axis.

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial V}{\partial t} + \nabla \left(\frac{V^2}{2} \right) - iD\Delta V = \mathbf{0}, \quad (3a)$$

or, in terms of the ψ function, a Schrödinger-type equation results:

$$D^2\Delta\psi + iD\partial_t\psi = 0. \quad (3b)$$

Therefore the function ψ becomes simultaneously the wave function and the complex speed potential (for other details see [11,16]).

Let us consider the wave function, $\psi = \sqrt{\rho}e^{iS}$, with $\sqrt{\rho}$ the amplitude and S the phase of ψ . Then, the complex speed field (2) becomes

$$\mathbf{V} = \mathbf{v} + i\mathbf{u}, \quad (4a)$$

$$\mathbf{v} = 2D \nabla S, \quad (4b)$$

$$\mathbf{u} = -D \nabla \ln \rho. \quad (4c)$$

Introducing (4a)–(4c) in (3a) and separating the real and imaginary parts (for details on the method see [17]), we obtain

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \left(\frac{\mathbf{v}^2 - \mathbf{u}^2}{2} - D \nabla \cdot \mathbf{u} \right) = \mathbf{0}, \quad (5a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{u} + D \nabla \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{0}, \quad (5b)$$

or, up to an arbitrary phase factor which may be set to zero by a suitable choice of the phase of ψ ,

$$[m\partial_t \mathbf{v} + m(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}] = -\nabla(Q^{(2)}), \quad (6a)$$

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (6b)$$

with $Q^{(2)}$ the fractal potential in the topological dimension $D_T=2$ (for details on the topological dimension, see [13–16]),

$$Q^{(2)} = -2mD^2 \frac{\Delta \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} = -\frac{m\mathbf{u}^2}{2} - mD \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (7)$$

The fractal potential depends only on the imaginary part \mathbf{u} of the complex speed field \mathbf{V} and it comes from the nondifferentiability of the fractal space-time.

Assuming that $\nabla Q^{(2)} = -(1/\rho)\nabla p$ with p the pressure (for details on this assertion see [16]), Eqs. (6a) and (6b) of the hydrodynamic model can be written in the standard form,

$$\partial_t(\rho \mathbf{v}) + \mathbf{v} \cdot \nabla(\rho \mathbf{v}) = -\nabla p, \quad (8a)$$

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (8b)$$

Usually, for the numerical simulations, the specific internal energy e and the conservation law

$$\partial_t(\rho e) + \nabla(\rho e \mathbf{v}) = -p \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (9)$$

must be added to the system (8a) and (8b). Details on the method of derivation of these equations are given in Ref. [26].

Formally, Eqs. (8a), (8b), and (9) are similar to the classical hydrodynamic equations used in modeling of the laser plume expansion into vacuum [5,9]. However, there is an essential difference: Eqs. (8a), (8b), and (9) are obtained using the scale relativity theory [16] in the topological dimension $D_T=2$, i.e., in a theory where the physical parameters are scale dependent. We note that in a topological dimension $D_T \neq 2$ of the scale relativity [16], the hydrodynamic equations would be totally different from Eqs. (8a), (8b), and (9).

The wave function of $\psi(r, t)$ is invariant when its phase changes by an integer multiple of 2π . Indeed, Eq. (4b) gives

$$\oint m\mathbf{v} d\mathbf{r} = 2mD \oint dS = 4\pi nmD, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (10)$$

a condition of compatibility between the fractal scale and the nonfractal one. The set of equations (6a) and (6b) represents a complete system of differential equations for the fields $\rho(\mathbf{r}, t)$ and $v(\mathbf{r}, t)$; relation (10) relates each solution $(\rho, \mathbf{v})_n$ with the wave solution ψ in a unique way.

The field $\rho(\mathbf{r}, t)$ is a probability distribution, namely, the probability of finding the particle in the vicinity $d\mathbf{r}$ of the point \mathbf{r} at time t ,

$$dP = \rho d\mathbf{r}, \quad (11a)$$

$$\int \int \int \rho d\mathbf{r} = 1, \quad (11b)$$

the space integral being extended over the entire area of the system. Any time variation of the probability density $\rho(\mathbf{r}, t)$ is accompanied by a probability current $\rho\mathbf{v}$ pointing toward or outward, the corresponding field point \mathbf{r} [Eq. (6b)]. Therefore, Eq. (6b) by means of Eqs. (11a) and (11b) corresponds to the Born postulate.

The position probability of the real velocity field $v(\mathbf{r}, t)$ [Eq. (6a)] varies with space and time similar to that of a hydrodynamic fluid placed in the fractal potential (7). The fluid (in the sense of a statistical particle ensemble) exhibits, however, an essential difference compared to an ordinary fluid [16]: in a rotation motion $v(\mathbf{r}, t)$ increases (decreases) with the decreasing (increasing) distance \mathbf{r} from the center [Eq. (10)].

The expectation values for the real velocity field and the velocity operator $\hat{\mathbf{v}}=-2iD\nabla$ of the fractal mechanics are equal,

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \int \int \int \rho\mathbf{v} d\mathbf{r} = \int \int \int \Psi^* \hat{\mathbf{v}} \Psi d\mathbf{r} = \langle \hat{\mathbf{v}} \rangle_{\text{wave mechanics}}, \quad (12)$$

but at higher orders, $|n|>2$, similar identities are invalid, namely, $\langle v^n \rangle \neq \langle v^n \rangle_{\text{wave mechanics}}$. The expectation for the “fractal force” vanishes at all times (theorem of Ehrenfest [27]), i.e.,

$$\langle -\nabla Q^{(2)} \rangle = \int \int \int \rho(-\nabla Q^{(2)}) d\mathbf{r} = 0, \quad (13)$$

or explicitly

$$2mD^2 \int \int \int \rho \nabla \left(\frac{\nabla^2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{\rho}} \right) d\mathbf{r} = mD^2 \oint (\rho \nabla \nabla \ln \rho) \cdot d\sigma = 0. \quad (14)$$

Two types of stationary states are to be distinguished.

(i) Dynamic states. For $\partial/\partial t=0$ and $\mathbf{v} \neq 0$, Eqs. (6a) and (6b) give

$$\nabla \left(\frac{1}{2} m\mathbf{v}^2 - \frac{m\mathbf{u}^2}{2} - mD \nabla \cdot \mathbf{u} \right) = 0, \quad (15a)$$

$$\nabla(\rho\mathbf{v}) = \mathbf{0} \quad (15b)$$

namely,

$$\frac{1}{2} m\mathbf{v}^2 - \frac{m\mathbf{u}^2}{2} - mD \nabla \cdot \mathbf{u} = E, \quad (16a)$$

$$\rho\mathbf{v} = \nabla \times \mathbf{F}. \quad (16b)$$

Consequently, the nonfractal inertia $m\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$ and fractal force $-\nabla Q^{(2)}$ are in balance at every field point [Eq. (15a)]. The sum of the nonfractal kinetic energy $m\mathbf{v}^2/2$ and fractal potential $Q^{(2)}$ is invariant, i.e., equal to the integration constant $E \neq E(\mathbf{r})$ [Eq. (16a)]. $E \equiv \langle E \rangle$ represents the total energy of the dynamic system. The probability flow density $\rho\mathbf{v}$ has no sources [Eq. (15b)], i.e., its streamlines are closed [Eq. (16b)].

(ii) Static states. For $\partial/\partial t=0$ and $\mathbf{v}=0$, Eqs. (6a) and (6b) give

$$\nabla \left(-\frac{m\mathbf{u}^2}{2} - mD \nabla \cdot \mathbf{u} \right) = 0, \quad (17)$$

i.e.,

$$-\frac{m\mathbf{u}^2}{2} - mD \nabla \cdot \mathbf{u} = E. \quad (18)$$

Thus, the fractal force, $-\nabla Q^{(2)}$ has the zero value [Eq. (17)]. The fractal potential $Q^{(2)}$ is invariant, i.e., equal to the integration constant $E \neq E(\mathbf{r})$ [Eq. (18)]. $E \equiv \langle E \rangle$ represents the total energy of the static system.

V. NUMERICAL SIMULATIONS OF PLASMA EXPANSION BY MEANS OF THE FRACTAL HYDRODYNAMIC MODEL

Since Eqs. (8a), (8b), and (9) of the fractal hydrodynamic in the topological dimension $D_T=2$ are identical with those of the classical hydrodynamic model, they can be applied straightforwardly to the study of the plasma expansion (for details see [5,9]). First, let us analyze the aluminum plasma charge state distribution, following the procedure from Ref. [28]. In the framework of the collision radiative model [29,30], the time-independent case is assumed. This is supported by the fact that the typical laser pulse width involved in our experiments is much longer than the time to reach the stationary state [29], or the time an ion spends in the conduction region. The fractional populations $f(Z)$ of the charge

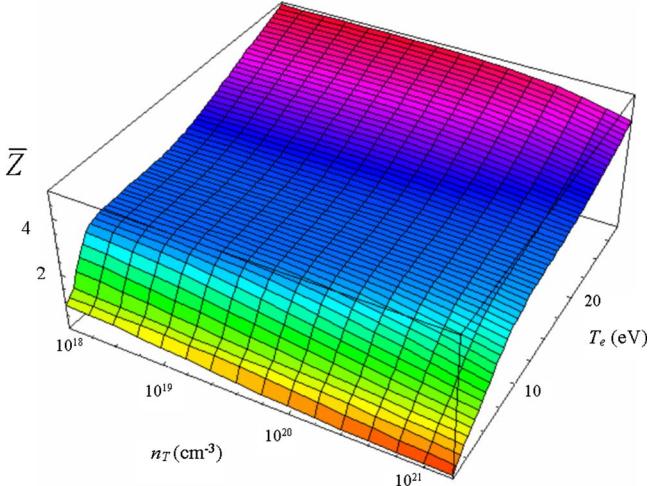


FIG. 5. (Color online) Aluminum fractional average charge state versus electron temperature and total atomic density.

states $+Z$, are connected by the simple equation system [28]

$$f(Z+1)/f(Z) = S(Z)/[\alpha_r(Z+1) + n_e\alpha_{3b}(Z+1)],$$

where n_e is the electron density, and S , α_r , and α_{3b} are the collision ionization, radiative and three-body recombination rates, respectively. These rates were calculated using the expressions given in Ref. [31] and the atomic data from the Ref. [32]. It should be noted that other processes (e.g., photoionization, photoabsorption, etc.) are neglected and only the ground states of the ions are considered. The conservation condition $\sum_Z f(Z)=1$ is added to obtain a nontrivial solution, and the self-consistency represented by the electron density in the equation system is eliminated by considering as an imposed parameter the total atom density n_T .

In Fig. 5 the temperature dependence of the average charge state is plotted for various total atomic densities. If we consider that the average electron temperature is given by the equation T_e (eV) $\approx 53 \times I(10^{12} \text{ W/cm}^2)^{0.29}$ (for details, see Refs. [30]), then for a laser beam intensity of $I \approx 5.7 \text{ GW/cm}^2$, as in our experiments we obtain an electronic temperature of about $T_e \approx 11.84 \text{ eV}$. According to Fig. 5, for $n_T=10^{21} \text{ cm}^{-3}$ the average charge state results as $\bar{Z} \approx 2$. We underline that T_e , n_T , and Z are average values corresponding to the plasma evolution.

Let us now apply the previous considerations in the numerical simulations of plasma expansion produced by the laser ablation. The plasma expansion has axial symmetry and is solved in the cylindrical coordinate system induced in the region above the target surface (Fig. 6). The z axis coincides with the laser beam axis and is directed along the outer normal to the target surface.

The plasma evolution is described with the following assumptions: (i) the plasma is in the state of local thermodynamical equilibrium and satisfies the quasineutrality condition; (ii) the expansion is described in the approximation of a nonviscous nonthermoconducting gas; (iii) the release of energy by thermal radiation is neglected and the ideal gas equations of state are considered; (iv) the source term is introduced through the boundary conditions. In such

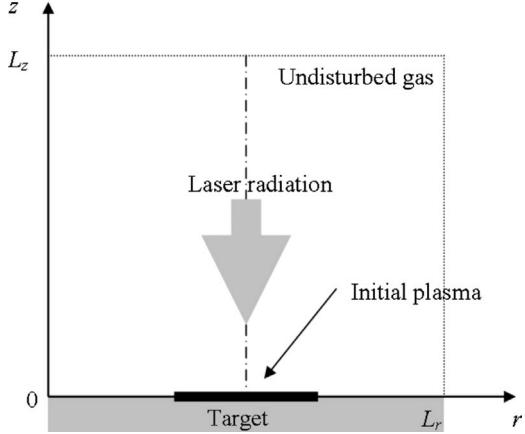


FIG. 6. Integration domain used for the numerical simulation of the laser-produced aluminum plasma expansion.

circumstances, the two-dimensional gas dynamics is described by the equation system formed by Eqs. (8a) and (8b), which are supplemented with the energy balance equation (9),

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rnu) + \frac{\partial}{\partial z}(nv) = 0, \quad (19a)$$

$$\frac{\partial(nu)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rnu^2) + \frac{\partial}{\partial z}(nuv) = -\frac{\partial p}{\partial r}, \quad (19b)$$

$$\frac{\partial(nv)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rnuv) + \frac{\partial}{\partial z}(nv^2) = -\frac{\partial p}{\partial z}, \quad (19c)$$

$$\frac{\partial(ne)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rnue) + \frac{\partial}{\partial z}(nve) = -p \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(ru)}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right). \quad (19d)$$

Here, t is the time, r and z the spatial coordinates, n the atoms density, and u and v the velocity vector components.

For the numerical integration, the following initial and boundary conditions are taken.

(i) The box integration domain is initially filled with undisturbed gas,

$$u = v = 0, \quad n = n_0, \quad T = T_0[t = 0, 0 \leq (r \times z) \leq (L_r \times L_z)], \quad (20)$$

where T is the temperature.

(ii) The interaction of the laser beam with the target produces a plasma source located on the target surface, which is assumed to have a Gaussian space-time profile,

$$u = v = 0, \quad T = T_{\text{plasma}} \quad (z = 0), \quad (21a)$$

$$n = n_{\max} \exp\left(-\frac{(t - \tau)^2}{(\tau_L/2)^2}\right) \exp\left(-\frac{(r - L_r/2)^2}{(d_L/2)^2}\right), \quad (21b)$$

with d_L , τ_L similarly the laser beam space-time full widths, and $T_{\text{plasma}}=11.8 \text{ eV}$ the initial plasma temperature. We underline that the ablation takes place only into a region with a

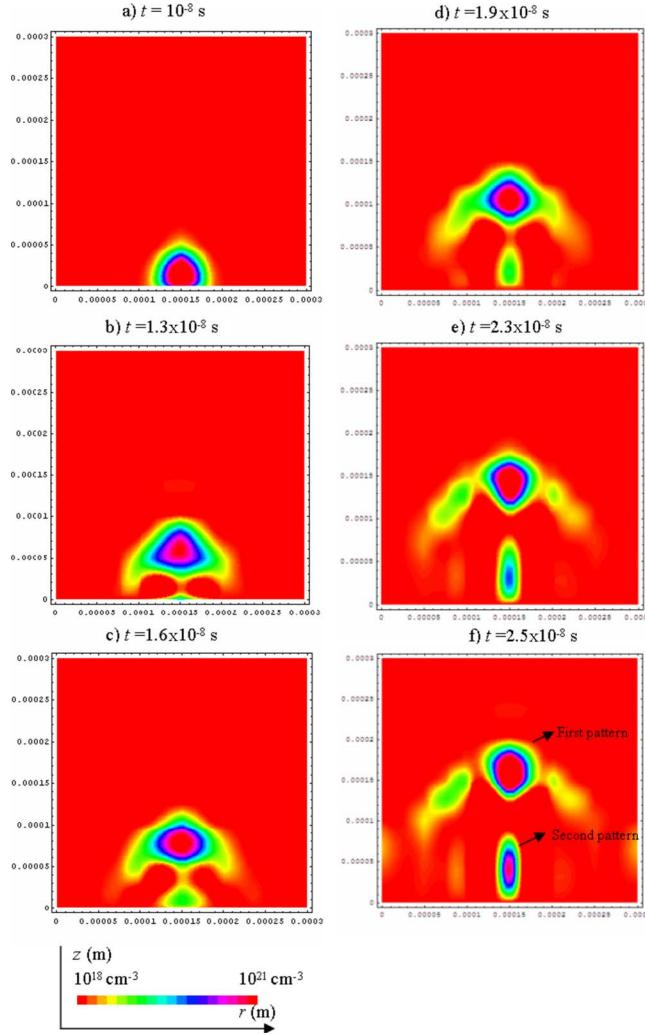


FIG. 7. (Color online) Contour plot of plasma atoms density for various time moments resulting from the numerical simulation.

characteristic diameter of about 100 μm . The maximum atom density n_{\max} is taken according to the critical electron density ($n_{ec}=3.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [33]) at the laser wavelength ($\lambda=532 \text{ nm}$) and the average ion charge state $\bar{Z}=2$ (for details see [30]).

(iii) The symmetry condition,

$$u(0)=u(L_r), \quad v(0)=v(L_r),$$

$$n(0)=n(L_r), \quad T(0)=T(L_r) \quad (r=0, L_r) \quad (22)$$

and the undisturbed gas is considered on the upper boundary,

$$u=v=0, \quad n=n_0, \quad T=T_0 \quad (z=L_z). \quad (23)$$

The equation system (19a)–(19d) with the conditions (20)–(23) is numerically solved using finite differences [34] and the following parameters: $L_r=L_z=300 \mu\text{m}$, $\tau_L=10 \text{ ns}$, $d_L=100 \mu\text{m}$, $n_{\max}=1.95 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $n_0=n_{\max}/1000$, $T_0=0.1 \text{ eV}$.

In Figs. 7(a)–7(f) the two-dimensional contour curves of

the total atom density at the time moments $t=(\text{a}) 10, (\text{b}) 13, (\text{c}) 16, (\text{d}) 19, (\text{e}) 23$, and $(\text{f}) 25 \text{ ns}$ are given as obtained from the numerical simulation.

The following conclusions result. (i) The plasma plume is divided into two patterns, thus reproducing the experimental observations. However, we note that our simulations were performed for a rather higher ambient gas density than that in the experiment, being limited by the accuracy of the numerical results. The influence of the vacuum chamber pressure on the plasma dynamics has been experimentally and theoretically studied [35,36], showing that the plasma splitting in the fast and lower parts is imposed by high background pressure. Our experiments show that this process also takes place at a lower pressure. (ii) Considering that the intensity of the visible light is proportional to the plasma density, a reasonable concordance between the experimental and numerical plasma shapes is evidenced.

The good agreement between experiment and theory strengthens our confidence in the capabilities of this hydrodynamic model (based on the scale relativity theory) to study dynamics of laser-produced plasmas in a more general approach.

VI. CURRENT OSCILLATIONS THROUGH THERMAL ENERGY FLUCTUATIONS

Our experimental results (the ionic current recorded by the Langmuir probe) evidenced that the first part of the transient signals has an oscillatory structure. We would like to propose a qualitative explanation of this phenomenon using the scale relativity theory [16].

Let us consider the interaction between two fractal structures, and their corresponding interface (generally, this interface delineates the double layer—see [11,12,17–19]). According to [11], the interface dynamics is described by the coupled equation set,

$$iD \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \lambda T_1 \psi_1 + \Gamma \psi_2, \quad (24a)$$

$$iD \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \lambda T_2 \psi_2 + \Gamma \psi_1 \quad (24b)$$

with ψ_1, ψ_2 the wave functions of the “plasmas,” T_1, T_2 the specific temperatures of the plasmas, and λ, Γ two constants (for details about the physical significance, see Refs. [11,17,19]).

Using the wave functions $\psi_1=\sqrt{\rho_1}e^{i\Phi_1}$, $\psi_2=\sqrt{\rho_2}e^{i\Phi_2}$ and separating in (24a) and (24b) the real parts from the imaginary ones, with $\rho_1 \approx \rho_2$, $\delta=\Phi_2-\Phi_1$, $T=T_2-T_1$, we obtain the current [11]

$$I = I_M \sin\left(\delta_0 - \frac{\lambda}{D} \int T dt\right) \quad (25)$$

with δ_0 an integration constant and I_M the amplitude. Equation (25) reproduces a dc Josephson thermal type effect if $T=0$, or an ac Josephson thermal type effect if $T \neq 0$, i.e., oscillations of current with the pulsation

$$\omega = \frac{\lambda T}{D}. \quad (26)$$

Since any time-dependent local thermal energy fluctuation (e.g., for the plasma expansion these fluctuations are induced by the cooling process [12]) admits a Fourier discrete decomposition [37] of the form

$$T = T_0 + \bar{T}_0 \cos(\Omega t), \quad \bar{T}_0 \ll T; \quad (27)$$

then, by substituting (27) in (25) and integrating it, the expression for the current becomes

$$I = I_M \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n J_n \left(\frac{\lambda \bar{T}_0}{D \Omega} \right) \sin \left[\left(n \Omega - \frac{\lambda T_0}{D} \right) t + \delta'_0 \right] \quad (28)$$

where J_n is the n th-order Bessel function [37] and δ'_0 a new integration constant.

When the pulsation $\Omega_0 = \lambda T_0 / D$ satisfies the relation

$$\Omega_0 = n \Omega, \quad (29)$$

the temporal average of $I = \langle I(t) \rangle$ differs from zero, i.e., there is a continuous component of the current of the form

$$I_c = (-1)^n I_M J_n \left(\frac{\lambda \bar{T}_0}{D \Omega} \right) \sin(\delta'_0). \quad (30)$$

From relation (30) peaks of the continuous current result for temperatures

$$T_n = n \bar{T}, \quad \bar{T} = D \Omega / \lambda, \quad T_n = D \Omega_0 / \lambda, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (31)$$

and consequently a negative differential conductance $dI / \lambda \bar{T}_0 < 0$ —see Fig. 8. Moreover, from Eq. (30) the intensity current of the peak n varies continuously in the range of $\pm I_M J_n (\lambda \bar{T}_0 / D \Omega)$ at constant temperature $n \bar{T}$, and the phase varies in the range $-\pi/2, \pi/2$. This means that, in the interface, thermal energy is generated or absorbed. Consequently, the self-structuring of the interface as a double layer appears by means of a negative differential conductance [38–40] and, moreover, the temperature fluctuations [41] induce the current oscillations.

VII. CONCLUSIONS

The formation and dynamics of a laser-produced aluminum plasma have been experimentally studied by means of

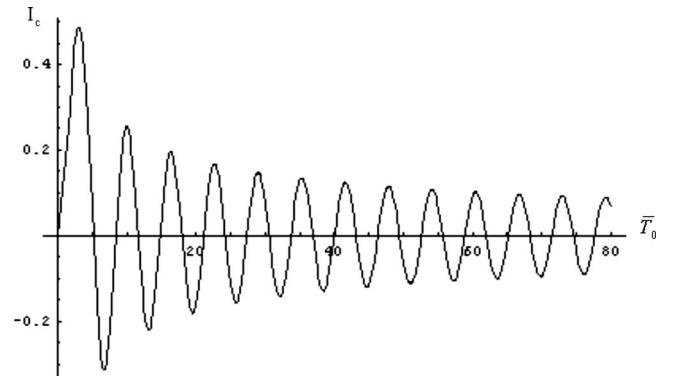


FIG. 8. Negative differential conductance, obtained by means of the negative slope of the Bessel J_3 function.

electrical and optical methods. Optically, the visible-emitting regions of the plasma form two structures with different lifetimes and expansion velocities. The results obtained by electrical probes are in good agreement with the optical observations. For example, in terms of the ionic current recorded by a Langmuir probe, the previously mentioned two-plasma structures are evidenced as two arrival times. The first part of the transient signal exhibits an oscillatory structure.

In order to reproduce the experimental observations, a hydrodynamic model in a nondifferentiable space-time has been established. By using the conservation laws of the particle number, momentum, and energy, the plasma expansion has been numerically simulated. The splitting of the plasma plume into two patterns has been successfully reproduced.

The dynamics of the plasma-plasma interface has been analyzed in an attempt to qualitatively explain the current oscillations associated with the first structure. The “transfer” through the interface replicates a dc or an ac Josephson thermal type effect. Consequently, the self-structuring of the interface as a pattern appears by means of a negative differential conductance. Moreover, the current peaks of the continuous component predicted by an ac Josephson thermal type effect can offer an explanation for the ionic current oscillations experimentally observed.

ACKNOWLEDGMENTS

The Centre d’Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère Chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. Part of the present work was supported by IDEI_605 contact of CNCSIS.

-
- [1] *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Wiley, New York, 1994).
 - [2] L. J. Radziemski, Spectrochim. Acta, Part B **57**, 1109 (2002).
 - [3] M. F. Becker, J. R. Brock, H. Cai, D. E. Henneke, J. W. Keto, J. Lee, W. T. Nichols, and H. D. Glicksman, Nanostruct. Mater. **10**, 853 (1998).
 - [4] S. Ameer-Beg, W. Perrie, S. Rathbone, J. Wright, W. Weaver, and H. Champoux, Appl. Surf. Sci. **127-129**, 875 (1998).
 - [5] A. M. Komashko, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, Proc. SPIE **3935**, 97 (2000).
 - [6] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes, Spectrochim. Acta, Part B **58**, 1867 (2003).

- [7] M. Murakami, Y. G. Kang, K. Nishihara, and H. Nishimura, Phys. Plasmas **12**, 062706 (2005).
- [8] P. Mora, Phys. Rev. Lett. **90**, 185002 (2003).
- [9] S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, and A. Luches, Appl. Surf. Sci. **96-98**, 24 (1996).
- [10] I. V. Nemchinov, Prikl. Mat. Mekh. **29**, 134 (1965).
- [11] S. Gurlui, M. Agop, M. Strat, G. Strat, S. Bacaita, and A. Cerepaniuc, Phys. Plasmas **13**, 063503 (2006).
- [12] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and O. F. Bobrenok, Phys. Rev. E **62**, 5624 (2000).
- [13] A. Le Mehante, *Les Geometries Fractales* (Hermes, Paris, 1990).
- [14] J. Feder, and A. Aharony, *Fractals in Physics* (North Holland, Amsterdam, 1990).
- [15] J. F. Gouyet, *Physique et Structures Fractals* (Masson, Paris, 1992).
- [16] L. Nottale, *Fractal Space-Time and Microphysics: Towards a Theory of Scale Relativity* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [17] M. Agop, and I. Rusu, Chaos, Solitons Fractals **34**, 172 (2007).
- [18] M. Sanduloviciu, V. Melning, and C. Borcia, Phys. Lett. A **229**, 354 (1997).
- [19] T. Sato, Phys. Plasmas **3**, 2135 (1996).
- [20] S. Gurlui, M. Sanduloviciu, C. Mihsan, M. Ziskind, and C. Focsa, in *Periodic Phenomena in Laser-Ablation Plasma Plumes: A Self-Organization Scenario*, edited by M. J. Sadowski, M. Dudek, H.-J. Hartfuss, and E. Pawelec, AIP Conf. Proc. No. 812 (AIP, Melville, NY, 2006), p. 279.
- [21] S. Gurlui, M. Sanduloviciu, M. Strat, G. Strat, C. Mihsan, M. Ziskind, and C. Focsa, J. Optoelectron. Adv. Mater. **8**, 148 (2006).
- [22] X. Xu, Appl. Surf. Sci. **197-198**, 61 (2002).
- [23] X. Xu and K. H. Song, Mater. Sci. Eng., A **292** 162 (2000).
- [24] K. H. Song and X. Xu, Appl. Surf. Sci. **127-129**, 111 (1998).
- [25] R. Decoste and B. H. Ripin, Phys. Rev. Lett. **40**, 34 (1978).
- [26] M. Agop, P. Nica, S. Gurlui, G. Strat, and M. Strat, J. Optoelectron. Adv. Mater. **10**, 1526 (2008).
- [27] *Quantum Mechanics, Diffusion and Chaotic Fractals*, edited by M. S. El Naschie, O. E. Rössler, and I. Prigogine (Elsevier, Oxford, 1995).
- [28] P. Nica, S. Miyamoto, S. Amano, T. Inoue, A. Shinoura, K. Kaku, and T. Mochizuki, Appl. Phys. Lett. **89**, 041501 (2006).
- [29] D. Colombant and G. F. Tonon, J. Appl. Phys. **44**, 3524 (1973).
- [30] D. Salzman, *Atomic Physics in Hot Plasma* (Oxford University Press, New York, 1998).
- [31] I. C. E. Turcu and J. B. Dance, *X-Rays from Laser Plasmas* (Wiley, Chichester, UK, 1998).
- [32] R. L. Kelly, *Atomic and Ionic Spectrum Lines Below 2000 Å* (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1982).
- [33] L. Spitzer, *Physics of Fully Ionized Gases* (Wiley, New York, 1962).
- [34] O. C. Zienkiewicz, and R. L. Taylor, *The Finite Element Method* (McGraw-Hill, New York, 1991).
- [35] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi, and A. C. Gaeris, J. Appl. Phys. **93**, 2380 (2003).
- [36] A. V. Bulgakov and N. M. Bulgakova, J. Phys. D **31**, 693 (1998).
- [37] E. A. Jackson, *Perspectives of Non-linear Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge U.K., 1991), Vols. I and II.
- [38] S. J. Talaşman and M. Ignat, Phys. Lett. A **301**, 83 (2002).
- [39] C. Ionita, D. G. Dimitriu, and R. Schrittwieser, Int. J. Mass. Spectrom. **233**, 343 (2004).
- [40] E. Lozneanu, V. Popescu, and M. Sanduloviciu, J. Appl. Phys. **92**, 1195 (2002).
- [41] J. Martan, O. Cibulka, and N. Semmar, Appl. Surf. Sci. **253**, 1170 (2007).



Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of Diesel and surrogate Diesel fuels

R. Lemaire^a, A. Faccinetto^{a,b}, E. Therssen^a, M. Ziskind^b, C. Focsa^b,
P. Desgroux^{a,*}

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A, UMR CNRS 8522), Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

^b Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM, UMR CNRS 8523), Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Abstract

Soot formation is compared in turbulent diffusion flames burning a commercial Diesel and two Diesel surrogates containing *n*-decane and α -methylnaphthalene. A burner equipped with a high-efficiency atomisation system has been specially designed and allows the stabilisation of liquid fuels flames with similar hydrodynamics conditions. The initial surrogate composition (70% *n*-decane, 30% α -methylnaphthalene) was previously used in the literature to simulate combustion in Diesel engines. In this work, a direct comparison of Diesel and surrogates soot tendencies is undertaken and relies on soot and fluorescent species mappings obtained respectively by Laser-Induced Incandescence (LII) at 1064 nm and Laser-Induced Fluorescence at 532 nm. LIF was assigned to soot precursors and mainly to high-number ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). The initial surrogate was found to form 40% more soot than the tested Diesel. Consequently, a second surrogate containing a lower α -methylnaphthalene concentration (20%) has been formulated. That composition which presents a Threshold Soot Index (TSI) very close to Diesel one is also consistent with our Diesel composition that indicates a relatively low PAH content. The spatially resolved measurements of soot and fluorescent soot precursors are quite identical (in shape and intensity) in the Diesel and in the second surrogate flames. Furthermore the concordance of the LII temporal decays suggests that a similar growth of the primary soot particles has occurred for Diesel and surrogates. In addition, the comparison of the LII fluence curves indicates that physical/optical properties of soot contained in the different flames might be similar. The chemical composition present at the surface of soot particles collected in Diesel and surrogate flames has been obtained by laser-desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry. An important difference is found between Diesel and surrogate samples indicating the influence of the fuel composition on soot content.

© 2009 The Combustion Institute. Published by Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Soot; PAH; Laser diagnostics; Surrogate; Diesel

1. Introduction

* Corresponding author. Fax: +33 3 20 43 69 77.
E-mail address: [\(P. Desgroux\).](mailto:pascale.desgroux@univ-lille1.fr)

Due to the complexity of practical fuels such as kerosene or Diesel which contain hundreds of

compounds (typically alkanes, polyaromatics, cycloalkanes or naphthalenes [1]), model fuels are used in numerical simulations instead of kerosene [1,2], and Diesel [3]. In the case of Diesel combustion, a convenient two-component fuel has been formulated as part of the Integrated Diesel European Action (IDEA) program [4]. This blend contains a 70/30% mixture of *n*-decane and α -methylnaphthalene called Surrogate1 in this paper. It presents a cetane number and several physical properties close to Diesel ones while α -methylnaphthalene addition contributes to soot formation. Kinetic modelling using this surrogate has been validated against experimental data representative of the oxidation of decane ([1] and references therein) and of α -methylnaphthalene [5,6]. Then, simulations using Surrogate1 have been performed for direct injection Diesel engines applications ([4] and references therein).

Despite the fact that Surrogate1 adequately simulates several properties of Diesel, there is a serious lack of experiments made with this blend. Barths et al. [4] performed experiments in a Diesel engine which could be fuelled with Diesel, Surrogate1 or *n*-decane. It was shown that Surrogate1 satisfactorily mimics the engine performance when fuelled with Diesel. The soot mass concentration, measured with a smoke meter in the exhaust gas, was found to be between 10% and 30% lower with Surrogate1 than with Diesel on the range of the torque while *n*-decane significantly produces less soot. Influence of the fuel/air ratio on the composition of Diesel engine exhaust gas has also been reported for *n*-tetradecane/ α -methylnaphthalene [7] and *n*-hexane/ α -methylnaphthalene blends [8]. Morlue et al. [9] studied the effect of volatility in the staged ignition of *n*-decane/aromatic droplets. Aromatic was α -methylnaphthalene or 1,2,4-trimethylbenzene. It was shown that the increase of aromatic component extends all the induction times. To our knowledge, detailed experimental studies on the combustion of Surrogate1 have not been reported yet.

Recently, we studied the sooting tendency of kerosene and kerosene surrogates in atmospheric turbulent jet flames [10]. Flames were stabilized on a modified McKenna burner equipped with a nebulizer for the atomisation of the liquid fuels. This original set-up allowed the standardisation of various hydrocarbon flames by imposing identical hydrodynamic conditions resulting in similar sooting flame patterns.

The experimental procedure detailed in [10] has been applied here in order to compare the soot formation in turbulent diffusion flames of Diesel (a commercial European low-sulfur Diesel has been studied here) and of two Diesel surrogates: Surrogate1 (70/30% mixture of *n*-decane and α -methylnaphthalene) and Surrogate2 (80/20% mixture of *n*-decane and α -methylnaphthalene). The

second proposed composition presents a Threshold Soot Index (TSI) [11] very close to Diesel one and it has been found that this surrogate is better to simulate the soot formation behaviour of our low-sulfur Diesel flame. We report spatially resolved measurements of soot volume fraction obtained by Laser-Induced Incandescence (LII) at 1064 nm and of fluorescent species obtained by Laser-Induced Fluorescence (LIF) at 532 nm. It is known that large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) can fluoresce upon visible laser excitation [12–14] especially at high temperature. The contribution of other fluorescent soot precursors might also be considered [15]. In the next the LIF signal will be assigned to fluorescent soot precursors. The comparison of the Diesel with the surrogates mainly relies on the soot and LIF mappings; the hydrodynamic behaviour of the different sprays being quite similar.

Another important issue in studying Diesel flames concerns the composition of the species adsorbed on soot surface. Hence, it is known that mutagenic PAHs are present in the particulate emissions issued from Diesel engines. Part of those PAHs, called “petrogenic PAHs” by Dobbins et al. [16], originate from Diesel composition and survive to the combustion process. They differ from the pyrogenic PAHs which result from reaction kinetics. In this work the impact of fuel composition is also studied by comparing the species adsorbed on soot particles probed in the Diesel and in the Surrogate2 flames. Analyses are performed using laser-desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry (LDI TOF-MS) [17].

2. Experimental set-up

2.1. The burner

The piloted jet burner consists of a Holthuis (previously McKenna) burner equipped with a 60 mm diameter bronze porous with a central 6.35 mm diameter tube allowing the introduction of an injector. The lean premixed methane-air flat flame stabilized on the porous allows the ignition of the fuel jet exiting the injector. This burner previously equipped with a central injector tube for the study of laminar gaseous hydrocarbon flames [17,18] is now originally equipped with a Direct Injection High-Efficiency Nebulizer (DIHEN-170-AA) for the atomisation of liquid fuels as in [10]. The operating principle of this coaxial atomiser is based on assisted atomisation. The high-velocity gas flow circulating in the annulus area (of 0.0094 mm^2) tears off the low velocity liquid flow circulating in the central $104 \mu\text{m}$ diameter capillary. In our study, the nebulisation gas is nitrogen. The gas flow rate was fixed at 0.32 L/min . The various liquid hydrocarbons were introduced in the nebulizer capillary with a constant

mass flow rate of 46 g/h. This nebulizer was found very well suited for combustion applications because it can deliver sprays of very small droplets which are quite immediately vaporised after ignition by the pilot flame. A complete vaporisation of the liquid sprays is then obtained without fractional distillation above 15 mm HAB [10]. After this height, flames behave similarly as a turbulent diffusion gas flame. Furthermore, the use of highly atomised and hence rapidly vaporising sprays generates quite comparable hydrodynamic conditions for each fuel resulting in very similar turbulent diffusion flames of around 18 cm height and 2 cm width with comparable sooting flame patterns. Thanks to this system, the flames were found to be very reproducible leading to an accurate comparison of the measured characteristics of the various fuels (a study of the atomisation process and a discussion about the spray burner performance is detailed in [10]).

2.2. The fuels

The composition of the low-sulfur Diesel studied here (a commercial fuel provided by TOTAL) was obtained by gas-chromatography/mass spectrometry. It was found to contain more than 400 compounds. Its main composition includes 23% of *n*-paraffin, 25% of branched paraffin, 7% of cycloparaffin, 17% of aromatics, 8% of esters and 20% of unknowns (in volume %). Surrogate1 is a Diesel-boiling-range binary mixture whose physical and chemical properties are very similar to Diesel ones [3]. It consists of 70% of *n*-decane and 30% of α -methylnaphthalene (in volume) and it has a Threshold Sooting Index (TSI) of 38. The TSI (which is generally used to represent the soot tendency [11,19,20]) of each blend has been calculated using the TSI of the individual compounds [11,19] while the TSI value for low-sulfur Diesel (about 28) has been estimated following results of [21]. Surrogate2, which is derived from Surrogate1, has been formulated in order to match the Diesel TSI. It contains 80% of *n*-decane and 20% of α -methylnaphthalene.

2.3. The LII set-up

The LII experimental set-up has been detailed elsewhere [10] and slightly differs from [18]. The laser is a Nd:YAG laser operating at 1064 or 532 nm. The central part of the unfocussed near-Gaussian laser beams is selected using a 1 mm diaphragm and is propagated through the flame in the horizontal direction. The position of the diaphragm is adapted so that the diameter of the laser beam in the flame is the same when the laser wavelength is changed from 532 to 1064 nm. The energy after the diaphragm is fixed to 0.22 and 0.44 mJ/pulse at 532 and 1064 nm, respectively. The broadband LII and LIF signals are collected

perpendicular to the laser propagation direction onto an ICCD Princeton camera. Five-hundred laser shots are accumulated. The gate width of the camera (20 ns) is timed to start at the peak laser pulse (prompt LII). Radiations (532 nm) are rejected with two 532 nm dielectric mirrors. The imaging process is detailed in [18] and leads to 1D images of the soot distribution along the flame diameter (*x*-axis).

A thin volume of the flame has been imaged on a 300 μm horizontal slit placed in front of a head-on photomultiplier tube (PhotoniX XP2237) to record the variation of the LII signal with the laser fluence and for time-resolved LII measurements. The LII signal was spectrally filtered using a Schott OG550 filter and the PMT response was digitized and stored by a fast oscilloscope (LeCroy 9350 AM). Since the soot concentrations in the studied flames are very low, the attenuation of the laser through the flame is negligible and the laser energy was continuously measured with a power-meter located behind the flame.

2.4. Laser-desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry

An experimental set-up based on the coupling of laser desorption, photoionisation and time-of-flight mass spectrometry techniques (LDI TOF-MS) is dedicated to the analysis of PAHs desorbed from soot. A detailed description has been reported elsewhere [17,22]. Briefly, the sample surface is irradiated at normal incidence by the beam of a 7 ns doubled Nd:YAG laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) to promote thermal desorption of neutral species. The plume of desorbed molecules is then irradiated by a 7 ns quadrupled Nd:YAG laser ($\lambda = 266 \text{ nm}$), and the ions produced are mass-analysed in a 1 m reflectron TOF-MS. A mass resolution of $m/\Delta m \sim 10^3$ is achieved throughout a typical spectrum.

Since our previous work on soot samples [17], two major improvements have been performed. First, soot particles are collected from flames by an extractive vacuum probe consisting of two concentric quartz tubes of outside diameter 6 and 10 mm reduced at their extremity to have a 900 μm diameter sampling hole. Soot is deposited on a borosilicate filter suitable for the LDI TOF-MS analysis. Gas condensation during the sampling is reduced thanks to a 10/1 dilution with the introduction of nitrogen in the inner tube. The probe allows a good spatial resolution which is suitable to extract soot samples in selected regions of the flames containing or not gaseous PAHs as explained later. Secondly, the ionisation probe volume has been greatly increased introducing a non-focused laser beam in the ionisation chamber. The selection of the laser beam shape originates from [22] but the cylindrical focusing-lens has been replaced here by a relay-imaging

set-up in which a 0.5×10 mm slit is imaged via a two-lens system at the centre of the desorbed plume. This configuration increases the number of ionised molecules permitting lower ionisation fluence and consequently fragment-free analyses, a better mass resolution and an enhanced sensitivity.

3. Comparison of soot formation in the turbulent flames

In this section, a comparison of soot formation is performed between the turbulent diffusion flames of Diesel, Surrogate1, Surrogate2 and *n*-decane. *n*-Decane was previously studied in [10].

3.1. Global description and comparison of the flames structure

Soot volume fraction (f_v) and radial LIF profiles have been measured along the entire length of the flames using a two-colour LII/LIF technique. Briefly, the principle behind two-colour LII/LIF [18] is that the measured radiation emission from 1064 nm heated soot is only assignable to soot (LII signal) while the emission from 532 nm irradiation originates from both LII signal and fluorescent species. As demonstrated in previous works [10,18], by using the same spatial distribution of the laser irradiance and by adjusting the laser energies for the two excitation wavelengths (typically laser energy at 1064 nm is twice the one at 532 nm), a perfect coincidence of the tem-

poral and spatial LII averaged-signals can be achieved for the two wavelengths in a region exempt of fluorescent species. Then, it can be shown that the radial LIF profile can be deduced from the difference between the radial profiles obtained at 532 and 1064 nm while the soot profile is that obtained at 1064 nm. The calibration of the LII measurements was carried out by comparing the peak LII signal obtained in our turbulent flames with the one recorded in a known laminar diffusion flame of methane in which f_v had previously been determined by Cavity Ring-Down Spectroscopy [17]. As explained in [10], we implicitly consider that the soot refractive index function $E(m)$ is constant between methane and liquid fuel flames. This assumption is not critical here because the determination of the absolute soot volume fraction is not crucial for this work.

Figure 1 shows the radial profiles of f_v and LIF taken at different reaction times (e.g., different heights above the burner (HAB)) in the four turbulent flames. The profiles behaviour with HAB is quite similar to that observed in laminar diffusion sooting flames [17,22] except in the case of *n*-decane which is almost non-sooting. As shown later, the LIF profile behaviour is consistent with the contribution of soot precursors and presumably high-number-ring PAHs. Thus, at low HAB, PAH are present while soot particles are not yet formed. Then the intensity of the LIF signal increases to peak around 62 mm HAB. After this height, the LIF signal decreases while the soot formation is progressing to peak at around 92 mm HAB. In this region of the flame, there is almost

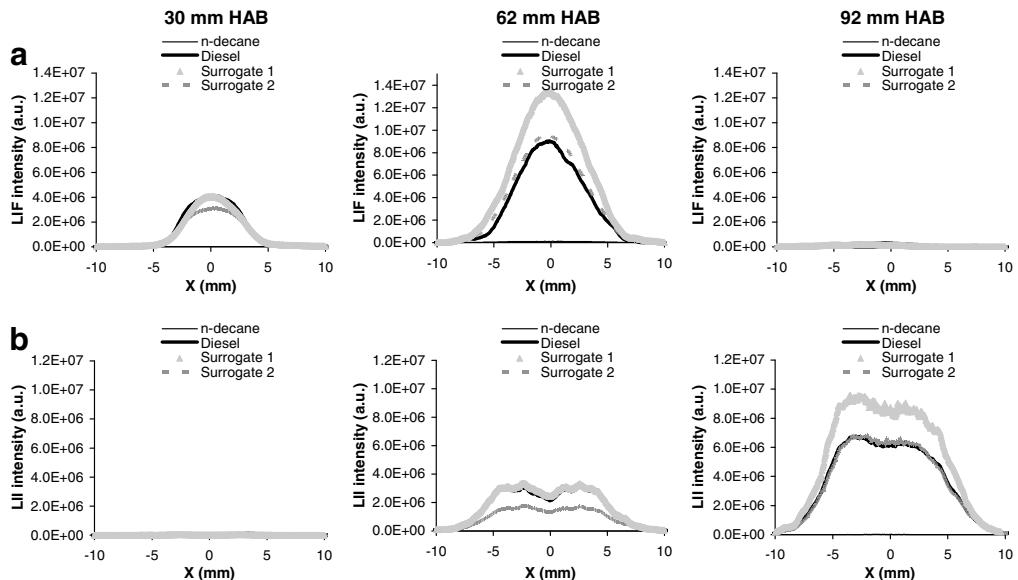


Fig. 1. Radial profiles of (a) fluorescent soot precursors and (b) LII obtained at different HAB in each flame (*n*-decane signals are very weak).

no more LIF signal (Fig. 1a). Soot particles then enter in an oxidation zone and the LII signal decreases. It is interesting to underline that soot particles are formed at low heights in the outer edges of a core containing fluorescent soot precursors (among which PAHs) while they join the flame axis at higher heights (Fig. 1b). The same behaviour is observed for all the tested flames except with *n*-decane where the PAHs formation occurs at much longer residence time; explaining the negligible soot content of this flame.

From the initial 1D-radial profiles recorded each 2 mm, 2D-images maps of the averaged LII and LIF signals have been reconstituted (Fig. 2). The LII signals have been converted into absolute soot volume fraction and the LIF intensity is reported in an arbitrary unit directly comparable between each flame. These mappings clearly confirm the above comments especially regarding the *n*-decane.

Figure 3 displays the profiles of the peak LIF signal (Fig. 3a) and of the peak LII signal (Fig. 3b) as a function of HAB. At low heights (<15 mm HAB), a signal is present in each flame coming from the droplets scattering which is captured by the camera even at 1064 nm (Fig. 3b). Figure 3b shows that this signal completely

disappears at 15 mm HAB. This suggests the absence of liquid droplets downstream this height. The presence of a 532 nm signal between 10 and 20 mm HAB (Fig. 3a) in the Diesel flame has been assigned to LIF from large PAH [13] contained in the fuel. By contrast the two-rings PAHs contained in the surrogates do not fluoresce substantially at 532 nm, explaining the lower PAH signal at low HAB in those flames. Pyrogenic PAHs formation occurs later (Fig. 3a).

3.2. Comparison of the sooting tendency of each fuel

In this section, the impact of fuel composition is examined in terms of sooting propensity. The fact that *n*-decane significantly produces less soot than alkane–aromatic mixtures is consistent with the literature [1,3] and with the observations of Barths et al. [4] in a Diesel engine fuelled with Diesel, surrogates and *n*-decane. This confirms that Diesel combustion under rich conditions cannot be modelled using an alkane-model fuel.

On the other hand, while the two surrogate flames reproduce well the LIF and the soot concentration patterns of the Diesel flame (Fig. 2), the LIF intensity and the soot volume fraction with Surrogat₁ is 40% higher than with our Diesel. Indeed, the soot concentration peaks at 217 ppb with Surrogat₁ against 153 ppb with Diesel and 159 ppb with Surrogate2 (Fig. 2). Figures 1–3 show a very good agreement between our Diesel and Surrogate2 in terms of soot precursors and soot formation suggesting that Surrogate2 is an appropriate model fuel under our conditions. It appears much more suitable than the conventional Surrogat₁ which produces 40% more soot. This result might be correlated with the presence of esters and with the relatively low aromatic content of our Diesel. This is also consistent with the estimation of the fuel sooting tendency based on the TSI calculation [20]. Following [23], it can be shown that the peak soot volume fraction (in ppb) nicely correlates with the TSI of Diesel and its surrogates according to the equation $f_v^{\text{peak}} = 5.6 \times \text{TSI}$ (cf. 2.2). The decrease of f_v between Surrogates1 and 2 is obviously consistent with the lower content of α -methylnaphthalene [4].

Concerning the soot consumption, we can notice (by comparing the decrease of the LII signals above 100 mm HAB (Fig. 3b), that the oxidation of the soot particles seems to be faster in the surrogate flames than in the Diesel one. It is noteworthy that this observation is also true with Surrogat₁ even though the combustion of this blend generates much more soot than Diesel. This would suggest that there is a difference of composition and/or of structure between soot particles issued from a mixture of pure compounds and

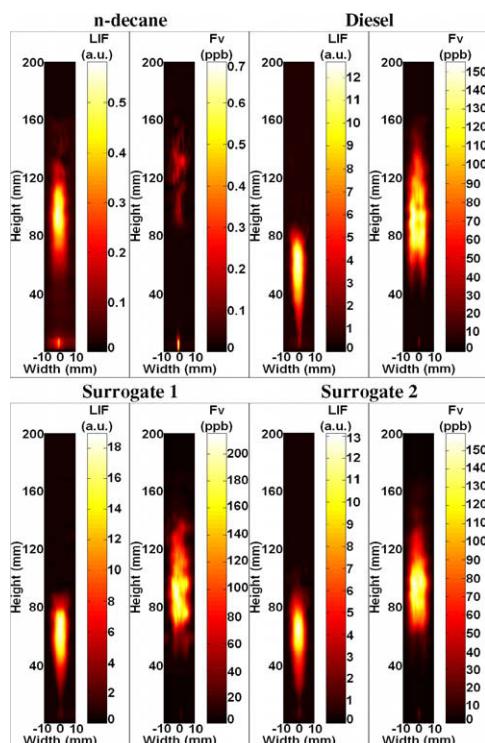


Fig. 2. Reconstructed 2D-images of LII (converted into absolute f_v) and soot precursors LIF. LIF intensities are displayed using the same scale.

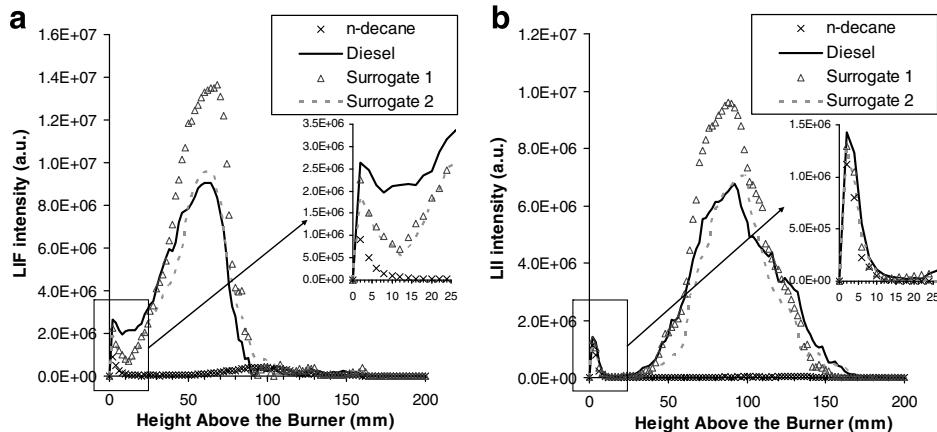


Fig. 3. Profiles of the peak intensity of soot precursor LIF (a) and LII (b) as a function of HAB obtained in the four flames.

soot particles issued from a complex commercial fuel.

3.3. Optical and morphological characteristics of soot particles

The LII signal variation with the laser energy has been recorded at the peak soot location (92 mm HAB) in each flame in order to obtain information concerning the optical properties of the soot particles. The behaviour of the LII signal with the laser energy (generally called fluence curve) is an intrinsic characteristic of the LII process which reflects the impact of several factors such as the absorption soot function $E(m)$, some physical properties of primary particle, etc. [24]. The measurements have been performed at 1064 nm with a Gaussian shaped laser irradiance profile whose section at $1/e^2$ was 0.015 cm^2 . In these conditions, the fluence curves (plotted in Fig. 4) exhibit a sharp increase after 0.03 J/cm^2 and a plateau at high fluence which can be explained by the competition between wings effects and sublimation [24]. As shown in Fig. 4, the fluence curves obtained in each flame are perfectly coincident suggesting that the physical/optical properties of soot particles are nearly the same at the peak soot location. Indeed the sensitivity of the technique enables a variation of 5% of $E(m)$ to be pointed out through a measurable shift of the fluence curves [18]. Other measurements which have been carried out at different heights above the burner led to similar conclusions.

The LII temporal decays recorded at the peak soot location of each flame with a fluence of 0.16 J/cm^2 are represented in the inset of Fig. 4. Since those time decays, which are known to be strongly correlated to the soot particle diameter at a given fluence, are perfectly coincident, we

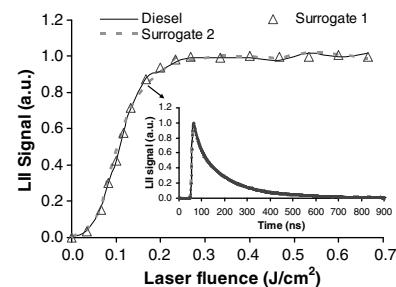


Fig. 4. LII fluence curves at 92 mm HAB in the three liquid fuel flames. The inset represents the LII time decays (92 mm HAB, $0.17 \text{ J}/\text{cm}^2$).

can conclude that the soot particle diameter has grown to the same size at the peak soot location and at the same rate since this time decay coincidence was observed until 92 mm HAB for each fuel.

3.4. Analysis of the species adsorbed on soot surface

The excellent agreement between Diesel and Surrogate 2 has been examined here by comparing the nature of the species adsorbed on the surface of soot particles sampled in flames of those two hydrocarbons. Indeed it has been shown that petrogenic PAHs might influence PAH emissions or soot content at the exhaust of Diesel engines [25,26] hence motivating the present study.

Soot particles were extracted at 92 mm (peak of f_v). This HAB was selected to facilitate the interpretation of mass spectra issued from soot samples. Indeed at this HAB, high-number-ring gaseous PAHs have been consumed according to the absence of LIF signal (cf. Fig. 1a). Additional LIF measurements performed at 266 nm are in progress and also confirm the absence of

measurable LIF signal at 92 mm. Thus, the concentration of gaseous PAHs at 92 mm is presumably extremely low. Therefore mass spectra presented in this work should mainly reflect the composition of the soot content at the height of the sampling.

Three samples from each flame and thirty positions on each sample surface have been analysed. Mass spectra, obtained by LDI TOF-MS, are reported in Fig. 5 and are at least qualitatively reproducible. Identified species have the same rough formula C_mH_{2n} , (with m and n integer) and have been assigned to PAHs according to numerous studies [25,26,17]. Following Dobbins [26,27], observed masses are represented in Fig. 6 by plotting the number of hydrogen atoms n versus the number of carbon atoms m . The detected PAHs lie on a staircase curve and constitute a very regular sequence from 178 up to 398 amu where each of them is 12 amu spaced from its closest neighbours. Sometimes 14 amu spacing is observed. In contrast with [26,27] (where the staircase describes the most stable benzenoid PAHs C_mH_n at the flame temperature (named stabilomers [28], m being an even number)), we found that PAHs intensities corresponding alternately to an odd or an even carbon number have intensities with the same order of magnitude. In comparison with mass spectra from soot particles sampled at the exhaust of Diesel engines, the sampling within our Diesel (or surro-

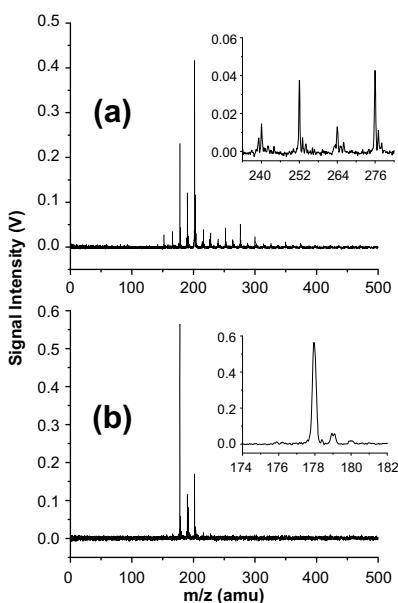


Fig. 5. Five shots averaged mass spectra of PAHs desorbed from soot (desorption fluence 0.26 J/cm^2 , ionisation fluence $1.3 \times 10^{-3} \text{ J/cm}^2$). (a) Diesel soot, full range and zoom on heaviest masses in the inset; (b) surrogate soot, full range and zoom on 178 amu peak.

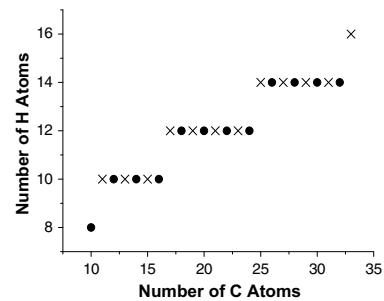


Fig. 6. Distribution of detected PAH on Diesel soot sample as a function of their content in carbon and hydrogen atoms. Filled dots: even carbon number, crosses: odd carbon numbers.

gate) flames highlights lighter PAHs. It must be emphasised that our set-up allows volatile compounds to be analysed thanks to nitrogen cooling of the soot sample during the LDI TOF-MS procedure [17,22].

It is noteworthy that only three masses (178, 190 and 202 amu) could be observed on Surrogate2 soot sample while Diesel soot sample appears to be much richer in PAHs. These three masses also correspond to the most intense signals found in the Diesel soot. This result suggests that the fuel composition strongly influences the composition of the soot particles. Although such influence has already been shown [17,25–27,29,30], comparison of the soot content between a practical fuel and its surrogate has never been reported to our knowledge. Additional studies are required to understand the origin of the supplementary PAHs seen on Diesel soot. Thus, because of the high sensitivity of LDI TOF-MS technique, we are currently examining more deeply the possibility of residual gaseous PAHs condensation on soot, which could occur during the sampling and despite dilution.

Undoubtedly the difference between mass spectra comes from the petrogenic PAHs contained in Diesel fuel but it is not clear how they influence the pyrogenic PAHs formation. Surprisingly, this important variation of the soot content could not be suspected from the previous spatially resolved laser measurements. Indeed, regarding LII processes, similar optical and morphological properties are observed for Diesel and Surrogate2. Nevertheless, for identical soot volume fraction and particle diameter, soot particles issued from Surrogate2 seem to present a slightly faster oxidation according to Fig. 3 which could be linked to the surface composition determined by LDI TOF-MS. The presence of larger adsorbed PAH on Diesel soot probably induces a longer oxidation process.

4. Conclusion

The aim of this work was to test the ability of Diesel surrogates to reproduce the soot formation process occurring during the combustion of a commercial Diesel. Experiments were performed in turbulent spray flames using a specially designed burner allowing identical injection conditions to be obtained for each fuel. The initial surrogate (70/30% mixture of *n*-decane and α -methylnaphthalene) was formulated in the IDEA program [4]. The second one (80/20% mixture of *n*-decane and α -methylnaphthalene) has been proposed here to match the Diesel TSI [11]. Moreover its lower aromatic concentration is consistent with our Diesel composition relatively poor in PAHs.

The analyses were performed using LII at 1064 nm and LIF at 532 nm for spatially resolved measurements of soot volume fraction and LIF signals from soot precursors. LDI TOF-MS has been used for the determination of the species adsorbed on soot particles extracted from the flames. The mappings of soot volume fraction and fluorescent soot precursors are quite identical (in shape and intensity) in the flames of Diesel and Surrogate2 while Surrogate1 forms more soot as predicted by the calculated TSI. From the examination of the LII process (time-resolved LII and LII fluence curves) that shows a quite similar behaviour between flames, it seems that the properties of Diesel and surrogate soot particles are close at least up to the peak soot volume fraction. However at this location, the analysis of the soot composition reveals a significant difference between the contents of Diesel and surrogate soot samples. Indeed while the Diesel soot composition is consistent with previous analysis [27,28], the surrogate soot sample presents only three peaks at 178, 190 and 202 amu. This indicates that petrogenic PAHs contained in Diesel affect the soot composition as revealed by LDI TOF-MS although the other soot characteristics seem unmodified.

Acknowledgments

The authors thank Nord-Pas de Calais Region, European Funds for Regional Economic Development and Agence Nationale pour la Recherche through contract ANR-06-BLAN-0349-01 for their financial support. Fabrice Cazier from the centre of measurement (MREID) of ULCO University is warmly thanked for providing the GC composition of Diesel.

References

- [1] P. Dagaut, M. Cathonnet, *Prog. Energy Combust. Sci.* 32 (2006) 48–92.
- [2] M. Colket, T. Edwards, S. Williams et al., AIAA Paper, 2007, 2007-0770.
- [3] J.T. Farell, N.P. Cernansky, F.L. Dryer et al., SAE Paper, 2007, 2007-01-0201.
- [4] H. Barth, H. Pitsch, N. Peters, *Oil Gas Sci. Technol.* 54 (2) (1999) 233–244.
- [5] C.R. Shaddix, K. Brezinsky, I. Glassman, *Combust. Flame* 108 (1997) 139–157.
- [6] U. Pfahl, K. Fieweger, G. Adomeit, *Proc. Combust. Inst.* 26 (1996) 781–789.
- [7] R. Barbella, A. Ciajolo, A. D'Anna, C. Bertoli, *Proc. Combust. Inst.* 23 (1990) 1079–1085.
- [8] H. Schulz, G. Bandeira De Melo, F. Ousmanov, *Combust. Flame* 118 (1999) 179–190.
- [9] O. Morieu, C. Eigenbrod, H.J. Rath, et al., *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 969–975.
- [10] R. Lemaire, E. Therssen, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Experimental comparison of soot formation in turbulent flames of kerosene and surrogate model fuels, in: A. Sarofim, A. D'Anna, H. Wang (Eds.), Combustion-Generated Fine Carbon Particles, in press.
- [11] H.F. Calcote, D.M. Manos, *Combust. Flame* 49 (1983) 289–304.
- [12] G. Zizak, F. Cignoli, G. Montas, S. Benecchi, R. Dondé, *Recent Results Dev. Appl. Spectrosc.* 1 (1996) 17–24.
- [13] K.C. Smyth, J.H. Miller, R.C. Dorfman, W.G. Mallard, R.J. Santoro, *Combust. Flame* 62 (1985) 157–181.
- [14] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller, A. Hese, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 906–911.
- [15] A. Bruno, C. de Lisio, P. Minutulo, A. D'Alessio, *Combust. Flame* 151 (2007) 472–481.
- [16] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, B.A. Benner Jr., S. Hoeft, *Combust. Flame* 144 (2006) 773–781.
- [17] Y. Bouvier, C. Mihsan, M. Ziskind, et al., *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 841–849.
- [18] E. Therssen, Y. Bouvier, C. Schoemaecker-Moreau, et al., *Appl. Phys. B* 89 (2007) 417–427.
- [19] D.B. Olson, J.C. Pickens, R.J. Gill, *Combust. Flame* 62 (1985) 43–60.
- [20] R.J. Gill, D.B. Olson, *Combust. Sci. Technol.* 40 (1984) 307–315.
- [21] C.T. Bowman, D.M. Golden, R.K. Hanson et al., GCEP Technical Report 2007. Available from: <http://gcep.stanford.edu/pdfs/i6W09tDtK48PTmzHazOuw/2.5.2.Bowman_Golden_Hanson_Pitsch_07.pdf>.
- [22] K. Thomson, M. Ziskind, C. Mihsan, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6435–6441.
- [23] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, *Combust. Flame* 148 (2007) 210–222.
- [24] C. Schulz, B.F. Kock, M. Hofmann, et al., *Appl. Phys. B* 83 (2006) 333–354.
- [25] H.H. Mi, W.J. Lee, C.B. Chen, H.H. Yang, S.J. Wu, *Chemosphere* 41 (2000) 1783–1790.
- [26] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, B.A. Benner Jr., S. Hoeft, *Combust. Flame* 144 (2006) 773–781.
- [27] R.A. Dobbins, R.A. Fletcher, H.-C. Chang, *Combust. Flame* 115 (1998) 285–298.
- [28] S.E. Stein, A. Fahr, *J. Phys. Chem. A* 89 (1985) 3714.
- [29] R. Wang, P. Cadman, *Combust. Flame* 112 (1998) 359–370.
- [30] C.C. Jones, A.R. Chughtai, B. Murugaverl, D.M. Smith, *Carbon* 42 (2004) 2471–2484.