

Numéro d'ordre : 4095

THESE
présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
en vue d'obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I
Spécialité : Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

par
MARIA CLAUDIA MIHESAN

**Mise en œuvre 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**

Soutenue le 17 Décembre 2007 devant la Commission d'Examen composée de:

RAPPORTEURS :

| | |
|------------------|--|
| Mme. N. Chaumeix | Chargée de Recherche CNRS, Institut ICARE, Orléans |
| Mme. M. Dinescu | Directrice de Recherche, Institut INPLPR, Bucarest, Roumanie |

MEMBRES :

| | |
|------------------|---|
| Mme. P. Desgroux | Directrice de Recherche, Université de Lille I |
| M. D. Derozier | Professeur, Université de Lille I |
| M. E. Therssen | Professeur, Université de Lille I |
| M. D. Ferry | Chargé de Recherche CNRS, CRMC-N Marseille |
| M. V. Carré | Maître de Conférences, Université Paul Verlaine, Metz |
| M. C. Focsa | Maître de Conférences, Université de Lille I |
| M. M. Ziskind | Maître de Conférences, Université de Lille I |

Remerciements

Mon « aventure » française a commencé en 2002, grâce au programme d'échange d'étudiants Erasmus, qui m'a permis d'effectuer un stage de dix mois, pendant ma deuxième année de Master, dans l'équipe ANATRAC du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM). Je voudrais donc remercier Mr Gheorghe Singurel, Professeur à l'Université « Al. I. Cuza » de Iasi, pour être « l'initiateur » de ce stage. J'ai eu ensuite la chance de continuer avec une thèse effectuée en collaboration entre l'équipe « Combustion » du laboratoire Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) et l'équipe ANATRAC (PhLAM) dans le cadre de la Fédération de Recherche CNRS CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications). Je voudrais exprimer ma gratitude pour Mr Dominique Dérozier, Mr Marcel Bogey (directeur de CERLA pendant ma thèse), M. Jean Francois Pauwells (directeur de PC2A), Mr Jean-Michel Robbe et Mr George Wlodarzak (directeur PhLAM) pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Cette thèse a été effectuée sous la coordination de Mme. Pascale Desgroux, Directrice de Recherche, Université de Lille I et de Mr Cristian Focsa, Maître de Conférences, Université de Lille I, auxquels je dois toute ma reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont montré et pour leur soutien constant et réconfortant tout au long des années passées sous leur direction. Ma reconnaissance va autant vers Mr Michael Ziskind, Maître de Conférences, Université de Lille I, dont l'aide m'a été toujours précieuse.

J'adresse mes respectueux remerciements à Mme. Nabih Chaumeix, Chargée de Recherche CNRS, Institut ICARE, Orléans et Mme. Maria Dinescu, Directrice de Recherche, Institut INPLPR, Bucarest, Roumanie pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Mr Daniel Ferry, Chargé de Recherche CNRS, CRMC-N Marseille et Mr Vincent Carré, Maître de Conférences, Université Paul Verlaine, Metz pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et Mr Dominique Derozier, Professeur, Université de Lille I, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je voudrais également remercier tous ceux avec qui j'ai travaillé, et plus particulièrement Mr Bertrand Chazallon, Maître de Conférences, Université de Lille I, et Mr Silviu Gurlui, Maître de Conférences, Université « A. I. Cuza » de Iasi, pour leur amitié et les discussions plus (ou moins) scientifiques qu'on a eu. Je suis également reconnaissante à Mr Eric Thersen, Professeur, Université de Lille I, pour ses conseils pendant ma thèse et pour avoir accepté de lire et juger mon rapport. La collaboration avec Mr Yoann Bouvier et Mr Romain Lemaire, doctorants à l'Université de Lille I, m'a été indispensable pour réaliser le travail soutenu ici. La présence d'autres membres de l'équipe (Alexandre Vaillant, Gabriela Ciobanu, Sébastien Salah, Sébastien Legendre, Kevin Thomson, Alessandro Faccinetto, Adriana Oancea et Cristian Ursu) a contribué à constituer une bonne ambiance de travail pour laquelle je leurs suis reconnaissante.

J'apprécie tout particulièrement le soutien que m'ont apporté mes amis, d'ici ou d'ailleurs, qui ont su écouter patiemment mes « histoires du pays des lasers ». Je ne saurais jamais remercier assez à ma mère et à toute ma famille qui, même de loin ont su m'être proches. J'aimerais croire que mon père sait que j'ai passé des années à étudier « le feu » et que, en plus, j'ai appris le français.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| <i>Table des matières</i> | I |
| <i>Liste des figures</i> | V |
| <i>Liste des tableaux</i> | IX |
| <i>Introduction</i> | 1 |
| Chapitre 1 Les particules de suie : formation et caractérisation de la phase adsorbée | 5 |
| 1.1 Les particules atmosphériques | 5 |
| 1.1.1 Caractérisation générale des particules dans l'atmosphère | 5 |
| 1.1.2 Effets nocifs des particules atmosphériques | 7 |
| 1.1.3 Normes régissant la concentration et l'émission des particules atmosphériques | 10 |
| 1.2 Généralités sur la combustion et la formation des suies | 11 |
| 1.2.1 Notions sur la combustion..... | 12 |
| 1.2.2 Les particules de suies : description et étapes de formation | 13 |
| 1.2.2.1 Description des particules de suies | 13 |
| 1.2.2.2 Etapes de formation des particules de suies | 15 |
| • Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)..... | 16 |
| • Formation des particules de suie | 18 |
| ○ Nucléation | 18 |
| ○ Croissance de surface | 18 |
| ○ Coagulation et agglomération | 19 |
| 1.3 Analyse de la phase adsorbée des particules | 20 |
| 1.3.1 Analyse de la fraction soluble de suies..... | 20 |
| 1.3.1.1 Extraction | 20 |
| • La méthode Soxhlet..... | 20 |
| • La méthode d'extraction par agitation ultrasonique | 21 |
| • Pressurized Fluid Extraction (PFE)..... | 21 |
| • Supercritical Fluid Extraction (SFE)..... | 22 |
| 1.3.1.2 Séparation par chromatographie (en phase gaz ou liquide)..... | 23 |
| 1.3.1.3 Composition de la fraction soluble obtenue par l'extraction / chromatographie d'échantillons de suies..... | 25 |
| 1.3.1.4 Avantages et désavantages de l'analyse par chromatographie | 26 |
| 1.3.2 L'analyse directe (sans extraction) des HAP adsorbés à la surface des particules par spectrométrie de masse..... | 26 |
| 1.3.2.1 Désorption thermique | 27 |
| 1.3.2.2 L'analyse des HAP adsorbés par désorption / ionisation laser | 29 |
| • SPMS – Single Particle Mass Spectrometry | 30 |
| 1.3.2.3 L'analyse des HAP adsorbés par une technique de désorption laser, couplée à l'ionisation laser .. | 31 |
| 1.4 Conclusions | 32 |
| Chapitre 2 Technique et instrumentation | 35 |
| 2.1 Considérations générales sur les techniques de désorption, d'ionisation et de spectrométrie de masse | 36 |
| 2.1.1 Définitions..... | 36 |
| 2.1.2 Techniques de désorption et/ou ionisation | 37 |
| 2.1.2.1 Techniques de volume..... | 37 |
| 2.1.2.2 Techniques de surface | 38 |
| 2.1.2.3 Techniques laser..... | 39 |
| 2.1.2.4 Désorption laser | 40 |
| • Mécanismes d'éjection de matière suite à l'action d'un faisceau laser sur une cible solide | 41 |
| • Influence de l'énergie laser sur les processus de désorption | 43 |
| 2.1.3 Ionisation..... | 44 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| 2.1.3.1 | Ionisation par effet de champ..... | 45 |
| 2.1.3.2 | Ionisation chimique..... | 45 |
| 2.1.3.3 | Ionisation par impact d'électrons..... | 46 |
| 2.1.3.4 | Ionisation multiphotonique..... | 46 |
| • | Ionisation multiphotonique non – résonante..... | 46 |
| • | Ionisation multiphotonique résonante..... | 47 |
| 2.1.4 | Spectrométrie de masse..... | 49 |
| 2.1.4.1 | Généralités..... | 49 |
| 2.1.4.2 | Classification des spectromètres de masse..... | 50 |
| • | L'analyseur à secteur magnétique - électrostatique..... | 50 |
| • | Spectromètre de masse quadripolaire..... | 51 |
| • | Piège à ions quadripolaire linéaire..... | 51 |
| • | Piège à ions quadripolaire..... | 52 |
| 2.1.4.3 | La spectrométrie de masse à temps de vol..... | 52 |
| 2.2 | Vue d'ensemble du dispositif expérimental..... | 54 |
| 2.2.1 | Le dispositif de désorption utilisé..... | 56 |
| 2.2.1.1 | Acheminement du faisceau dans l'enceinte..... | 56 |
| 2.2.1.2 | Rayonnement IR accordable..... | 57 |
| 2.2.1.3 | Rayonnement visible (532 nm)..... | 59 |
| 2.2.2 | Mise en œuvre de l'ionisation multiphotonique..... | 59 |
| 2.2.3 | Description du spectromètre de masse à temps de vol..... | 61 |
| 2.2.3.1 | Le réflecteur..... | 62 |
| 2.2.4 | Détection et enregistrement des spectres..... | 63 |
| 2.2.5 | Le refroidissement..... | 64 |
| Chapitre 3 | Etude paramétrique de l'analyse de HAP..... | 67 |
| 3.1 | Echantillons étudiés..... | 67 |
| 3.1.1 | Propriétés des HAP..... | 67 |
| 3.1.2 | Préparation des échantillons..... | 69 |
| 3.2 | Aperçu des spectres de masse des HAP étudiés..... | 69 |
| 3.3 | Caractérisation du processus de désorption..... | 72 |
| 3.3.1 | Etude selon l'énergie du laser de désorption..... | 73 |
| 3.3.1.1 | Spécificité de la réponse..... | 73 |
| 3.3.1.2 | Rôle de la désorption dans les mécanismes de fragmentation..... | 77 |
| 3.3.1.3 | Potentiel analytique..... | 78 |
| 3.3.2 | Etude en longueur d'onde..... | 80 |
| 3.3.2.1 | Désorption laser résonante de HAP..... | 81 |
| 3.3.2.2 | Effets sélectifs..... | 83 |
| 3.3.3 | Dynamique de la plume de désorption..... | 88 |
| 3.4 | Caractérisation de l'étape d'ionisation..... | 93 |
| 3.4.1 | Etudes préliminaires : spectres sans désorption laser..... | 94 |
| 3.4.2 | Modification de la géométrie du faisceau d'ionisation..... | 95 |
| 3.4.3 | Quelques considérations sur la faisabilité d'une ionisation résonante..... | 101 |
| 3.5 | Conclusion..... | 105 |
| Chapitre 4 | Suies synthétiques..... | 107 |
| 4.1 | Quelques généralités sur les phénomènes d'adsorption..... | 107 |
| 4.2 | Etudes de suies synthétiques à base de graphite..... | 108 |
| 4.2.1 | Propriétés du graphite..... | 108 |
| 4.2.2 | Désorption de graphite pur..... | 108 |
| 4.2.3 | Etude d'un mélange HAP-graphite..... | 110 |
| 4.2.3.1 | Préparation de l'échantillon..... | 110 |
| 4.2.3.2 | Modèle de calcul de taux de recouvrement..... | 111 |
| 4.2.3.3 | Désorption d'un mélange HAP-graphite..... | 112 |
| 4.3 | Etude de suies synthétiques à base de charbon actif..... | 113 |
| 4.3.1 | Propriétés du charbon actif..... | 113 |

| | | |
|--|---|------------|
| 4.3.2 | Protocole de préparation des suies synthétiques à base de charbon actif | 113 |
| 4.3.3 | Détermination de la quantité de HAP adsorbée | 114 |
| 4.3.4 | Désorption d'un mélange HAP – charbon actif..... | 116 |
| 4.3.5 | Indications sur la sensibilité | 118 |
| 4.4 | Conclusions et perspectives..... | 118 |
| Chapitre 5 Analyse par désorption laser/ionisation laser et spectrométrie de masse de suies prélevées dans des flammes..... | | 121 |
| 5.1 | Etude bibliographique : apport de l'analyse chimique des suies pour la compréhension de leur mécanisme de formation..... | 121 |
| 5.1.1 | Suies à l'émission..... | 121 |
| 5.1.1.1 | Suies de moteur Diesel – véhicules terrestres | 121 |
| | • L'influence du contenu en HAP du combustible initial | 122 |
| | • L'effet de la charge du moteur et du cycle de conduite sur les émission de suies et de HAP | 123 |
| 5.1.1.2 | Suies d'avion..... | 124 |
| 5.1.2 | Suies prélevées au sein des systèmes de combustion..... | 125 |
| 5.1.2.1 | Suies formées dans un tube à choc..... | 125 |
| 5.1.2.2 | Suies formées dans des flammes atmosphériques | 127 |
| | • Rôle des HAP dans la formation et la croissance des suies..... | 127 |
| | • Rôle des espèces aliphatiques dans la nucléation et la formation des suies | 129 |
| 5.1.3 | Conclusion de l'étude bibliographique..... | 131 |
| 5.2 | Analyse de la composition chimique présente à la surface de suies issues de flammes de méthane et d'acétylène | 131 |
| 5.2.1 | Description du brûleur et caractéristiques des flammes étudiées | 132 |
| 5.2.1.1 | Le brûleur | 132 |
| 5.2.1.2 | Le collecteur..... | 133 |
| 5.2.1.3 | Les flammes étudiées | 135 |
| 5.2.2 | Caractérisation des flammes par LII et LIF..... | 136 |
| 5.2.2.1 | Incandescence induite par laser (LII) | 136 |
| 5.2.2.2 | Fluorescence induite par laser (LIF)..... | 137 |
| 5.2.3 | Flamme de méthane | 138 |
| 5.2.4 | Flammes d'acétylène..... | 139 |
| 5.2.5 | Désorption laser d'échantillons de suie | 141 |
| 5.2.5.1 | Suies issues d'une flamme de méthane | 141 |
| | • Analyse de la composition chimique adsorbée à la surface des suies méthane..... | 141 |
| | • Analyse des fragments | 147 |
| | • Analyse « tir à tir » | 148 |
| | • Analyse en fonction de la hauteur de prélèvement..... | 149 |
| 5.2.5.2 | Flammes d'acétylène..... | 151 |
| | • Flamme acétylène/air, richesse 2,9..... | 151 |
| | • Flamme acétylène/air, richesse 3,5..... | 152 |
| | ○ Analyse du spectre de masse à 50 mm | 152 |
| | ○ Analyse en fonction de la hauteur de prélèvement..... | 154 |
| 5.3 | Conclusions..... | 156 |
| Conclusions et perspectives..... | | 159 |
| | • Résultats marquants | 159 |
| | • Perspectives de recherches | 161 |
| | ○ Excitation laser ultra-rapide – Développement d'un dispositif mobile | 161 |
| | ○ Sélectivité de la technique | 162 |
| | ○ Aspect quantitatif | 163 |
| | ○ Vers une analyse en temps réel résolue spatialement..... | 163 |
| Bibliographie | | 165 |
| Annexe 1. Notions de combustion..... | | 183 |
| Annexe 2. Notions de base d'optique non - linéaire. L'oscillation paramétrique optique..... | | 187 |
| A2.1. | Doublage de fréquence..... | 187 |

| | |
|--|------------|
| A2.2 L'oscillation paramétrique optique. | 188 |
| Annexe 3. Spectrométrie de masse à temps de vol | 191 |
| A3.1 Le calcul du temps de vol | 191 |
| A3.2 L'influence de la distribution en vitesse et position initiales sur le temps de vol | 195 |
| A3.2.1. Relation entre le temps de vol et la vitesse initiale | 196 |
| A3.2.1.1 Le problème | 196 |
| A3.2.1.2 La solution | 197 |
| A3.2.2. Relation entre le temps de vol et la position initiale | 198 |
| A3.3 Le rôle du réflecteur..... | 199 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 – Structure et morphologie des suies..... | 13 |
| Figure 1.2 – Un modèle schématique de la microstructure d'une particule de suie Diesel..... | 14 |
| Figure 1.3 – Images TEM d'agrégats de suies issues de la combustion d'une flamme de diffusion laminaire d'éthylène. L'image de droite (b) montre une particule primaire isolée dont la forme est sphérique..... | 14 |
| Figure 1.4 – Mécanisme général de formation des suies..... | 16 |
| Figure 1.5 – Mécanisme de cyclisation par le mécanisme HACA..... | 17 |
| Figure 1.6 – Comparaison des chromatogrammes obtenus pour (a) la fraction soluble totale (rouge) ; et différentes fractions après purification : (b) fraction aliphatique, (c) fraction aromatique, (d) fraction polaire..... | 25 |
| Figure 1.7 – Courbes de désorption thermique d'anthracène adsorbé à la surface des particules Diesel. Les molécules condensées et celles adsorbées sont désorbées à différentes températures (d'après [Loepfe, 1993])..... | 28 |
| Figure 1.8 – Spectres de masses obtenus par désorption thermique à (a) 250°C et (b) 340 °C d'un échantillon de particules atmosphériques (d'après [Streibel, 2006])..... | 28 |
| Figure 1.9 – Comparaison entre les spectres obtenus par l'utilisation (a) d'un seul laser (LDI) ou (b) de deux lasers (LD/LI) pour réaliser la désorption et l'ionisation des molécules adsorbées à la surface de particules (d'après [Morrical, 1998])..... | 31 |
| Figure 2.1 – Schéma de principe de l'analyse d'un échantillon solide par couplage désorption / ionisation / spectrométrie de masse..... | 35 |
| Figure 2.2 – Images des processus de désorption/ablation laser, obtenus par calculs de dynamique moléculaire (d'après [Zhigilei, 2003])..... | 41 |
| Figure 2.3 – Régimes d'interaction laser – solide en fonction de l'intensité du laser et de l'absorption optique de la cible (d'après [Vertes, 1993])..... | 42 |
| Figure 2.4 – Schéma de principe de l'ionisation photonique et multiphotonique..... | 47 |
| Figure 2.5 – Schéma de principe de l'ionisation multiphotonique résonante à une et deux couleurs..... | 48 |
| Figure 2.6 – Définition de la résolution d'un spectromètre de masse..... | 49 |
| Figure 2.7 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol..... | 53 |
| Figure 2.8 – Schéma général du dispositif expérimental d'analyse par désorption laser, ionisation laser et spectrométrie de masse..... | 55 |
| Figure 2.9 – Trajet du laser de désorption aux différentes longueurs d'onde : magenta – 1,064 μm , rouge – IR (autour de 3,3 μm), vert – 532 nm..... | 56 |
| Figure 2.10 – Schéma de l'oscillateur paramétrique optique..... | 58 |
| Figure 2.11 – Calibration en longueur d'onde du faisceau complémentaire en fonction de l'inclinaison du cristal..... | 58 |
| Figure 2.12 – Configuration des deux lasers de désorption et d'ionisation par rapport à l'échantillon et aux plaques du spectromètre de masse..... | 60 |
| Figure 2.13 – Configuration du spectromètre de masse à temps de vol..... | 61 |
| Figure 2.14 – Schéma du réflecteur..... | 63 |
| Figure 2.15 – Ecran de contrôle et d'acquisition pendant une expérience typique d'analyse d'un échantillon des suies..... | 64 |
| Figure 2.16 – Schéma de porte-échantillon régulé en température..... | 65 |
| Figure 3.1 – Pastilles de pyrène, anthracène et naphthalène..... | 69 |
| Figure 3.2 – Signaux obtenus par désorption laser (532 nm), ionisation multiphotonique (266 nm) et spectrométrie de masse à temps de vol pour six échantillons de HAP purs..... | 71 |
| Figure 3.3 – (a) Spectre de masse obtenu pour un échantillon de pyrène ; (b) Détail sur la gamme des fragments C_xH_y ; (c) Détail sur les fragments aromatiques..... | 72 |
| Figure 3.4 – Comparaison des spectres de masse du naphthalène à deux énergies du laser de désorption..... | 73 |
| Figure 3.5 – Evolution de l'intensité des signaux des HAP non-fragmentés avec l'énergie du laser de désorption..... | 75 |
| Figure 3.6 – Evolution de l'intensité du signal de HAP avec l'énergie laser pour une configuration focalisée et défocalisée – cas du pyrène..... | 76 |
| Figure 3.7 – Comparaison entre la mesure de l'amplitude et de l'aire du pic $m/z = 128$ (naphthalène) à différentes énergies du laser de désorption..... | 77 |
| Figure 3.8 – Evolution de l'intensité du signal du phénanthrène et d'un fragment (le carbone) avec l'énergie de désorption..... | 78 |
| Figure 3.9 – Evolution de l'intensité du signal (a) du pyrène et (b) d'anthracène en fonction de l'énergie de désorption, pour un mélange équimoléculaire pyrène - anthracène..... | 79 |
| Figure 3.10 – Evolution en fonction de l'énergie de désorption de l'intensité du signal de la molécule parente (pyrène), d'un de ces fragments ayant conservé un noyau aromatique et d'un fragment aliphatique..... | 80 |
| Figure 3.11 – Efficacité de désorption (partie supérieure) en fonction de la longueur d'onde du laser de désorption comparativement avec les spectres d'absorption (partie inférieure) dans le même domaine de longueurs d'onde... .. | 82 |
| Figure 3.12 – (a) Rendement de la désorption de l'eau (■) et du naphthalène (●) pour une désorption à des longueurs d'onde comprises entre 2,9 et 3,4 μm . (b) Spectres d'absorption dans cette même région spectrale pour la | |

| | |
|--|-----|
| glace (traits pointillé, $T=100$ K, tirée de Réf. [Bertie, 1969]) et pour le naphthalène (traits pleins, $T = 15$ K, tirée de Réf. [Sandford, 2004])..... | 84 |
| Figure 3.13 – Comparaison entre deux spectres de masse, d'un mélange gelé naphthalène – eau, obtenus à différentes longueurs d'onde de désorption : a) désorption résonante pour la glace ; b) désorption résonante pour le naphthalène | 86 |
| Figure 3.14 – Spectres de masse des mélanges sel métallique/eau désorbés à 532 nm (VIS) ou 3,1 μ m (IR) : | 87 |
| Figure 3.15 – Nettoyage d'une surface de glace polluée par des suies obtenue par désorption sélective à l'aide d'un rayonnement visible 532 nm (d'après [Mihasan, 2005b])..... | 88 |
| Figure 3.16 – Spectres de masse du naphthalène à différents délais entre les lasers de désorption ($\lambda=3,3\mu$ m) et d'ionisation (entre 40 μ s et 50 ms). | 89 |
| Figure 3.17 – Distributions de vitesse de phénanthrène et anthracène désorbés à 532 nm..... | 93 |
| Figure 3.18 – Spectre de masse du phénanthrène gazeux..... | 94 |
| Figure 3.19 – Géométrie du laser d'ionisation : faisceau gaussien..... | 95 |
| Figure 3.20 – Spectre de masse de désorption du pyrène..... | 97 |
| Figure 3.21 – Géométrie du laser d'ionisation : nappe laser..... | 98 |
| Figure 3.22 – Spectres de masse de désorption du pyrène, obtenus en configuration cylindrique à trois énergies d'ionisation : (a) 50 mJ/pulse, (b) 35 mJ/pulse, (c) 5 mJ/pulse. Le niveau de gris des spots représentés sur la colonne de droite indique le niveau de fluence locale pour chaque énergie laser. | 99 |
| Figure 3.23 – Evolution du signal du pyrène suivant l'énergie d'ionisation laser..... | 101 |
| Figure 3.24 – Principe de l'ionisation REMPI de HAP. σ_1 et σ_2 représentent les sections efficaces pour les étapes d'absorption et d'ionisation (d'après [Zimmermann, 2001])..... | 102 |
| Figure 3.25 – Spectres d'absorption UV – visible pour les six HAP employés dans cette étude (d'après [Atlas PAH, 1983])..... | 103 |
| Figure 4.1 – Spectres de masse obtenus par désorption laser d'une pastille de graphite pur, à deux énergies de désorption : (a) 3 mJ/pulse, (b) 6 mJ/pulse. | 109 |
| Figure 4.2 – Evolution du signal du carbone atomique ($m/z=12$) en fonction de l'énergie de laser de désorption. | 110 |
| Figure 4.3 – Aire occupée par une molécule de HAP..... | 111 |
| Figure 4.4 – Evolution avec $E_{dés}$ du signal correspondant au fluoranthène ($m/z = 202$) lors de la désorption (a) de fluoranthène adsorbé sur du graphite et (b) d'un échantillon de fluoranthène pur. Le trait vertical représente le seuil de désorption du graphite pur..... | 112 |
| Figure 4.5 – (a) Spectres d'absorption de solutions de pyrène à différentes concentrations. (b) Droite de calibration | 115 |
| Figure 4.6 – Distributions en énergie de désorption du phénanthrène (a) adsorbé à la surface de charbon actif et (b) pur..... | 116 |
| Figure 5.1 – Spectre de masse typique obtenu par désorption laser/ionisation laser de particules Diesel (d'après [Haefliger, 2002a])..... | 122 |
| Figure 5.2 – Spectres de masse des suies produites à températures différentes (1600 K et 1955 K), dans un tube à choc (d'après [Mathieu, 2007a])..... | 126 |
| Figure 5.3 – Le brûleur McKenna..... | 133 |
| Figure 5.4 – Schéma du collecteur utilisé pour la récolte des suies..... | 134 |
| Figure 5.5 – Photo de la flamme de diffusion de méthane..... | 138 |
| Figure 5.6 – Cartographie des HAP et des suies dans une flamme de diffusion de méthane. Zone A: suies, zone C: LIF des HAP, zone B: zone de coexistence des suies et HAP. L'augmentation de la fraction volumique de suies ou de la fluorescence des HAP se traduit par une variation de la couleur depuis le bleu jusqu'au marron. | 138 |
| Figure 5.7 – Photographie de la flamme de prémélange acétylène/air de richesse 2,9 (d'après [Bouvier, 2006]). | 139 |
| Figure 5.8 – Cartographie des HAP et des suies dans la flamme d'acétylène de richesse 3,5. L'augmentation de la fraction volumique de suies ou de la fluorescence des HAP se traduit par une variation de la couleur depuis le bleu jusqu'au marron. (d'après [Bouvier, 2006])..... | 140 |
| Figure 5.9 – Signaux LII (triangles) et LIF à 532 nm (cercles) pour les trois flammes utilisées dans cette étude : (a) flamme de diffusion de méthane ; (b) flamme d'acétylène ($\Phi=2,9$) ; (c) flamme d'acétylène ($\Phi=3,5$). Symboles ouverts : valeurs pics. Symboles pleins : valeurs intégrées. | 141 |
| Figure 5.10 – Spectre de masse obtenu par désorption laser d'un échantillon de suies prélevé dans la flamme de méthane..... | 142 |
| Figure 5.11 – Grille de stabilomères (d'après [Stein, 1985])..... | 145 |
| Figure 5.12 – HAP détectés dans les suies issues d'une flamme de méthane, « placés » sur la grille de stabilité (structures encadrées). Les cercles indiquent les positions, par rapport à cette grille des HAP détectés, ayant un nombre impair d'atomes de carbone. | 147 |
| Figure 5.13 – Fragments C_xH_y dans un spectre de masse d'un échantillon de suies..... | 148 |
| Figure 5.14 – Analyse tir à tir d'un échantillon de suie prélevé dans la flamme de méthane, à 50 mm HAB..... | 149 |
| Figure 5.15 – Photos des échantillons de suies prélevés à (a) 50 mm ; (b) 20 mm au dessus du brûleur..... | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figure 5.16 – Spectres de masse d'un échantillon de suie issue d'une flamme de méthane, prélevé à 20 mm HAB. (a) moyenne sur 10 spectres ; (b) les six premiers spectres obtenus sur un même point à la surface de l'échantillon.. | 150 |
| Figure 5.17 – Spectres de masse d'un échantillon de suie issue d'une flamme d'acétylène de richesse 2,9, prélevé à 50 mm HAB (a) moyenne sur 10 spectres ; (b) les cinq premiers spectres obtenus sur un même point à la surface de l'échantillon..... | 151 |
| Figure 5.18 – Spectre de masse d'un échantillon de suie prélevé dans la flamme d'acétylène de richesse 3,5 à 50 mm HAB..... | 152 |
| Figure 5.19 – Spectres de masse obtenus pour des suies récoltées à 75 mm et 150 mm HAB..... | 154 |
| Figure 5.20 – Evolution relative de signal de phénanthrène (■) et du naphthalène (●) en fonction de HAB dans une flamme d'acétylène de richesse 3,5..... | 155 |
| Figure 5.21 – HAB de prélèvement et les hauteurs de trois flammes analysées..... | 155 |

Liste des tableaux

| | |
|--|------------|
| <i>Tableau 1.1 – Comparaison des particules fines et grosses (adapté de [EPA, 2004]).....</i> | <i>6</i> |
| <i>Tableau 1.2 – Les 16 HAP reconnus par l'EPA parmi les plus nocifs et leurs effets sur la santé d'après RTECS (C – cancérigène, M – mutagène, R – affecte l'appareil reproducteur, T – conduit à l'apparition de tumeurs, E – rôle probable dans l'apparition de tumeurs).....</i> | <i>9</i> |
| <i>Tableau 1.3 – Les standards nationaux (Etats-Unis) de qualité de l'air concernant les particules atmosphériques (National Ambient Air Quality Standards) [EPA, 2006].</i> | <i>11</i> |
| <i>Tableau 1.4 – Les normes euro concernant l'émission (mg/km) des polluants par les véhicules [Normes Euro, 2007].....</i> | <i>11</i> |
| <i>Tableau 2.1 – Comparaison des mécanismes de désorption et d'ablation (d'après [Haglund, 1996]).....</i> | <i>36</i> |
| <i>Tableau 3.1 – Les formules, structures et quelques propriétés des HAP étudiés.....</i> | <i>68</i> |
| <i>Tableau 3.2 – Résultats obtenus par un modèle basé sur la loi de Beer – Lambert et l'équation de Hertz – Knudsen pour expliquer la durée de la plume de désorption du naphthalène</i> | <i>91</i> |
| <i>Tableau 5.1 – Débits d'injection du combustible et de l'air pour les trois flammes utilisées.....</i> | <i>135</i> |
| <i>Tableau 5.2 – Attributions possibles (en terme de HAP) et les intensités relatives des signaux de masse obtenus par désorption laser d'un échantillon de suie de méthane. Sur fond grisé : les structures déterminées comme étant les plus stables [Stein, 1985].....</i> | <i>145</i> |
| <i>Tableau 5.3 – Intensités relatives des signaux présents dans le spectre de masse des suies issues d'une flamme de diffusion de méthane. En grisé : les stabilomères</i> | <i>146</i> |
| <i>Tableau 5.4 – Principaux HAP (de masse < 202 uma) détectés sur des suies d'une flamme de diffusion de méthane. Les HAP plus lourds, ont été détectés aux masses : 216, 228, 239 et 252, leurs structures possibles sont représentées dans le Tableau 5.2.</i> | <i>150</i> |
| <i>Tableau 5.5 – Principaux HAP détectés dans la phase adsorbée des suies issues de la flamme de prémélange d'acétylène de richesse 3,5 prélevées à une HAB de 50 mm.....</i> | <i>153</i> |

Introduction

Les particules constituent un polluant majeur répertorié par l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA – Environmental Protection Agency) [EPA, 2004]. Elles se retrouvent dans l'atmosphère sous des formes très variées en terme de taille, de composition chimique et de durée de vie, ce qui conditionne leur impact sur l'environnement et la santé. Les émissions particulaires sont régies par des normes de plus en plus strictes. A titre d'exemple, les normes européennes [Normes Euro, 2007] qui régissent les émissions du transport routier imposent à partir de 2009 une masse de particules inférieure à 5 mg par km parcouru, alors qu'elle était de 140 mg/km en 1992. D'autres restrictions concernent les émissions par classe de taille de particules. En effet la granulométrie des particules émises présente un spectre très large, couvrant des tailles de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Les nanoparticules sont susceptibles d'être les plus dangereuses pour les organismes car elles peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires. Elles font l'objet d'une attention accrue alors que leur détection quantitative avec des dispositifs d'analyse commercialisés est encore délicate.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux particules de suies émises par des processus de combustion, processus qui constituent une source majeure d'émissions particulaires. Ces particules résultent de processus chimiques et physiques très complexes au sein de la flamme, qui mettent en jeu de très nombreuses réactions chimiques et espèces chimiques. Des études menées depuis plusieurs décennies sur cette problématique ont permis de comprendre les étapes principales de formation des suies [Richter, 2000 ; McEnally, 2006]. On sait ainsi que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont les précurseurs les plus probables des suies. Cependant l'étape cruciale qui décrit le passage d'un système moléculaire (gazeux) à un système particulaire (suies) est encore mal comprise. Une fois le premier noyau de suie créé, son processus de croissance par réaction chimique avec la phase gaz environnante est également imprécis. Afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes, la stratégie expérimentale généralement retenue consiste à doser les espèces moléculaires et les suies à différentes étapes de la réaction chimique (différents temps de réaction), c'est à dire différentes zones de la flamme. Une autre stratégie procède de la manière inverse. Les jeunes particules de suies collectées dans des flammes sont « désassemblées » afin de déterminer les « blocs de HAP » gazeux qui sont à l'origine de leur formation. Cette méthode a été appliquée initialement par Dobbins [Dobbins, 1995], adoptée depuis par d'autres équipes ([Blevins, 2002 ; Oktem, 2004 ; Mathieu, 2007a]), et initiée aujourd'hui dans le cadre de ce mémoire. L'analyse de

la phase adsorbée fait appel à une désorption préalable de la surface des suies au moyen d'un rayonnement laser, suivie d'une ionisation laser des molécules désorbées. La composition chimique est alors déduite de l'analyse des spectres de masse des ions récoltés par spectrométrie de masse à temps de vol.

Cette méthodologie complexe a pu être mise en place dans le cadre de cette thèse grâce à la collaboration de deux équipes issues de disciplines scientifiques différentes au sein de la Fédération de Recherche CNRS CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. L'équipe « Combustion » du laboratoire Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) a une longue expérience en matière d'analyse de structure chimique de flammes et s'oriente depuis quelques années vers l'étude de flammes « suitées ». L'équipe ANATRAC du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) est spécialisée dans l'analyse de traces (avec un premier projet de recherche orienté vers les interactions d'échantillons de glace avec des gaz traces d'intérêt atmosphérique) et a développé une instrumentation permettant l'analyse de la phase adsorbée sur des substrats par une technique de désorption laser-ionisation laser couplée à une détection par spectrométrie de masse à temps de vol.

Au cours de cette première thèse lilloise sur ce projet commun, cette méthode a été adaptée et appliquée à l'étude de la composition chimique adsorbée à la surface de particules de suies prélevées dans différentes flammes du laboratoire. L'intérêt de cette caractérisation est double. D'une part, elle doit permettre d'établir d'éventuelles corrélations entre la composition chimique, le mode de combustion et le combustible utilisé. D'autre part, la connaissance de la nature des molécules adsorbées à la surface des suies au cours de leur croissance dans la flamme devrait nous renseigner, à terme, sur les processus de formation des particules de suies.

Nous avons opté dans le cadre de cette thèse d'avancer progressivement vers les échantillons de suies réelles, dans le but de comprendre finement les différents processus d'interaction matière – rayonnement se produisant sur la matrice carbonée que constituent les suies, et d'interpréter sans ambiguïté les spectres de masse complexes qui les caractérisent. Dans un premier temps des échantillons de HAP pur ou de mélanges de HAP ont été étudiés. L'influence de différents paramètres expérimentaux sur les spectres de masse, comme la longueur d'onde de désorption, l'énergie laser, la distribution énergétique spatiale des lasers, a été étudiée. Puis l'étude s'est poursuivie sur des suies synthétiques constituées de charbon actif ou graphite sur lesquels des quantités connues de HAP ont été adsorbées. Enfin l'opérationnalité

de la méthode a été démontrée par l'analyse de plusieurs échantillons de suies extraits de flammes de méthane et d'acétylène, apportant des résultats prometteurs.

Le manuscrit se décompose en cinq parties.

Dans la première partie, les effets nocifs des particules sont décrits. Ce travail s'orientant plus spécifiquement sur les suies, une description générale de leur processus de formation est présentée. Ce chapitre se conclut par une présentation des principales méthodes d'analyse de la composition chimique des particules, avec un intérêt plus particulier pour les particules de suies.

Dans le deuxième chapitre, quelques notions de base sur les trois techniques utilisées (désorption, ionisation et spectrométrie de masse) sont données. Puis le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté en détail.

La troisième partie décrit les études systématiques réalisées sur des HAP purs et mélanges de HAP. Elle est suivie d'un chapitre analogue portant cette fois sur des suies synthétiques.

Le cinquième chapitre est consacré à l'analyse de suies réelles collectées dans des flammes du laboratoire et permet de confirmer le potentiel de la technique mise en œuvre.

Ce travail a été initié dans le cadre du contrat de plan Etat-Région "Technologies Avancées dans les Transports" et se poursuit actuellement dans le cadre d'une action de Recherche de l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR « Soot »).

Chapitre 1 Les particules de suie : formation et caractérisation de la phase adsorbée

D'après l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA), les six principaux polluants de l'atmosphère sont : l'ozone, les particules, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre et le plomb. Parmi ces polluants, les particules (liquides ou solides) sont les plus complexes à caractériser. En effet, elles se trouvent dans l'atmosphère sous des formes très variées de part leur composition chimique, leur morphologie et leurs propriétés physiques. Elles sont également issues de diverses sources, parmi lesquels les processus de combustion qui sont à l'origine des particules de suies.

Ce chapitre a pour but d'introduire des notions sur les caractéristiques des particules et plus particulièrement les particules de suies. C'est pourquoi, après une présentation générale des particules atmosphériques et de leurs effets, nous décrivons les grandes lignes permettant d'expliquer la formation des particules de suies, dont l'analyse chimique de la phase adsorbée constitue l'objectif final de cette thèse. Enfin, nous concluons ce chapitre en présentant les principales méthodes d'analyse chimique des particules.

1.1 Les particules atmosphériques

1.1.1 Caractérisation générale des particules dans l'atmosphère

On peut répartir les particules en différentes catégories.

Selon leur mode d'apparition, les particules peuvent être classées en **particules primaires**, directement émises par les sources et qui se retrouvent dans l'atmosphère avec la même composition chimique que lors de leur émission et en **particules secondaires**, qui se forment dans l'atmosphère, par réactions chimiques entre les particules qui y sont présentes.

Un autre critère de classification concerne la taille des particules. Ainsi les particules ont été divisées en plusieurs classes, en fonction de leur dimension :

- PM10 (**grosses particules**) se réfère aux particules de diamètre inférieur à 10 μm

- PM2.5 (**particules fines**) se réfère aux particules de diamètre inférieur à 2,5 μm
- PM1 et PM0.1 (**particules ultrafines**) se réfère aux particules de diamètre inférieur à 1 et 0,1 μm respectivement.

Selon leur taille, les particules ont généralement des compositions chimiques différentes et proviennent de sources différentes (voir **Tableau 1.1**).

| | Particules fines | Grosses particules |
|--------------------------------|--|---|
| Formation et sources | Combustion ; Processus à haute température (exemple métallurgie) ; Réactions atmosphériques (NO _x , SO ₂ , composés organiques). | Suspension de poussière ; Evaporation d'aérosols océaniques ; Processus d'érosion ; Construction, démolition ; Agriculture. |
| Composées de : | Sulfates, nitrates, sels d'ammonium ; Carbone élémentaire, suies ; Composées organiques ; Composées métalliques ; Eau. | Poussière ; Cendres volantes ; Produits de réactions avec HNO ₃ , HCl, SO ₂ ; Oxydes de Si, Al, Ti, Fe ; CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl ; Résidus végétaux et animaux ; Particules formées par l'érosion des pneus, des freins, des routes... |
| Processus de disparition | Sont collectées par les gouttelettes de pluie ; Déposition sèche. | Déposition (principalement) ; Collectées par des gouttelettes de pluie. |
| Durée de vie dans l'atmosphère | Jours ou semaines | De quelques minutes à quelques heures |
| Distance parcourue | Jusqu'à 1000 km | Jusqu'à des dizaines de km (centaines dans les tempêtes de poussière) |

Tableau 1.1 – Comparaison des particules fines et grosses (adapté de [EPA, 2004])

L'impact des particules atmosphériques sur l'environnement et sur les organismes dépend de leur temps de vie. Les grosses particules se redéposent vite sous l'action de la gravité (sédimentation et précipitation) et ont un temps de résidence réduit. Les particules ultrafines ont aussi une durée de vie courte, du fait de leur coagulation rapide et de leur passage dans la classe de taille supérieure. Par contre, les particules fines (de diamètre < quelques μm), comme les particules formées lors de la combustion, ont une durée de vie de l'ordre de quelques jours. Elles

peuvent être transportées sur des distances très longues (jusqu'à 1000 km), et ont donc une influence plus importante [EPA, 2004 ; Baek, 1991].

1.1.2 Effets nocifs des particules atmosphériques

Une concentration importante des particules dans l'atmosphère se traduit par une série d'effets négatifs sur l'environnement et sur les organismes.

D'une manière générale, les particules qui se trouvent dans l'atmosphère (surtout les particules carbonées) peuvent absorber la lumière, avec des conséquences sur la visibilité. En absorbant la lumière du soleil, ainsi que la radiation IR émise par la Terre, ces particules contribuent au réchauffement de l'atmosphère et donc à une augmentation de l'effet de serre. Des simulations [Jacobson, 2001] placent les particules de noir de charbon en deuxième position, après le CO₂, comme cause du réchauffement planétaire.

Les particules émises par les avions dans les couches supérieures de l'atmosphère ont également un rôle important car elles constituent des nuclei de condensation, conduisant à la formation de nuages (cirrus) [Karcher, 1996]. Une des hypothèses retenues est que le soufre contenu dans le kérosène se transforme en H₂SO₄ qui se retrouve ensuite sous forme de particules acides dans les gaz d'émission. Ces particules pourraient être tenues responsables de la formation des traînées de condensation (contrails). Une étude récente [Popovitcheva, 2001] a également montré que ce rôle pourrait être tenu par les particules carbonées (suies), en l'absence de H₂SO₄. Les traînées de condensation peuvent avoir une influence sur le réchauffement de la Terre [Strauss, 1997 ; Williams, 2005].

Pour ce qui est des particules contenant des nitrates ou sulfates, elles contribuent à la formation des pluies acides nocives pour les plantes [Likens, 1996] et les animaux aquatiques. Un autre aspect néfaste concerne l'érosion des bâtiments.

En plus de leur effet sur l'environnement en général, les particules sont dangereuses pour les organismes vivants. En effet, le lien entre la présence des particules atmosphériques et certains problèmes de santé est bien établi. La pollution de l'air due aux particules est responsable d'une série d'affections comme : les problèmes respiratoires (irritation des voies respiratoires, toux), diminution des capacités respiratoires, asthme aggravé, bronchite chronique, battement irrégulier du cœur, attaques cardiaques, mortalité prématurée pour les personnes avec

affections pulmonaires et cardiaques. Ces effets dépendent des caractéristiques des particules, notamment de leur morphologie, ou de leur composition chimique.

Plusieurs études ont déterminé un lien entre la **taille** des particules et leur nocivité. En effet, si les particules de dimensions relativement importantes ($>10\mu\text{m}$) ont une probabilité plus grande d'être arrêtées dans les parties supérieures des voies respiratoires et éliminées rapidement, les particules de diamètre inférieur peuvent pénétrer plus profondément dans les poumons. L'étude de Pope [Pope, 2002] montre l'effet plus nocif des particules fines. Il observe une forte corrélation entre la concentration des PM_{2.5} et les maladies cardio-pulmonaires et le cancer des poumons. Ainsi, une augmentation de $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ en concentration des particules fines est associée à une augmentation de 4 % de la mortalité (6% pour les maladies cardio-pulmonaires et 8% pour le cancer de poumon). Les suies se retrouvent principalement dans cette classe de taille, d'où la nécessité de réduire les émissions des particules produites par combustion.

La **composition chimique** des particules est aussi un facteur déterminant. Les particules de dimensions plus importantes sont essentiellement des silicates provenant de l'érosion et n'ont pas d'influence très importante. Les particules fines contiennent des sulfates et des nitrates, plus dangereux pour la santé. Elles incluent aussi les particules formées par la combustion, constituées majoritairement de matière carbonée (carbone élémentaire et organique) avec une fraction parfois importante d'hydrocarbures aromatiques polycycliques.

En raison de leur petite taille, les particules de suies peuvent être inhalées et déposées dans les poumons. Gerde et coll. ont montré qu'un HAP modèle (benzo[a]pyrène) adsorbé à la surface de particules Diesel inhalées passe à travers l'épithélium alvéolaire et est retrouvé rapidement dans le sang [Gerde, 2001]. Une fois entrés dans l'organisme, les HAP sont métabolisés et forment des adduits avec l'ADN [Miller, 1981], responsables de l'apparition du cancer.

Le potentiel dangereux pour la santé des HAP a déterminé leur intégration sur une liste des polluants prioritaires, établie par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (EPA). Les 16 HAP inclus sur cette liste et leur structure sont présentés dans le **Tableau 1.2**. Dans le même tableau nous indiquons également leurs effets nocifs, répertoriés dans le registre des effets toxiques des substances chimiques (RTECS – « Registry of Toxic Effects of Chemical Substances », National Institute of Occupational Safety and Health) (données tirées de [Topal, 2004]).

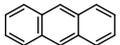
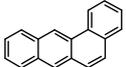
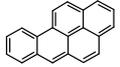
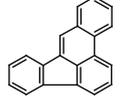
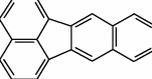
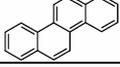
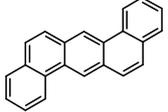
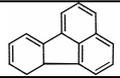
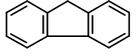
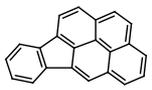
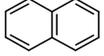
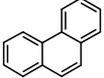
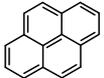
| Molécule | Formule brute | Formule développée | Effets |
|-------------------------|----------------|--|------------|
| Acénaphène | $C_{12}H_{10}$ |  | M |
| Acénaphylène | $C_{12}H_8$ |  | M |
| Anthracène | $C_{14}H_{10}$ |  | T, M, E |
| Benzo(a)anthracène | $C_{18}H_{12}$ |  | T, M, C |
| Benzo(a)pyrène | $C_{20}H_{12}$ |  | T, M, R, C |
| Benzo(b)fluoranthène | $C_{20}H_{12}$ |  | T, M, C |
| Benzo(g,h,i)perylène | $C_{22}H_{12}$ |  | T, M |
| Benzo(k)fluoranthène | $C_{20}H_{12}$ |  | T, M, E |
| Chrysène | $C_{18}H_{12}$ |  | T, M, E |
| Dibenz(a,h)anthracène | $C_{22}H_{14}$ |  | T, M, C |
| Fluoranthène | $C_{16}H_{10}$ |  | T, M, E |
| Fluorène | $C_{13}H_{10}$ |  | T, M |
| Indéno(1,2,3-c,d)pyrène | $C_{22}H_{12}$ |  | T, M, C |
| Naphtalène | $C_{10}H_8$ |  | T, M, R |
| Phénanthrène | $C_{14}H_{10}$ |  | T, M, E |
| Pyrène | $C_{16}H_{10}$ |  | T, M, E |

Tableau 1.2 – Les 16 HAP reconnus par l’EPA parmi les plus nocifs et leurs effets sur la santé d’après RTECS (C – cancérigène, M – mutagène, R – affecte l’appareil reproducteur, T – conduit à l’apparition de tumeurs, E – rôle probable dans l’apparition de tumeurs).

Les études prouvent que, parmi les particules atmosphériques, les suies et notamment la présence des HAP cancérigènes à leur surface sont particulièrement dangereuses. Ces observations ont déterminé les autorités à établir des mesures administratives pour réduire leur concentration dans l'atmosphère (actes législatifs régissant les niveaux d'émissions et les concentrations limites admissibles). Ces normes internationales sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.1.3 Normes régissant la concentration et l'émission des particules atmosphériques

Actuellement, pour les états membres de l'Union Européenne, l'émission de particules est réglementée par la « Directive 1999/30/CE du Conseil Européen du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant ». Elle fixe une limite journalière de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les particules de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM10), limite à ne pas dépasser plus de 35 jours par an, sans toutefois dépasser une concentration annuelle de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [1999/30/CE] (valeur limite à respecter à partir du 1^{er} janvier 2005). Une deuxième phase prévue pour le 1^{er} janvier 2010 réduit à 7 le nombre de dépassements acceptés de la consigne et à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ la concentration limite annuelle.

Un autre paramètre à prendre en compte concerne la taille des particules. En effet, les particules les plus petites peuvent pénétrer plus profondément dans le système respiratoire et sont donc plus dangereuses. En conséquence, les législateurs ont commencé à s'intéresser à la classe PM2.5 (particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$) et une nouvelle directive qui fixe une concentration limite de $20 - 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM2.5 est prévue prochainement.

Une réglementation similaire des émissions de particules selon leur taille existe aussi aux Etats-Unis. Depuis les premières réglementations (1971) qui concernaient la totalité des particules (TSP – « total suspended particulate »), les standards sont de plus en plus focalisés sur les particules plus petites. Ainsi, les dernières réglementations imposent la réduction de PM2.5 de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (standards établis en juillet 1997) à $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (21 septembre 2006, [EPA, 2006]). Le **Tableau 1.3** présente les standards actuels valables aux Etats-Unis [EPA, 2006].

| Polluant | Moyenne annuelle | 24 heures |
|----------|----------------------|-----------------------|
| PM10 | – | 150 µg/m ³ |
| PM2.5 | 15 µg/m ³ | 35 µg/m ³ |

Tableau 1.3 – Les standards nationaux (Etats-Unis) de qualité de l’air concernant les particules atmosphériques (National Ambient Air Quality Standards) [EPA, 2006].

Le transport routier est une des sources principales d’émissions particulaires et notamment de suies. Ainsi, les émissions polluantes dues au transport routier sont réglementées par « les normes euro », présentées dans le *Tableau 1.4*.

| Classe | Normes | Année | | CO | HC | HCNM | HC+NOx | NOx | Particules |
|---------|-------------|---------|---------|------|-----|------|--------|-----|------------|
| | | NT | TT | | | | | | |
| Diesel | | | | | | | | | |
| | Euro 1 | 1992 | | 2720 | - | | 970 | - | 140 |
| | Euro 2- IDI | 1996 | | 1000 | - | | 700 | - | 80 |
| | Euro 2- DI | 1999 | | 1000 | - | | 900 | - | 100 |
| | Euro 3 | 01/2000 | 01/2001 | 640 | - | | 560 | 500 | 50 |
| | Euro 4 | 01/2005 | 01/2006 | 500 | - | | 300 | 250 | 25 |
| | Euro 5 | 09/2009 | 01/2011 | 500 | - | | 230 | 180 | 5 |
| | Euro 6 | 09/2014 | 09/2015 | 500 | - | | 170 | 80 | 5 |
| Essence | | | | | | | | | |
| | Euro 1 | 1992 | | 2720 | - | | 970 | - | - |
| | Euro 2 | 1996 | | 2200 | - | | 500 | - | - |
| | Euro 3 | 01/2000 | 01/2001 | 2300 | 200 | | - | 150 | - |
| | Euro 4 | 01/2005 | 01/2006 | 1000 | 100 | | - | 80 | - |
| | Euro 5 | 09/2009 | 01/2011 | 1000 | 100 | 68 | - | 60 | 5a |
| | Euro 6 | 09/2014 | 09/2015 | 1000 | 100 | 68 | - | 60 | 5a |

Tableau 1.4 – Les normes euro concernant l’émission (mg/km) des polluants par les véhicules (NT : nouveau type – les nouveaux modèles doivent respecter la norme à la date d’entrée en vigueur indiquée ; TT : tout type – tous les véhicules neufs doivent respecter la norme à la date d’entrée en vigueur indiquée ; CO : monoxyde de carbone ; HC : hydrocarbures imbrûlés ; HCNM : hydrocarbure non méthanique ; NOx : oxydes d’azote ; a : pour moteur à injection directe d’essence mélange pauvre seulement) [Normes Euro, 2007].

1.2 Généralités sur la combustion et la formation des suies.

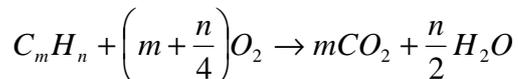
Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au développement d’une méthode d’analyse de la composition chimique adsorbée à la surface de particules de suies, prélevées dans différentes flammes de laboratoire. L’intérêt de cette caractérisation est double. D’une part, elle doit permettre d’établir d’éventuelles corrélations entre composition chimique, mode de combustion et combustible utilisé. D’autre part, nous verrons que la connaissance de la nature des molécules adsorbées à la surface des suies au cours de leur croissance dans les flammes peut nous renseigner, à terme, sur les processus de formation des particules de suies.

C'est pourquoi, afin de mieux appréhender l'intérêt de cette étude, il est nécessaire d'introduire quelques notions sur la combustion et la formation des particules de suies. Certaines de ces notions sont détaillées dans l'*Annexe I*.

1.2.1 Notions sur la combustion

Une flamme est le résultat d'un couplage entre des processus chimiques, produisant de la chaleur et des espèces réactives, et des processus physiques de transport de matière et de transfert de chaleur. On peut donc considérer une flamme comme un processus aéro-thermo-chimique. A cause de son caractère exothermique, la combustion conduit donc à une conversion d'énergie chimique potentielle en énergie thermique, mécanique, rayonnante, électrique qui peut être utilisée, directement ou indirectement, pour le chauffage, la propulsion, la production d'électricité.

Dans un processus de combustion idéal, pour un mélange stoechiométrique (cf. *Annexe I*) entre le combustible et le comburant, les réactions d'oxydation sont complètes et les seuls produits sont le CO₂ et l'eau. On peut alors décrire le processus chimique au moyen de la réaction globale suivante :



En réalité, les conditions d'une combustion complète sont très rarement accomplies. Les **gaz brûlés** (les gaz obtenus suite à un processus de combustion) sont constitués majoritairement de CO₂, H₂O, et minoritairement de O₂, CO, d'hydrocarbures imbrûlés, ainsi que d'oxydes d'azote (NO_x). La présence du soufre dans le combustible (charbon, fuel) conduit à l'apparition de SO₂ dans les gaz brûlés. Par ailleurs, lorsque le processus de combustion se produit dans des conditions de forte richesse en hydrocarbures (cf. *Annexe I*), on constate l'apparition de particules de suies, à forte teneur en carbone. La formation des suies se manifeste dans une flamme par l'apparition d'un panache lumineux jaune dû à leur rayonnement thermique. Nous utiliserons dans ce mémoire l'expression de « flamme suitée ».

La nature et les proportions des produits finaux de la combustion peuvent dépendre des proportions initiales du combustible et du comburant, des valeurs initiales de la pression et de la température, mais aussi des conditions aérodynamiques accompagnant la combustion (combustion laminaire, turbulente, prémélangée, partiellement prémélangée, non-prémélangée etc. *Annexe I*). Tous ces produits finaux peuvent avoir un effet nocif sur les organismes et sur l'environnement.

1.2.2 Les particules de suies : description et étapes de formation

Ce paragraphe est consacré à la description des particules de suies ainsi que des étapes principales conduisant à leur formation dans les flammes.

1.2.2.1 Description des particules de suies

Les suies présentent une structure en chaînes linéaires ou ramifiées résultant de l'agrégation d'entités élémentaires de formes sphériques. Ces entités élémentaires sont désignées par le terme de **sphérules**. Ces sphérules sont elles mêmes constituées de **crystallites** (*Figure 1.1*). L'association désordonnée de quelques centaines de ces cristallites confère aux suies une structure appelée **turbo-stratique** ([Heywood, 1988]). La dimension des agrégats de suies est de l'ordre du micromètre alors que celle des particules de suies est de quelques dizaines de nanomètres. La masse des suies atteint plusieurs centaines de milliers d'uma (unité de masse atomique).

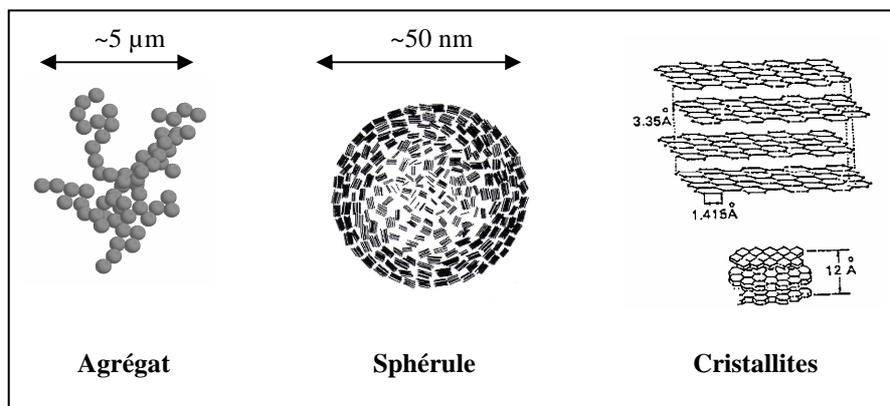


Figure 1.1 – Structure et morphologie des suies

La taille des cristallites et la distance entre les plans graphitiques sont des indicateurs du degré de graphitisation. Généralement cette distance est plus importante pour les suies (entre 3,47 et 3,57 Å - [Shaddix, 2005]) que pour le graphite (3,35 Å).

Une température élevée ou un temps de réaction plus grand dans le milieu réactif conduisent à une structure plus organisée des suies. Cela a été observé par microscopie électronique pour des suies formées dans un tube à choc [Mathieu, 2007a] et dans un moteur d'avion [Popovicheva, 2003]. Ishiguro [Ishiguro, 1997] a montré que des suies Diesel présentaient un noyau intérieur sphérique, plus réactif et moins organisé que la couronne externe

(*Figure 1.2*). Dobbins [Dobbins, 1995] a observé, à partir de l'analyse de la phase adsorbée sur les suies, que le rapport C/H des suies « matures » était sensiblement plus élevé que celui de jeunes suies.

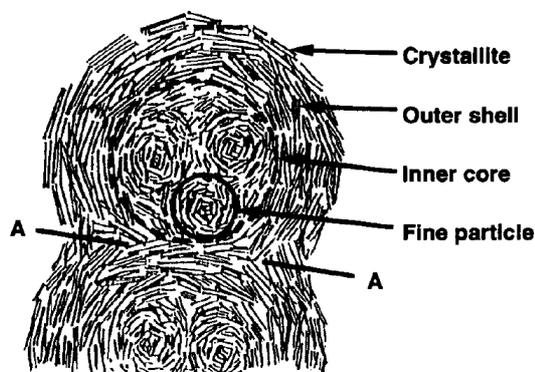


Figure 1.2 – Un modèle schématique de la microstructure d'une particule de suie Diesel (d'après [Ishiguro, 1997]).

Du fait de la morphologie complexe des particules de suies, plusieurs dimensions sont introduites pour les caractériser. La dimension fractale permet de caractériser la texture irrégulière de l'agrégat. Elle est définie en fonction du nombre de particules primaires le constituant, du diamètre de giration (diamètre d'une sphère de même masse et de même moment d'inertie que l'agrégat considéré) et du diamètre moyen des particules primaires. Ainsi une dimension fractale inférieure à 2 présente une forme en chaîne alors qu'une dimension fractale supérieure à 2 présente une forme plus compacte. Ces informations peuvent être obtenues à partir de l'analyse de clichés de microscopie électronique à transmission (TEM) dont la *Figure 1.3* est une illustration. Les suies avaient été préalablement collectées sur une lame métallique insérée rapidement dans la flamme (effet thermophorétique). Ces clichés montrent la forme sphérique des particules primaires dont la taille est d'environ 30 nm dans cet exemple, alors que la taille d'un agrégat peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres.

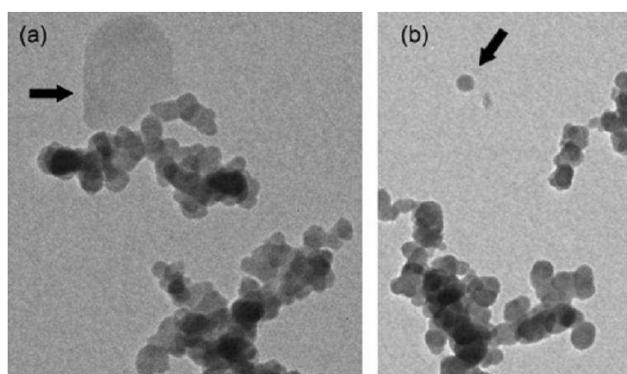


Figure 1.3 – Images TEM d'agrégats de suies issues de la combustion d'une flamme de diffusion laminaire d'éthylène. L'image de droite (b) montre une particule primaire isolée dont la forme est sphérique (d'après [Tian, 2005]).

Il est également possible de déterminer la morphologie des agrégats de suies par des méthodes optiques (extinction et diffusion) pour déterminer le diamètre des particules primaires, la taille des agrégats et la dimension fractale.

D'un point de vue chimique, les suies sont formées à plus de 90 % de carbone hybridé sp^2 . Elles contiennent également de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote en différentes proportions [Kennedy, 1997 ; Decesari, 2002 ; Demirdjian, 2007]. La spectrométrie Raman a permis de découvrir la présence d'atomes d'oxygène (moins de 5%) en détectant les fréquences des vibrations des liaisons C–O, O–H à la surface. La spectrométrie à électrons Auger indique l'absence d'atomes d'oxygène à une profondeur de plus de 200 Å pour des suies issues de la combustion d'un mélange propane/butane (10%) dans une chambre de combustion d'une turbine à gaz [Popovitcheva, 2000]. Enfin des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont également adsorbés sur leur surface (par ex. [Dobbins, 1998 ; Oktem, 2005]). Nous reviendrons plus longuement sur cette caractéristique qui fait l'objet de ce mémoire (chapitre 5).

1.2.2.2 Etapes de formation des particules de suies

Les principales étapes du processus de formation des suies sont décrites dans ce paragraphe. Le mécanisme de formation des suies généralement admis est représenté *Figure 1.4*. Il s'agit d'un mécanisme séquentiel qui peut être divisé en quatre étapes: **nucléation, croissance surfacique, coagulation et agglomération** ([Bockhorn, 1994]). Il est relativement admis que les molécules à l'origine de la formation des premiers nuclei (molécules précurseurs) sont des HAP. Ils sont présents dans des flammes riches en hydrocarbures, et résultent de la combustion incomplète de l'hydrocarbure initial. La dimension des premiers nucléis est de l'ordre de 1 à 2 nm et la dimension des sphérules atteint plusieurs dizaines de nanomètres [Minutolo, 1998]. De nombreuses questions restent encore posées, notamment celle concernant le passage d'un système moléculaire à un système particulaire, et il n'existe pas encore de modèle capable de prédire fidèlement ce phénomène dans une large gamme de conditions expérimentales. L'article de revue de Richter et Howard [Richter, 2000] fait un point très détaillé sur l'ensemble de ces processus.

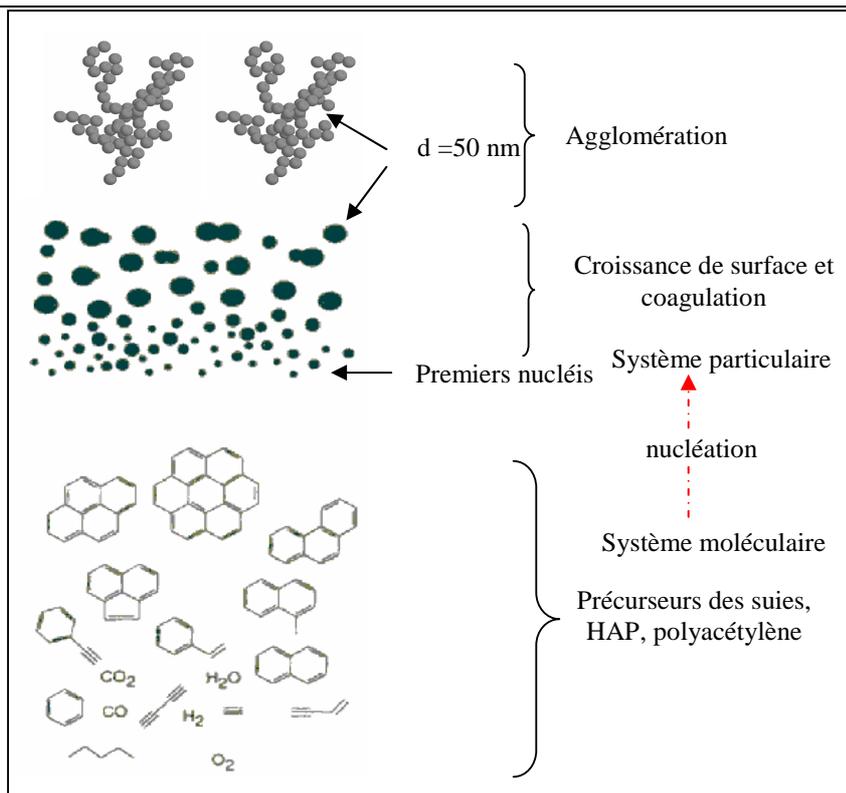


Figure 1.4 – Mécanisme général de formation des suies (d'après [Bockhorn, 1994])

- **Formation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

Les HAP étant à l'origine des suies et participant à leur processus de croissance, il est important d'avoir quelques notions sur leur origine. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la mise en évidence de HAP à la surface des suies à différents stades de la combustion (c'est à dire après différents temps de réaction) peut nous renseigner sur les processus de formation des suies.

Il existe des milliers de molécules HAP, il est donc difficile de décrire exhaustivement les structures moléculaires correspondant à ces composés chimiques. La brique de base constituant ces espèces est le noyau aromatique. La plupart des HAP comportent 3 à 6 cycles. Face à cette multitude d'espèces, les études se focalisent souvent sur les 16 HAP référencés par l'EPA (cf. §-1.1.2).

Une revue récente de McEnally et coll. [McEnally, 2006] fait le point sur les mécanismes de formation des HAP dans les flammes.

La première étape expliquant la formation des HAP est la dégradation progressive du combustible en des composés à faible rapport H/C tels que l'acétylène C_2H_2 et les radicaux éthylnes ($\cdot C_2H$). Ces espèces conduisent à la formation des premiers cycles aromatiques via le mécanisme HACA (H-abstraction / C_2H_2 -addition) [Frenklach, 1984]. Dans ce mécanisme, deux

processus sont importants : l'addition d'une molécule de type acétylénique et l'arrachement d'un atome d'hydrogène. L'addition de l'acétylène sur le radical lors de la première étape crée une espèce chimiquement instable qui peut se stabiliser par cyclisation, ce qui implique l'arrachement d'un hydrogène. Ensuite, le processus peut continuer sur le même principe, ce qui conduit aux hydrocarbures aromatiques plus lourds (*Figure 1.5*).

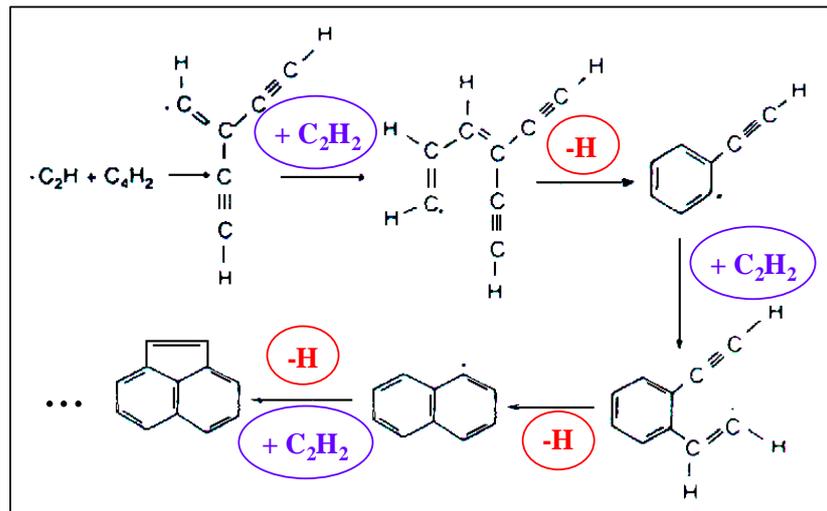


Figure 1.5 – Mécanisme de cyclisation par le mécanisme HACA (d'après [Frenklach, 1984])

D'autres mécanismes de formation des HAP ont également été invoqués :

- Voie radicalaire : voie en C_3 basée sur la recombinaison des radicaux propargyl C_3H_3 [Miller, 1992] et voie en C_5 avec passage par un cycle à cinq carbones (radical cyclopentadienyl [Böhm, 2000]). Ces deux hypothèses sont plausibles car les deux radicaux invoqués sont suffisamment stables dans les flammes.
- Mécanisme de croissance par réaction entre HAP radicalaire et moléculaire [D'Anna, 2004]. Dans ce mécanisme, la séquence commence par l'arrachement d'un hydrogène à un HAP ce qui conduit au radical aromatique correspondant. Il y a ensuite fusion avec un HAP moléculaire à travers une réaction radical-molécule. Le processus se poursuit ensuite pour former les HAP de plus forte masse. Ce mécanisme a permis de modéliser la formation

des premières particules nanométriques (taille et fraction volumique) dans une flamme de diffusion d'éthylène.

- La voie ionique : la participation d'ions à la formation des suies a également été étudiée. En effet, des ions HAP chargés ont été observés expérimentalement dans des flammes suitées [Calcote, 1994]. Cependant leur implication dans la formation des suies est généralement négligée [Richter, 2000].

- ***Formation des particules de suie***

La plupart des HAP formés dans la flamme ont une durée de vie relativement courte car ils sont rapidement consommés chimiquement pour former des molécules de plus grande taille qui vont former des nucléi (ou particules naissantes). Les plus petites particules détectables dans les flammes ont un diamètre de l'ordre du nanomètre et une masse atomique de l'ordre de 1000 à 2000 uma [Richter, 2000].

- **Nucléation**

La transition entre HAP et premiers nuclei n'est pas encore complètement comprise. Différentes variantes du mécanisme H-abstraction/C₂H₂ addition peuvent rendre compte de la formation de HAP de plus en plus grands, de la nucléation ainsi que de la croissance des suies. La validité de ce mécanisme a été démontrée qualitativement dans plusieurs études en tube à choc ou flammes [Frenklach, 1984],

La phase de nucléation suppose que l'on forme des hydrocarbures tridimensionnels, la présence de groupements fonctionnels latéraux rendant possible la réaction avec d'autres molécules, en particulier avec d'autres HAP. Une hypothèse généralement retenue dans les modèles consiste à considérer que la plus petite particule est constituée de deux couches superposées de pyrène [Chen, 2000].

- **Croissance de surface**

La phase de nucléation n'explique pas le diamètre final et la masse totale des particules formées dans des flammes suitées. Cette augmentation de la masse des particules implique une croissance de surface des particules qui résulte de réactions hétérogènes avec les molécules de la phase gazeuse. Au cours de cette étape, le nombre de particules est constant mais leur diamètre

augmente. Il en découle que la fraction volumique de suies augmente elle-aussi. Le mécanisme chimique est une addition radicalaire de petites molécules gazeuses à la surface des particules solides. Il est généralement admis que la molécule qui contribue le plus à la croissance de surface est l'acétylène, mais le benzène et les HAP peuvent également jouer un rôle. C'est à ce stade que l'analyse de la composition chimique adsorbée à la surface des suies peut jouer un rôle déterminant.

○ **Coagulation et agglomération**

Une forte diminution du nombre de particules est observée après la phase de nucléation. Ceci est le résultat des collisions subies par les particules. Cette étape est appelée **coagulation**, car les particules qui entrent en collision les unes avec les autres fusionnent pour former des particules plus grosses. Dans ce cas, la fraction volumique n'est pas modifiée, l'augmentation du diamètre étant compensée par une diminution du nombre de particules. Ce processus est observé lorsque les suies sont jeunes car la croissance de surface est importante et la structure interne des suies est encore mal définie. Avec le temps, la structure cristalline des particules s'affine (linéarisation et graphitisation) et les particules perdent leurs propriétés semi-liquides [Fialkov, 1997]. Les collisions entre particules ne conduisent plus à une fusion totale mais à une agglutination. Cette étape est nommée **agglomération** et constitue la dernière étape dans le processus de formation des suies. Les agrégats peuvent contenir quelques centaines de sphérules. Ces deux processus sont purement physiques donc ils influencent peu le rendement en suies. La transition entre coagulation et agglomération se fait lorsque la taille des sphérules atteint quelques dizaines de nanomètres.

Pour résumer, on constate que les HAP ont un rôle très important dans la formation des suies, tant au niveau de leur nucléation que de leur croissance de surface. L'analyse des espèces adsorbées à la surface des suies peut conduire à des informations utiles sur la nature des molécules responsables de la croissance de surface. Par ailleurs, la connaissance des espèces adsorbées sur les particules de suie est très importante pour évaluer l'impact du rejet de ces particules dans l'atmosphère. Plusieurs stratégies expérimentales permettent d'accéder à l'analyse de la phase adsorbée sur les particules.

1.3 Analyse de la phase adsorbée des particules

L'analyse des particules nécessite dans un premier temps leur collecte. Celle-ci s'effectue en général au moyen d'une sonde connectée à un système de pompage. Les particules se déposent sur un filtre interposé sur la ligne de prélèvement. Ce prélèvement implique, le plus souvent, la condensation des molécules qui se trouvent dans la phase gaz environnante.

Dans une flamme, cet effet est encore plus important lorsque le dispositif de prélèvement est refroidi avec un circuit d'eau. L'analyse ultérieure des échantillons de suies décrira donc à la fois les espèces initialement adsorbées à la surface de suies, ainsi que les espèces condensées à partir de la phase gaz lors de l'échantillonnage. Ces deux types de molécules sont inclus dans les termes « espèces condensées » ou « fraction soluble » habituellement utilisés dans la littérature.

Il existe actuellement deux types principaux d'analyses : avec ou sans séparation de la matrice solide. En effet, la présence de la matrice solide pouvant poser des problèmes analytiques, les méthodes le plus souvent employées impliquent cette étape de séparation.

1.3.1 Analyse de la fraction soluble de suies

1.3.1.1 Extraction

La méthode classique d'analyse des HAP présents sur des particules (suies, aérosols atmosphériques) implique d'abord leur **extraction** en phase liquide (solution). Cette méthode consiste à mélanger les particules avec un solvant adapté et à s'assurer que la plupart des substances adsorbées seront dissoutes. Différentes méthodes peuvent être employées pour délocaliser les espèces qui se trouvent dans les pores du substrat.

Le taux de récupération de cette méthode, un facteur important pour les analyses quantitatives, est généralement évalué par l'addition d'étalons internes ou par l'extraction des échantillons de compositions connues (des étalons). Ce taux varie en fonction des espèces concernées, de la nature de la matière (matrice) solide, du solvant utilisé et de la méthode d'extraction.

- **La méthode Soxhlet**

Inventée en 1879 par Franz von Soxhlet, cette méthode utilise des cycles répétés d'évaporation – condensation du solvant. A chaque cycle, le solvant condensé (et réchauffé par

les vapeurs), passe dans un dispositif contenant l'échantillon solide et dissout les espèces solubles. Quand un certain niveau est atteint, la solution est renvoyée dans un ballon chauffé, où le solvant est évaporé, commençant un nouveau cycle.

Le rendement de cette méthode d'extraction est très variable. L'interaction forte des HAP avec la matrice carbonée peut jouer un rôle important sur l'efficacité de récupération ; ainsi Soltys et coll. [Soltys 1986] indiquent la possibilité d'une récupération incomplète des HAP dans le cas d'une proportion importante de matière carbonée dans les cendres volantes. L'influence du solvant sur l'extraction des HAP dans plusieurs types de suies (et des sédiments) a été étudié par Jonker et coll. qui trouvent une efficacité d'extraction 6 fois plus importante avec un mélange toluène/méthanol (1 : 6) comparé au toluène pur pour des suies issues de la combustion du bois [Jonker, 2002].

Simple d'utilisation et peu coûteuse, cette technique est très populaire. Cependant, elle demande des temps d'analyse longs (2h [Klempier, 1983] – 48 h [Clague, 1999]) et des quantités relativement importantes de solvant.

- ***La méthode d'extraction par agitation ultrasonique***

Une agitation ultrasonique peut être employée pour délocaliser les espèces qui se trouvent dans les pores du substrat. Beaucoup plus courte (quelques minutes), cette technique a un rendement comparable à l'extraction par la méthode Soxhlet. Ce rendement est cependant variable. Par exemple l'extraction par agitation **ultrasonique** (15 min) d'aérosols de suies produits avec un mélange de dichlorométhane, méthanol et toluène (1:1:1 v/v/v) a un taux de récupération de 70% pour le benzo[*l*]phénanthrène [Pöschl, 2001]. La même méthode (30 min), avec le même mélange solvant, employée pour l'extraction de la phase soluble des particules atmosphériques conduit à un taux de récupération supérieur (80-95%). Par contre, pour une espèce plus lourde, le p-quaterphenyl (306 uma), il est de seulement 50-70% [Schauer, 2003].

- ***Pressurized Fluid Extraction (PFE)***

Une autre méthode, plus efficace, consiste dans à utiliser des liquides à haute température et pression (pour les maintenir à l'état liquide). La haute température déplace l'équilibre entre la matrice et les espèces adsorbées, augmente leur solubilité et leur vitesse de diffusion dans la solution. En plus, elle diminue la viscosité du solvant, lui permettant de pénétrer dans les pores de la matrice [Turrio-Baldassarri, 2003]. Cette méthode a été appliquée avec succès pour l'analyse de la fraction soluble des suies produites par un moteur Diesel, permettant la

quantification des 16 HAP qui se trouvent sur la liste EPA, ainsi que des produits deutérés qui se forment suite à l'addition d'un traceur isotopique dans le fuel [Lombaert, 2006]. Cette méthode a une efficacité d'extraction similaire à la méthode Soxhlet, même supérieure pour les espèces de masse moléculaire plus grande [Turrio-Baldassarri, 2003 ; Schantz, 1997]. En plus, elle est plus rapide, utilise moins de solvant et conduit à une solution finale plus concentrée.

- ***Supercritical Fluid Extraction (SFE)***

Proche de la technique précédente, la SFE utilise comme solvant un fluide à l'état supercritique. Le fluide est habituellement CO₂. L'état supercritique et la petite taille des molécules de CO₂ sont à l'origine des meilleures performances de cette méthode, comparée à l'extraction Soxhlet, comme l'ont observé Jones et coll. [Jones, 2004], qui ont comparé les deux techniques sur des suies issues de la combustion de n-hexane.

Malgré l'apparition de techniques de plus en plus sophistiquées, l'extraction n'assure pas toujours une solubilité complète des molécules condensées sur les suies. Dans certaines conditions la solubilité peut être différente pour différents types de molécules et classes de taille, ce qui peut conduire à des résultats erronés sur l'abondance relative. Le choix du solvant et de la méthode d'extraction est crucial [Klempier, 1983] et doit être fait avec soin. Parfois il est difficile de trouver un solvant adapté à la totalité des espèces présentes.

Les méthodes d'extraction présentées précédemment permettent de séparer la fraction soluble de suies, permettant ensuite son analyse chimique quantitative. La fraction soluble est importante, car elle représente souvent un pourcentage significatif de la masse de l'échantillon récolté : 15 % pour les particules récoltées dans la ligne d'échappement d'un moteur Diesel, [Lombaert, 2002], entre 84 % et 47 % de la matière récoltée à différentes hauteurs d'une flamme de prémélange (richesse 2,4) d'éthylène à pression atmosphérique [Ciajolo, 1998]. Ce pourcentage peut atteindre 95 % pour des suies récoltées au début de leur formation dans une flamme de diffusion inverse d'éthylène (valeur qui diminue ensuite à ~ 51 % au cours de la croissance des suies) [Santamaría, 2007].

La composition de la fraction soluble est très complexe, dépendant fortement de la nature de combustible initial et des paramètres de combustion. Le plus souvent on y retrouve des hydrocarbures aromatiques, aliphatiques, composés contenant de l'azote, oxygène, soufre, etc., en différentes proportions. La complexité de la solution obtenue suite à l'extraction de la phase

soluble requiert très souvent une étape supplémentaire de séparation. La méthode consacrée de séparation est la chromatographie en phase gaz (GC – Gaz Chromatography) ou, parfois, la chromatographie en phase liquide (HPLC – High Performance (Pressure) Liquid Chromatography). Les deux techniques, basées sur des principes similaires, sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.3.1.2 Séparation par chromatographie (en phase gaz ou liquide)

Le principe de la chromatographie consiste à faire passer le mélange de constituants à séparer (gazeux ou liquide), dissous dans un fluide porteur (« phase mobile »), dans une colonne, contenant une « phase stationnaire ». La phase stationnaire a le rôle d'interagir avec les composés du mélange (sauf le fluide porteur) et d'influencer leur temps de rétention dans la colonne. Cette interaction sera légèrement différente, pour chaque type de molécule, ce qui se traduit par des temps de rétention différents. La comparaison avec les temps de rétention des étalons permet ensuite l'identification de composés inconnus. Pour enregistrer le temps d'élution, un détecteur est placé en sortie de colonne.

Le temps de rétention est spécifique de chaque espèce. Il dépend de l'affinité entre les molécules analysées et la phase stationnaire. Pour une même classe de composés, cette affinité augmente généralement en fonction de la masse moléculaire, mais elle dépend également de la structure de la molécule. Ainsi, contrairement à la spectrométrie de masse, la chromatographie permet la séparation des isomères (substances avec la même formule brute) [Wise, 1998].

La séparation par GC d'un échantillon liquide (fraction soluble extraite des suies) est possible grâce aux systèmes spéciaux d'introduction dans la colonne, qui réalisent la vaporisation du liquide. Cette méthode a été également utilisée avec succès pour l'analyse des HAP gazeux directement extraits de la flamme [Senkan, 1996].

La séparation par GC est fortement liée à la volatilité des espèces séparées. Elle permet l'identification des HAP légers, à condition qu'ils ne soient pas perdus pendant les phases de concentration et purification de l'extrait. D'autre part, elle est limitée typiquement en deçà de 300 uma. Cette limite haute en masse peut être dépassée en utilisant la HPLC, qui par contre risque de ne pas détecter les espèces plus volatiles. Par exemple, une comparaison entre les deux méthodes indique que la GC sépare le phénylacétylène (102 uma) et l'indène (116 uma), tandis que la plus petite masse détectée par HPLC est l'acénaphène (154 uma). Par contre, le signal à 324 uma, qui est très faible en GC, est bien détecté (et même séparé en ses trois isomères) par

HPLC, qui a une limite supérieure de 448 uma. Ces résultats ont été obtenus pour la fraction soluble des suies issues de la combustion d'un mélange riche éthylène – naphthalène dans un réacteur auto-agité [Lafleur, 1996].

Les résultats qualitatifs et quantitatifs sont en grande partie déterminés par le type de détecteur utilisé. Le détecteur à ionisation de flamme, qui est non sélectif, indique uniquement la présence des molécules à la sortie de la colonne. Par contre le couplage de la chromatographie avec d'autres techniques peut offrir des renseignements supplémentaires. Par exemple, l'obtention d'un spectre de masse à la sortie de la colonne de séparation permet de préciser la masse moléculaire et, parfois, des informations sur la structure de la molécule (à partir du spectre des fragments). Ainsi, Lafleur identifie la présence d'un cycle penta atomique (dans un HAP de masse moléculaire m) à partir d'une contribution significative d'un signal à la masse $m-1$. Cela reste quand même une exception, les HAP sont connus en effet par le fait qu'ils présentent des spectres de fragmentation très similaires, rendant très difficile l'identification des isomères [Lafleur, 1996].

En fonction de la méthode de séparation et du détecteur utilisé, les résultats des deux méthodes pour un même échantillon peuvent être assez variables, comme l'a montré une étude inter-laboratoires sur les HAP présents dans des particules Diesel (produites en laboratoire et Standards Diesel) [Gratz, 2000].

Les applications de la GC pour l'analyse de la fraction soluble des particules produites dans des processus de combustion sont très importantes. Les informations sont recueillies à différentes hauteurs d'une flamme (et donc à différents stades du processus de formation des suies) ou en faisant varier les paramètres de fonctionnement du dispositif de combustion (par exemple dans un moteur Diesel). L'impact de ces modifications sur la composition des suies, offre ainsi des renseignements sur les mécanismes qui entrent en jeu.

Quelques exemples d'applications concernent (1) l'analyse par GC de la fraction soluble des suies issues de flammes prémélangées d'acétylène [Ciajolo, 1994] [Apicella, 2002a] et de benzène [Tregossi, 1999], de flammes de diffusion d'éthylène [Blevins, 2002]; (2) la comparaison de la phase adsorbée des suies produites par différents combustibles dans un moteur Diesel [Westerholm, 2001], ou dans une flamme [Jones, 2004]; (3) l'utilisation d'un traceur isotopique pour étudier la formation des HAP dans un moteur Diesel [Lombaert, 2006] etc. La gamme de masse un peu plus large de la HPLC a été utilisée pour analyser des HAP produits par une flamme plate prémélangée de benzène [Grieco, 1998; Lafleur, 1996], ou pour identifier les HAP et les nitro-HAP des particules atmosphériques [Schauer, 2004]. Nous reviendrons plus

longuement dans le Chapitre 5 sur l'apport de l'analyse chimique des suies sur la compréhension de leur processus de formation.

1.3.1.3 Composition de la fraction soluble obtenue par l'extraction / chromatographie d'échantillons de suies

Un résultat typique d'une analyse par extraction en phase liquide suivie de chromatographie est montré dans la **Figure 1.6 a** qui présente le chromatogramme de la fraction soluble de suies Diesel. Ce chromatogramme est très riche, indiquant la présence d'un grand nombre de composés et en conséquence la nécessité d'une (ou plusieurs) étape(s) de séparation. Les chromatogrammes des différentes fractions sont également présentés (**Figure 1.6 b-d**).

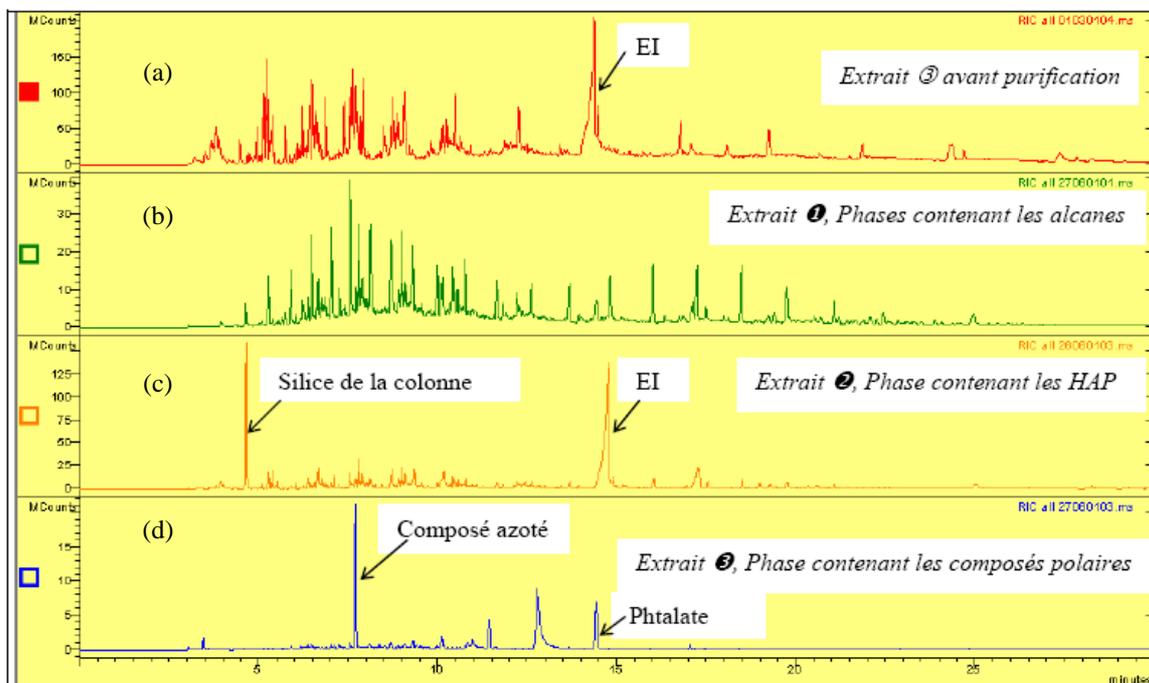


Figure 1.6 – Comparaison des chromatogrammes obtenus pour (a) la fraction soluble totale (rouge) ; et différentes fractions après purification : (b) fraction aliphatique, (c) fraction aromatique, (d) fraction polaire (d'après [Lombaert, 2002])

Cette complexité de la fraction soluble fait que la chromatographie est souvent insuffisante pour la séparation et l'identification de toutes les espèces présentes. Par exemple, les HAP identifiables par GC ($m/z < 300$) représentent seulement 20 – 40 % de la masse de la fraction soluble des suies récoltées par Apicella et coll. dans une flamme de prémélange (richesse 3,03) d'éthylène à pression atmosphérique [Apicella, 2002a].

La fraction aromatique (de $m < 300$ uma) séparée par HPLC représente ~ 70 % des espèces condensées dont seulement 30 % ont été identifiés par GC. Des études complémentaires par des techniques de spectroscopie (UV, fluorescence, absorption IR) indiquent la présence d'espèces de masse moléculaire plus importante, formées de structures aromatiques alkylées ou liées par des chaînes aliphatiques [Ciajolo, 1998].

1.3.1.4 Avantages et désavantages de l'analyse par chromatographie

L'analyse après extraction de la fraction soluble, suivie d'une séparation par chromatographie est une technique permettant d'analyser une multitude de molécules et même d'identifier des isomères. Elle est limitée toutefois à des masses inférieures à 450 uma pour la HPLC et à 300 uma pour la GC. D'autres techniques, comme la spectroscopie UV, de fluorescence ([Apicella, 2004a]), spectroscopie IR ([Ciajolo, 1994, 1998 ; McKinnon, 1996]) peuvent fournir des informations sur la composition de cette fraction, sans toutefois permettre une caractérisation complète.

La chromatographie peut être utilisée avec succès pour la quantification de certains HAP au moyen de substances étalons, parfois difficile à réaliser et onéreuses. Le protocole d'analyse est très lourd et long, avec plusieurs étapes de manipulation de l'échantillon, qui augmentent le risque d'une contamination ou d'une perte de composés moins concentrés ou plus volatils. Des quantités de particules de quelques centaines de μg sont nécessaires. Pour les flammes peu suivies cela se traduit par des temps d'échantillonnage très longs.

1.3.2 L'analyse directe (sans extraction) des HAP adsorbés à la surface des particules par spectrométrie de masse

L'étape d'extraction de la fraction soluble des suies peut être évitée en faisant une analyse directe de la phase adsorbée. Au préalable, les particules de suies sont collectées soit sur un filtre, soit sur une grille introduite très rapidement dans la flamme (utilisation de l'effet thermophorétique) [Megaridis, 1987]. La spectrométrie de masse, qui permet de déterminer la masse moléculaire d'une substance et éventuellement de ses fragments, donne des informations très utiles pour son identification.

En effet, l'avantage essentiel du spectromètre de masse à temps de vol réside dans la gamme de masses accessibles, théoriquement illimitée. Le couplage des techniques laser à la TOFMS permet de dépasser les limites des méthodes chromatographiques. Ainsi l'intervalle entre les plus grands HAP détectés par HPLC et les plus petites particules qui peuvent être observées par des techniques d'aérosols peut être couvert. Une démonstration spectaculaire des possibilités du TOF-MS est illustrée dans les travaux récents de Grotheer ([Grotheer, 2004] qui obtient des spectres de masse caractéristiques des suies, s'étendant jusqu'à 10^6 uma.

Pour une analyse par spectrométrie de masse des espèces adsorbées sur des échantillons solides, il est nécessaire de les faire passer au préalable en phase gaz. Différentes méthodes sont disponibles pour cela ; elles seront présentées plus en détail dans le Chapitre 2.

1.3.2.1 Désorption thermique

Certaines études ont utilisé la **désorption thermique** pour obtenir des molécules en phase gaz. Les HAP sont des substances assez stables à haute température, mais ils présentent des volatilités très différentes (très réduites pour les espèces de masse moléculaire plus importante). Notons que la désorption de la matrice carbonée (suies) nécessite une température plus importante que celle nécessaire à la sublimation d'un HAP solide. Cela a été démontré par Loepfe et coll. [Loepfe, 1993]. Ils ont ajouté différentes quantités de HAP aux suies Diesel préalablement nettoyées par une étape préliminaire de désorption thermique. La *Figure 1.7* présente le signal d'anthracène en fonction de la température, pour trois types d'échantillons (deux échantillons de suies « enrichies » et un échantillon de charbon actif). Pour une concentration de ~ 3 mg HAP / g substrat, un seul pic est visible ; il correspond aux molécules adsorbées. Par contre, pour une concentration plus grande (5 mg/g), une partie des molécules ne sont pas adsorbées et se déposent (condensent) à la surface. Deux pics de désorption sont visibles dans ce cas, à deux températures différentes, indiquant une différence de l'énergie de liaison.

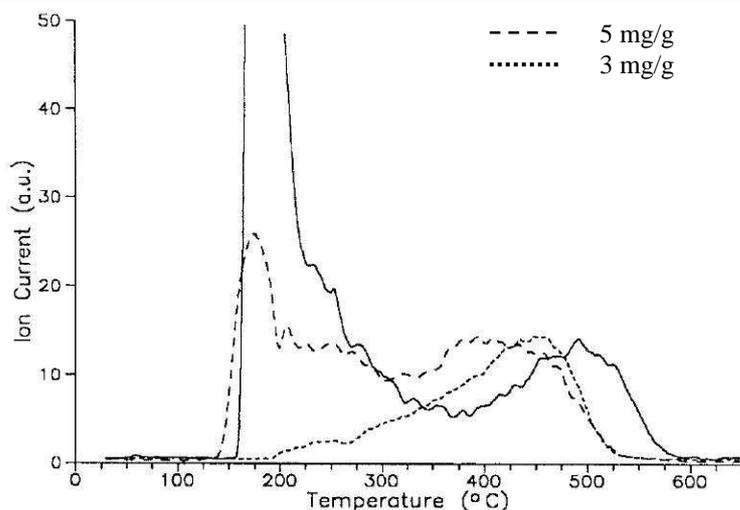


Figure 1.7 – Courbes de désorption thermique d’anthracène adsorbé à la surface des particules Diesel. Les molécules condensées et celles adsorbées sont désorbées à différentes températures (d’après [Loepfe, 1993])

Cette technique nécessitant une température élevée, la fragmentation des molécules fragiles thermiquement risque de se produire. Par exemple, Streibel et al. [Streibel, 2006] ont étudié la désorption thermique de particules atmosphériques collectées sur un filtre. Ils ont observé que les HAP légers (jusqu’à 5 cycles) se désorbent à une température relativement peu élevée (~ 250 °C). A température plus élevée, leur signal est réduit (par un facteur 10) et comme prévu, d’autres HAP plus lourds apparaissent. Cependant, d’autres espèces plus volatiles sont toujours détectées, malgré le fait qu’elles auraient dû déjà être désorbées. Les auteurs attribuent leur apparition à des réactions pyrolytiques d’espèces plus lourdes (**Figure 1.8**)

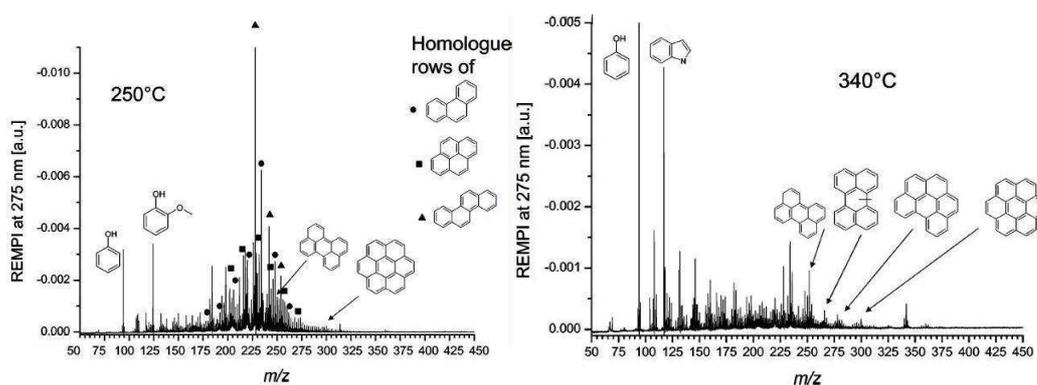


Figure 1.8 – Spectres de masses obtenus par désorption thermique à (a) 250 °C et (b) 340 °C d’un échantillon de particules atmosphériques (d’après [Streibel, 2006])

Pour éviter les inconvénients de la désorption thermique, une autre possibilité pour analyser la phase solide consiste à utiliser un rayonnement laser, dont l’interaction avec la matrice conduit à l’apparition des différentes espèces, ionisées ou neutres. Les espèces gazeuses

sont ensuite analysées par spectrométrie de masse. Les ions peuvent être directement analysés et dans ce cas la technique est appelée désorption/ionisation laser (**LDI** – Laser Desorption Ionization). Par contre, les molécules neutres désorbées (en nombre plus important) peuvent être ionisées par l'utilisation d'un deuxième laser. La technique est appelée désorption laser / ionisation laser (**LD/LI** – Laser Desorption / Laser Ionization).

1.3.2.2 L'analyse des HAP adsorbés par désorption / ionisation laser

Connue sous différents noms (LDI, LMMA – Laser Microprobe Mass Analysis, LMMS – Laser Microprobe Mass Spectrometry), la désorption/ionisation laser est une méthode basée sur l'interaction d'un seul faisceau laser avec un solide, suivie de l'éjection en phase gaz et l'ionisation des différentes espèces au cours d'une même impulsion laser. Les ions formés sont ensuite séparés et détectés par spectrométrie de masse.

Cette méthode a été appliquée par un grand nombre d'équipes pour l'analyse de suies diverses : des suies issues d'une flamme de diffusion d'éthylène [Dobbins, 1995], des suies produites dans une chambre de combustion industrielle [Zimmermann, 2000] ou dans un réacteur à écoulement [Rodgers, 2004], des suies Diesel [Dobbins, 2006 ; Carré, 2004] ou, plus récemment des suies formées dans un tube à choc [Mathieu, 2007a].

Les espèces condensées, extraites par solubilisation dans du dichlorométhane, de suies issues d'une flamme riche d'acétylène ont également été analysées par LDI [Apicella, 2006]. Ces expériences ont permis la détection de HAP et d'agrégats de carbone contenus dans les suies, pour une gamme de masses qui s'étend de ~ 200 uma jusqu'à plusieurs milliers [Apicella, 2004b]. L'absence d'espèces plus légères est explicable par leur volatilité plus importante qui conduit à leur évaporation dans le vide du spectromètre de masse (cf. §-2.2.5). La LDI vient compléter l'analyse par GC, généralement limitée autour de 300 uma.

D'un point de vue quantitatif, les expériences de LDI ont été validées par des analyses GC/MS pour des aérosols collectés sur un filtre [Bezabeh, 1999]. Dans leur expérience LDI, la limite de détection pour les HAP est de 30 µg/g et celles des nitro-HAP de l'ordre de 300 ng/g.

L'analyse des suies par LDI a l'avantage de ne nécessiter que des quantités très réduites d'échantillon. Ainsi, Dobbins et coll. [Dobbins, 1995] ont montré que quelques attogrammes (10^{18} g) de suies suffisait à l'obtention d'un spectre de masse, tandis que la plupart des instruments basés sur la désorption thermique demandent quelques centaines de µg. Dans un dispositif expérimental adapté, la LDI peut même être appliquée pour l'analyse de particules individuelles.

Cette technique, appelée spectrométrie de masse d'une particule individuelle (SPMS – Single Particle Mass Spectrometry) fait l'objet du paragraphe suivant.

- ***SPMS – Single Particle Mass Spectrometry***

Développée initialement pour l'analyse en temps réel de particules atmosphériques, cette technique, appelée aussi ATOFMS – Aerosol TOFMS [Suess, 1999] peut être également adaptée à l'analyse des suies produites dans une flamme par l'utilisation d'un système spécial d'échantillonnage.

Les particules individuelles sont introduites dans le spectromètre de masse par pompage différentiel. Leur vitesse et leur trajectoire sont contrôlées à l'aide de la diffusion d'un ou deux lasers visibles dont le faisceau croise la trajectoire des particules. Arrivée dans la zone source d'un spectromètre de masse à temps de vol, une seule particule est irradiée par une impulsion laser UV. Les ions formés sont détectés par le spectromètre de masse (le plus souvent un spectromètre de masse à temps de vol car il permet l'enregistrement du spectre complet), permettant ainsi l'obtention d'une signature chimique de la particule.

Cette technique a été appliquée par Zimmermann pour l'analyse des suies provenant d'un processus de combustion industriel [Zimmermann, 2003]. Les suies ont été collectées sur un filtre et ensuite un dispositif spécial a été utilisé pour former des aérosols. L'existence de deux classes des particules (des particules riches en HAP ou pauvres en HAP) a été ainsi mise en évidence. Les spectres de masse obtenus ont été comparés avec ceux obtenus par LDI de suies déposées sur un filtre [Zimmermann, 2000], validant ainsi cette méthode.

L'analyse des particules par SPMS a aussi été employée pour des particules directement prélevées dans une flamme [Reilly, 2000].

Les exemples présentés précédemment montrent que la LDI offre un potentiel important pour analyser la composition chimique des suies. Cependant, du fait de l'utilisation d'un seul laser pour la désorption et l'ionisation des molécules, une énergie laser relativement importante est nécessaire, ce qui peut conduire à la fragmentation des molécules (surtout les espèces organiques) [Kane, 2000].

Notons par ailleurs que cette technique est limitée à la détection des HAP adsorbés sur un substrat carboné. En effet, Zimmermann et coll. [Zimmermann, 2000, 2003, Bente, 2006] ont montré que la LDI ne conduit pas à l'ionisation des HAP contenus dans les cendres volantes, i.e. lorsque la matrice est composée des substances inorganiques (minéraux, sels) et n'a qu'un faible contenu en carbone élémentaire.

1.3.2.3 L'analyse des HAP adsorbés par une technique de désorption laser, couplée à l'ionisation laser

La séparation entre l'étape de désorption et celle d'ionisation (LD/LI) peut s'avérer très utile pour éviter la fragmentation et pour déterminer la composition chimique (moléculaire) des espèces adsorbées à la surface des particules.

Une comparaison entre les spectres de masse obtenus par LDI et LD/LI montre clairement la fragmentation des molécules lourdes qui peut se produire lorsqu'un seul faisceau laser est utilisé pour obtenir des ions à partir des particules présentes dans la fumée de cigarette (**Figure 1.9**).

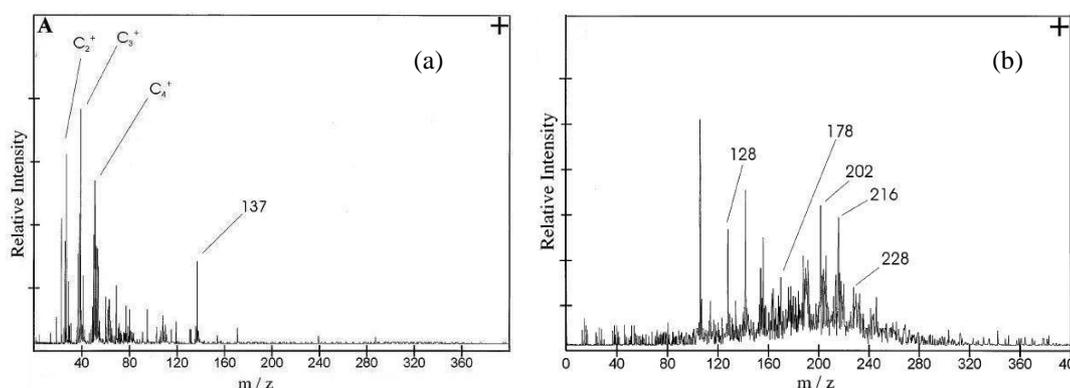


Figure 1.9 – Comparaison entre les spectres obtenus par l'utilisation (a) d'un seul laser (LDI) ou (b) de deux lasers (LD/LI) pour réaliser la désorption et l'ionisation des molécules adsorbées à la surface de particules (d'après [Morrical, 1998])

Cette étude rapporte également que dans leurs conditions, l'efficacité de la LD/LI est deux ordres de grandeur plus importante que celle de la LDI (un seul laser).

Un autre avantage de la séparation des étapes de désorption et d'ionisation est qu'elle permet aussi d'adapter la détection (l'ionisation) aux molécules souhaitées (sans être obligé d'intervenir sur la désorption et donc en préservant les molécules fragiles) par l'utilisation d'une ionisation résonante (REMPI – Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization). Les principes théoriques de cette technique seront présentés au §-2.1.3.4, et quelques considérations sur son application dans le cas des HAP au §- 3.4.3.

L'utilisation du REMPI permet un gain important en sensibilité et sélectivité. Ainsi, une limite de détection de 20 attomol ($20 \cdot 10^{-18}$ mol, l'équivalent de 10^{-4} monocouches) a été obtenue par [Voumard, 1993] pour le coronène déposé sur une surface de verre.

Des limites de détection du même ordre de grandeur peuvent être obtenues aussi pour les HAP adsorbés sur une matrice carbonée. En utilisant un laser focalisé (1 -2 μ m), Hankin et coll.

([Hankin, 1999]) désorbent ~ 1% du volume de la particule (NIST Diesel standard - 20 µm) et atteignent une limite de détection de ~ 80 attogrammes.

Le couplage entre la désorption laser et l'ionisation laser peut être utilisé dans certaines conditions pour réaliser des **mesures quantitatives**. Par exemple, Specht et Blades ont pu déterminer la quantité de pyrène adsorbée sur du charbon actif pour des concentrations variant entre 1 et 25 µmol/g [Specht, 2003]. Kalberer et coll. ont montré que les HAP déposés sur des aérosols créés en laboratoire produisent un signal proportionnel à leur concentration sur deux ordres de grandeur de concentration. Les limites de détection indiquées varient entre 110 et 540 attomoles (correspondant à une quantité de 50 et 300 pg HAP/filtre). Les mêmes échantillons ont été analysés par GC qui a une limite de détection 100 fois plus élevée, proche de la limite supérieure du domaine de linéarité de LD/LI [Kalberer, 2002].

En contrepartie de sa sélectivité, le REMPI ne permet pas la détection des espèces qui ne sont pas résonantes à la longueur d'onde du laser. Pour une détermination complète de la composition de l'échantillon, Oktem et coll. utilisent un rayonnement à 118 nm (10,5 eV) qui ionise toutes les espèces ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 10,5 eV [Oktem, 2004]. Par contre, la sensibilité de cette technique est bien inférieure à celle du REMPI [Mitschke, 2005 ; Streibel, 2006].

Le choix de la méthode d'ionisation est donc important. La bonne sélectivité de l'ionisation résonante peut en plus permettre de palier le principal désavantage de la spectrométrie de masse : le fait qu'elle n'offre pas la possibilité de séparer les molécules de même masse (les isomères). Si pour une grande partie des molécules, une possibilité d'identifier leur structure est de provoquer leur fragmentation et d'analyser les produits, les HAP sont une classe de composés qui présentent des spectres de fragmentation très similaires [NIST], cf. §-3.2. Nos résultats indiquent une possibilité de séparer, dans certaines conditions, certains HAP même lors de l'étape de désorption (cf. §-3.3.1.3).

1.4 Conclusions

Dans ce chapitre les effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine des particules atmosphériques ont été soulignés. L'impact des particules a des conséquences variables, selon leur taille et leur composition chimique.

La nécessité de diminuer les émissions des particules est donc évidente. Cette intervention est envisageable, au moins partiellement, dans le cas des particules produites par les

processus de combustion : les suies. Pour cela, une bonne compréhension de leur processus de formation s'impose afin d'agir avant leur formation. Le rôle important des HAP a été souligné, tant au niveau de la nucléation des particules de suies que de leur croissance. C'est pourquoi l'analyse de la phase adsorbée à la surface des suies est cruciale pour la compréhension des mécanismes de formation des suies, mais aussi pour les implications environnementales importantes qui sont liées à la réactivité des HAP dans l'atmosphère.

Différentes techniques d'analyse sont disponibles pour identifier et quantifier les HAP adsorbés. Elles ont été présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. Toutes ces techniques ont des avantages et des désavantages spécifiques. La sélection de la technique d'analyse doit répondre à certains besoins dictés par la nature de l'échantillon et par les objectifs souhaités. Ainsi, pour une identification complète des HAP la chromatographie (CG ou HPLC) n'est pas adaptée, car elle est limitée aux espèces ayant une masse moléculaire inférieure à ~ 450 uma.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en œuvre la technique de désorption laser/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol en vue de l'analyse de suies prélevées dans des flammes. Du fait de son extrême sensibilité, cette technique nécessite de très faibles quantités de suie et est donc bien adaptée aux flammes qui font l'objet de nos études et qui sont faiblement suitées.

Le dispositif expérimental complexe associé à cette technique était déjà disponible au laboratoire PhLAM. Il avait été utilisé pour l'analyse d'échantillons de glace présentant un intérêt atmosphérique. Les premiers tests effectués sur des échantillons de suies ont montré la faisabilité de la technique et confirmé, comme on pouvait s'y attendre, la présence d'HAP. Notre démarche a été dans un premier temps de comprendre finement les processus physiques associés à la désorption des HAP adsorbés sur une matrice carbonée. Cette démarche est détaillée dans les chapitres suivants.

Chapitre 2 Technique et instrumentation

L'analyse de tout échantillon condensé, par les techniques de désorption et de spectrométrie de masse nécessite habituellement 3 étapes (*Figure 2.1*) :

- le passage en phase gaz (neutre ou ionisé) ;
- l'ionisation des particules neutres désorbées (molécules, atomes, radicaux) – étape évidemment superflue dans le cas de la désorption directe de particules chargées ;
- la séparation et détection des ions ainsi formés.

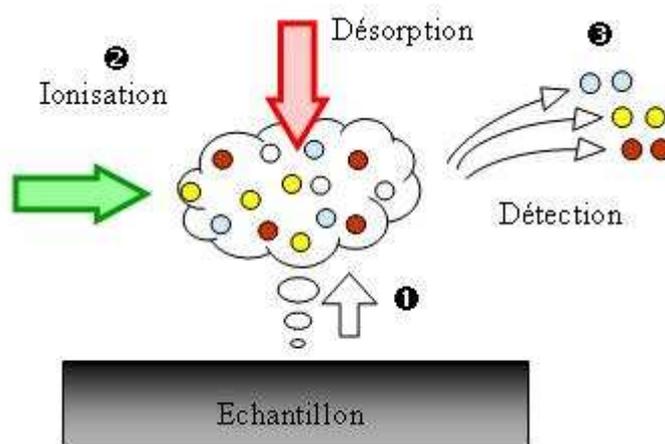


Figure 2.1 – Schéma de principe de l'analyse d'un échantillon solide par couplage désorption / ionisation / spectrométrie de masse

Il existe de nombreuses méthodes pour mener à bien ces 3 étapes. Nous tenterons dans la première partie de ce chapitre de répertorier les plus courantes. Une attention particulière sera accordée aux techniques de désorption laser, d'ionisation laser et de spectrométrie de masse à temps de vol. En effet, nous montrerons dans la suite que l'utilisation combinée de ces 3 techniques répond aux critères imposés par nos travaux. En particulier, elle permet par un choix judicieux des paramètres expérimentaux l'analyse **exclusive** d'espèces (les HAP) adsorbées à la surface d'un substrat (les suies) sans destruction de ce dernier, ce qui explique pourquoi elles ont été abondamment utilisées dans nos études. Dans un second temps, nous détaillerons le dispositif expérimental basé sur le couplage de ces trois techniques que nous avons développées au cours de cette thèse.

2.1 Considérations générales sur les techniques de désorption, d'ionisation et de spectrométrie de masse

2.1.1 Définitions

Le passage du solide en phase gaz est généralement réalisé en fournissant une énergie suffisante aux molécules pour être éjectées de l'échantillon. La nature des produits désorbés (neutres, ions, radicaux, agrégats) est intimement liée à la technique et aux paramètres expérimentaux utilisés.

Les différents termes employés pour désigner le processus de passage de l'état solide à l'état gazeux (première étape) peuvent être ambigus. Dans la suite de ce chapitre, nous emploierons le plus souvent le terme de désorption pour désigner tout mécanisme conduisant à l'éjection de molécules. Cependant, le terme de **désorption** se réfère plus précisément aux molécules situées à la surface d'échantillon (c'est-à-dire dans la toute première couche en contact avec l'extérieur) tandis que **vaporisation** désignent plutôt des processus de volume. Ces deux processus impliquent des mécanismes thermiques. L'**ablation** (**éjection**, **explosion**) indique quant à elle le processus (thermique ou non) d'éjection collective des molécules qui se trouvent dans le volume irradié [Levis 1994]. L'ablation est donc un processus multicouche qu'on oppose généralement à la désorption. Le tableau suivant recense les autres distinctions à faire entre ces deux mécanismes [Haglund, 1996] :

| Caractéristique | Désorption | Ablation |
|---|----------------------|---------------------------------|
| Production de particules (par impulsion) | < 0.5 monocouche | > 0.5 monocouche |
| Variation du seuil d'apparition | possible | invariable |
| Effets de dynamique des gaz (e.g. collisions) | non | oui |
| Plasma | aucun | dilué |
| Rôle de défauts présents sur la surface - Intrinsèques (créés par laser) - Extrinsèques (e.g., impuretés) | faible important | important faible |
| Interactions gaz – surface | non | oui |
| Interactions plasma – surface | non | oui |
| Effets thermiques | modéré | importants |
| Déformations élastiques | petites | grandes |
| Produits | atomes, molécules | tout type |
| Composition de la surface | non stoechiométrique | éventuellement stoechiométrique |
| Effets collectifs | minimaux | prépondérants |
| Dimension caractéristique | microscopique | mésoscopique |

Tableau 2.1 – Comparaison des mécanismes de désorption et d'ablation (d'après [Haglund, 1996])

En fonction de la nature de l'échantillon et de l'énergie appliquée, la phase gaz obtenue est donc constituée de différentes espèces, neutres ou ionisés : molécules du matériau constituant la cible, radicaux obtenus par leur fragmentation, atomes, agrégats moléculaires formés dans la désorption ou dans la plume (terme que nous utilisons pour désigner la matière désorbée). Des gouttelettes liquides et des « morceaux » de solide sont également éjectés dans le cas des processus très énergétiques.

2.1.2 Techniques de désorption et/ou ionisation

De nombreuses solutions ont été développées pour mener à bien le passage en phase gaz et, éventuellement, l'ionisation d'échantillons. Dans la suite, nous donnons une brève description de ces principales méthodes, utilisées habituellement en couplage avec la spectrométrie de masse. Dans un premier temps nous discuterons de la vaporisation des solides en général (échantillons homogènes), puis des techniques plus spécifiques, dites « de surface ». Enfin nous détaillerons les techniques « lasers ».

2.1.2.1 Techniques de volume

A priori, la manière la plus simple de réaliser l'analyse d'un échantillon solide est la **désorption thermique**. Cette méthode implique le réchauffement de l'échantillon jusqu'à sa sublimation, puis l'analyse de la phase gaz ainsi obtenue (sous forme de molécules neutres ou ionisées). Si elle est relativement simple à mettre en pratique, la désorption thermique est toutefois limitée aux produits volatils et thermiquement stables. Dans certaines circonstances, le fait qu'elle conduise à une décomposition de l'échantillon est utilisé pour l'analyse élémentaire (et/ou isotopique). Par contre, les molécules lourdes, à faible pression de vapeur, qui risquent de se décomposer plutôt que de se volatiliser, ne peuvent pas être étudiées par cette technique. D'autres techniques, adaptées à l'étude des molécules fragiles, ont donc été développées.

L'électronébulisation [Dole, 1968 ; Fenn 2003] est une méthode applicable aux liquides (ou impliquant préalablement la solubilisation de solides) qui permet l'obtention de macromolécules ionisées en phase gaz, à pression atmosphérique. La solution volatile contenant les espèces à analyser (nécessairement des molécules polaires) est envoyée à travers un tube capillaire, fortement chargé (40 – 100 kV) puis pulvérisée en gouttelettes, elles-aussi chargées, dans un gaz porteur, éventuellement chauffé. La taille de ces gouttelettes diminue progressivement au fur et à mesure de l'évaporation du solvant augmentant ainsi leurs densités de charge. Les forces de répulsion électrostatiques résultantes augmentent donc jusqu'à causer la fragmentation de ces gouttelettes en microgouttelettes contenant une seule macromolécule

chargée. Les molécules à analyser se trouvent alors en phase gaz sous forme ionique. Considérée comme une méthode de vaporisation – ionisation douce, cette technique permet l’analyse des molécules polaires de taille importante. De plus, la formation importante d’ions multi-chargés (jusqu’à $z = 25$) permet de descendre le rapport m/z dans la gamme de fonctionnement de la plupart des spectromètres de masse (cf. §-2.1.4). L’analyse des macromolécules devient ainsi possible.

D’autres techniques permettent l’obtention d’ions à partir des molécules fragiles en se basant sur une ionisation très rapide (avant que la fragmentation n’ait le temps de se produire) des molécules désorbées par un effet thermique. C’est le cas de la **désorption par ionisation chimique** ou (partiellement) la **désorption par effet de champ**. Généralement, l’échantillon est déposé en solution sur un filament, qui, par chauffage rapide, va le volatiliser dans une atmosphère de gaz ionisé ou dans un fort champ électrostatique. Les techniques d’ionisation correspondantes seront présentées au §-2.1.3.

2.1.2.2 Techniques de surface

Les méthodes présentées précédemment s’appliquent à l’analyse en volume des échantillons. Une variété de méthodes, adaptées à l’analyse de surface (comme dans le cas d’espèces adsorbées), s’est également développée. Le principe consiste le plus souvent à bombarder la surface avec des projectiles énergétiques, ce qui conduit à l’éjection d’espèces neutres et chargées (atomes, molécules, agrégats, ions, fragments). Différentes techniques existent, en fonction de la nature des projectiles utilisés.

La **spectrométrie de masse d’ions secondaires** (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) emploie des ions énergétiques qui heurtent la surface et provoquent l’éjection des neutres et d’ions [Herzog, 1949].

Les ions primaires (habituellement Cs^+ , O^{2+} , Ar^+ ou Ga^+) sont obtenus par bombardement électronique et accélérés (entre 1 et 30 keV), puis dirigés sur la surface à analyser. En fonction de la nature des ions primaires et de leur énergie, on peut réaliser du SIMS statique (désorption de moins de 10 pourcent d’une monocouche) ou du SIMS dynamique (l’échantillon est alors percé par des impulsions d’ions, permettant ainsi une analyse en profondeur).

Cette méthode implique l’utilisation d’ions énergétiques qui vont provoquer dans la plupart des cas la dissociation des liaisons chimiques. Elle est donc limitée à l’analyse d’échantillons simples, analyse élémentaire et isotopique. Cependant, sa bonne résolution spatiale (obtenue par la focalisation du faisceau incident d’ions) est bien adaptée à l’imagerie de surfaces (des échantillons naturels).

Une autre technique, le **bombardement avec des atomes rapides** (Fast Atom Bombardment – F.A.B.) [Barber, 1981] emploie des atomes neutres comme des projectiles.

Des ions (généralement de gaz rares – comme l'argon ou le xénon) sont accélérés et focalisés dans une chambre de collisions qui contient le même gaz. Une partie des ions initialement accélérés vont céder leurs charges aux atomes neutres tout en conservant leur trajectoire et accélération initiale. Le faisceau d'atomes ainsi obtenu est envoyé sur l'échantillon M, conduisant à l'éjection d'ions positifs $(MH)^+$ ou négatifs $(M-H)^-$. Les considérations de résolution sur la technique SIMS s'appliquent de nouveau dans le cas du FAB.

L'un des avantages de ces deux techniques est la possibilité de produire des ions pendant une durée plus grande que dans le cas de la désorption par effet de champ ou l'ionisation chimique. En revanche, elles peuvent nécessiter l'utilisation d'une matrice (comme le glycérol) qui va compliquer les spectres de masse obtenus.

Dans le cas de la **désorption par plasma**, le faisceau d'atomes rapides est remplacé par des produits de fission d'atomes de californium, ^{252}Cf , (ions multichargés de très grande énergie cinétique, environ 100 MeV), qui produisent un chauffage rapide et l'ionisation des molécules en ions pseudo-moléculaires $(MH)^+$. Cette méthode n'est pratiquement plus utilisée du fait des risques liés à la manipulation de ^{252}Cf .

2.1.2.3 Techniques laser

Les lasers permettent de remplacer les particules qui « attaquent » la surface par des photons.

Dès l'apparition du premier laser à rubis des études se sont concentrées sur l'interaction des photons avec la matière. Assez vite, l'intérêt s'est porté sur les analyses réalisées par spectrométrie de masse de la phase gaz obtenue par ablation laser [Honig, 1963].

Au cours des dernières décennies, ces travaux ont connu un développement exponentiel, ce qui a conduit à l'émergence d'un nombre important de nouvelles techniques. Ce paragraphe a pour but de familiariser le lecteur avec les différents noms (et acronymes) de ces techniques (parfois très similaires) qui emploient la radiation laser pour la désorption, l'ionisation ou pour les deux.

La spectrométrie de masse laser (LMS – Laser Mass Spectrometry) regroupe des techniques diverses pour lesquelles des lasers sont employés pour la formation d'ions.

La LDI (Laser Desorption Ionization) basée sur le phénomène d'ablation laser a donné naissance aux techniques d'analyse comme le LMMA (Laser Microprobe Mass Spectrometry) et le LIMA (Laser Ionization Mass Analysis) où le faisceau laser provoque la vaporisation et

l'ionisation d'un micro volume de l'échantillon. La RLA (Resonant Laser Ablation) emploie dans le même but une radiation laser qui correspond à une bande d'absorption de molécules gazeuses (désorption des neutres puis ionisation de la phase gaz au cours de la même impulsion laser). La résonance entre la radiation laser et le solide trouve une application exceptionnelle dans le cas du MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionisation). Karas et al. [Karas, 1985] emploient pour la première fois cet acronyme pour décrire l'éjection collective d'un mélange dont un seul composant (la matrice) est absorbant à la longueur d'onde du laser. On incorpore alors dans cette matrice les molécules à analyser. La matrice (généralement un produit organique) est choisie en fonction de la substance à analyser et de la longueur d'onde du laser utilisé. Celle-ci doit en effet correspondre à une forte bande d'absorption de la matrice, pour que le transfert d'énergie soit plus efficace. Les molécules de la matrice sont alors simultanément désorbées et ionisées par l'énergie du laser, entraînant dans leur expansion les molécules (excitées et/ou ionisées) à analyser en phase gaz. Les mécanismes d'ionisation des molécules non-absorbantes sont encore mal connus ; des processus d'attachement de protons (ou de cations) ou la collision en phase gaz avec les molécules ionisées de la matrice sont le plus souvent évoqués. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des molécules thermiquement fragiles (par exemple des molécules d'intérêt biologique) puisque la matrice, en absorbant l'énergie du laser, permet de limiter la dégradation de l'échantillon.

Plusieurs études ont montré que le nombre de neutres formés au cours de l'ablation laser est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs à celui des ions. La détection de ces neutres peut augmenter significativement la sensibilité de l'analyse. Ceci a conduit au développement d'autres méthodes. Un deuxième laser est employé pour l'ionisation des neutres dans le cas du LD/LI (Laser Desorption/Laser Ionization), du L2MS (Two-Step Laser Mass Spectrometry) ou $\mu\text{L}^2\text{MS}$ (Microprobe Two-Step Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry).

L'ablation laser implique l'apport d'une énergie importante aux molécules de l'échantillon, ce qui dans certains cas provoque leur fragmentation. La LITD (Laser Induced Thermal Desorption) ou IRLH (IR Laser Heating) sont basées sur une désorption plus douce, due au réchauffement causé par l'absorption du laser par le substrat et conduisant à l'éjection de molécule presque exclusivement neutres. Ces techniques doivent donc être suivies par une étape d'ionisation (cf. §-2.1.3).

2.1.2.4 Désorption laser

Les études présentées dans ce rapport ont été exclusivement réalisées par une technique de désorption laser qui conduit à l'apparition d'espèces neutres, qui seront ionisées par la suite.

La séparation entre les étapes de désorption et d'ionisation laser (Laser Desorption/Laser Ionization – LD/LI) a fait ses preuves, depuis les années 1980. En 1986, Grotemeyer obtient ainsi des spectres de masse avec un important signal correspondant à l'ion moléculaire de chlorophylle, en ionisant les neutres désorbés précédemment par un laser dans l'IR [Grotemeyer, 1986]. De nombreuses études (théoriques et expérimentales) visant à la compréhension des phénomènes liés à l'interaction laser – matière ont été réalisées, sans parvenir encore à une description unifiée de ces processus. Brièvement, l'impulsion laser interagit avec l'échantillon à différents niveaux : optiquement, thermiquement ou mécaniquement [Bleiner, 2006]. En fonction de la prépondérance d'un de ces types d'interaction, différents mécanismes entrent en jeu, de la désorption de quelques molécules jusqu'à l'éjection de gouttelettes liquides ou l'éjection des couches de surfaces en passant par l'explosion de phase. L'apparition de l'un ou l'autre de ces mécanismes est déterminée par les paramètres du laser : la fluence (définie comme l'énergie déposée par unité de surface), la longueur d'onde ou la durée des impulsions, mais également par les propriétés de la cible : homogénéité, coefficient d'absorption, propriétés thermodynamiques, etc. Pour mieux comprendre les implications analytiques de la désorption laser, nous donnons dans la suite quelques précisions sur les phénomènes physiques impliqués dans cette technique.

- ***Mécanismes d'éjection de matière suite à l'action d'un faisceau laser sur une cible solide***

Les différents mécanismes d'éjection de matière suite à l'interaction avec le laser sont illustrés sur la figure suivante [Zhgilei, 2003].

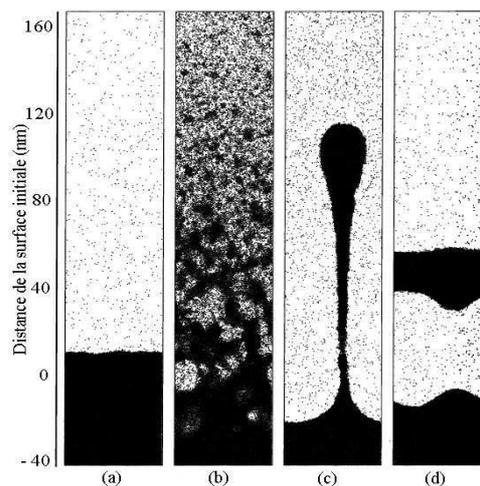


Figure 2.2 – Images des processus de désorption/ablation laser, obtenus par calculs de dynamique moléculaire (d'après [Zhgilei, 2003])

- (a) désorption moléculaire (34 J/m^2 , 150 ps) ;
- (b) explosion de phase (61 J/m^2 , 150 ps) ;
- (c) éjection hydrodynamique due à la fusion rapide et aux mouvements de la phase liquide (40 J/m^2 , 15 ps) ;
- (d) éjection des couches de la surface, provoquée par la relaxation des tensions thermoélastiques induites par laser (31 J/m^2 , 15 ps).

En fonction des conditions d'irradiation (énergie et durée des impulsions laser), différents processus ont été mis en évidence : (a) la désorption de molécules isolées ; (b) l'explosion de phase (due au sur-échauffement rapide du matériau) ; (c) l'éjection de gouttelettes liquides (le solide est vite fondu et les mouvements hydrodynamiques du liquide formé entraînent son éjection) ou (d) l'élimination de portions de matière solide à cause de la relaxation thermoélastique induite par le laser à grande fluence.

L'apparition d'un de ces mécanismes dans le cas de l'interaction laser – matière est déterminée par les paramètres du laser (notamment l'intensité du rayonnement), mais également par ceux de la cible (notamment le coefficient d'absorption optique α). Cela est indiqué sur la **Figure 2.3** [Vertes, 1993].

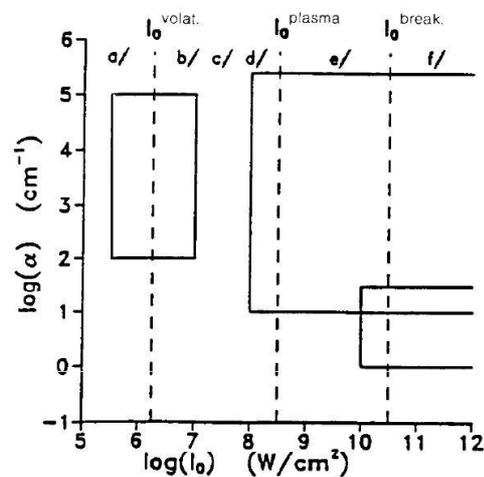


Figure 2.3 – Régimes d'interaction laser – solide en fonction de l'intensité du laser et de l'absorption optique de la cible (d'après [Vertes, 1993])

- (a) Le réchauffement de la surface avec désorption thermique ;
- (b) La fusion superficielle suivie d'évaporation ;
- (c) L'explosion de phase ;
- (d) La formation d'une plume de désorption optiquement absorbante (optically thick plasma) ;
- (e) L'absorption dans le plasma (formé dans la plume) ;
- (f) Rupture optique (dans les matières transparentes à la longueur d'onde du laser, pour des fortes irradiances).

La charte de Vertes [Vertes, 1993] fait apparaître que le processus d'éjection de matière est très dépendant de l'absorptivité de la cible et donc de la longueur d'onde du laser. De nombreuses études se sont concentrées sur son rôle dans la formation d'ions par l'ablation laser. La longueur d'onde semblait jouer davantage sur l'étape d'ionisation, mais son influence sur la désorption des molécules neutres a été prouvée par Kinsel, en 1991 [Kinsel, 1991].

En fait, l'efficacité de la désorption d'un solide dépend directement du transfert d'énergie entre le laser et les molécules. Le transfert sera facilité si la longueur d'onde employée

coïncide avec une bande d'absorption du matériau. Nous allons décrire dans le Chapitre III nos essais impliquant différents mécanismes de couplage.

- ***Influence de l'énergie laser sur les processus de désorption***

En fonction de la **quantité d'énergie laser** déposée dans la matière solide, Kelly et coll. délimitent quatre mécanismes de désorption [Kelly, 1996].

1. Pour de faibles énergies du laser, les processus thermiques sont responsables de la **désorption moléculaire**. L'énergie apportée par le laser au solide dans ces conditions, chauffe la surface à une température légèrement inférieure à la température de fusion du matériau, ce processus est alors une sublimation de la phase solide. Ce processus, connu aussi sous le nom de « **vaporisation normale** », est le seul mécanisme qui n'a pas une limite inférieure de fluence pour se produire (seuil d'apparition), mais plutôt une limite supérieure, qui, une fois dépassée, conduit à l'apparition d'autres mécanismes de désorption. Par exemple, cette limite est de 22 mJ/cm² pour le graphite, à 1064 nm [Bulgakova, 2001].

Dans le cas d'un système complexe (binaire) où seule la matrice (par exemple la matrice carbonée) absorbe la radiation laser et le dopant (HAP) n'absorbe pas, une fluence minimale de désorption est mise en évidence [Georgiou, 2003]. Elle est liée dans la plupart des cas à l'énergie de liaison des molécules dopantes à la matrice et seuls les dopants faiblement liés à la matrice seront désorbés.

2. **L'ébullition normale** se produit quand la durée d'impulsion laser est suffisamment longue pour permettre la formation hétérogène (initiée par des impuretés ou des défauts présents dans le matériau) de bulles de gaz. Dans ce cas, le matériau irradié subit un processus d'ébullition normale dans un volume donné par la profondeur de pénétration de laser.

Dans le cas de l'ébullition normale, la température de la surface atteint la température d'ébullition du matériau puis reste constante. Ce régime est vite dépassé si la durée d'impulsion est trop petite pour permettre la formation de bulles ou si la densité de nucléation est réduite.

3. **L'explosion de phase** apparaît quand la durée d'impulsion laser est trop courte pour permettre la formation hétérogène des bulles pour une ébullition normale. Elle devient le mécanisme prépondérant quand la fluence laser est suffisamment grande et la durée d'impulsion assez petite pour permettre l'échauffement de l'échantillon jusqu'à une température avoisinant la température critique du matériau ($T \sim 0.9 T_c$) [Zhigilei, 2003]. Dans ce cas il y a une formation

homogène de bulles de gaz et l'échantillon passe rapidement à l'état de vapeur mélangée à des gouttelettes liquides à l'équilibre.

4. L'existence d'un quatrième modèle dit **d'échauffement sous-surfacique** (subsurface heating model) reste controversée [Kelly, 1996]. Elle implique l'échauffement rapide du matériau suivi d'un refroidissement de la surface due à la vaporisation laissant la couche inférieure à une température plus grande (et par conséquent une pression plus grande, ce qui provoquerait l'expulsion du matériau par un mécanisme semblable à l'explosion de phase).

La distinction entre ce qu'on appelle la désorption ou l'ablation laser a été déjà évoquée dans au §-2.1.1. A ces distinctions, il faut donc ajouter les différences majeures intervenant au niveau des processus physiques qui se trouvent derrière ces 4 mécanismes. Ces différences sont encore plus marquées lorsqu'on analyse les produits de ces phénomènes ainsi que les modifications apportées à la surface de la cible.

Les deux processus sont vus par Haglund ([Haglund, 1996]) comme les extrêmes des phénomènes d'éjection de matière produite par l'interaction laser – matière, depuis l'émission de molécules isolées qui ne change pas les caractéristiques microscopiques de la surface jusqu'à la destruction mesoscopique de la cible par l'« enlèvement » massif de matière (voir **Tableau 2.1**).

Notre but est d'analyser uniquement la phase adsorbée des échantillons de suie. Notre choix s'est donc porté sur un régime de désorption « douce », afin d'éviter la destruction de la matrice carbonée et aussi de limiter la fragmentation des molécules éjectées. En effet, dans le cas d'échantillons naturels complexes (contenant un grand nombre de composés), la fragmentation produite par l'ablation laser peut compliquer davantage les spectres de masse, d'où des difficultés dans l'interprétation de ceux-ci.

2.1.3 Ionisation

Des techniques de désorption comme le SIMS, FAB, MALDI, l'electrospray présentées au §-2.1.2 permettent d'obtenir des ions directement à partir de l'échantillon condensé (solide ou liquide). Cependant, dans le cas de la désorption laser, à faible fluence, la plupart des espèces désorbées sont neutres. Pour ioniser ces neutres, il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire. Cette énergie correspond à l'écart entre l'énergie apportée aux molécules au cours de la désorption (que nous supposons faible, i.e. les molécules se trouvent dans l'état électronique fondamental, seuls les niveaux rovibrationnels excités peuvent éventuellement être

peuplés) et le potentiel d'ionisation (IP – Ionization Potential). A titre indicatif pour les HAP, il est de 7,426 eV pour le pyrène et de 8,144 eV pour le naphthalène. (Voir **Tableau 3.1**). Cette quantité d'énergie peut être apportée aux molécules neutres à analyser soit par des processus chimiques, ou à partir de l'interaction avec des électrons, des ions plus énergétiques ou des photons.

2.1.3.1 Ionisation par effet de champ

Les molécules peuvent perdre un électron lorsqu'elles sont placées dans un champ électrique intense. Ces champs peuvent être générés dans une source d'ions en faisant passer un haut voltage entre une cathode et une anode, ce que l'on appelle un émetteur de champ. Un émetteur de champ est constitué d'un fil électrique couvert de dendrites de carbone microscopiques, qui ont le pouvoir d'amplifier le champ effectif de points de carbone. On laisse passer l'échantillon gazeux d'un système d'admission dans le champ de rayonnement de forte intensité autour des microtips de l'émetteur et les électrons de la substance à analyser sont extraits par les microtips. Considéré comme un processus d'auto ionisation (i.e. la molécule dans un état supra excité perd spontanément un électron), il ne fournit aucune énergie supplémentaire à l'ion et la fragmentation est réduite. Par contre, son rendement d'ionisation est très réduit, car la probabilité qu'une molécule arrive suffisamment proche des microtips est très faible.

Cette probabilité augmente lorsque la substance à analyser est déposée à l'état solide à la surface de l'émetteur. Dans ce cas, des ions sont produits directement à partir du solide par désorption à effet de champ.

2.1.3.2 Ionisation chimique

L'ionisation chimique est basée sur l'interaction entre les molécules à ioniser et un gaz préalablement ionisé par impact électronique. L'interaction ion – molécule conduit à l'ionisation des dernières par transfert de protons, addition électrophile, abstraction d'anions ou transfert de charge.

Cette méthode est plus douce que l'impact électronique et permet d'obtenir des ions quasi moléculaires abondants dans le cas des molécules fragiles. Par contre, le rendement d'ionisation est plus faible à cause de la probabilité de collision entre les molécules et les ions. Lorsque les molécules à analyser sont vaporisées directement dans l'atmosphère de gaz ionisé (par désorption thermique), l'ionisation se produit très vite, réduisant la probabilité de fragmentation. Cette technique est connue sous le nom de désorption par ionisation chimique.

2.1.3.3 Ionisation par impact d'électrons

Dans le cas de l'ionisation par impact électronique, des électrons accélérés frappent les molécules présentes en phase gaz et leur arrachent un ou plusieurs électrons.

L'énergie en excès des électrons incidents peut se transmettre à l'ion formé et causer sa fragmentation, ce qui fait que cette méthode est très utilisée pour obtenir des informations structurales (par validation des éventuels canaux de fragmentation des structures proposées pour les produits inconnus).

Les électrons sont généralement obtenus par l'émission d'un filament chauffé par le passage d'un courant électrique. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel appliquée entre le filament et une cathode. Les électrons ionisent les molécules qui se trouvent sur leur passage avant d'être collectés par la cathode. L'accélération des électrons peut être changée, leur conférant une énergie cinétique variable, ce qui va influencer l'efficacité d'ionisation et le degré de fragmentation. En effet, le nombre d'espèces ionisées qui peuvent se former lors de l'ionisation et de la fragmentation augmente rapidement avec l'énergie des électrons et avec la complexité de la molécule.

L'apparition et les abondances relatives des ions fragments obtenus sont caractéristiques pour chaque molécule et sont des indices importants pour déterminer sa structure ou pour son identification lors de l'analyse qualitative d'un échantillon inconnu.

Une énergie d'électrons de 70 eV est habituellement utilisée, énergie pour laquelle un grand nombre d'espèces chimiques présentent une section efficace d'ionisation importante à cette valeur, ce qui donne un bon rendement d'ionisation ($\sim 10^{-2}$ [Gross, 2004]). Cette valeur assure aussi une bonne reproductibilité et permet la comparaison des résultats obtenus dans différents laboratoires. Par contre, pour les espèces plus fragiles pour lesquelles on veut éviter la fragmentation, il est nécessaire de réduire cette énergie à une valeur légèrement supérieure au potentiel d'ionisation de l'espèce en question.

2.1.3.4 Ionisation multiphotonique

- ***Ionisation multiphotonique non – résonante***

L'énergie nécessaire pour l'ionisation d'une molécule peut également être apportée par bombardement photonique. Cette énergie doit être au moins égale à son potentiel d'ionisation, typiquement ~ 8 eV pour les HAP, ce qui suppose 1 photon dont la longueur d'onde se situe dans l'UV lointain ($h\nu \geq IP$), ce qui est difficilement réalisable expérimentalement.

Mais, lorsque l'intensité du rayonnement laser est suffisamment intense, la molécule neutre peut absorber simultanément plusieurs photons (moins énergétiques mais dans des domaines de longueur d'onde facilement accessibles) et conduire à son ionisation (voir **Figure 2.4**). Le rendement d'ionisation multiphotonique est beaucoup plus faible que celui de l'ionisation directe à un photon [Lin, 1984 ; Johnson, 1980].

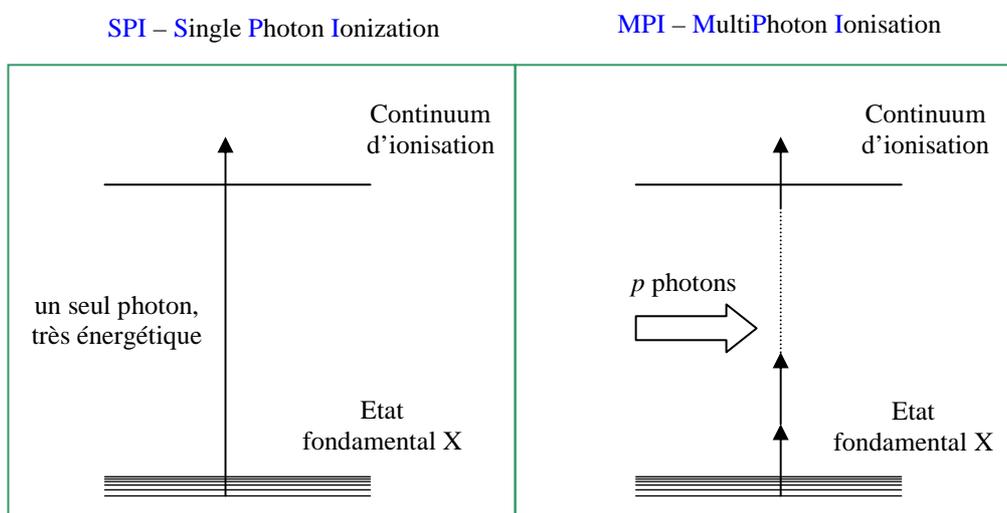


Figure 2.4 – Schéma de principe de l'ionisation photonique et multiphotonique

L'ionisation multiphotonique ne nécessite qu'un seul laser, généralement dans le proche UV, mais avec une densité d'énergie suffisamment importante pour permettre l'absorption simultanée de plusieurs photons par une même molécule. Son manque de sélectivité (toutes les molécules ayant une énergie d'ionisation inférieure à l'énergie apportée par les photons seront ionisées) lui donne un caractère global, permettant l'acquisition d'informations d'ensemble sur la composition de l'échantillon. Cependant, ce manque de sélectivité de l'ionisation non-résonante peut rendre plus difficile l'analyse des échantillons complexes à cause de spectres très « riches », difficiles à interpréter. Cet inconvénient peut être pallié grâce à la technique d'ionisation résonante décrite au paragraphe suivant.

- ***Ionisation multiphotonique résonante***

Dans le cas de l'ionisation multiphotonique non-résonante, l'ionisation s'effectue par une absorption simultanée de p photons ($IP \leq p \cdot h\nu$). Cette ionisation ne passe pas par des états énergétiques réels de la molécule.

Considérons maintenant que cette molécule (dont le potentiel d'ionisation se situe à $p \cdot h\nu$ de son état fondamental) possède un état énergétique excité, réel, situé à $n \cdot h\nu$ de l'état fondamental (avec $n < p$). La probabilité pour que la molécule atteigne dans une première étape

cet état excité, est plus forte que la probabilité d'ionisation. Une fois dans l'état excité, réel, métastable, la molécule va y passer un certain temps (de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-9}$ s [Hager, 1988 ; Haefliger, 1998a]), ce qui augmente considérablement la possibilité de collision avec les $m = p-n$ photons qui manquent pour l'ionisation.

On dit que l'ionisation est résonante, REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation), ce qui lui confère une efficacité beaucoup plus importante que l'ionisation non-résonante. D'autre part, elle est sélective, puisque l'état métastable utilisé est caractéristique de la molécule étudiée.

Si les m photons ont la même longueur d'onde que les premiers p , on réalise une ionisation dite « à une couleur ». Mais on peut utiliser une autre longueur d'onde pour combler exactement l'écart énergétique entre l'état métastable et le continuum d'ionisation sans apporter un surplus d'énergie (qui sera transformé en énergie interne du nouvel ion, conduisant éventuellement à sa fragmentation). On parle dans ce cas d'ionisation multiphotonique résonante « à deux couleurs », dont le principal avantage est d'éviter la fragmentation. Notons que sa mise en pratique est plus difficile que la technique à une couleur puisqu'elle nécessite deux lasers (accordables). La **Figure 2.5** présente le schéma de principe du REMPI à une et deux couleurs.

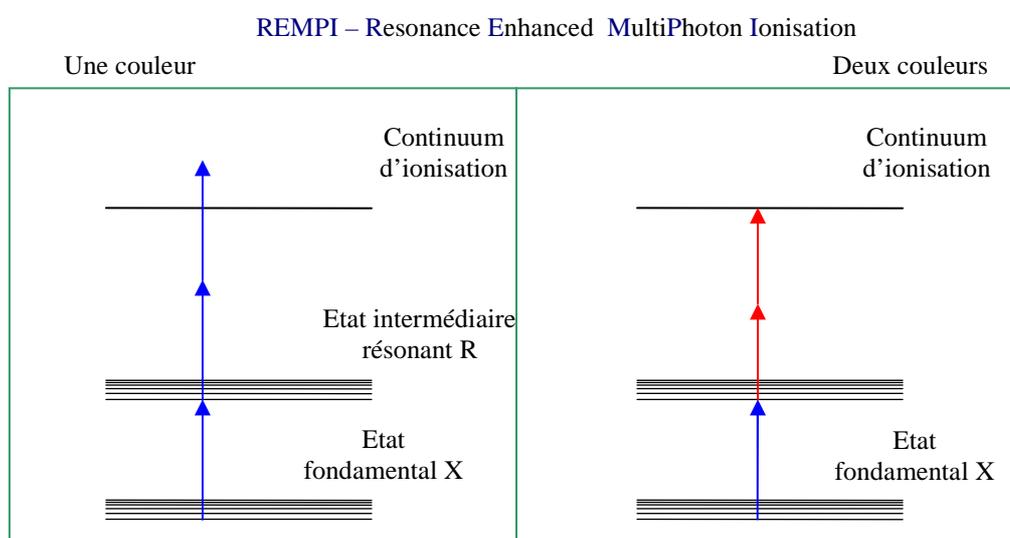


Figure 2.5 – Schéma de principe de l'ionisation multiphotonique résonante à une et deux couleurs

On a la possibilité d'observer le caractère résonant de l'ionisation multiphotonique, en enregistrant le nombre d'ions formés en fonction de la longueur d'onde des photons incidents. On obtient ainsi un spectre REMPI représentatif du spectre d'absorption entre les deux états électroniques liés par la résonance. Dans cette situation, l'ionisation résonante peut devenir un outil intéressant pour la spectroscopie des états excités [Maechling, 1996 ; Johnson, 1980 ; Voumard, 1995].

2.1.4 Spectrométrie de masse

2.1.4.1 Généralités

Une fois les ions formés dans le volume de focalisation du laser d'ionisation, ils sont séparés et détectés par spectrométrie de masse. Ce terme définit tout instrument permettant de séparer et détecter les ions atomiques ou moléculaires en fonction de leur rapport m/q , où m est la masse de la particule et q est sa charge électrique, $q = z \cdot e$, où z représente le nombre de charges électriques portées par la particule et e est la charge électrique élémentaire, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. En spectrométrie de masse, les signaux sont identifiés par le rapport m/z , adimensionnel, ou m représente la masse moléculaire ou atomique, (exprimée en unités de masse atomique - uma). Pour les ions mono-chargés ($z=1$), les deux sont équivalentes.

Les performances d'un spectromètre de masse sont données par sa sensibilité, la gamme de masse accessible, le temps nécessaire pour l'acquisition d'un spectre et par sa résolution. La résolution décrit sa capacité à distinguer les réponses fournies par deux ions de masse très voisine. Généralement, on la définit pour deux pics de même intensité et se recouvrant sur 10 % de leur hauteur maximale (voir **Figure 2.6**), par la relation :

$$R_{10\%} = \frac{m}{\Delta m},$$

où m est la masse du premier pic et Δm est la différence de masse entre les deux signaux.

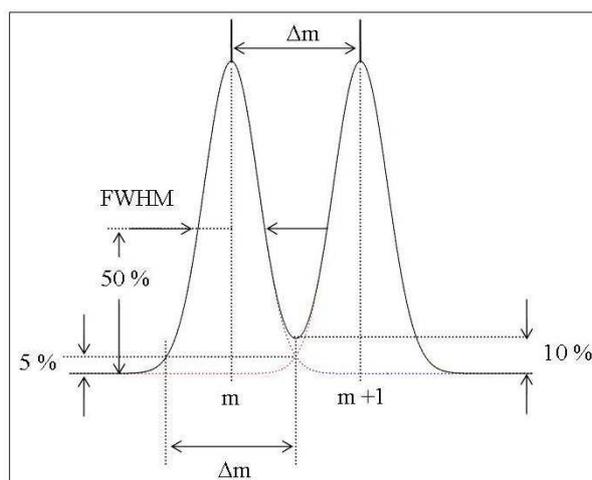


Figure 2.6 – Définition de la résolution d'un spectromètre de masse

En général, la variation de la résolution ne change pas l'intensité relative des pics enregistrés. Toutefois, l'amélioration de la résolution suppose le plus souvent une perte

d'intensité du signal, à cause de la réduction du facteur de transmission du filtre de masse. Un compromis est à trouver entre la sélectivité de la mesure souhaitée et la sensibilité recherchée.

Le fonctionnement de chaque spectromètre de masse doit suivre 2 étapes importantes :

- La séparation en masse des ions formés. L'analyseur (le filtre de masse) réalise le tri des ions en fonction du rapport masse/charge.
- La détection (la collecte des ions et l'amplification du signal associé).

Un ensemble informatique de traitement des données permet ensuite de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

La séparation des espèces ionisées est généralement réalisée par l'application de champ magnétique et/ou électrique. Un certain nombre de dispositifs sont apparus pour mener à bien cette séparation : les filtres quadripolaires, piège (trappe) à ions (« ion trap »), trappe d'ions linéaire (LIT, pour Linear Ion Traps), le cyclotron, le spectromètre de masse à transformée de Fourier ou le spectromètre de masse à temps de vol. On trouvera un bref descriptif de ces spectromètres dans le paragraphe suivant, le spectromètre de masse à temps de vol, largement utilisé dans nos travaux, fera l'objet d'un paragraphe spécifique (cf. §2.1.4.3).

2.1.4.2 Classification des spectromètres de masse

- *L'analyseur à secteur magnétique - électrostatique*

L'analyseur à secteur magnétique a été à la base des premiers spectromètres de masse apparus. Leur principe de séparation est basé sur l'interaction entre les espèces chargées et un champ magnétique perpendiculaire au plan de leur trajectoire. Cette interaction se traduit par l'apparition de la force de Lorentz, perpendiculaire à la vitesse (force centripète) qui courbe la trajectoire des ions selon des rayons de courbure dépendant de leur masse. En effet, un ion de masse m et charge z , se déplaçant avec une vitesse v dans un champ magnétique uniforme perpendiculaire à v , va avoir une trajectoire circulaire de rayon r :

$$r = \frac{m \cdot v}{q \cdot B}$$

Considérant que la vitesse de l'ion a été acquise par accélération dans une différence de potentiel U :

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

Nous trouvons une relation qui indique la dépendance du rayon de courbure au rapport m/q d'ion :

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2U \cdot \frac{m}{q}}$$

Une fente placée à la sortie du secteur ne laisse passer que les ions d'une certaine trajectoire, donc d'un certain rapport m/q :

$$\frac{m}{q} = \frac{r^2 B^2}{2U}$$

Le balayage en masse est assuré par la variation du potentiel d'accélération ou par la variation du champ magnétique. La résolution de l'appareil est influencée par la largeur de la fente d'entrée (positions initiales des ions) et par la divergence du faisceau d'ions. L'introduction d'un secteur électrostatique permet de compenser l'effet de la divergence et de réaliser une double focalisation. La diminution de la largeur de la fente d'entrée pour améliorer la résolution conduit à une réduction du nombre d'ions entrant dans le secteur et donc à une perte de sensibilité.

- ***Spectromètre de masse quadripolaire***

La séparation d'ions se fait dans ce cas dans le filtre quadripolaire, constitué par quatre barreaux parallèles de longueur égale disposés dans les coins d'un carré. Sur deux barreaux opposés on applique un potentiel positif continu sur lequel on impose un potentiel alternatif et sur les deux autres un potentiel continu négatif avec la même composante alternative. Les potentiels appliqués ($U + V \cos(\omega t)$ et $-U - V \cos(\omega t)$) vont influencer la trajectoire des ions qui se déplacent dans l'espace entre les quatre barreaux : pour certaines valeurs des voltages et de la fréquence, seulement les ions avec un certain rapport m/z (masse sur charge électrique) peuvent passer. Un spectre de masse complet peut être obtenu en variant soit les potentiels U et V pour un ω constant (en maintenant le rapport U/V constant) soit en variant ω et gardant U et V constants.

- ***Piège à ions quadripolaire linéaire***

Si le potentiel continu U est nul, le filtre quadripolaire laisse passer la totalité des ions (filtre large bande), en devenant des guides d'ions pour les ions à faible énergie de translation. Des collisions entre les ions peuvent réduire cette énergie à zéro et le filtre se transforme en un piège à ions linéaire. Des plaques à potentiel positif disposées aux extrémités du piège empêchent la sortie des ions à cause des effets de charge spatiale. Le piège à ions linéaire est habituellement utilisé dans la spectrométrie de masse tandem, qui consiste à isoler et à garder des ions un certain temps dans un premier dispositif, pendant lequel certaines réactions chimiques

peuvent se produire, avant de les introduire par paquets dans un deuxième spectromètre de masse.

- ***Piège à ions quadripolaire***

Le piège à ions quadripolaire utilise un champ alternatif (RF) tridimensionnel pour garder les ions à l'intérieur. Il est formé des deux électrodes hyperboliques et une électrode circulaire entre les deux. Entre les deux électrodes hyperboliques et l'électrode centrale est appliqué un potentiel en radio-fréquence, d'amplitude variable. Le balayage de l'amplitude du potentiel provoque l'éjection des ions de différentes masses à travers un orifice dans l'une des électrodes hyperboliques, derrière lequel se trouve le détecteur.

Le fonctionnement du piège ionique quadripolaire est déterminé par une séquence temporelle de variation du potentiel appliqué. Ainsi, il peut servir à réaliser la spectrométrie de masse tandem à lui seul, i.e. séparer les ions d'intérêt, les garder pendant qu'une réaction se produit (par exemple une fragmentation), puis séparer les fragments formés. Cette caractéristique le recommande pour l'identification par fragmentation des molécules organiques de structure très compliquée.

2.1.4.3 La spectrométrie de masse à temps de vol

Le spectromètre de masse à temps de vol (Time of Flight – TOF) est particulièrement bien adapté pour analyser les ions produits en temps réel. Son principal avantage en effet est la possibilité d'enregistrer un spectre complet pour une seule impulsion d'une source d'ions impulsionnelle. De plus, sa large gamme de masse (couramment de l'ordre de 10 000 uma, limitée par les performances du détecteur) permet d'avoir une image d'ensemble des espèces présentes dans un échantillon inconnu. Enfin, ces spectromètres ont une grande transmission et, par conséquent, une bonne sensibilité.

Développé en 1946 par Stephens [Stephens, 1946], le spectromètre de masse à temps de vol utilise comme principe de séparation en masse le temps (dit temps de vol) nécessaire aux ions pour parcourir une zone libre de champ électrique. Le principe de fonctionnement de ce spectromètre est le suivant (cf. **Figure 2.7**) :

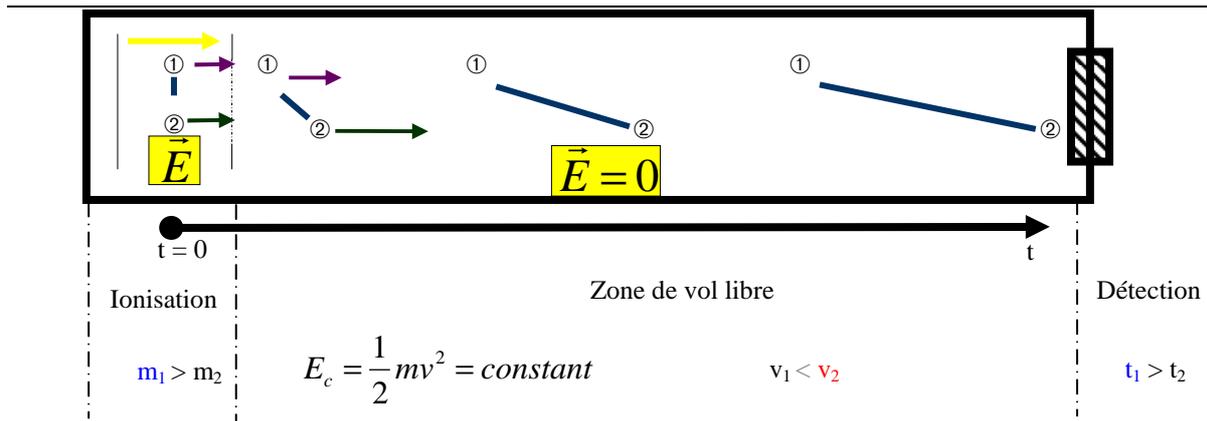


Figure 2.7 – Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol

Pour mesurer le plus précisément possible le temps de vol, on doit parfaitement connaître l'instant de départ des ions (ou de leur formation). Ce type de spectromètre ne peut donc fonctionner qu'en mode pulsé. Les impulsions peuvent être générées soit au niveau de la différence de potentiel soit comme dans notre cas au niveau de la formation des ions (e.g. en utilisant des lasers impulsionnels).

Les ions sont produits dans la zone d'ionisation, qui se trouve dans un champ électrostatique généré entre les plaques dites « d'extraction ». Suite à leur interaction avec le champ, les ions accélèrent. Arrivés à l'entrée de la zone de vol libre, ils ont alors acquis l'énergie cinétique E :

$$E = q \cdot \Delta V = \frac{1}{2}mv^2$$

où ΔV est la différence de potentiel « subie » par les ions jusqu'à leur sortie de la zone d'extraction, q , m et v respectivement la charge, la masse et la vitesse de l'ion.

Tous les ions auront la même énergie cinétique, donc une vitesse dépendante de leur masse. Avec cette vitesse ils parcourront une zone libre de champ électrique avant d'être détectés. Le temps final de vol dépendra proportionnellement du rapport m/q des ions (voir **Annexe 3**). En pratique, un retard (constant), dû au transfert du signal (du détecteur vers l'oscilloscope puis l'ordinateur), s'ajoute au temps de vol, et le temps de réponse est :

$$t_{total} = A\sqrt{\frac{m}{q}} + B$$

Avec : A – un coefficient dépendant uniquement des paramètres du spectromètre de masse et

B – le retard.

Cette relation lie directement la masse des ions au temps d'arrivée et est à la base de la calibration en masse des spectres.

La relation précédente nous permet d'exprimer la résolution du spectromètre en fonction du temps de vol t .

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} - \Delta m \text{ est la largeur à mi-hauteur des pics}$$

L'intervalle Δt qui sépare les masses m et $m+1$ est d'autant plus court que la masse est grande. Comme la réponse générée par chaque masse sur le détecteur a une durée fixe, le spectromètre ne peut distinguer que les signaux séparés d'un temps plus grand que cette réponse, i.e. il existe une masse au-delà de laquelle il devient impossible de discriminer les ions ayant une masse plus grande. Cette valeur est une autre possibilité d'exprimer la résolution d'un spectromètre de masse à temps de vol [Wiley, 1955].

D'autres facteurs peuvent affecter la résolution de ce spectromètre notamment une distribution initiale importante dans les vitesses et les positions des ions. Des techniques ont été développées pour en réduire les effets : l'extraction retardée, la focalisation en énergie et en espace [Wiley, 1955], l'emploi d'un réflecteur [Mamyrin, 1973], etc. [Gross, 2004].

2.2 Vue d'ensemble du dispositif expérimental

Après ce tour d'horizon des différentes techniques de désorption, d'ionisation et de spectrométrie de masse, nous nous proposons de décrire l'ensemble du dispositif expérimental, dont la première version date de la thèse de J.Y Gadat [Gadat, 1998]. Le dispositif présenté dans ce mémoire est le fruit des améliorations successives réalisées depuis, y compris durant cette thèse, en vue de mener à bien l'analyse de la phase adsorbée des suies.

Le schéma général de l'installation expérimentale est présenté sur la **Figure 2.8**. Elle est composée d'une chambre préliminaire d'introduction de l'échantillon et de la chambre d'analyse (le spectromètre de masse à temps de vol).

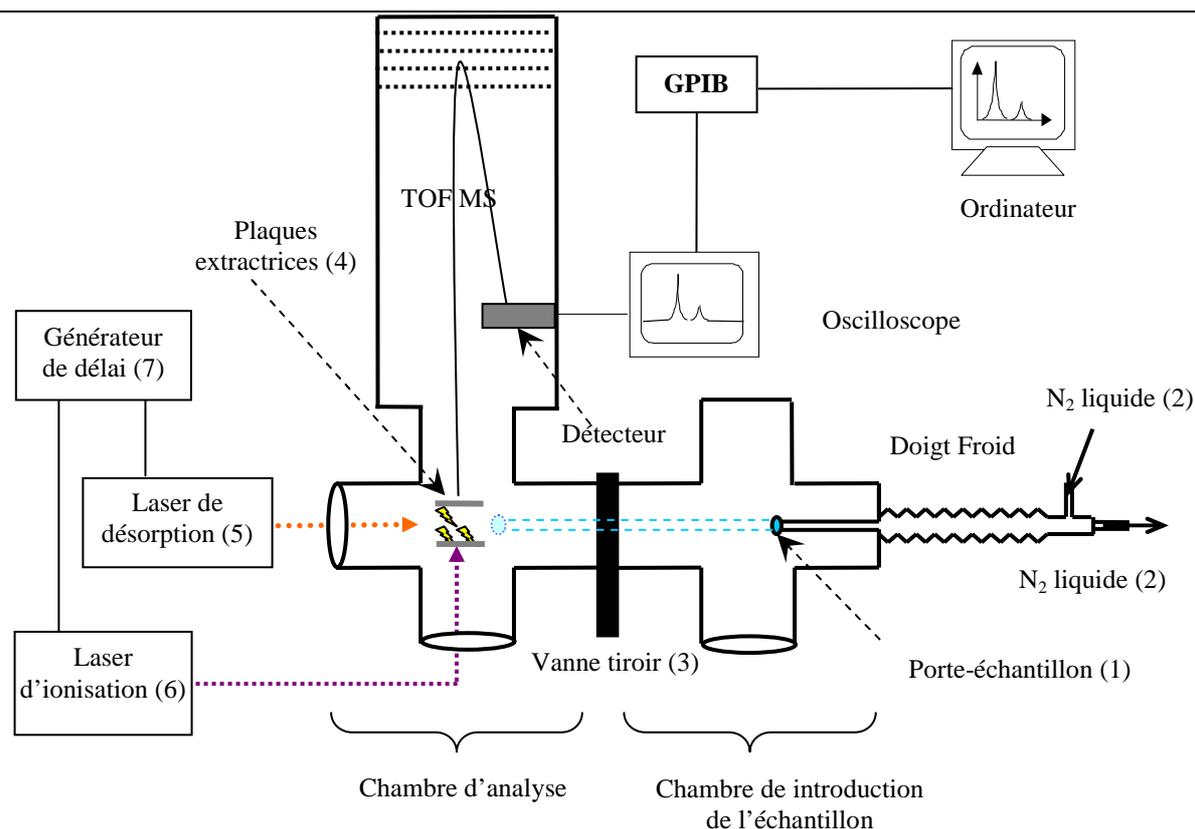


Figure 2.8 – Schéma général du dispositif expérimental d'analyse par désorption laser, ionisation laser et spectrométrie de masse

Un échantillon (HAP pur, suies naturelles ou « synthétiques »,...) est introduit à pression atmosphérique dans une première chambre, à travers un hublot à ouverture rapide et fixé sur un porte-échantillon spécial (1). L'échantillon est ensuite refroidi à -170°C par un circuit d'azote liquide (2) pour éviter l'évaporation des espèces volatiles à pression réduite. Le rôle du refroidissement et le porte-échantillon seront décrits au §-2.2.5.

Une fois l'échantillon introduit et refroidi, la chambre d'introduction est pompée à l'aide d'une pompe turbo Varian Turbo-V 300HT jusqu'à une pression d'environ 10^{-7} mbar, proche de la pression de travail du spectromètre de masse. La vanne tiroir (3), qui sépare cette chambre du spectromètre est alors ouverte et l'échantillon avancé jusqu'à 3 mm des plaques extractrices (4). Le laser de désorption (5) pénètre dans la chambre et irradie perpendiculairement la surface de l'échantillon, provoquant le passage en phase gaz des espèces irradiées. Un deuxième laser (6) est focalisé au centre du nuage gazeux ainsi créé et ionise les espèces neutres présentes entre les plaques extractrices du spectromètre. Les ions formés sont séparés et détectés à l'aide du spectromètre de masse à temps de vol.

Les deux lasers sont contrôlés à l'aide d'un générateur de délai (7) (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.

Dans la suite, nous décrivons les détails de mise en pratique dans notre laboratoire de chacune des étapes requises par ce processus d'analyse.

2.2.1 Le dispositif de désorption utilisé

2.2.1.1 Acheminement du faisceau dans l'enceinte

Une fois l'échantillon mis en place, la chambre préliminaire est pompée jusqu'à une pression de quelques 10^{-7} mbar, proche de la pression de travail du spectromètre, permettant ainsi l'ouverture de la vanne tiroir qui le sépare du spectromètre de masse. L'échantillon est alors avancé dans la chambre d'analyse, dans une position qui permet son irradiation par le faisceau du laser de désorption. Deux longueurs d'onde peuvent être employées : à 532 nm, grâce à un laser Nd :YAG doublé, et autour de $3,3 \mu\text{m}$, grâce à un OPO (oscillateur optique paramétrique) pompé par la première harmonique de ce même laser. Les trajets optiques sont présentés sur la *Figure 2.9*.

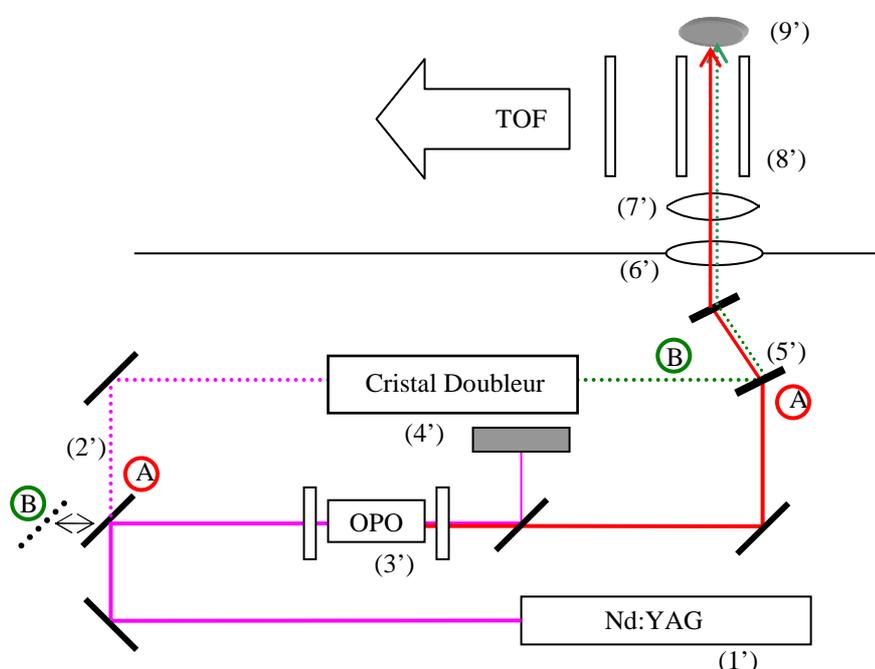


Figure 2.9 – Trajet du laser de désorption aux différentes longueurs d'onde : magenta – $1,064 \mu\text{m}$, rouge – IR (autour de $3,3 \mu\text{m}$), vert – 532 nm. Les lignes continues correspondent à la position A du miroir (2') (utilisation de l'OPO), les lignes en pointillé, à la position B, correspondant à l'utilisation du cristal doubleur.

L'un ou l'autre des faisceaux est envoyé par un jeu de miroirs (5') traités à la longueur d'onde d'étude, à travers une fenêtre UHV (6') en saphir, dans l'enceinte d'analyse, puis focalisé par une lentille de distance focale 100 mm (7') en CaF₂, entre les plaques (8') du spectromètre de masse sur l'échantillon (9'). L'énergie disponible à 532 nm est de 45 mJ/pulse. L'énergie maximale délivrée par l'OPO dans la zone spectrale autour de 3 µm est d'environ 3 mJ/pulse.

La présence de l'OPO (et son accordabilité en longueur d'onde) ainsi que la plage large d'énergie disponible à 532 nm offrent une large sélection de paramètres pour la désorption, ce qui nous permet de choisir les conditions les mieux adaptées à la finalité de chaque expérience.

Dans la suite, nous détaillons les deux dispositifs permettant d'obtenir les rayonnements utilisés pour la désorption.

2.2.1.2 Rayonnement IR accordable

Pour les études de l'influence de la longueur d'onde sur la désorption des HAP, nous avons utilisé un rayonnement laser accordable entre 2,7 et 4 µm, issu d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). L'utilisation de ce rayonnement infrarouge est motivée par la présence dans cette zone spectrale du mode de vibration élongation (stretching) C-H, présent dans toutes les molécules étudiées, et qui offre un canal résonnant pour le couplage de l'énergie qui mène à leur désorption. Plus de détails sur ce caractère résonnant seront donnés dans le Chapitre 3.

La mise au point et le mode de fonctionnement de l'OPO sont décrits dans la référence [Focsa, 2003]. Il est constitué d'un cristal non linéaire, disposé dans une cavité résonnante. Quelques principes théoriques concernant l'oscillation paramétrique optique sont présentés dans l'*Annexe 2*. On y trouvera notamment les définitions des ondes signal et complémentaires (idler) utilisées dans le présent paragraphe.

L'oscillateur paramétrique optique utilisé par notre équipe est constitué d'un cristal de niobate de lithium LiNbO₄ (10x10x50 mm), placé dans une cavité plane-parallèle (60 mm) simplement résonnante pour la longueur d'onde signal (cf. *Annexe 2*). Les miroirs ont R<10 % à 1064 nm et R<10% entre 2,5 et 4 µm, R>95 % de 1,45 à 1,8 µm/AOI=0°. Ces caractéristiques assurent une résonance de la cavité seulement sur l'onde « signal ». Le cristal est monté sur un support permettant l'ajustement micro-métrique de l'inclinaison et l'obtention d'un faisceau complémentaire dont la longueur d'onde est comprise entre 2,7 et 4 µm.

L'ensemble est pompé par l'onde fondamentale (à 1064 nm) d'un laser Nd:YAG. L'impulsion de ce laser a une largeur temporelle de 10 ns, une énergie maximale de 160 mJ/impulsion et une fréquence de répétition de 10 Hz.

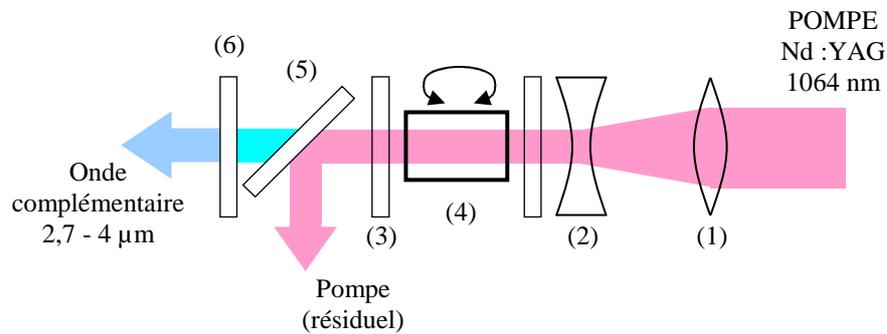


Figure 2.10 – Schéma de l'oscillateur paramétrique optique

A la sortie de l'OPO, on place un miroir dichroïque (5) à 45° qui rejette la radiation résiduelle à 1064 nm et l'onde complémentaire est ensuite isolée par un filtre (6) qui bloque le signal.

Le changement de la longueur d'onde de sortie de l'OPO est réalisé en changeant l'inclinaison du cristal par rapport à la direction de propagation. La calibration en longueur d'onde a été réalisée à l'aide d'un monochromateur à réseau Jobin-Yvon qui sélectionne la longueur d'onde complémentaire.

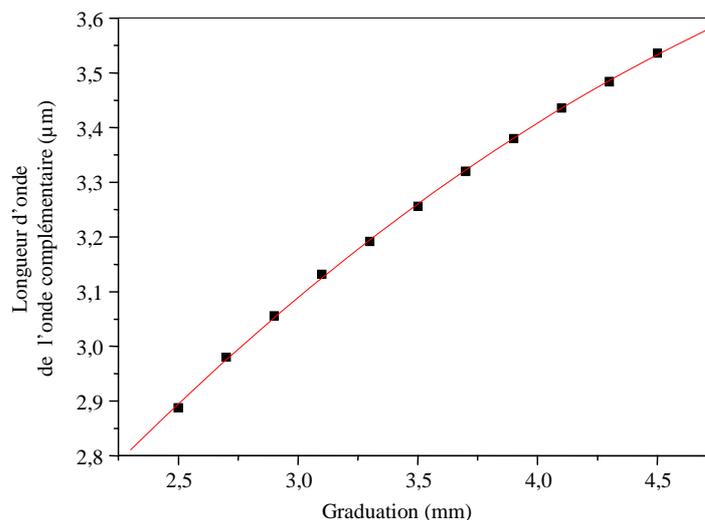


Figure 2.11 – Calibration en longueur d'onde du faisceau complémentaire en fonction de l'inclinaison du cristal

La largeur spectrale estimée est de 20 nm [Focsa, 2003]. L'énergie maximale disponible pour le complémentaire autour de 3 μm à la surface de l'échantillon est de ~ 3 mJ, obtenus avec un faisceau de pompe de 160 mJ/impulsion. Pour une taille de l'impact laser de 800 μm diamètre, cela correspond à une densité d'énergie au niveau de l'échantillon d'environ $0,6$ J/cm².

2.2.1.3 Rayonnement visible (532 nm)

Outre l'OPO, nous disposons dans notre laboratoire d'une configuration permettant l'obtention d'un faisceau à 532 nm pour la désorption. L'avantage de ce système est la plage plus large d'énergie laser disponible (jusqu'à 45 mJ/impulsion, obtenue pour une énergie de faisceau de pompe de 160mJ/impulsion).

Au contraire de l'excitation vibrationnelle des HAP dans l'infrarouge, le couplage de l'énergie dans le visible a maintenant un caractère non-résonant. Il est assuré (pour les HAP) par un mécanisme d'excitation électronique à deux photons (en effet, toutes les espèces étudiées ont une absorption importante à 4,67 eV, c'est-à-dire deux fois l'énergie d'un photon à 532 nm). Pour les autres surfaces carbonées étudiées (e.g. graphite), l'absorption photonique est présente sur une gamme continue de longueurs d'onde (corps noir ou gris). Plus de détails sur ces mécanismes sont donnés dans §-3.3.2.

Le même laser Nd :YAG (1') est utilisé pour pomper un cristal doubleur (voir *Figure 2.9*). Le miroir (2'), en position A, envoie le faisceau pompe dans l'OPO ; en position B, il lui permet d'arriver sur le cristal doubleur en KDP. On peut donc basculer entre les deux longueurs d'onde au cours de la même expérience à condition d'adapter le périscope (5') à la longueur d'onde utilisée.

2.2.2 Mise en œuvre de l'ionisation multiphotonique

L'ionisation multiphotonique est réalisée dans notre laboratoire à l'aide d'un rayonnement à 266 nm, obtenu à partir d'un laser Nd :YAG quadruplé. Le faisceau émis par le laser (1064 nm, 10 ns) est utilisé pour pomper un cristal doubleur (voir *Annexe 2*). Le rayonnement résultant à 532 nm est envoyé dans un deuxième cristal de KDP, qui génère un faisceau avec la longueur d'onde de 266 nm.

L'énergie du rayonnement ionisant peut être modifiée par l'ajustement de l'angle d'inclinaison des deux cristaux ou en changeant le délai d'ouverture du permuteur optique (Q-switch) par rapport à l'impulsion des lampes flash qui pompent le barreau générateur de 1064 nm. L'énergie maximale disponible est de ~ 65 mJ/pulse.

Le faisceau sortant est acheminé (par un système de prismes en quartz et à travers une fenêtre ultravide) dans la chambre d'analyse, entre les plaques extractrices du spectromètre de masse, parallèlement à ces dernières et perpendiculairement au laser de désorption et à la direction de la plume (voir *Figure 2.12*).

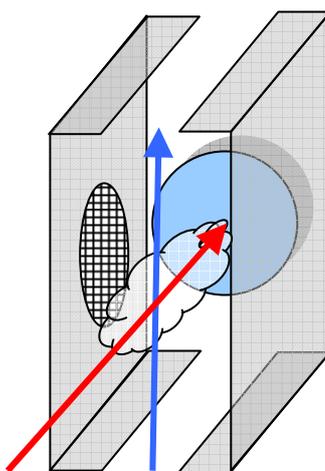


Figure 2.12 – Configuration des deux lasers de désorption et d'ionisation par rapport à l'échantillon et aux plaques du spectromètre de masse

Il est focalisé à l'aide d'une lentille plan – convexe en CaF_2 ($f = 25$ cm) dans un micro-volume de diamètre $100 \mu\text{m}$ situé au centre des plaques. Une lame séparatrice placée sur le chemin du faisceau en envoie environ 15% sur un détecteur pyroélectrique (OPHIR) permettant le suivi en temps réel de l'énergie laser.

Deux autres configurations du faisceau ionisant sont possibles. Nous avons la possibilité de remplacer la lentille sphérique par une lentille cylindrique qui produit une nappe laser entre les plaques du spectromètre de masse [Thomson, 2007]. Le volume d'ionisation sera plus grand dans ce cas, avec des conséquences importantes sur la sensibilité. La deuxième possibilité consiste à remplacer la lentille par une fente puis à élargir le faisceau transmis grâce à un télescope. Ceci permet d'obtenir une densité d'énergie constante dans le volume d'ionisation et d'éviter des zones à forte densité d'énergie qui pourrait provoquer une fragmentation intense. Ces configurations ont été développées notamment dans le cadre du stage post-doctoral de K. Thomson [2006] et de la thèse d'Alessandro Faccinnetto (en cours). Quelques résultats obtenus seront présentés pour comparaison et afin d'exposer les futures directions de travail.

2.2.3 Description du spectromètre de masse à temps de vol

La séparation puis la détection des ions produits par ionisation laser, ont été réalisées dans un spectromètre de masse à temps de vol (Jordan), équipé d'un réflecteur d'ions. La longueur totale du vol libre est de 1,72 m et la détection est assurée par un système de deux microgallettes disposées « en chevron ».

Les différentes parties du spectromètre de masse et les potentiels appliqués sur les électrodes sont indiqués sur la **Figure 2.13**. Les détails de calculs sont décrits dans *l'Annexe 3*.

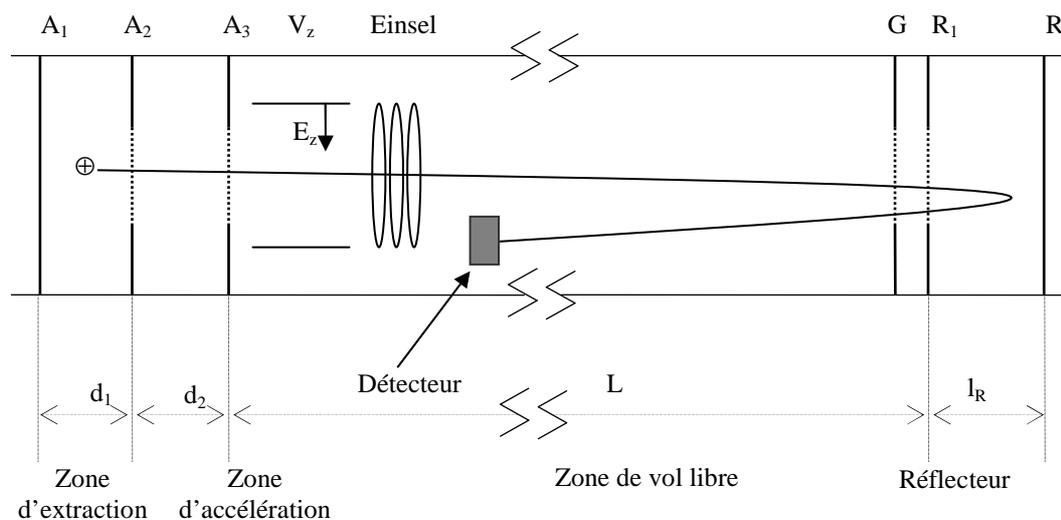


Figure 2.13 – Configuration du spectromètre de masse à temps de vol

Les ions sont produits au centre de la zone d'extraction, délimitée par une plaque de répulsion (A_1) et une grille d'extraction (A_2), située à la distance d_1 de la plaque A_1 , chargées avec un fort potentiel positif ($V_{A_1} > V_{A_2}$) (typiquement $V_{A_1} = 3000$ V et $V_{A_2} = 2400$ V) qui extrait les ions à travers la grille moins chargée A_2 et les envoie dans la zone d'accélération définie par la grille A_2 et une troisième grille A_3 reliée à la masse ($V_{A_3} = 0$ V). La longueur de chacune de ces deux zones est de 1,2 cm et ensemble elles constituent la source du spectromètre de masse.

Les molécules disposant d'une charge électrique $q = z \cdot e$ (z est le nombre d'électrons arrachés à la molécule neutre et $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C, la charge élémentaire) sont accélérées par les champs électriques présents dans les deux zones. A la sortie de la zone d'accélération, elles vont avoir la même énergie cinétique (en considérant les conditions idéales de formation d'ions : leur énergie initiale nulle et la même position d'ionisation). L'accélération étant la même pour tous les ions avec une même charge électrique, leur vitesse va dépendre seulement de leur masse : les plus légers seront davantage accélérés que les plus lourds.

Deux plaques, notées V_z , créent un champ transversal à la direction du spectromètre de masse, qui a pour rôle de dévier légèrement la trajectoire des ions de telle sorte qu'ils arrivent sur le détecteur après leur passage dans le réflecteur (cf. §-2.2.3.1).

Après la zone d'accélération, les ions vont parcourir la zone de vol libre, la plus longue du spectromètre de masse, délimitée par la grille A_3 et une autre grille G , reliée elle aussi à la masse. Une feuille métallique, le « liner », reliée au même potentiel que A_3 tapisse la surface interne de l'enceinte du spectromètre, ce qui assure l'homogénéité du champ dans la zone de vol libre et évite tout effet de bord au voisinage des parois du spectromètre. Cette zone sera parcourue par les ions avec une vitesse constante, celle qu'ils ont acquise dans la zone d'accélération. Pour un jeu de paramètres du spectromètre donné, ce temps de vol ne dépend que du rapport m/q de l'ion. Les détails de calcul sont présentés dans l'*Annexe 3*.

Les ions qui entrent dans la zone de vol libre ont une certaine distribution radiale de vitesse (due à leur vitesse au moment de leur formation). Cette divergence risque d'engendrer une perte des ions qui arrivent sur le détecteur. Pour réduire sa divergence initiale, le faisceau d'ions est envoyé dans une lentille d'Einsel. Elle est formée par trois électrodes cylindriques placées l'une après l'autre sur l'axe de vol. Les électrodes marginales sont reliées au même potentiel (généralement nul) que A_3 , G et le « liner » pour ne pas créer un champ électrique dans la zone de vol libre, tandis qu'on applique un petit potentiel négatif V_f sur le cylindre central. Dans cette configuration, la lentille de Einsel focalise les ions sur le détecteur sans en modifier l'énergie (et la vitesse sur l'axe de vol Ox). La distance focale de cette lentille est ajustable par l'intermédiaire de ce potentiel V_f .

Dans la configuration linéaire de spectromètre de masse à temps de vol, le détecteur se trouve derrière la zone de vol libre, précédé par la grille G .

2.2.3.1 Le réflecteur

On peut augmenter la séparation en masse d'ions par l'augmentation du temps de vol. Celle-ci peut être réalisée par l'utilisation d'un miroir électrostatique (appelé le réflecteur) qui va « réfléchir » les ions et les obligera à parcourir une deuxième fois la zone de vol libre. Le réflecteur, envisagé par Mamyryin [Mamyryin, 1973], se trouve derrière la grille G et est constitué par un ensemble de 20 grilles équidistantes. Sur la première grille est appliqué un potentiel positif de décélération V_{R1} et sur la dernière le potentiel V_{R2} ($V_{R2} > V_{A1}$).

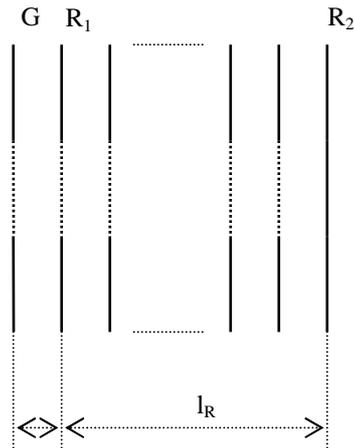


Figure 2.14 – Schéma du réflecteur

Un choix adéquat de potentiels V_{R1} et V_{R2} réduit l'extension spatiale et donc temporelle des ions au niveau du détecteur améliorant ainsi la résolution en masse $R_{50\%}$ jusqu'à 35 000 [Bergmann, 1989] alors qu'elle est limitée à quelques centaines pour les spectromètres à temps de vol linéaires.

2.2.4 Détection et enregistrement des spectres

Après la séparation, le courant ionique est transformé en un signal mesurable, à l'aide d'un détecteur. Nous utilisons deux galettes multicanaux, (Galileo MCP-18P) montées en chevron.

Une galette microcanaux est un disque percé de micro canaux (diamètre de quelques microns) qui font un petit angle avec la normale à la surface pour garantir que les ions ne vont pas parcourir ces orifices mais vont heurter leur surface intérieure, couverte d'oxyde de silicium. Ceci conduit à l'émission d'électrons secondaires. Les deux faces de la galette sont recouvertes d'oxyde de magnésium et un fort potentiel négatif appliqué sur la face d'entrée des ions va simultanément les accélérer et repousser les électrons émis par la surface à l'impact des ions. Ces électrons, accélérés vers la face opposée, vont produire à leur tour plusieurs émissions secondaires ce qui amplifie le signal initial d'un facteur 10^3 . Une deuxième galette, disposée juste derrière (montage « en chevron ») assure un gain total d'un facteur 10^6 .

Les électrons sont collectés derrière les galettes sur une anode et le signal est envoyé sur un oscilloscope LECROY 9350AM. La fréquence d'acquisition est suffisamment élevée (500

MHz) pour éviter une perte de résolution au niveau du spectre de masse. L'oscilloscope offre la possibilité de moyenniser plusieurs spectres de masse afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. On peut aussi enregistrer chaque spectre de masse, ce qui permet l'analyse des espèces désorbées à chaque coup laser. Les spectres de masse sont ensuite transférés (par l'intermédiaire d'une interface GPIB) sur un ordinateur. Un logiciel développé sous LABVIEW (National Instruments) dans notre équipe est utilisé pour l'acquisition, l'analyse et la sauvegarde des spectres.

Un résultat typique obtenu par le protocole expérimental que nous avons utilisé est présenté sur la **Figure 2.15**.



Figure 2.15 – Ecran de contrôle et d'acquisition pendant une expérience typique d'analyse d'un échantillon des suies

2.2.5 Le refroidissement

Le protocole d'analyse mis au point par notre équipe inclut une approche originale du problème représenté par la volatilité des HAP. En effet, les HAP ont, à la température ambiante, une grande pression de vapeur (cf. **Tableau 3.1**), ce qui peut poser des problèmes de conservation en phase condensée, avant et pendant l'analyse par désorption, particulièrement à

faible pression de travail. Différentes méthodes de préparation d'échantillons ont été adoptées pour réduire leur sublimation à basse pression.

Hankin et coll. [Hankin, 1997] ont étudié l'utilisation d'agents complexants (acide picrique) pour produire des complexes (non-volatils) à transfert de charge avec les HAP en solution. Ils ont prouvé l'efficacité de la méthode pour un mélange standard contenant les HAP les plus volatils analysés par LD/LI. Carré et coll. ont utilisé le même procédé sur des échantillons naturels (des suies produites par un moteur Diesel) analysés par LDI [Carré, 2004]. Une sensibilité de l'ordre de l'attomole (10^{-18} mole) est ainsi rapportée pour le chrysène- d_{12} . Le mélange avec un agent complexant se révèle également avantageux dans le cas d'étude par MALDI de HAP très lourds et insolubles [Przybilla, 2000].

Haefliger et coll. [Haefliger, 1998b], plus intéressés par l'aspect quantitatif de l'analyse, donc par l'obtention d'un échantillon à la fois uniforme (pour assurer une bonne reproductibilité d'une impulsion laser à l'autre) et stable dans le temps, développent une membrane de polymère contenant le HAP à analyser. Ils obtiennent, dans la chambre d'analyse sous vide poussé, un temps de vie de 4 h pour le phénanthrène incorporé dans une membrane de PVC, quand l'anthracène non traité n'est détecté que pendant quelques minutes.

Ces méthodes impliquent un protocole de préparation de l'échantillon assez complexe. La solution choisie par notre équipe est de réduire la température de l'échantillon autour de -170°C , où les HAP ont une pression de vapeur inférieure à la pression dans la chambre d'analyse (par exemple, en accord avec la diagramme P-T du pyrène, la pression de vapeur saturante du pyrène solide à -180°C est d'environ 10^{-44} bar). Pour cela, l'échantillon est inséré dans une coupelle en laiton (le « porte - échantillon » (2)) mise au contact d'un doigt froid d'une structure particulière (*Figure 2.16*).

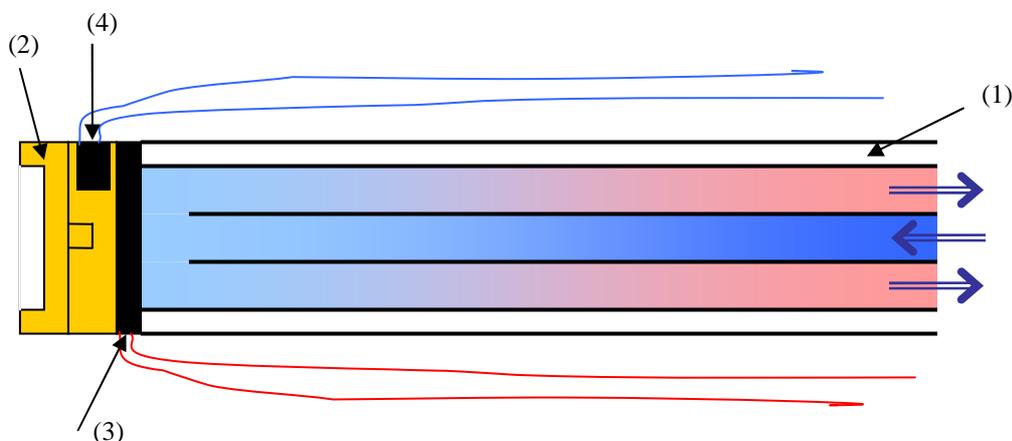


Figure 2.16 – Schéma de porte-échantillon régulé en température.

Le doigt froid est formé de trois tubes concentriques. Un vide primaire (1) est maintenu entre la paroi externe et le deuxième tube pour l'isoler thermiquement et ainsi éviter un éventuel givrage. L'intérieur du doigt froid est connecté à deux bidons d'azote liquide. Une légère surpression, maintenue dans un des bidons à l'aide d'un circuit d'air comprimé envoie l'azote liquide, à travers le doigt froid dans le deuxième bidon. Le refroidissement du porte-échantillon est alors assuré par la grande conductivité thermique du laiton. Périodiquement le circuit est inversé pour assurer un flux continu d'azote avec une quantité limitée d'azote.

Une résistance chauffante (3) est placée juste en dessous du porte-échantillon. Elle permet le réchauffement de l'échantillon jusqu'à 50°C. La température est mesurée par un thermocouple (4) positionné dans une cavité percée de la pièce. Un régulateur en température permet de fixer et de maintenir la température à une valeur comprise entre -170 °C et 50 °C.

Le dispositif LD/LI/TOF-MS dont nous avons décrit les principales caractéristiques a été utilisé pour étudier des échantillons de HAP, suies synthétiques et suies réelles – les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre 3 Etude paramétrique de l'analyse de HAP

Les tests préliminaires de la technique LD-LI-TOFMS réalisés sur des suies issues d'une flamme de méthane ont établi la faisabilité de la méthode d'analyse mais aussi la complexité des processus impliqués et des résultats obtenus. Dans ce contexte, nos efforts se sont prioritairement concentrés sur une meilleure caractérisation des techniques employées, par une étude paramétrique et systématique de systèmes simples (échantillons d'HAP purs ou de mélanges d'HAP). Ce chapitre décrit les expériences effectuées dans ce cadre, à savoir l'étude de l'influence des paramètres comme l'énergie ou la longueur d'onde des lasers sur les processus de désorption et d'ionisation.

Puis nous nous rapprochons de la situation réelle (suies réelles) en étudiant au préalable des échantillons de suies synthétiques, fabriqués dans notre laboratoire par adsorption de HAP (en solution) sur des surfaces de graphite, charbon activé ou noir de carbone. Cette étape sera décrite dans le Chapitre 4.

3.1 Echantillons étudiés

3.1.1 Propriétés des HAP

Six HAP ont été utilisés pour cette première étape de caractérisation : par ordre croissant de masse, le naphthalène, l'acénaphène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. La liste de ces composés, ainsi que quelques-unes de leurs propriétés physiques, sont consignées dans le *Tableau 3.1*.

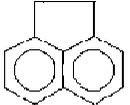
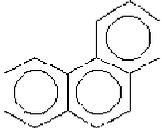
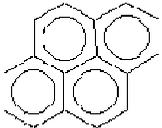
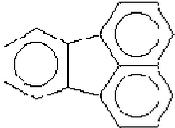
| Substance | Formule | Structure | Masse molaire (g/mol) | T _{fus} (K) | T _{éb} (K) | T _{triple} (K) | T _c (K) | Energie d'ionisation (eV) | Pression de vapeur à 25°C (Pa) |
|--------------|---------------------------------|---|-----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|---|
| naphthalène | C ₁₀ H ₈ |  | 128,17 | 353,2 | 490 | 353,39 | 748 | 8,144 | 10 – 11,6 |
| acénaphthène | C ₁₂ H ₁₀ |  | 154,21 | 367 | 552,2 | 366,56 | | 7,75 | 0,207 – 0,596 |
| anthracène | C ₁₄ H ₁₀ |  | 178,23 | 490 | 613,2 | 488,93 | | 7,439 | 3,6·10 ⁻⁴ – 1,1·10 ⁻¹ |
| phénanthrène | C ₁₄ H ₁₀ |  | 178,23 | 372 | 609,2 | 372,38 | 869 | 7,891 | 0,091 |
| pyrène | C ₁₆ H ₁₀ |  | 202,10 | 424 | | 423,81 | | 7,426 | 1,2·10 ⁻² – 6,0 |
| fluorantène | C ₁₆ H ₁₀ |  | 202,25 | 381 | | 383,34 | | 7,9 | 1,2·10 ⁻³ |

Tableau 3.1 – Les formules, structures et quelques propriétés des HAP étudiés

3.1.2 Préparation des échantillons

Les HAP utilisés ont été fournis par la société Sigma-Aldrich à l'état pur. Ils se présentent sous la forme de solides cristallins à la température et pression ambiantes. Ces cristaux sont préalablement moulus jusqu'à l'obtention d'une poudre. Une quantité de 300 à 500 milligrammes de cette poudre est alors pressée hydrauliquement pour obtenir une pastille compacte. La pression relativement modérée (environ 7 tonnes/m²) évite un échauffement important de l'échantillon, donc des modifications chimiques de la poudre, comme l'indique l'absence des signaux à des masses supérieures dans tous les spectres de masse obtenus (i.e. la plus grande masse observée correspond toujours à la molécule du HAP étudié). Au final, les pastilles ont un diamètre de 7 mm et une épaisseur de 1 à 2 mm, suivant la quantité de poudre utilisée. Un exemple des échantillons obtenus est reporté en *Figure 3.1*.



Figure 3.1 – Pastilles de pyrène, anthracène et naphthalène

Une fois les pastilles synthétisées, elles sont fixées sur le porte-échantillon en laiton qui est ensuite vissé au bout du doigt froid, dans la chambre d'introduction de notre dispositif expérimental (cf. §-2.2.5).

3.2 Aperçu des spectres de masse des HAP étudiés

Afin d'avoir un premier aperçu des spectres de masse des échantillons étudiés, nous présentons dans la *Figure 3.2* les spectres obtenus sans optimisation des conditions expérimentales, à l'aide d'un rayonnement à 532 nm (énergie typiquement employée : quelques mJ/pulse) pour la désorption et à 266 nm (énergie typique : 30 mJ/pulse, focalisation à l'aide d'une lentille sphérique) pour l'ionisation. Pour une meilleure visibilité, la *Figure 3.3* présente de manière plus détaillée le cas du pyrène. Nous donnons ci-dessous quelques commentaires sur l'apparence des spectres de masse présentés dans ces deux figures.

Tout d'abord, ces spectres ont des caractéristiques communes évidentes. Ainsi, chaque HAP donne un signal important correspondant à son ion moléculaire (M^+). D'autres signaux, à des masses plus faibles, indiquent la présence de produits de fragmentation dont l'origine sera abondamment discutée dans la suite de ce chapitre. Deux types des fragments peuvent être identifiés dans différents domaines de masses. Pour des masses inférieures à ~ 100 uma (voir **Figure 3.3(b)**), des séries de pics séparés par une unité de masse (les têtes des séries étant séparées par 12 uma) sont attribuées à des fragments aliphatiques C_xH_y (avec x variant entre 1 et 7 - 8, et y entre 0 et 5 - 6). Dans la gamme de masse supérieure (comprise entre ~ 100 uma et la masse du HAP étudié, voir **Figure 3.3(c)**), les signaux observés sont visiblement élargis : on ne peut plus distinguer deux pics séparés par quelques unités de masse. Cet élargissement complique l'attribution exacte des signaux observés (i.e. la détermination exacte de la masse moléculaire des pics) puisqu'elle ne permet pas de déterminer la contribution des divers isotopes ou d'éventuelles formes (des)hydrogénées créées lors des processus de fragmentation. L'origine de cet élargissement est discuté en détail dans §-3.4.2. Notons dès à présent que cet effet n'est pas causé par une erreur de réglage du spectromètre de masse. En effet, on a pu obtenir des spectres présentant des pics d'une bien meilleure résolution lors de la désorption d'autres échantillons de masse équivalente (par exemple, les isomères du plomb $m/z = 206 - 208$).

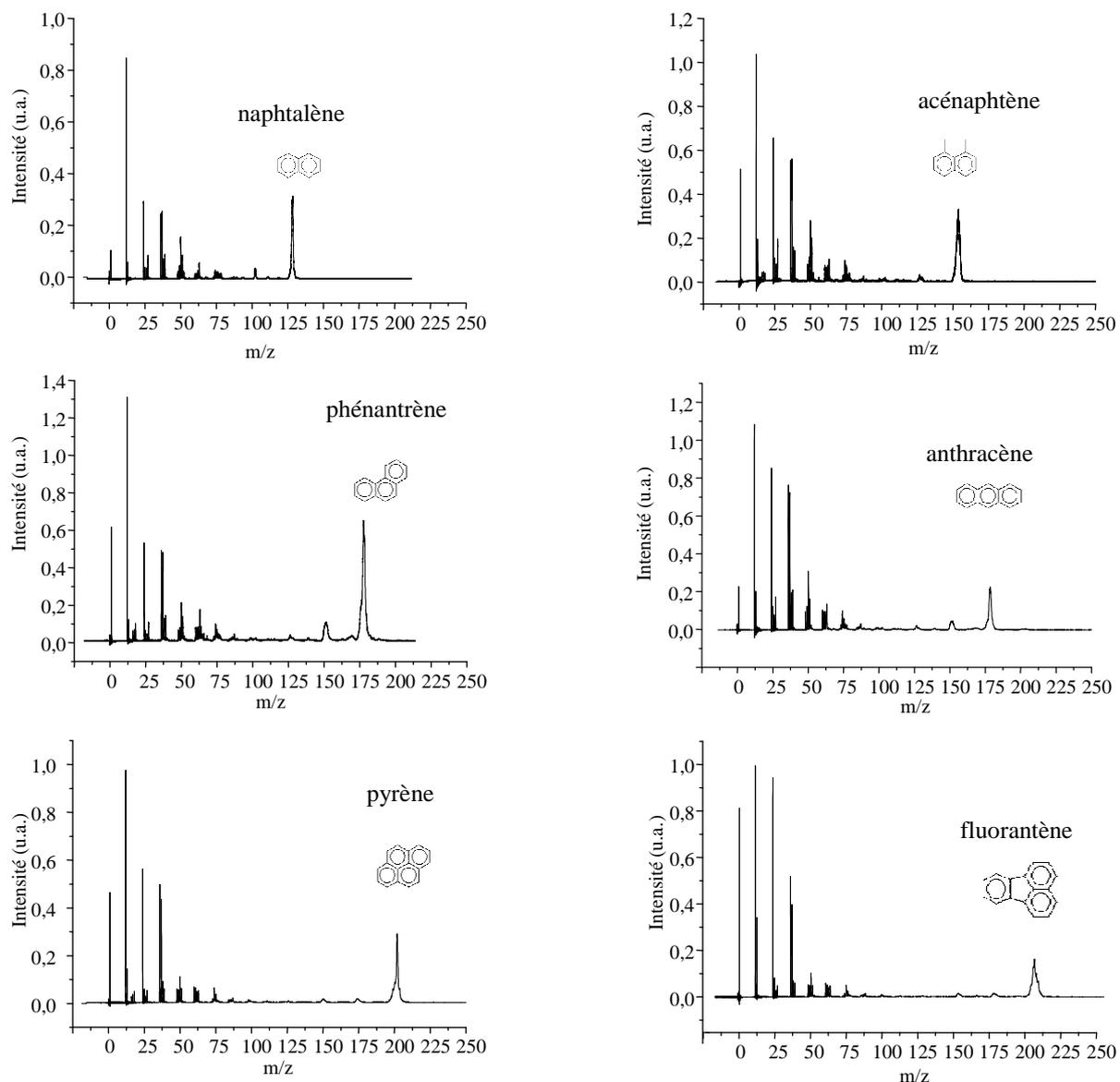


Figure 3.2 – Signaux obtenus par désorption laser (532 nm), ionisation multiphotonique (266 nm) et spectrométrie de masse à temps de vol pour six échantillons de HAP purs

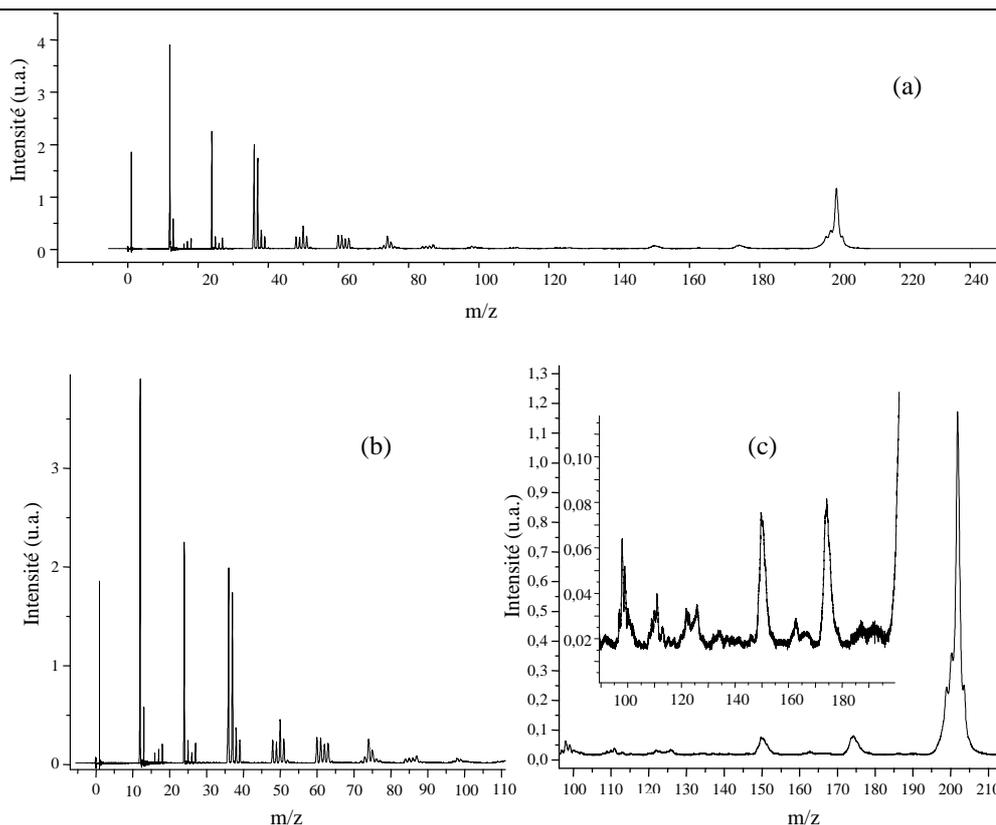


Figure 3.3 – (a) Spectre de masse obtenu pour un échantillon de pyrène ; (b) Détail sur la gamme des fragments C_xH_y ; (c) Détail sur les fragments aromatiques

Pour conclure ce rapide aperçu, notons que les spectres de la *Figure 3.2* ont été normalisés. Ils ne permettent donc pas de comparer directement l'efficacité des processus de désorption/ionisation des différents produits. Cependant, nos données brutes indiquent clairement un rendement plus important pour le pyrène, le phénanthrène et le naphthalène.

3.3 Caractérisation du processus de désorption

L'efficacité, la sensibilité et, éventuellement, la sélectivité de l'analyse dépendent très largement des conditions de désorption et d'ionisation choisies lors de l'expérience. Une étude paramétrique a donc été mise en œuvre pour caractériser le mieux possible, ces deux processus, en commençant par la désorption. Dans les deux cas, l'énergie du laser et sa longueur d'onde sont des paramètres essentiels qui ont été pris en compte dans notre démarche expérimentale.

3.3.1 Etude selon l'énergie du laser de désorption

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'influence de l'énergie des impulsions lasers sur le rendement de la désorption. Pour cette étude, on a choisi d'utiliser le faisceau à 532 nm plutôt que celui à 3,3 μm , car la gamme d'énergie disponible permettait d'explorer tous les régimes de désorption – fragmentation.

3.3.1.1 Spécificité de la réponse

Pour mener à bien cette étude, on a suivi l'évolution des signaux détectés en fonction de l'énergie des pulses laser $E_{\text{dés}}$. Les autres paramètres - l'énergie d'ionisation et le délai entre le tir des deux lasers - sont maintenus respectivement constants à 30 mJ/pulse et 50 μs . Pour chaque valeur de $E_{\text{dés}}$, on a enregistré 50 spectres de masse (correspondant à 50 tirs laser) qu'on a ensuite moyennés. La **Figure 3.4** présente deux spectres moyennés issus de la désorption d'un échantillon de naphthalène, obtenus respectivement à $E_{\text{dés}}=3$ et 8 mJ/pulse. Comme prévu, la quantité de matière désorbée par impulsion laser croît avec l'énergie. Ceci peut être vérifié en suivant la montée en pression dans le spectromètre qui suit chaque tir laser ou directement sur les spectres de masse en sommant l'aire (ou l'amplitude – voir ci-après) de tous les pics présents.

On observe dans ces spectres (et dans tous les spectres obtenus lors de la désorption d'un HAP donné) les mêmes pics (i.e. aux mêmes masses) mais avec une amplitude et/ou un élargissement qui peuvent différer. Ainsi, le signal correspondant au carbone (12 uma) est clairement plus intense à $E_{\text{dés}}=8$ mJ/pulse qu'à 3 mJ/pulse quand celui correspondant au naphthalène (128 uma) est visiblement plus faible (et plus large).

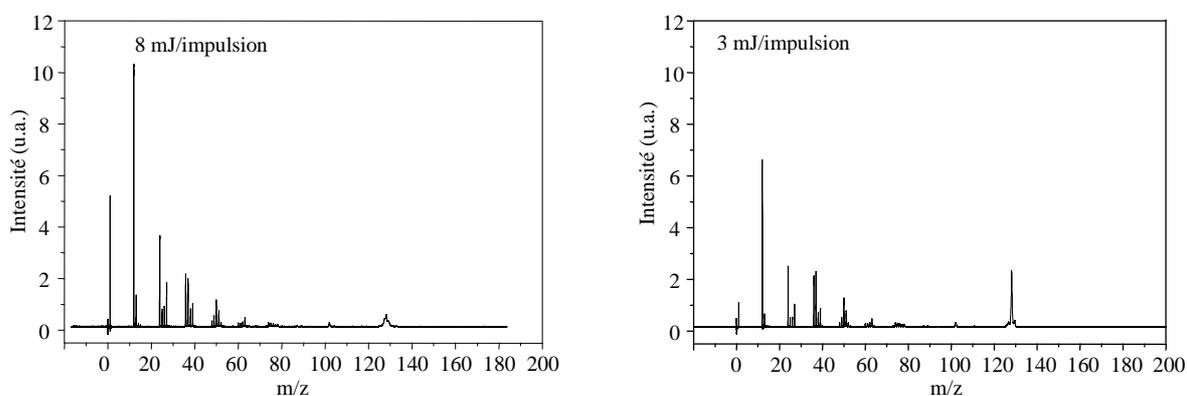


Figure 3.4 – Comparaison des spectres de masse du naphthalène à deux énergies du laser de désorption

Notons que pour des valeurs de $E_{\text{dés}}$ encore plus importantes (typiquement supérieures à 10 mJ/pulse), un signal large et non résolu apparaît à des temps très courts (i.e. entre les pulses lasers de désorption et d'ionisation, ce qui donne des masses négatives dans les spectres après conversion temps – masse). Ce signal indique la formation d'ion au cours de l'éjection suivant les mécanismes LDI discutés au §-2.1.2.3. L'apparition de ces ions s'accompagne d'une très forte augmentation de la pression (de 2 ordres de grandeur) dans notre spectromètre ce qui le pollue pendant quelques heures. C'est pourquoi nous limiterons le plus possible l'utilisation de telles énergies dans la suite.

La **Figure 3.5** présente pour les six HAP étudiés, l'évolution avec $E_{\text{dés}}$ de l'amplitude du seul pic parent (par exemple le pic à 128 uma pour le naphthalène). Il apparaît clairement que l'amplitude de ces signaux est caractérisée par une distribution qui lui est propre (distribution définie notamment par son seuil de désorption, son rendement optimal et la plage d'énergie où la désorption est efficace).

En fait, il serait préférable de caractériser la désorption par la densité d'énergie ou « fluence » (en J/cm^2) au niveau de l'échantillon plutôt que par l'énergie elle-même.

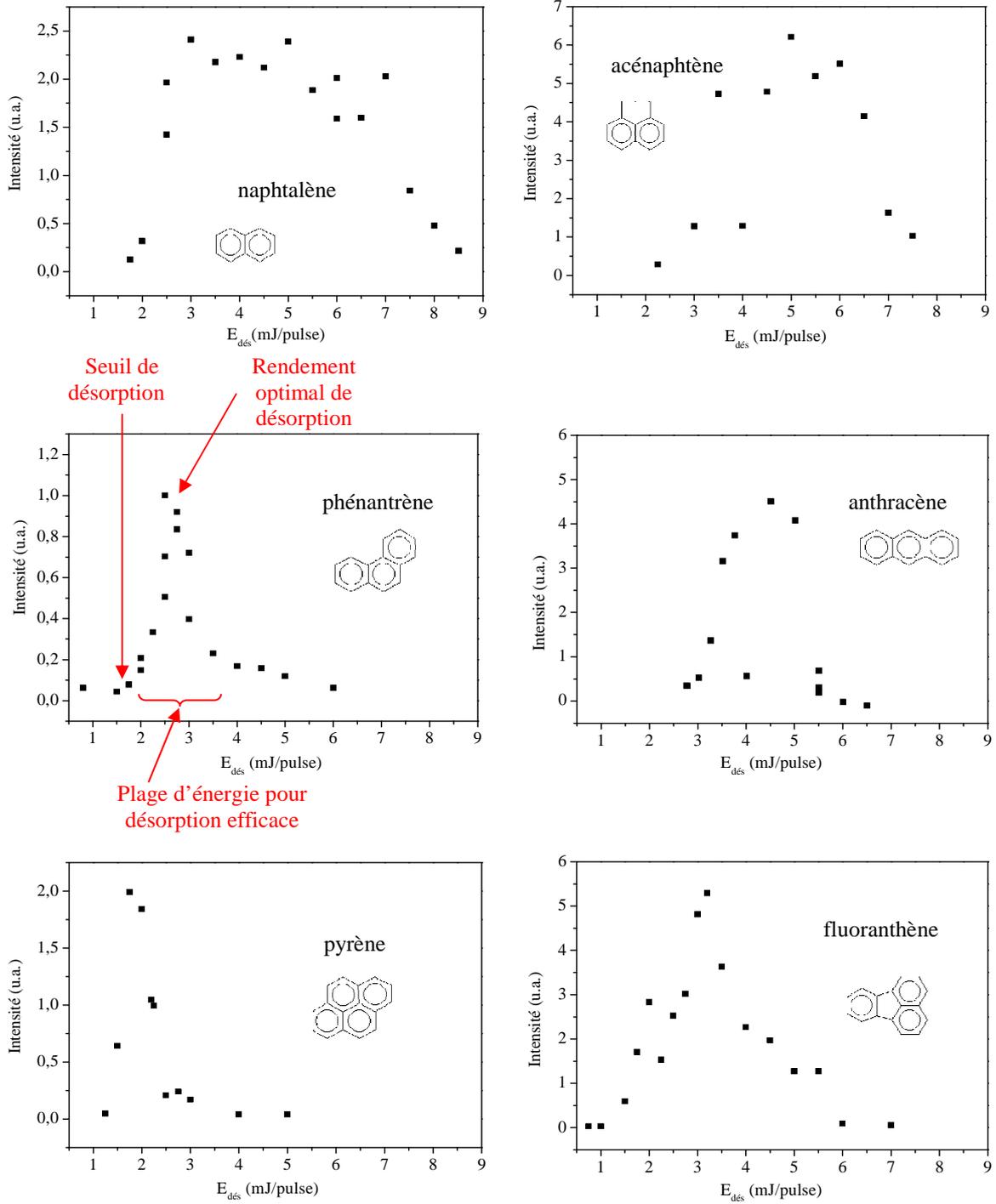


Figure 3.5 – Evolution de l'intensité des signaux des HAP non-fragmentés avec l'énergie du laser de désorption

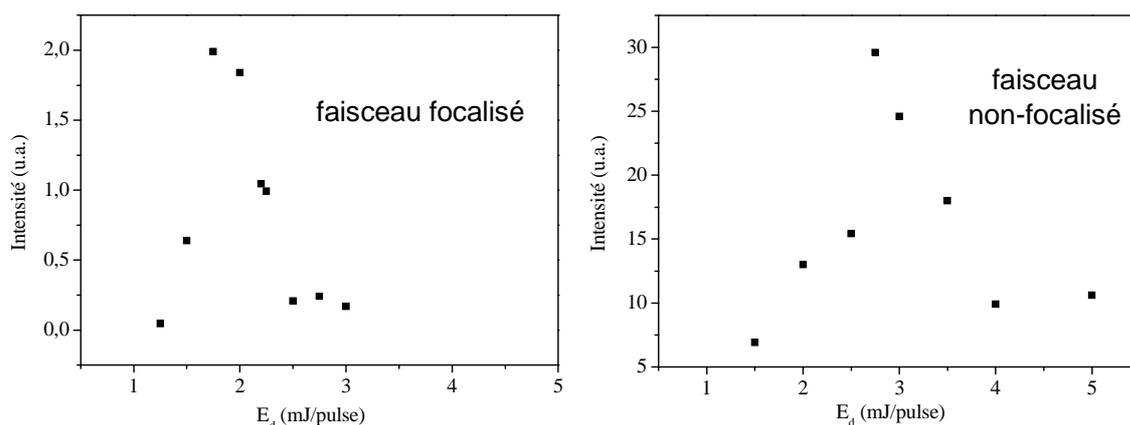


Figure 3.6 – Evolution de l'intensité du signal de HAP avec l'énergie laser pour une configuration focalisée et défocalisée – cas du pyrène

Un diamètre du faisceau au niveau de l'échantillon de ~ 1 mm, conduit ainsi à une densité de $\sim 0,26 - 0,38 \text{ J/cm}^2$ pour des énergies de 2 – 3 mJ/pulse. Cependant, une mesure directe du diamètre du faisceau n'a pas été effectuée, c'est la raison pour laquelle nous préférons garder l'énergie par impulsion comme variable. Nous avons cependant vérifié expérimentalement qu'en défocalisant le faisceau laser, la distribution se translate globalement vers les grandes énergies sans changer de forme (*Figure 3.6*).

Notons que la mesure de l'amplitude des pics correspondant aux HAP désorbés ne permet pas de rendre compte des phénomènes d'élargissement pré-cités. Cette mesure n'est pas proportionnelle au nombre de molécules détectées au contraire de la mesure de **l'aire**. C'est cette dernière qui permet donc d'obtenir l'image la plus fidèle de la désorption des particules suivant $E_{\text{dés}}$. Cependant, des études comparatives réalisées sur les HAP montrent que la distribution en énergie de désorption n'est que peu modifiée par le choix de la mesure (cf. *Figure 3.7*), tout juste pourra-t-on remarquer un léger tassement vers les hautes énergies de la distribution de l'aire du signal. On pourra donc continuer à mesurer l'amplitude pour caractériser les HAP.

Pour les mêmes raisons la spécificité de la réponse de chaque HAP à une modification de $E_{\text{dés}}$ observée sur la *Figure 3.5* est préservée. Ceci peut conférer à ces études un potentiel analytique important comme nous le verrons au §-3.3.1.3.

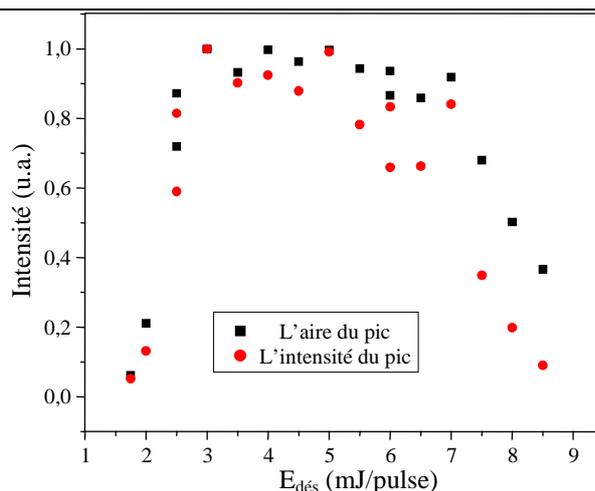


Figure 3.7 – Comparaison entre la mesure de l'amplitude et de l'aire du pic $m/z = 128$ (naphtalène) à différentes énergies du laser de désorption

3.3.1.2 Rôle de la désorption dans les mécanismes de fragmentation

L'évolution générale de l'intensité des pics correspondants aux HAP avec $E_{dés}$ peut s'expliquer qualitativement de la façon suivante : au-delà d'un seuil spécifique au HAP étudié, l'énergie apportée par le laser à l'échantillon est suffisante pour éjecter les HAP qui le composent. Le nombre de molécules désorbées augmente alors avec $E_{dés}$. L'excès d'énergie est transféré aux molécules éjectées ce qui peut conduire directement à la dissociation des HAP (en cassant certaines liaisons covalentes responsables de leurs structures) ou du moins faciliter leur fragmentation pendant l'ionisation (cf. §-3.4.2). Par ailleurs, la multiplication avec $E_{dés}$ du nombre de molécules désorbées augmente le nombre de collisions entre elles, ce qui peut également mener à leur fragmentation. La compétition entre les processus de désorption et de fragmentation explique l'existence d'une $E_{dés}$ pour laquelle le rendement est maximal. Au delà de cet optimum, la fragmentation devient prédominante, le signal correspondant au HAP diminue jusqu'à disparaître complètement tandis que les signaux des fragments augmentent. Dans le cas de grandes énergies, tous les fragments vont à leur tour se dissocier en atomes de carbone et d'hydrogène. A titre d'illustration, la **Figure 3.8** montre l'évolution des signaux du phénanthrène ($m/z = 178$) et du carbone ($m/z = 12$) avec l'énergie du laser lors de la désorption d'un échantillon de phénanthrène pur.

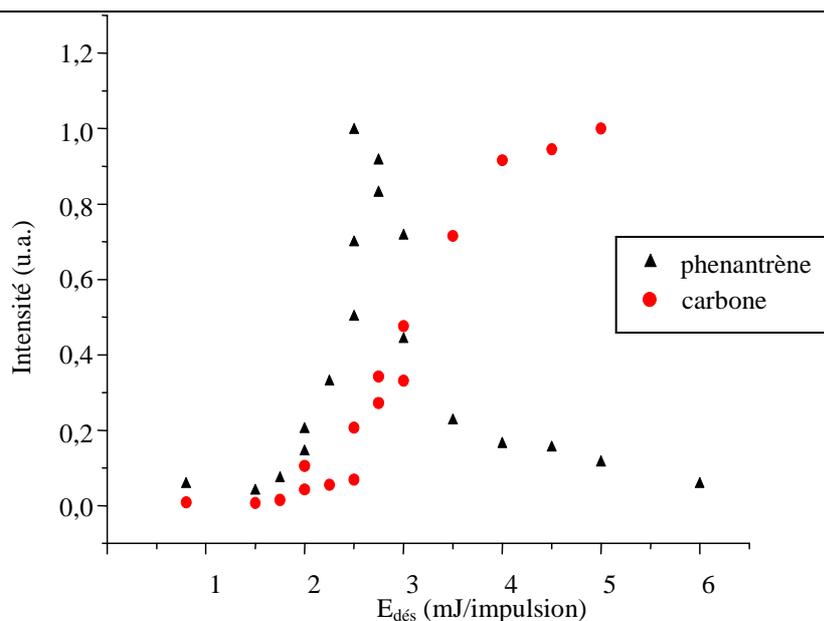


Figure 3.8 – Evolution de l'intensité du signal du phénanthrène et d'un fragment (le carbone) avec l'énergie de désorption

On peut noter sur cette figure qu'entre le seuil de désorption ($E_{dés} \approx 2$ mJ/pulse) et l'optimum du phénanthrène ($E_{dés} \approx 2,75$ mJ/pulse), le signal du carbone n'augmente pas proportionnellement à celui du phénanthrène. Ceci souligne le rôle de la désorption (en compétition avec l'ionisation – cf. 3.4.1.) dans la formation des fragments, même à des faibles valeurs de $E_{dés}$. En effet, dans le cas contraire, l'accroissement du nombre de HAP désorbés et de ses fragments devrait aller de paire, situation que l'on n'observe pas dans le cas présent. De façon similaire, on peut constater qu'en dessous du seuil de désorption, les spectres obtenus (dit spectres « résiduels », issus de la désorption spontanée des molécules présentes dans l'échantillon) présentent déjà de nombreux pics associés à des fragments sur toute la gamme de masse. Le rôle de l'ionisation dans leur formation est donc tout aussi important que celui de la désorption.

3.3.1.3 Potentiel analytique

Ces études en énergie nous ont permis de mettre en évidence un comportement spécifique de chaque HAP, caractérisé par un seuil de désorption, un optimum de détection de la molécule non-fragmentée, et une plage de valeurs où cette détection est possible. Cette « signature » peut constituer une voie originale pour différencier ces composés, par exemple lors de la désorption d'un échantillon naturel complexe. Cependant, les résultats précédents ont été obtenus sur des échantillons purs. Afin d'évaluer le potentiel analytique de cette approche, il est important de la

tester sur des échantillons de complexité croissante, car il est possible que l'environnement présent dans ces échantillons change les distributions observées. Ainsi, nous avons étudié un mélange équimolaire de deux HAP (pyrène et anthracène). Les résultats sont encourageants, car l'évolution du signal en fonction de l'énergie du laser de désorption semble préservée (par rapport aux échantillons purs), comme on le montre dans la **Figure 3.9**. Ainsi, à ce stade, il semble probable que ces études paramétriques permettent de distinguer les isomères (i.e. les HAP de même masse comme le phénanthrène et l'anthracène, ou le pyrène et le fluoranthène) et les HAP de masse proche dans des spectres mal résolus.

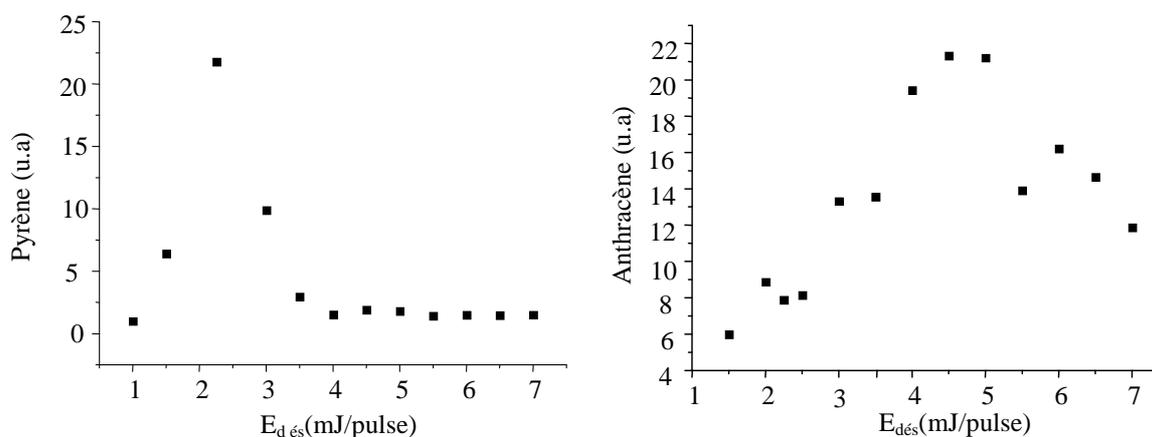


Figure 3.9 – Evolution de l'intensité du signal (a) du pyrène et (b) d'anthracène en fonction de l'énergie de désorption, pour un mélange équimoléculaire pyrène - anthracène

L'apparition des pics de HAP dans les spectres de masse d'échantillons purs s'accompagne toujours de signaux de fragments ayant conservés des noyaux aromatiques dont l'allure (pics larges) rappelle celle des HAP et dont la masse peut correspondre à des masses de HAP (éventuellement (dé)protonés).

La **Figure 3.10** montre l'évolution du signal d'un de ces fragments issus de la désorption d'un échantillon de pyrène avec l'énergie du laser de désorption. On observe que le comportement des fragments se rapproche plus de celui des autres fragments hydrocarbonés (C_xH_y) ou du ^{12}C , que de celui des HAP désorbés. Dans l'optique d'une détermination de HAP inconnus, ceci est d'une importance cruciale : en plus de différencier des HAP de même masse, notre technique permettrait en principe de distinguer les HAP présents dans les échantillons des fragments de HAP générés au cours de l'ionisation ou de la désorption.

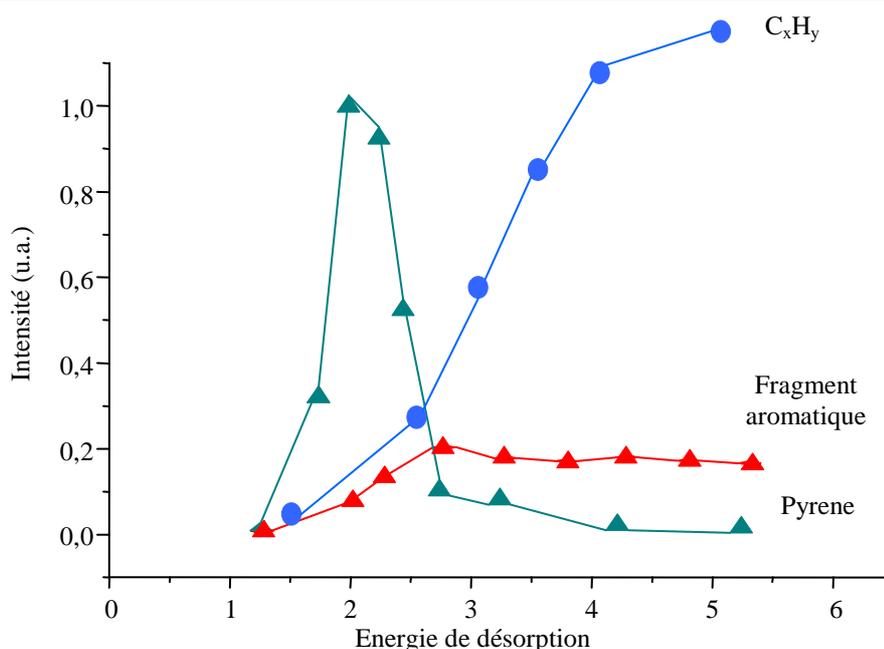


Figure 3.10 – Evolution en fonction de l'énergie de désorption de l'intensité du signal de la molécule parente (pyrène), d'un de ces fragments ayant conservé un noyau aromatique et d'un fragment aliphatique

Bien que prometteuse, cette technique reste pour l'instant purement empirique, c'est-à-dire que les observations expérimentales ne sont pas reliées avec les propriétés physico-chimiques de chaque HAP. Une modélisation du processus de désorption serait utile pour expliquer de manière quantitative le comportement observé et permettrait d'avoir une capacité prédictive. Cependant, cette tâche peut s'avérer très difficile à cause de la multitude des paramètres impliqués (propriétés thermodynamiques de chaque HAP, moment dipolaire, masse, stabilité etc.). Ces observations expérimentales nous seront néanmoins très utiles dans la suite de ces études, car elles permettent de définir des intervalles de travail en termes d'énergie du laser de désorption. Ces investigations, concernant l'évolution du signal d'HAP en fonction de l'énergie seront poursuivies pour des échantillons « artificiels » de suies (HAP adsorbés sur des surfaces carbonées, voir chapitre 4).

3.3.2 Etude en longueur d'onde

Les études décrites ci-dessus ont été effectuées en utilisant un rayonnement de désorption dans le domaine visible (532 nm). On peut donc raisonnablement penser que la désorption est réalisée suite à une excitation électronique des molécules de HAP. La plupart de ces molécules

ayant des transitions électroniques dans la gamme 250 – 400 nm ceci correspondrait dans notre cas à un mécanisme de désorption à deux photons.

Une alternative intéressante à cette excitation électronique est l'excitation vibrationnelle dans le domaine de l'infrarouge. Nous avons en effet pensé à mettre à profit les connaissances de notre équipe dans ce secteur, acquises lors des études de désorption laser résonante de la glace à travers l'excitation du mode d'élongation O–H [Ziskind, 2004 ; Mihasan, 2004, 2005a]. Dans le cas des HAP il s'agit d'utiliser le mode d'élongation C–H, présent dans toutes ces molécules (dans la gamme spectrale 3,2 – 3,4 μm). Pour ce faire, nous avons utilisé l'OPO accordable décrit dans le Chapitre II.

3.3.2.1 Désorption laser résonante de HAP

Les études menées précédemment sur la glace ont montré le caractère parfaitement résonant du processus de désorption par excitation du mode d'élongation O–H. Ceci augmente considérablement le rendement de la désorption, et par conséquent la sensibilité de cette technique. Nous avons tenté de transposer ces résultats à nos travaux sur les HAP via le mode d'élongation C–H. L'étude a été effectuée sur trois des six HAP choisis précédemment : le naphthalène, l'acénaphène et le phénanthrène, pressés sous forme de pastilles (voir ci-dessus). Une énergie constante de l'OPO (1 mJ/impulsion) a été utilisée sur toute la gamme spectrale investiguée (entre 3,0 et 3,6 μm). Pour chaque longueur d'onde, 100 spectres de masse ont été enregistrés avec un taux de répétition de 1 Hz (contre 10 Hz habituellement, nous verrons plus loin l'importance de ce taux de répétition réduit). Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs indiquées au §-3.3.1.1 (énergie d'ionisation : 30 mJ/pulse, délai entre les deux lasers : 50 μs).

Sur ces spectres moyennés, nous avons mesuré l'amplitude des pics correspondant au HAP étudié et reporté les résultats sur la *Figure 3.11*. A titre de comparaison, nous présentons également les spectres d'absorption de ces trois composés en phase condensée : solide pour le phénanthrène, en solution pour le naphthalène et non-précisé pour l'acénaphène [NIST, 2005].

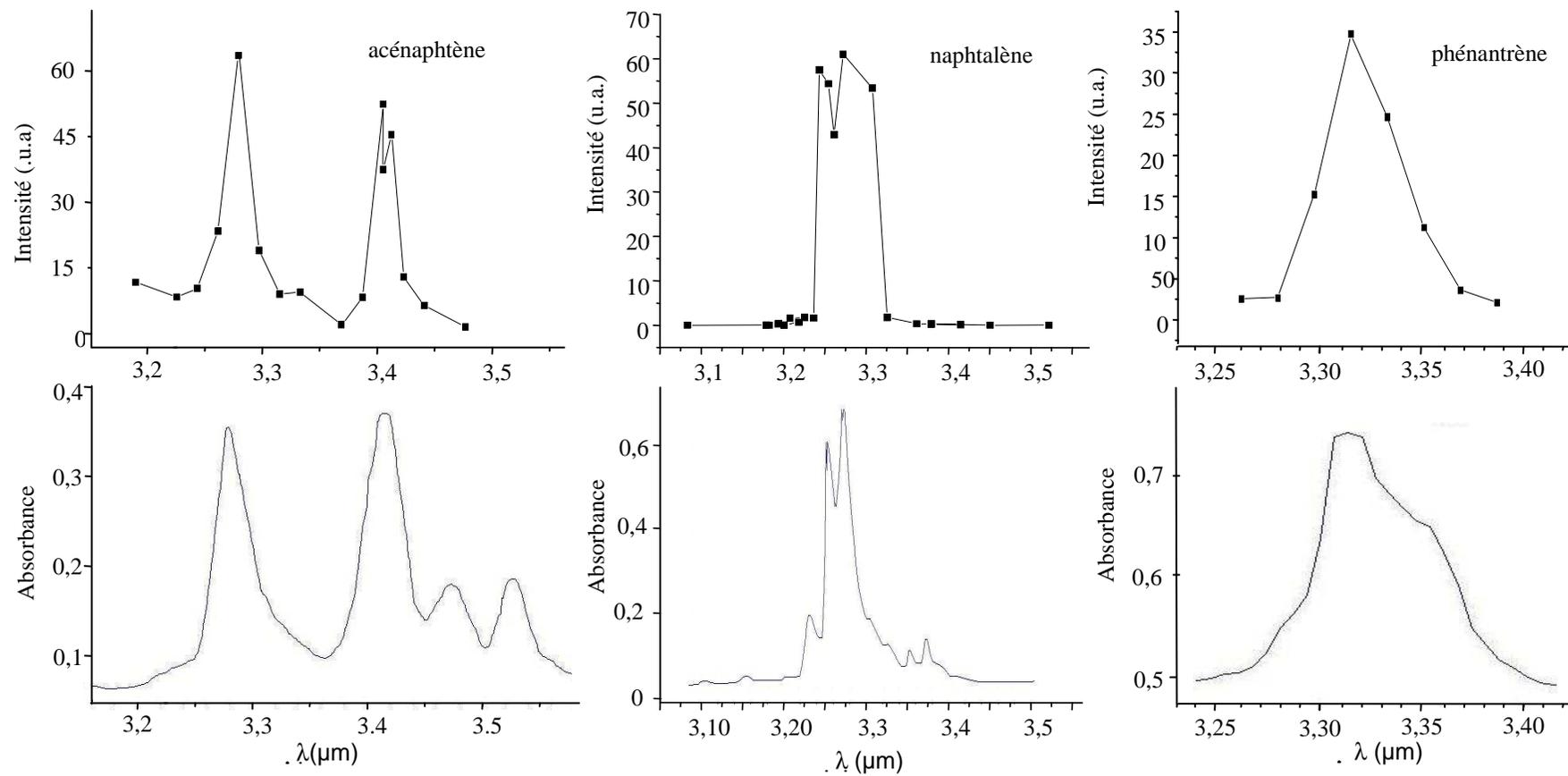


Figure 3.11 – Efficacité de désorption (partie supérieure) en fonction de la longueur d’onde du laser de désorption comparativement avec les spectres d’absorption (partie inférieure) dans le même domaine de longueurs d’onde

Ces résultats montrent une bonne correspondance entre le profil d'absorption et l'efficacité de la désorption, mettant en évidence le caractère parfaitement résonant du processus de désorption. Ils permettent d'envisager une amélioration du rendement de désorption mais également une séparation originale des isomères ayant des bandes d'absorption légèrement décalées dans ce domaine spectral.

3.3.2.2 Effets sélectifs

L'expérience de l'équipe ANATRAC sur la désorption laser résonante de la glace par excitation du mode d'élongation O–H nous a conduit à étudier le potentiel de cette méthode sur les HAP. En effet, la proximité spectrale (gamme 2,8 – 3,5 μm) des deux modes d'élongation de O–H (glace) et de C–H nous permet de les exciter successivement. Bien que ces travaux sortent de l'objectif initial de cette thèse, nous avons choisi de les présenter ici de part l'important potentiel analytique et technologique des effets sélectifs mis en évidence.

Pour cette étude, un échantillon de naphthalène/glace a été réalisé en gelant dans l'azote liquide un mélange de naphthalène en poudre et d'eau distillée selon un rapport molaire eau/naphthalène de $\sim 10^2$. Ces proportions ont été choisies de façon à compenser la faible intensité de la bande C–H par rapport à la bande O–H [Sandford, 2004 ; Bertie, 1969]. La désorption est effectuée par des impulsions laser de 1mJ/pulse issues de l'OPO, à différentes longueurs d'onde. Pour chaque longueur d'onde, une centaine de spectres de masse ont été moyennés et les amplitudes des signaux correspondant à l'eau ($m/z=18$) et au naphthalène ($m/z=128$) ont été mesurés. Les autres paramètres ont été maintenus constants aux valeurs indiquées au §-3.3.1.1 (énergie du laser d'ionisation : 30mJ/impulsion, délai entre les deux laser : 50 μs). Les résultats sont présentés dans la **Figure 3.12(a)** ; pour comparaison, la **Figure 3.12(b)** présente les spectres d'absorption dans cette région spectrale pour la glace (à $T = 100 \text{ K}$ [Bertie, 1969]) et pour le naphthalène (données disponibles à $T = 15 \text{ K}$ [Sandford, 2004]). Afin de rendre les résultats expérimentaux facilement exploitables, les valeurs mesurées pour le naphthalène ont été multipliées par un facteur 4.

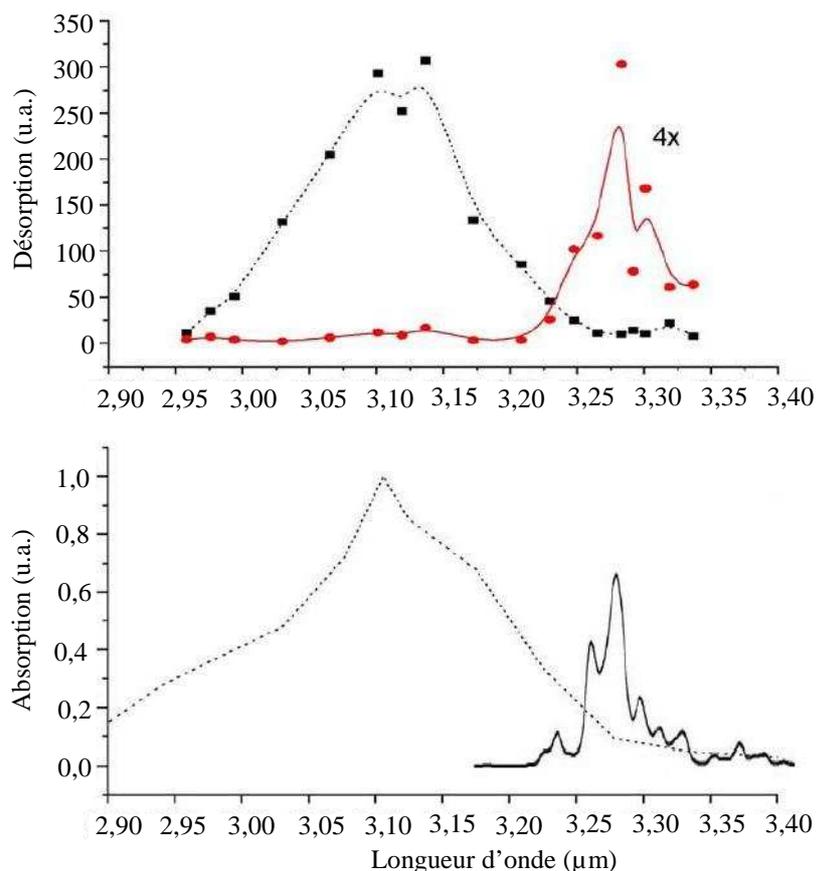


Figure 3.12 – (a) Rendement de la désorption de l'eau (■) et du naphthalène (●) pour une désorption à des longueurs d'onde comprises entre 2,9 et 3,4 μm. (b) Spectres d'absorption dans cette même région spectrale pour la glace (traits pointillés, T=100 K, tirée de Réf. [Bertie, 1969]) et pour le naphthalène (traits pleins, T = 15 K, tirée de Réf. [Sandford, 2004]).

La **Figure 3.12** montre l'excellent accord entre l'efficacité de désorption et le profil d'absorption optique, pour la glace autour de 3,1 μm (mode O–H) et pour le HAP autour de 3,3 μm (mode C–H), prouvant de nouveau le caractère parfaitement résonant de la désorption par excitation vibrationnelle de ces deux modes. Si cette propriété semble évidente en regard de nos travaux précédents, le caractère sélectif de la désorption, (i.e. la désorption préférentielle des molécules d'eau lorsque le laser est en résonance avec la bande d'absorption O–H et la désorption (quasi) exclusive de molécules de HAP pour la résonance avec le mode C–H) est nettement plus intrigant. Cet aspect est clairement illustré par les spectres de masse présentés dans les **Figures 3.13a** et **b**, enregistrés respectivement à $\lambda = 3,13 \mu\text{m}$ et $3,28 \mu\text{m}$: dans le premier cas, les signaux dominants des spectres sont ceux correspondant à la molécule d'eau ($m/z = 18$) et à ses fragments OH ($m/z = 17$) et O ($m/z = 16$), alors qu'ils sont pratiquement absents lors de la désorption à $3,28 \mu\text{m}$. Inversement, les signaux correspondant au naphthalène ($m/z=128$) et à ses fragments n'augmentent significativement que lorsque le laser est en

résonance avec le mode C–H. Ce comportement est surprenant dans la mesure où lorsqu'on excite de manière résonante un des modes de vibration d'un composant dans un mélange binaire (« la matrice »), on s'attend généralement à une désorption simultanée de l'autre composant (« le soluté »). C'est le principe même de techniques comme la MALDI décrite au §-2.1.2.3. Différentes matrices (parmi lesquelles la glace) ont d'ailleurs été testées pour son application dans le domaine IR ([Caldwell, 1998 ; Menzel, 2001 ; Baltz Knorr, 2002 ; Scheffer, 1998 ; Kraft, 1998 ; Laiko, 2002]). Même si les performances de la glace comme matrice ont été parfois remises en question [Berkenkamp, 1996], nos études antérieures sur différents mélanges ont montré une co-désorption efficace de molécules d'intérêt atmosphérique (formaldéhyde, éthanol, méthanol) ou biologique (acide aminé tryptophane, nicotine) [Ziskind, 2004 ; Mihesan, 2004]. Notons qu'un scénario similaire à celui décrit dans le présent paragraphe a été récemment mis en évidence dans une étude théorique [Leveugle, 2007] utilisant la dynamique moléculaire pour la désorption de polymères à partir d'une matrice, dans le cadre de la technique MAPLE (technique d'évaporation laser assistée par matrice, dérivée de la MALDI). La désorption du seul polymère a ainsi été observée à partir d'un premier seuil de fluence (cf. §3.3.1.1), alors que la co-désorption de la matrice et du polymère n'apparaît qu'à partir d'un second seuil.

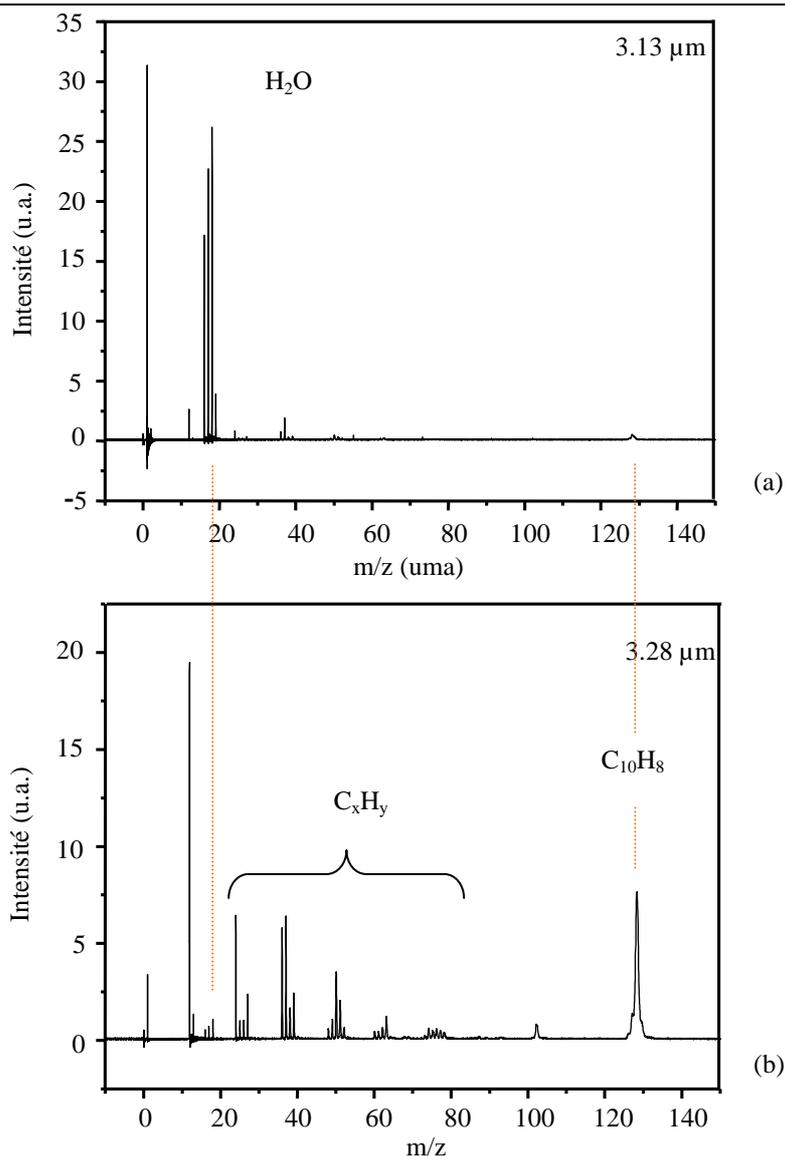


Figure 3.13 – Comparaison entre deux spectres de masse, d’un mélange gelé naphthalène – eau, obtenus à différentes longueurs d’onde de désorption : a) désorption résonante pour la glace ; b) désorption résonante pour le naphthalène

Dans le cas de nos études, quelques questions ont été soulevées concernant un lien éventuel entre le caractère sélectif de la désorption et l’inhomogénéité de l’échantillon, du fait de l’insolubilité du naphthalène dans l’eau. Si le mélange observé au microscope semble en effet être formé d’îlots de cristaux de HAP gelés dans la glace environnante, les dimensions de ces cristaux sont bien plus faibles que le diamètre du faisceau IR sur la surface. L’inhomogénéité « microscopique » fait donc place à une homogénéité « mésoscopique » à l’échelle de la taille du faisceau, avec irradiation simultanée des deux composants du mélange.

Une réponse plus définitive à ces questions a pu être apportée par une autre étude entreprise sur des mélanges de molécules inorganiques (sels de métaux) parfaitement solubles dans l’eau. Plus de détails sur cette étude peuvent être trouvés dans la référence [Mihasan,

2005b]. Brièvement, tous les composés dissous dans l'eau présentent une absorption significative dans le visible. Nous avons par conséquent utilisé une radiation à 532 nm pour être en résonance (excitation électronique) avec l'absorption de ces composés, alors que le rayonnement de l'OPO (oscillateur paramétrique optique, cf. §-2.2.1.2) à 3,1 μm a été utilisé pour la résonance avec la glace (excitation vibrationnelle). Cette étude a confirmé les effets sélectifs décrits ci-dessus, avec une désorption préférentielle des métaux lors de l'excitation électronique et une désorption préférentielle de l'eau lors de l'excitation vibrationnelle, comme on peut le voir sur la **Figure 3.14**. De plus, quelques effets liés à la concentration et à la fluence de désorption ont pu être mis en évidence à travers cette étude [Mihasan, 2005b] et concordent avec les simulations décrites dans [Leveugle, 2007].

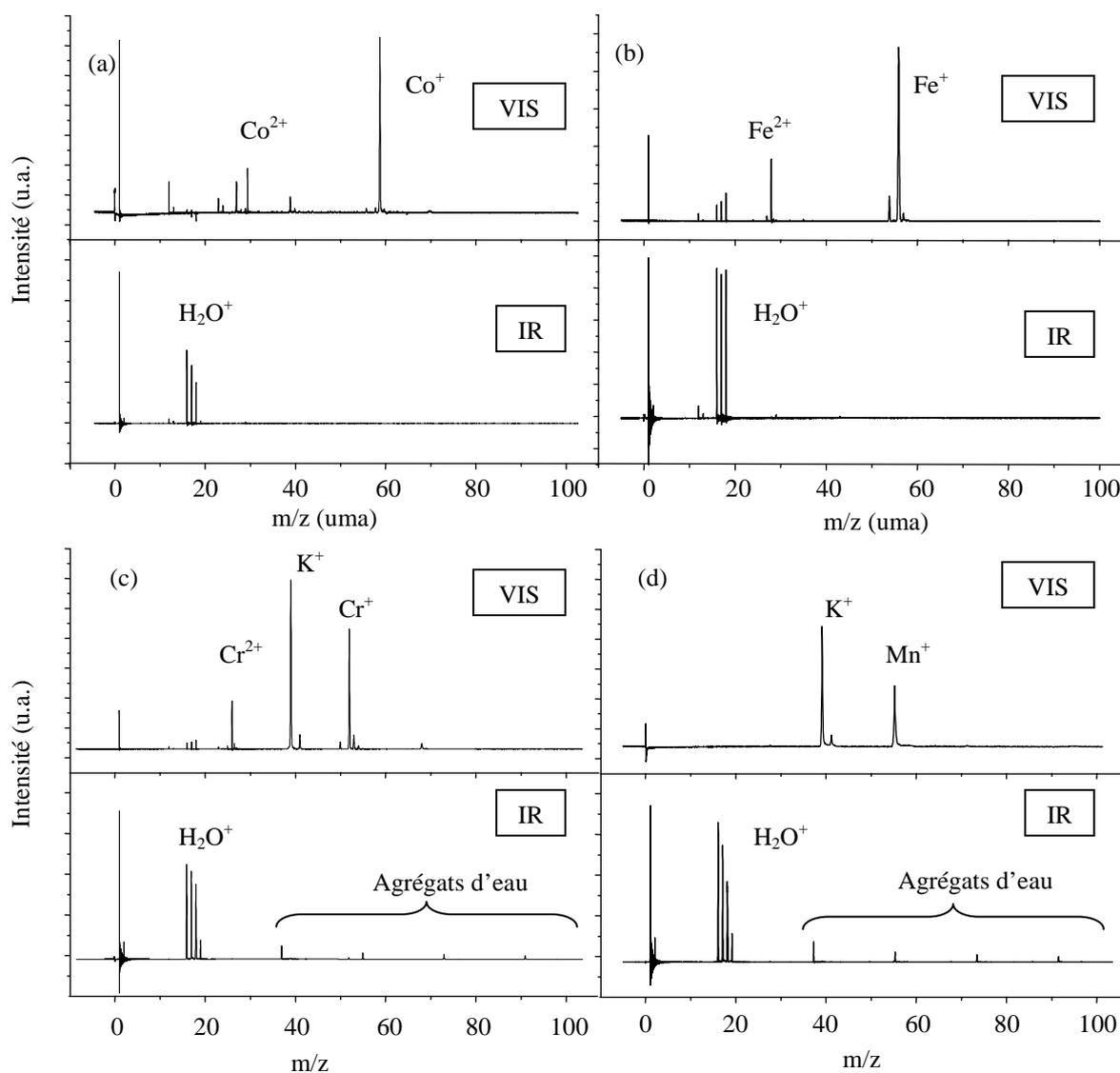


Figure 3.14 – Spectres de masse des mélanges sel métallique/eau désorbés à 532 nm (VIS) ou 3,1 μm (IR) :

(a) CoCl_2 0,5 mol·L⁻¹; (b) FeCl_3 0,5 mol·L⁻¹; (c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,3 mol·L⁻¹; (d) KMnO_4 2·10⁻³ mol·L⁻¹.
(d'après [Mihasan, 2005b])

Bien que des efforts (expérimentaux et théoriques) doivent encore être accomplis au niveau de la compréhension de ce comportement sélectif, son application à des fins analytiques ou technologiques peut dès à présent avoir des retombées importantes. On peut par exemple imaginer procéder à l'analyse sélective de différents composants d'un mélange complexe, ou bien au nettoyage sélectif de surfaces par une adaptation de la technique PLC (pulsed laser cleaning). A titre d'exemple, nous avons entrepris le nettoyage d'une surface de glace polluée par des suies à l'aide d'un rayonnement visible (532 nm). Les suies pouvant être considérées en première approximation comme un « corps gris », elles absorbent efficacement cette longueur d'onde. La **Figure 3.15** présente une photographie du résultat obtenu, où on voit clairement les zones (plus blanches) traitées par irradiation laser (pour plus de détails voir [Mihehan, 2005b]).



Figure 3.15 – Nettoyage d'une surface de glace polluée par des suies obtenue par désorption sélective à l'aide d'un rayonnement visible 532 nm (d'après [Mihehan, 2005b])

3.3.3 Dynamique de la plume de désorption

Dans notre approche expérimentale, la séparation des processus de désorption et d'ionisation nous permet d'explorer la dynamique temporelle des molécules désorbées. Le laser d'ionisation est focalisé au centre du nuage des espèces désorbées (la plume), à une distance fixe de l'échantillon (typiquement la distance désorption – ionisation que nous utilisons est de 35 mm). Puisque le délai entre les deux impulsions lasers (désorption et ionisation) est ajustable, on a alors la possibilité d'ioniser des espèces à différents endroits dans la plume. Ceci peut permettre de déterminer la distribution des vitesses des molécules éjectées (les plus rapides étant présentes dans la tête de la plume, les plus lentes dans la queue) et, à travers un modèle adéquat, de remonter à la température de la surface au moment de la désorption.

La plupart des distributions de vitesse enregistrées dans nos précédentes études, basées sur l'excitation résonante de la liaison O–H, présentent deux maxima locaux, correspondant à deux processus distincts. Le premier est associé à une vaporisation explosive (dite explosion de phase, cf. §-2.1.2.4) due au réchauffement rapide d'un micro-volume de l'échantillon (typiquement jusqu'à une température proche de la température critique du matériau), tandis que le deuxième peut être expliqué par un phénomène de vaporisation normale [Mihehan, 2004 ; 2005a]. Cependant, les études que nous avons menées sur les HAP à travers l'excitation de la liaison C–H ont montré un comportement très différent.

Ainsi, nous avons observé la désorption des molécules de HAP à $\lambda = 3,3 \mu\text{m}$ sur une échelle de temps beaucoup plus longue : des durées de la plume jusqu'à 50 ms ont été enregistrées [Mihehan, 2006a], soit une durée plus de 100 fois supérieure aux durées normalement obtenues pour l'excitation du mode de vibration O–H. Ceci est visible dans la **Figure 3.16**, qui présente des spectres de masse obtenus à différents délais entre les impulsions de désorption et d'ionisation, pour un échantillon de naphthalène.

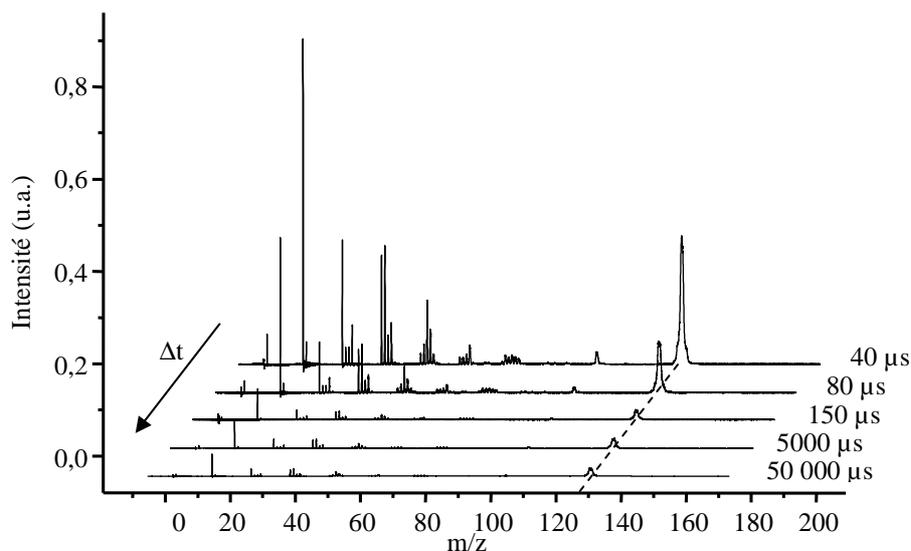


Figure 3.16 – Spectres de masse du naphthalène à différents délais entre les lasers de désorption ($\lambda=3,3\mu\text{m}$) et d'ionisation (entre 40 μs et 50 ms).

Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette durée anormalement élevée par rapport à nos précédents résultats : le réchauffement de l'échantillon suite à l'impulsion laser est beaucoup moins important dans le cas d'une excitation du mode C–H (par rapport à l'excitation du mode O–H) car la même quantité d'énergie est déposée dans un volume plus important. En effet, la profondeur de pénétration du laser est liée au coefficient d'absorption optique α : on considère que la plupart de l'énergie est absorbée dans une couche de profondeur égale à $1/\alpha$ (loi de Beer-Lambert). Le coefficient d'absorption de la liaison C–H étant très inférieur à celui de la liaison O–H, la densité d'énergie déposée est moins élevée et l'échauffement provoqué n'est pas

suffisant pour produire une augmentation très élevée de la température (menant ainsi à une explosion de phase). Une deuxième explication concerne les propriétés thermiques des échantillons : les HAP sont connus comme étant de bons isolants thermiques, ce qui ne favorise pas une dissipation rapide de l'énergie déposée par le laser, transformée en chaleur, dans le volume irradié.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons effectué quelques calculs simples pour la modélisation du processus de désorption. Ainsi, on a divisé l'échantillon de HAP en couches de 1 μm d'épaisseur et on a calculé l'énergie déposée par le laser dans chaque couche à l'aide de la loi de Beer – Lambert :

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

où $E(z)$ indique la quantité d'énergie disponible à la profondeur z dans l'échantillon, E_0 est l'énergie du laser à la surface de l'échantillon (1 mJ), R est la réflectivité de l'échantillon et α le coefficient d'absorption optique.

Pour les échantillons de naphthalène, nous avons mesuré une réflectivité de $\sim 15\%$. Elle dépend généralement de l'évolution de la température au cours du processus de désorption [Bulgakova, 2001], mais pour les besoins de ce modèle simple nous avons considéré une valeur constante au cours du temps. Par ailleurs, la valeur absolue du coefficient d'absorption optique du naphthalène n'est pas connue, mais les résultats de Sandford et coll. [Sandford, 2004] sur les mélanges HAP - glace indiquent un rapport de ~ 34 entre les intensités absolues des bandes O–H et C–H. Considérant la valeur du coefficient α de $3,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande O–H [Focsa, 2003], ceci donne une valeur d'environ 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 naphthalène.

Considérant que toute l'énergie déposée par le laser est transformée en chaleur, les températures atteintes dans les différentes couches de profondeur peuvent être calculées avec la relation :

$$\Delta E(z) = nc\Delta T(z)$$

où $\Delta E(z)$ est l'énergie déposée par le laser dans la couche de profondeur z , n est le nombre de moles de naphthalène irradiés dans chaque couche, $c = 47,3 \text{ J/mol K}$ est la chaleur spécifique molaire du naphthalène à $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ [Chirico, 2002] et ΔT représente la variation de température.

Pour déterminer la quantité de naphthalène, nous considérons que le volume affecté par le laser dans chaque couche est un cylindre de base égale à la taille du spot et d'hauteur de $1 \mu\text{m}$ ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$). La masse volumique du naphthalène étant de $1,14 \text{ g/cm}^3$, ce volume correspond à $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ g}$, donc $n = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$.

Il faut noter que ces calculs ne prennent pas en compte le refroidissement de l'échantillon par évaporation. Les températures maximales atteintes dans chaque couche de 1 μm sont présentées dans le **Tableau 3.2**. On observe d'abord qu'un mécanisme de désorption par explosion de phase est exclu dans ce cas, la température maximale (493 K) étant bien inférieure à la température critique du naphthalène ($T_c = 750$ K).

Dans un second temps, pour expliquer les durées de désorption très élevées observées dans le cas du naphthalène, nous avons calculé le temps nécessaire à la désorption des différentes couches. Le flux de molécules désorbées peut être évalué à l'aide de la relation de Hertz – Knudsen [Jones, 1992] :

$$\Phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

où P est la pression de vapeur saturante, T la température de l'échantillon solide, m la masse d'une molécule, et k la constante de Boltzmann. A partir de ce flux, le temps nécessaire à chaque couche pour passer en phase gaz peut être calculé par la relation :

$$\Delta t = \frac{nN_A}{\Phi S}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et S représente la surface de désorption (0,5 mm^2).

Les résultats obtenus par ce modèle sont présentés dans le **Tableau 3.2**.

| z (μm) | ΔE (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 |

Tableau 3.2 – Résultats obtenus par un modèle basé sur la loi de Beer – Lambert et l'équation de Hertz – Knudsen pour expliquer la durée de la plume de désorption du naphthalène

Ce modèle simple peut fournir une explication qualitative à nos observations. On suppose que la vaporisation « normale » mise en évidence refroidit plus lentement le solide 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 dans l'enceinte d'analyse sont obtenues pour des couches jusqu'à 16 μm de profondeur, qui pourraient se désorber sur un temps de l'ordre de 10^4 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 de plusieurs dizaines de ms peut poser un problème expérimental, à cause de la persistance d'une atmosphère (pression résiduelle) de vapeur de naphthalène entre les impulsions laser successives (on rappelle que le taux de répétition nominal du laser Nd :YAG est de 10 Hz). Ainsi, nous avons été obligés de réduire cette cadence à une valeur de 0,1 Hz, ce qui a pour effet un temps d'expérience beaucoup plus long.

A titre de comparaison, nous avons également étudié la dynamique de la plume de désorption dans le cas d'une désorption par excitation électronique à 532 nm. La situation est différente dans ce cas : des signaux sur une échelle de temps beaucoup plus courte (quelques centaines de μs) ont été enregistrés. Une seule classe de vitesse a de nouveau été mise en évidence, comme le montre la **Figure 3.17**, pour le phénanthrène et l'anthracène. Cette distribution temporelle, présentant des maxima au-delà de 50 μs (ce qui correspond à une vitesse de 700 m/s), évoque plutôt une vaporisation normale, qu'une explosion de phase (puisqu'elle est généralement reliée à une vitesse supersonique). La vaporisation normale est un processus beaucoup moins violent que l'explosion de phase, cette dernière impliquant notamment une désorption en volume (i.e. de l'ablation, cf. §-2.1.1.), avec éjection de agrégats ou même de gouttelettes nanométriques à l'état liquide [Kelly, 1996 ; Haglund, 1996]. Dans l'optique d'une désorption laser « douce », adaptée à une étude de la phase adsorbée exclusivement, l'obtention exclusive du processus de vaporisation normale est donc extrêmement encourageante.

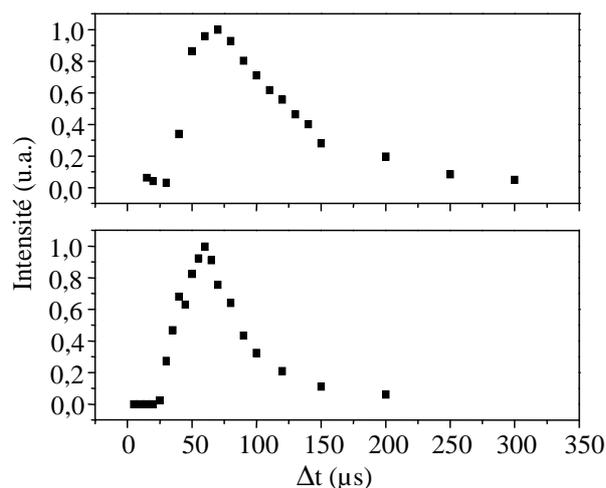


Figure 3.17 – Distributions de vitesse de phénanthrène et anthracène désorbés à 532 nm

3.4 Caractérisation de l'étape d'ionisation

Pour limiter la fragmentation des molécules lors de la désorption, l'énergie de désorption doit être relativement faible, typiquement inférieure à 3 – 4 mJ/pulse (cf. §-3.3.1.1). Dans ces conditions pratiquement toutes les molécules désorbées sont neutres. Pour que leur détection par spectrométrie de masse soit possible, ces molécules doivent être ionisées. Dans nos travaux, nous avons eu recours à une ionisation photonique à l'aide d'un rayonnement de longueur d'onde 266 nm (4^e harmonique du laser Nd :YAG). Ce laser est focalisé au centre de la plume de désorption, entre les plaques du spectromètre de masse (voir Chapitre 2). L'énergie d'un photon de longueur d'onde 266 nm est de 4,67 eV ; les potentiels d'ionisation des HAP étudiés étant typiquement de l'ordre de 7 à 8 eV, l'absorption de deux photons est suffisante pour ioniser ces molécules.

Pour obtenir les informations les plus simples possibles sur la phase adsorbée de nos échantillons, il faut ioniser les molécules désorbées en limitant de nouveau l'apparition de fragments. Pour ce faire, une étude sur l'influence de différents paramètres (énergie par impulsion, géométrie du faisceau, longueur d'onde) sur les processus d'ionisation a été initiée. Des résultats préliminaires sur l'importance de l'énergie laser ont été obtenus au cours de cette thèse. Ces travaux ont été complétés dans le cadre du stage post-doctoral de Kevin Thomson et de la thèse d'Alessandro Faccinnetto, et ont mené à quelques résultats importants, notamment en affinant le mécanisme de fragmentation décrit au §-3.4.2 .

3.4.1 Etudes préliminaires : spectres sans désorption laser

La **Figure 3.18** montre le spectre de masse obtenu par ionisation ($E_{\text{ion}} = 30$ mJ/pulse) du phénanthrène gazeux (i.e. sans désorption laser, les molécules étant naturellement éjectées de l'échantillon par des processus thermiques).

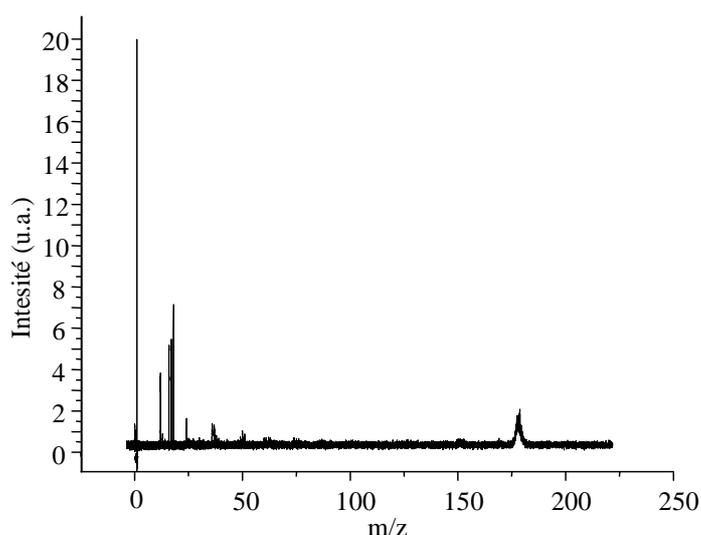


Figure 3.18 – Spectre de masse du phénanthrène gazeux

Cette figure met en évidence que l'étape d'ionisation peut à elle seule provoquer la fragmentation.

Une méthode classique pour éliminer la fragmentation est de diminuer E_{ion} . Cependant, cette approche mène également à une réduction du signal du HAP étudié pouvant même conduire dans notre cas à l'extinction complète du pic parent dans les spectres de masse. L'élimination des fragments n'est donc pas possible ici, sauf en dégradant considérablement la sensibilité de notre expérience.

En outre, les différences dans la largeur des pics déjà observées dans §-3.2 sont présentes ici : les signaux de faible masse sont toujours bien résolus alors que pour les masses supérieures à 100 uma, on ne peut pas distinguer deux pics séparés par quelques unités de masse. La cause de ces différents élargissements est donc à relier au seul processus d'ionisation. L'origine de ce phénomène a pu être entièrement élucidée puis éliminée par l'emploi d'une nouvelle géométrie pour le faisceau laser d'ionisation décrite dans le paragraphe suivant. De plus, nous montrerons comment cette nouvelle configuration nous a permis d'éliminer pratiquement toute fragmentation sans diminuer la sensibilité de notre technique.

3.4.2 Modification de la géométrie du faisceau d'ionisation

Dans la configuration utilisée jusqu'à présent, le faisceau du laser d'ionisation (qui a un profil gaussien d'environ 9 mm de diamètre en sortie du laser) est focalisé à l'aide d'une lentille sphérique plan-convexe de distance focale 25 cm, pour intercepter la plume de désorption entre les plaques d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol (voir *Figure 3.19*). Le volume d'ionisation est alors représenté par l'intersection du faisceau laser avec un cylindre délimité par l'écartement entre les plaques d'extraction (12 mm) et l'ouverture de la plaque en regard du spectromètre de masse qui permet aux ions formés de passer vers la zone de vol libre. Le diamètre de cette ouverture est de 10 mm. Seuls les ions formés dans ce volume peuvent entrer dans le spectromètre.

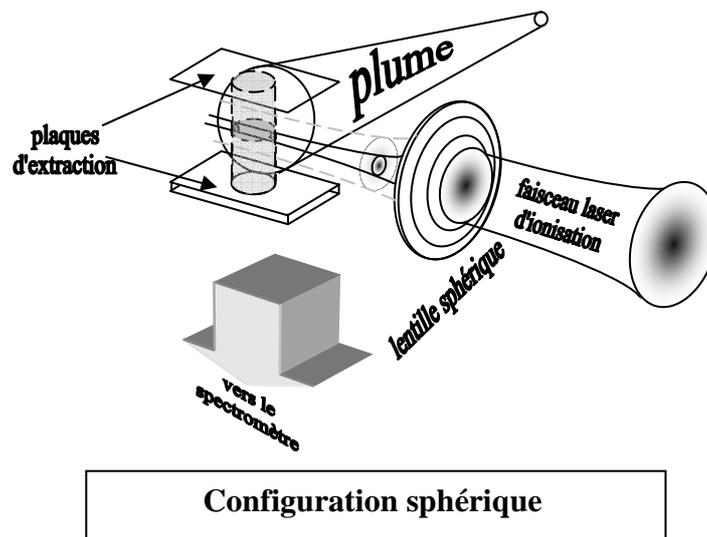


Figure 3.19 – Géométrie du laser d'ionisation : faisceau gaussien

L'énergie d'ionisation E_{ion} (ou la fluence, i.e. l'énergie divisée par la section du faisceau, cf. §-3.3.1.1.) utilisée jusqu'ici pour étudier le processus d'ionisation laser n'est qu'une valeur moyenne (tout comme l'énergie de désorption – voir plus loin) qui ne rend pas compte de la variation du profil du faisceau laser. Ainsi, dans le cas d'un faisceau gaussien, l'énergie est très élevée en son centre et basse sur les ailes de faisceau. Compte tenu des conditions de focalisation importantes, on a pu évaluer par profilométrie que 90% de l'énergie totale est concentrée dans un micro-volume de 100 μm de diamètre (soit compte tenu de l'ouverture de la plaque d'extraction, un volume d'environ 0,1 mm^3), puis décroît exponentiellement le long d'un rayon du profil jusqu'à être nulle à environ 500 μm du centre. La *Figure 3.20(a)* schématise la section du faisceau laser correspondante. Au centre du faisceau, la fluence est telle que les HAP qui la

croisent ont une probabilité très élevée de se dissocier en fragments notamment les plus légers (atomes d'hydrogènes et de carbones) qui sont eux-mêmes ionisés. A l'opposé, c'est seulement dans la périphérie que la fluence laser est suffisamment basse pour ioniser les HAP sans fragmentation. Enfin, dans une zone intermédiaire, la fluence laser est juste suffisante pour conduire à la formation de fragments hydrocarbonés C_xH_y . En conséquence, les ions les plus légers proviennent d'un petit volume au centre des plaques d'extraction, alors que les C_xH_y et plus encore les HAP sont ionisés dans des volumes plus larges. Ces différentes amplitudes des volumes d'ionisation se répercutent sur les zones de présence des ions formés : très localisée pour le carbone et l'hydrogène, et de plus en plus larges pour les C_xH_y puis les HAP. Ceci explique les différents élargissements des temps de vol et donc des raies observées suivant les mécanismes décrits dans §-3.2, *Annexe 3*.

Afin d'illustrer ce mécanisme, on a représenté sur la *Figure 3.20(a)* un spectre complet de désorption du pyrène obtenu dans des conditions standards ($E_{dés}=1,5$ mJ/p, $\lambda_{dés}=532$ nm, $E_{ion}=30$ mJ/pulse, $\lambda_{ion}=266$ nm) ainsi que des agrandissements de ce spectre autour du carbone et de l'hydrogène (*3.20 b*), du fragment aliphatique C_5H_y ($y=0 \rightarrow 4$) (*3.20 c*), et du HAP (*3.20 d*) et la zone dans laquelle ces molécules ont été formées et/ou ionisées. Les fragments les plus légers, ont une largeur d'environ 0,05 uma, ceux correspondant aux C_xH_y 1 uma et celui correspondant au HAP, 7 uma. Contrairement à ce qui a été affirmé au §-3.2, il convient donc de distinguer non pas deux mais plutôt trois zones (voire même une continuité de zones) dans les spectres de masses ordonnées selon la largeur des pics obtenus.

La géométrie du faisceau d'ionisation explique également pourquoi la diminution de E_{ion} pour réduire la fragmentation dégrade considérablement le signal correspondant au HAP. En effet, en réduisant E_{ion} on diminue également le volume d'ionisation (jusqu'à environ 0.1 mm^3) donc le nombre de HAP susceptibles d'être ionisés. Pour éliminer la fragmentation due au processus d'ionisation, il est donc indispensable d'augmenter au préalable le volume irradié.

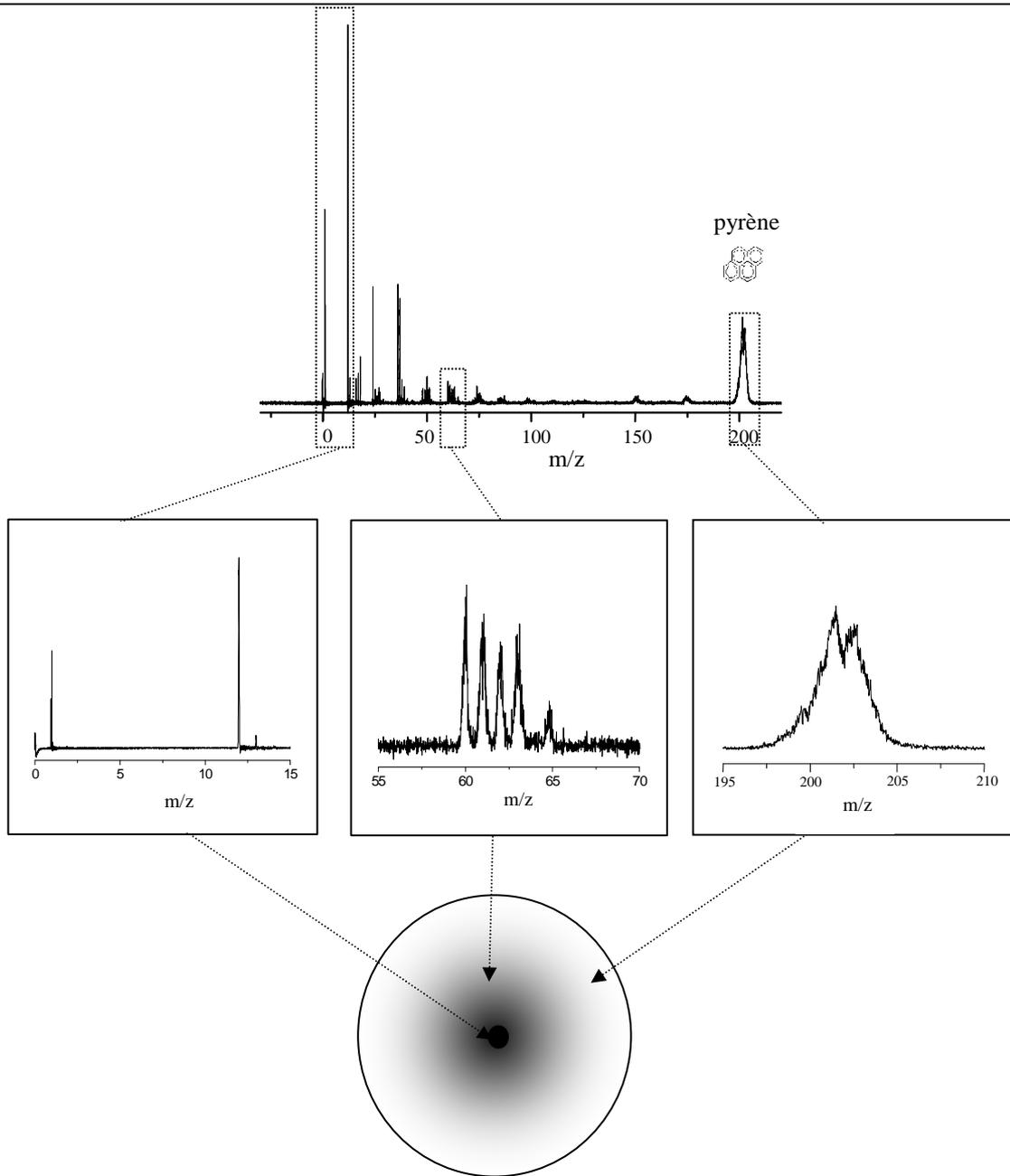


Figure 3.20 – (a) Spectre de masse de désorption du pyrène.

Zoom de ce spectre correspondant respectivement :

- (b) aux atomes C et H produit au centre du faisceau d'ionisation,**
- (c) au radical C_5H_y produit dans une zone intermédiaire, et**
- (d) au pyrène ionisé dans la périphérie du faisceau.**
- (e) représentation du profil laser.**

Les effets décrits dans le présent chapitre s'appliquent également au faisceau laser de désorption. Cependant, l'énergie de désorption utilisée jusqu'ici est habituellement 10 à 20 fois inférieure à l'énergie d'ionisation et sa fluence, compte tenu de la focalisation moindre du faisceau de désorption, est de 100 à 1000 fois plus petite (selon qu'on travaille dans l'infra-rouge ou à 532 nm, cf. §-2.2.1.1). Dans ce cas, on a pu vérifier par l'utilisation de diaphragme qu'au dessous de l'optimum de désorption (cf. §-3.3.1.1) la désorption des HAP n'est efficace qu'au centre du faisceau, là où la densité d'énergie est la plus élevée. La géométrie gaussienne du faisceau de désorption est donc bien adaptée à nos études.

L'augmentation du volume d'ionisation a été réalisée dans le cadre du stage post-doctoral de K. Thomson [Thomson, 2007]. Pour ce faire, la lentille sphérique a été remplacée par une lentille cylindrique plan-convexe de distance focale 30 cm. Le profil du faisceau laser devient ainsi une ellipse (gaussienne) dont les grand et petit axes ont un diamètre respectif de 10 mm et 1 mm. La plume est alors ionisée par une nappe laser (cf. *Figure 3.21*). En intégrant l'épaisseur de la nappe sur l'aire de l'ouverture dans la plaque du spectromètre de masse, on obtient un volume d'ionisation d'environ 100 mm³, c'est-à-dire mille fois plus que dans la configuration avec la lentille sphérique. De même, pour une énergie d'ionisation donnée la fluence est environ 1000 fois plus faible dans le nouveau cas.

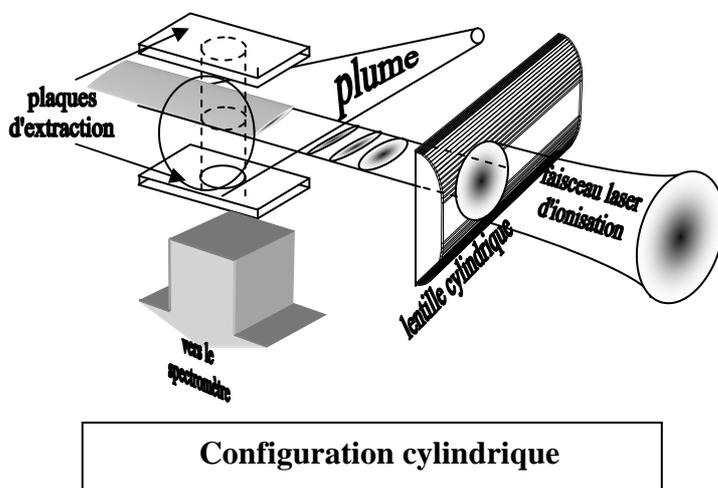


Figure 3.21 – Géométrie du laser d'ionisation : nappe laser

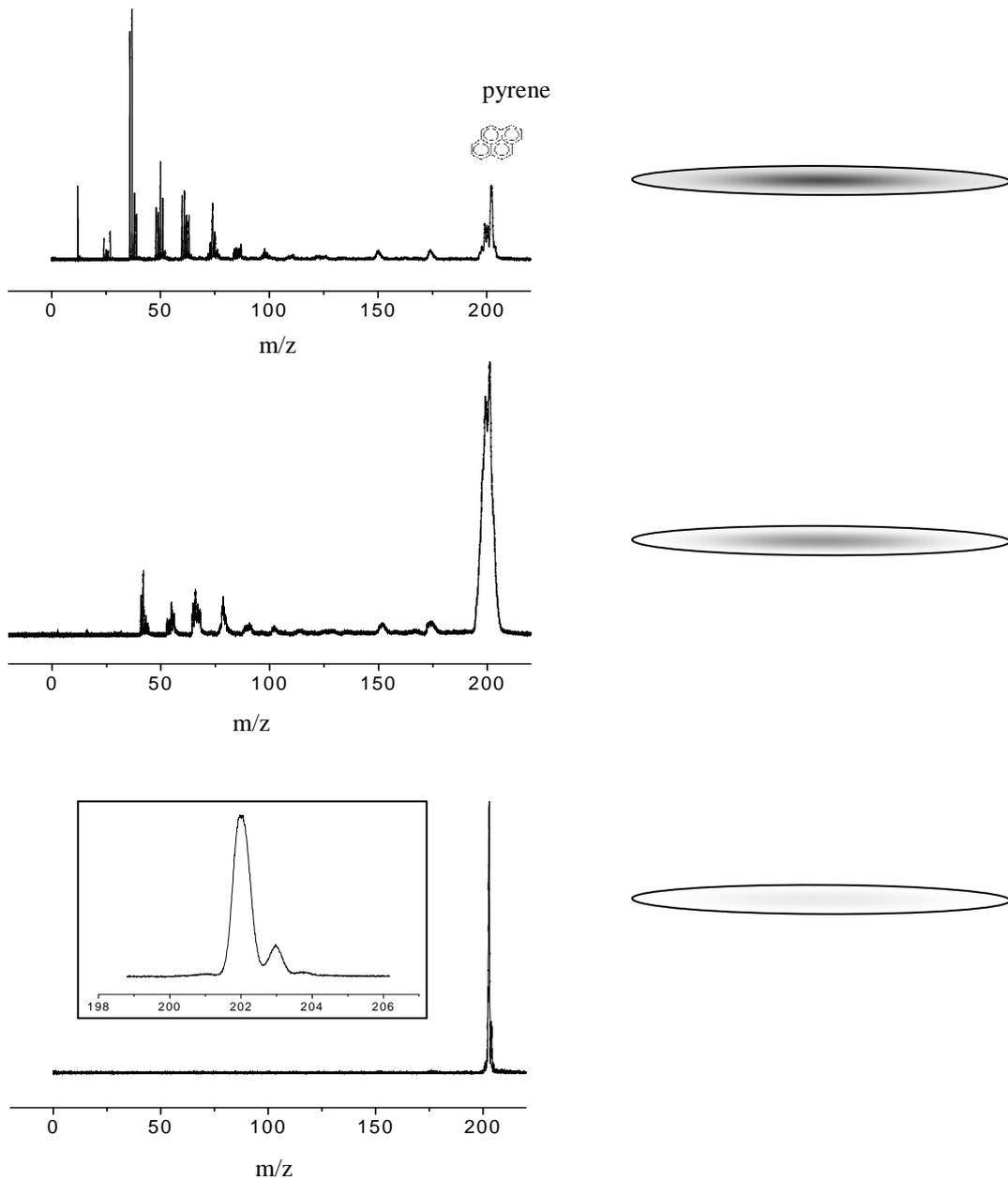


Figure 3.22 – Spectres de masse de désorption du pyrène, obtenus en configuration cylindrique à trois énergies d’ionisation : (a) 50 mJ/pulse, (b) 35 mJ/pulse, (c) 5 mJ/pulse. Le niveau de gris des spots représentés sur la colonne de droite indique le niveau de fluence locale pour chaque énergie laser.

La **Figure 3.22(a)** présente un spectre complet de désorption du pyrène obtenu dans ces nouvelles conditions. Les paramètres de désorption sont identiques à ceux employés précédemment ($E_{\text{dés}} = 1,5 \text{ mJ/pulse}$, $\lambda_{\text{dés}} = 532 \text{ nm}$)

Les figures 3.20(a) et 3.22(a) ont de nombreuses similitudes. En particulier, on retrouve les fragments à petites masses et le HAP et des fragments plus lourds à des grandes masses. Cependant, des différences existent. En premier lieu, l’intensité des pics associés aux ions les

plus légers (C et H) est nettement plus faible : compte tenu des nouvelles conditions de focalisation, la probabilité de fragmenter les particules lourdes en carbone et hydrogène est bien plus faible dans la nouvelle configuration, même à E_{ion} importante. En revanche les pics associés aux autres fragments sont généralement plus intenses : le volume d'ionisation dans lequel ces fragments sont formés est plus important ici. Enfin, le HAP n'a pas changé : il est toujours ionisé dans la périphérie du faisceau laser. Ces observations sont confirmées par une mesure plus précise de l'élargissement des signaux. En effet, si la largeur du signal correspondant au HAP est toujours aussi importante (7 uma), les radicaux hydrocarbonés sont environ 4 fois plus large dans la configuration cylindrique. Les régions de moyenne et basse fluence existent donc toujours mais le gradient de fluence est ici significativement plus faible de part les grandes dimensions du profil laser. La distribution spatiale sera elle aussi plus large et il est donc naturel que les pics associés au ions formés dans la zone intermédiaire apparaissent plus larges qu'en configuration sphérique.

Le volume d'ionisation est bien plus important en configuration cylindrique, il est maintenant possible de réduire E_{ion} au dessous du seuil de fragmentation sans (trop) diminuer le nombre de molécules de HAP susceptibles d'être ionisées. Ceci peut être vérifié sur les figures 3.22-a, b et c qui décrivent l'évolution des spectres de masse pour 3 valeurs d' E_{ion} . Les fragments observés dans les spectres à $E_{ion} = 50$ mJ/pulse diminuent progressivement jusqu'à avoir pratiquement disparu à $E_{ion} = 5$ mJ/pulse. Par ailleurs on constate que lorsque l'énergie d'ionisation diminue, la zone où l'ionisation des HAP devient la plus efficace sans fragmentation se rapproche du centre du faisceau laser. La distribution spatiale des HAP ionisés est bien plus étroite à $E_{ion} = 5$ mJ/pulse qu'à 50 mJ/pulse. Il en résulte un pic plus fin (on peut distinguer les isotopes du pyrène) et très intense (puisque le nombre de HAP ionisés n'a pratiquement pas bougé). Dans ces conditions, on peut vérifier expérimentalement que l'intensité des signaux correspondant aux HAP augmente de deux ordres de grandeur (par rapport au meilleur spectre obtenu en configuration sphérique) et que sa largeur est d'environ 1 uma. On obtient au final un spectre du pyrène sans aucune fragmentation, avec une sensibilité et une résolution remarquable. Ces résultats nous permettent dès à présent d'envisager l'obtention de spectre de désorption de suie bien plus simples à analyser que celles obtenus en configuration sphérique (cf §-3.2).

L'étude de l'évolution du signal du HAP avec l'énergie de laser d'ionisation devient possible en présence ou non de fragmentation (cf. **Figure 3.23**). Pour E_{ion} faible (<5 mJ/pulse), l'intensité du pic correspondant au HAP désorbé augmente rapidement avec l'énergie sans modification notable de sa largeur. Le changement de pente autour de 3 mJ/pulse correspond à l'apparition des fragments ayant conservé des noyaux aromatiques et à un élargissement modéré

du pic associé au HAP. L'intensité maximale est obtenue quand apparaissent les premiers fragments aliphatiques vers $E_{ion}=10$ mJ/pulse. Au delà de cette valeur, le signal décroît tout en s'élargissant. Pour des E_{ion} encore plus importantes (> 40 mJ/pulse), l'hydrogène et le carbone sont finalement détectés.

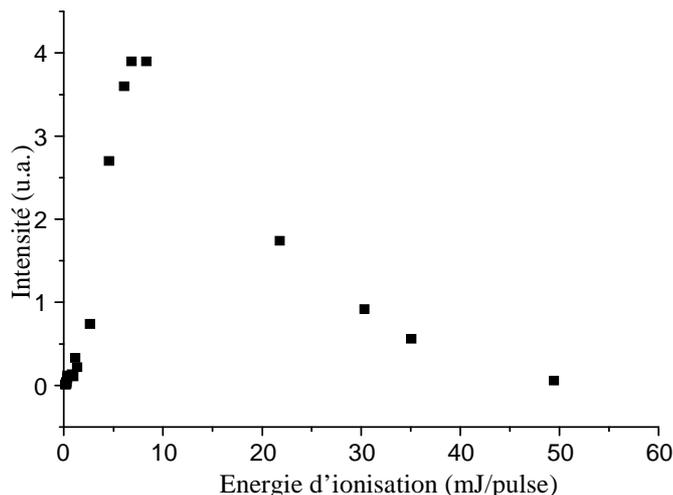


Figure 3.23 – Evolution du signal du pyrène suivant l'énergie d'ionisation laser

Cette étude énergétique a été initiée en parallèle avec l'analyse d'échantillons HAP, suies synthétiques et suies réelles. Des études plus systématiques et plus approfondies sur l'impact du profil spatial des faisceaux laser sur les performances du couplage désorption/ ionisation sont en cours dans le cadre de la thèse d'Alessandro Faccineto. Les résultats présentés dans les Chapitres 4 et 5 sur les suies synthétiques et les suies réelles ont été obtenus avec la configuration spatiale sphérique utilisée pendant l'essentiel de la thèse.

3.4.3 Quelques considérations sur la faisabilité d'une ionisation résonante

Une autre approche pour éviter la fragmentation consiste à augmenter la sensibilité de notre technique en jouant sur la longueur d'onde du faisceau d'ionisation. Pour ce faire, l'ionisation résonante (REMPI), présentée au §-2.1.3.4, semble a priori une bonne solution. De plus, cette technique est connue comme étant très sélective. La mise en œuvre de cette approche constituait une alternative envisageable (par rapport à l'ionisation à longueur d'onde fixe – 266 nm – utilisée classiquement dans notre équipe) au début de cette thèse. Cependant, une recherche

bibliographique plus poussée a révélé quelques limitations de cette technique dans le cas des HAP, ce qui a motivé le fait de conserver l'ionisation à 266 nm tout au long de ces travaux. Nous présentons ci-dessous un bref aperçu de ces limitations.

Pour mieux situer le problème, nous avons besoin de quelques notions sur la spectroscopie des HAP. La présence dans ces molécules de cycles aromatiques avec un système d'électrons conjugués π donne la possibilité d'avoir des transitions entre niveaux électroniques $S_n \leftarrow S_0$, $n \geq 1$, qui vont produire une absorption dans le domaine UV – visible (cf. **Figure 3.24 (a), (b) et (c)**).

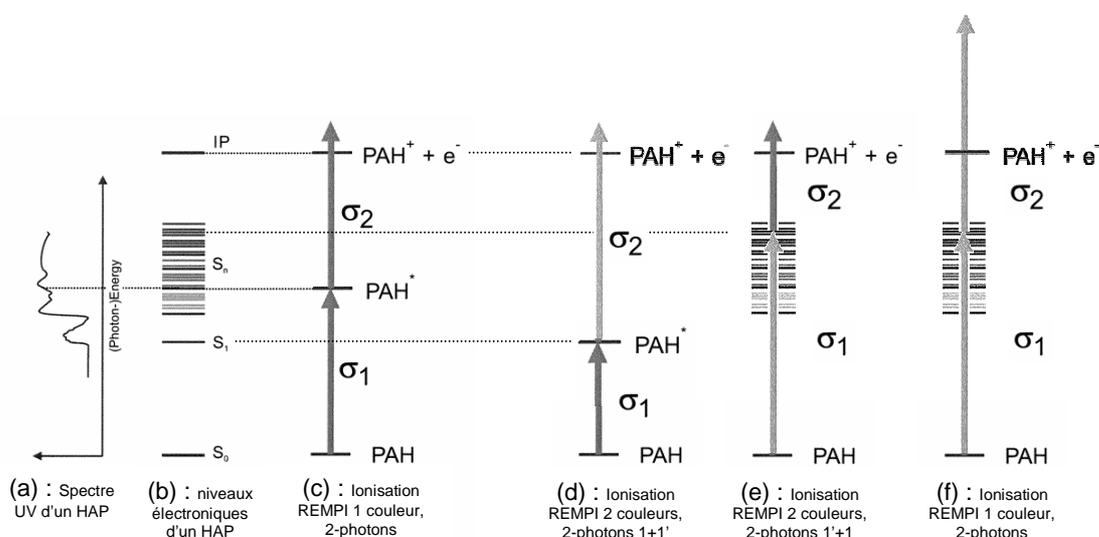


Figure 3.24 – Principe de l'ionisation REMPI de HAP. σ_1 et σ_2 représentent les sections efficaces pour les étapes d'absorption et d'ionisation (d'après [Zimmermann, 2001])

Les molécules de HAP neutres présentent en effets des orbitales π liantes complètement occupées et des orbitales π^* anti-liantes complètement libres entre lesquelles vont se produire ces transitions [Salama, 1996]. L'écart énergétique entre ces niveaux diminuant avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la molécule, les transitions se déplacent vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi, les HAP de taille relativement faible (moins de 30 atomes de carbone) absorbent exclusivement dans l'UV, alors que pour les molécules de taille plus importante, des transitions dans le visible et l'IR proche sont possibles.

La **Figure 3.25** présente les spectres d'absorption dans le domaine UV-VIS pour les six HAP utilisés dans cette étude. Les spectres ont été enregistrés pour des solutions diluées (moins de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en cyclohexane), à température ambiante [Atlas PAH, 1983]. Nous avons également représenté par un trait vertical sur la figure la position de la longueur d'onde à 266 nm que nous avons employée pour l'ionisation. Ces spectres offrent un argument supplémentaire pour un

mécanisme de désorption à deux photons lors de l'utilisation du rayonnement à 532 nm (voir §-2.2.1.3).

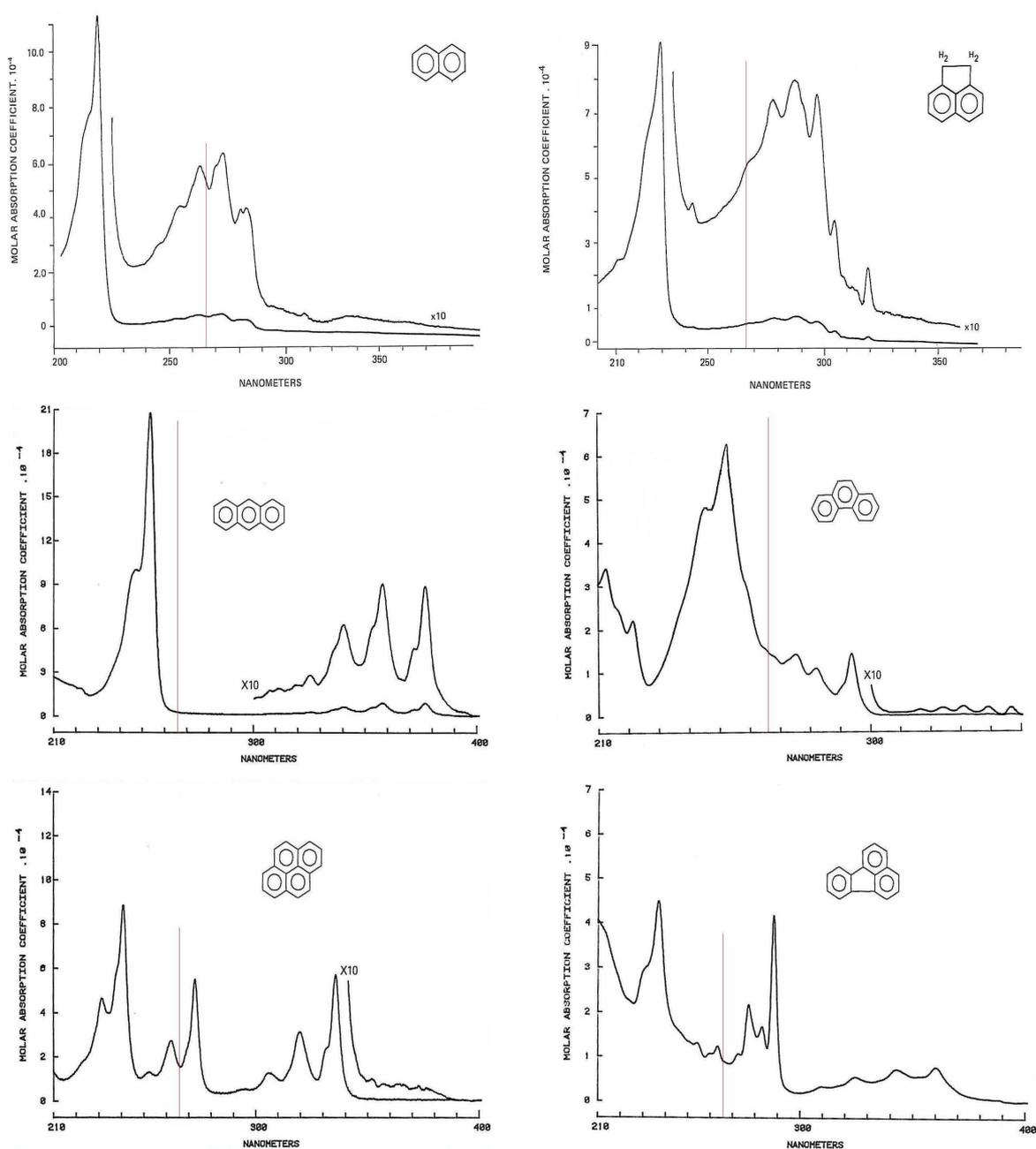


Figure 3.25 – Spectres d'absorption UV – visible pour les six HAP employés dans cette étude (d'après [Atlas PAH, 1983])

Comme on peut le constater, toutes ces molécules, à l'exception de l'anthracène, présentent une absorbance importante à 266 nm (4,7 eV) (impliquant la transition du cycle aromatique $S_{n \geq 2} \leftarrow S_0 (\pi^* \leftarrow \pi)$ – cf. **Figure 3.24 c**). Puisque les potentiels d'ionisation des HAP étudiés se situent entre 7,426 eV (pyrène) et 8,144 eV (naphtalène), cette longueur d'onde permet donc une ionisation à deux photons et à une couleur (dite « 1+1 »). De part la largeur

importante des bandes d'absorption S_n , $n \geq 2$ (liée au nombre important d'états rotationnels et vibrationnels excités), cette ionisation se trouve de fait être une ionisation résonante. Cependant, pour cette même raison, le caractère sélectif bien connu de cette technique est considérablement diminué. Des études en ce sens ont été effectuées par le groupe de Zenobi [Haefliger, 1998a], qui a étudié l'évolution de l'efficacité d'ionisation avec la longueur d'onde sur 17 composés désorbés par laser à partir d'un échantillon solide, situation tout à fait similaire à la nôtre. La **Figure 3.26** reprend ces résultats, qui montrent sans ambiguïté que l'élargissement des spectres optiques se retrouve dans les spectres REMPI enregistrés.

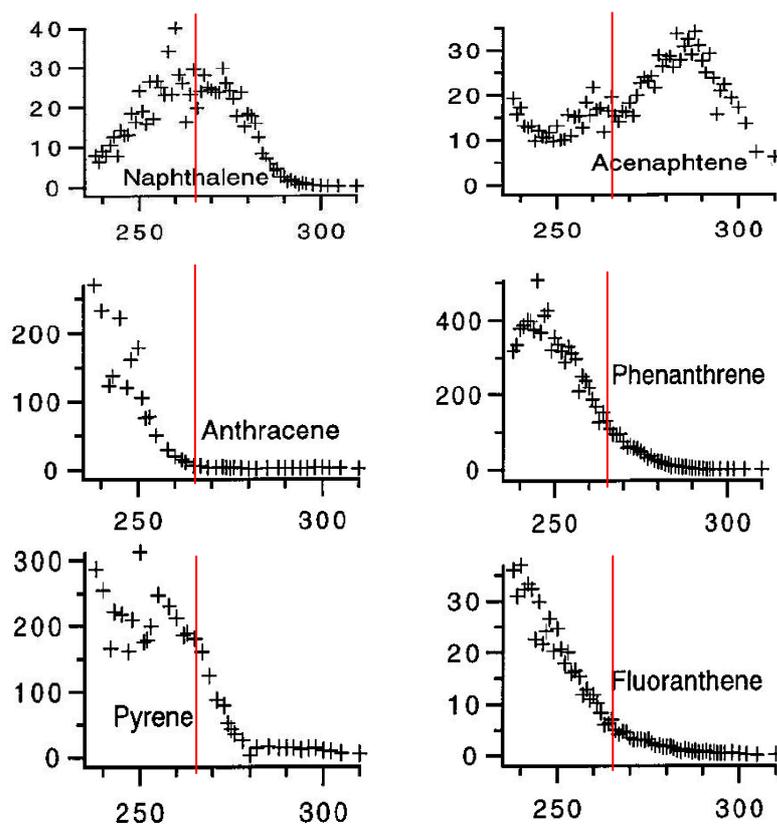


Figure 3.26 – Spectres 1+1 REMPI pour les 6 HAP employés dans ces études (d'après [Haefliger, 1998a]). En abscisse : nm, en ordonnée : signal/énergie laser·quantité désorbée

Une solution pour augmenter la sélectivité serait le refroidissement des molécules à l'aide d'un jet supersonique, afin de réduire la population dans les états vibrationnels et rotationnels excités de l'état électronique fondamental S_0 . En effet, la désorption laser (même « douce ») fournit de l'énergie aux molécules, énergie qui en phase gaz peut être associée à un surplus d'énergie interne de la molécule. Ainsi, sa température est suffisamment élevée pour que les états rotationnels et vibrationnels de S_0 soient peuplés conduisant ainsi à l'élargissement des spectres UV. Nous avons pourtant montré dans des études sur la glace que la désorption laser

conduit à la formation d'un jet de molécules qui peut être faiblement supersonique, ce qui a pour effet de réduire leur température [Focsa, 2001, 2003 ; Ziskind, 2004 ; Mihešan, 2004, 2005a]. De toute évidence, ce refroidissement est insuffisant dans le cas des HAP. Une solution pour dépasser cette difficulté serait la mise en place d'un pompage différentiel afin de créer un jet supersonique plus puissant et un refroidissement plus efficace.

Généralement, les états électroniques excités les plus bas (S_1) de la plupart des HAP se trouvent quant à eux légèrement en-dessous de la moitié du potentiel d'ionisation (cf. **Figure 3.24(b)**). L'ionisation résonante 1+1 une couleur à travers la transition $S_1 \leftarrow S_0$ ($\pi^* \leftarrow \pi$) n'est donc pas réalisable et doit être abandonnée au profit d'une ionisation deux couleurs 1+1', le deuxième photon étant plus énergétique que le premier (cf. fig. 3.24 d).

Bien que plus difficile à mettre en œuvre, cette ionisation à 2 couleurs est réalisable grâce aux deux lasers accordables disponibles au CERLA. La section efficace σ_1 de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ étant généralement beaucoup plus importante que les sections efficaces σ_2 d'ionisation à partir du niveau S_1 , l'intensité laser pour le premier photon doit nécessairement être faible, afin d'éviter la saturation et, implicitement, la perte de sélectivité spectrale au niveau de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ correspondante [Hager, 1988 ; Velasquez, 1998]. En revanche, une intensité laser plus importante pour le deuxième photon est indispensable pour assurer une ionisation efficace à partir du niveau S_1 . Dans ce cas, si la longueur d'onde du deuxième photon coïncide avec les bandes d'absorption larges des transitions $\pi^* \leftarrow \pi S_n \leftarrow S_0$ (avec $n \geq 2$), une transition 1'+1 via des absorptions $S_n \leftarrow S_0$ (**Figure 3.24(e)**) de faible sélectivité spectrale voire une ionisation 1+1 une couleur par ce même type d'absorption (**Figure 3.24(f)**) peut dominer l'ionisation 1+1' deux couleurs désirée et ainsi dégrader considérablement la sélectivité attendue.

On l'aura compris, dans notre cas la mise en œuvre de la technique d'ionisation REMPI peut s'avérer laborieuse et ces résultats incertains. C'est pourquoi nous avons préféré continuer à utiliser une ionisation à longueur d'onde fixe de 266 nm tout au long des travaux présentés dans cette thèse. Certaines pistes restent néanmoins d'actualité, tel le refroidissement moléculaire via l'utilisation d'un système de pompage différentiel que nous présenterons plus en détails dans les perspectives de ce manuscrit.

3.5 Conclusion

Ce chapitre décrit la mise au point de la méthode d'analyse par désorption laser – ionisation multi-photonique et spectrométrie de masse à temps de vol adaptée à l'analyse d'échantillons contenant des HAP. Cette méthode était déjà relativement bien maîtrisée et

efficace dans l'analyse d'échantillons de glace. Cependant, au vu de la complexité des nouveaux échantillons à étudier (et des résultats préliminaires obtenus), une caractérisation complète des processus d'analyse était absolument nécessaire. Notre principal objectif dans cette première partie d'études était l'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité d'analyse. Nous souhaitons également nous affranchir de possibles interférences en masse causées par la méthode d'analyse elle-même.

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étape de désorption. Différentes longueurs d'onde disponibles dans notre laboratoire ont été testées. Nous avons mis en évidence l'effectivité de la désorption résonante de HAP dans l'IR, résonance qui offre des perspectives d'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité.

Des études en énergie de désorption ont été réalisées, quand cela a été possible. Chaque HAP étudié a montré une « signature » propre, qui permet de déterminer son origine (présent dans l'échantillon ou produit des processus de désorption/ionisation) et de les distinguer de leurs isomères (e.g. anthracène et phénanthrène, $m/z=178$, pyrène et fluoranthène $m/z=202$) ou des HAP de masse voisine.

L'influence de l'énergie du laser d'ionisation sur les signaux enregistrés a révélé elle aussi d'autres directions d'études. La géométrie du laser détermine le volume d'ionisation avec des conséquences extraordinaires sur la sensibilité et sur la qualité des spectres enregistrés (largeur réduite des pics de HAP, élimination des signaux correspondant aux fragments dans les spectres obtenus). Cette étude donne également des clés importantes pour la compréhension des mécanismes de désorption et d'ionisation.

Notons que la troisième étape (la séparation d'ions par spectrométrie de masse à temps de vol) n'a pas fait l'objet d'amélioration, étant donné que les masses étudiées se situent dans la gamme des masses habituelles de nos travaux précédentes ([Mihean, 2005a]).

A l'issue de l'ensemble des améliorations effectuées sur notre dispositif, le degré de sensibilité et de sélectivité de notre technique semble avoir atteint un optimum, pour l'analyse des HAP adsorbés sur les suies.

Toutefois, c'est pour les raisons évoquées plus haut, que les mesures faites sur les suies synthétiques et suies réelles ont été effectuées en configuration sphérique et sont donc caractérisées par des spectres de masse faisant état de fragmentation. Les résultats de ces études sont présentés dans les Chapitres 4 et 5.

Chapitre 4 Suies synthétiques

Après la caractérisation des processus d'analyse à l'aide d'échantillons de HAP purs, nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur les « suies synthétiques ». Ce terme regroupe tout type d'échantillons obtenus par adsorption de HAP sur un substrat carboné (la matrice). Les objectifs de cette étude sont multiples. Il s'agit en premier lieu de trouver la matrice et le protocole de fabrication de tels échantillons pour qu'ils se rapprochent le plus possible des suies naturelles. D'autre part, il nous faut comprendre comment l'interaction des molécules de HAP avec la matrice va modifier les résultats présentés dans le chapitre précédent, et ainsi déterminer les conditions expérimentales pour désorber efficacement les HAP. Enfin, en nous donnant la possibilité de contrôler la concentration de HAP adsorbés à la surface de ces échantillons, nous pourrions déterminer la sensibilité de notre technique et avoir accès à des mesures quantitatives. Deux matrices ont été testées pendant cette thèse : le graphite et le charbon actif. Après quelques définitions d'usage, nous présenterons en détails les travaux réalisés autour de ces deux substrats

4.1 Quelques généralités sur les phénomènes d'adsorption

Le principe de préparation des suies synthétiques utilisées dans cette étude consiste à adsorber des HAP sur une matrice carbonée, et ainsi de « copier » de manière contrôlée le comportement des suies naturelles. L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules se fixent sur la surface (externe ou interne, dans le cas de matériaux poreux) du solide. Elle suppose, le plus souvent, la formation de liaisons physiques (faibles) entre les molécules adsorbées et celles du substrat, phénomène appelé dans ce cas adsorption physique ou physisorption. Les liaisons faibles sont du type forces Van der Waals. **L'adsorption physique** se produit sans modification de la structure moléculaire et est généralement réversible. L'adsorption chimique (chimisorption) implique des réactions chimiques qui ont comme conséquence la formation de liaisons entre les molécules de la substance adsorbée et celles du substrat beaucoup plus fortes, de nature chimique. Elle est souvent irréversible ou difficilement réversible.

Par opposition à l'adsorption, l'absorption est un processus de volume, c'est-à-dire que les molécules pénètrent et diffusent à l'intérieur du solide ou du liquide.

4.2 Etudes de suies synthétiques à base de graphite.

4.2.1 Propriétés du graphite

Suivant la classification d'Heimann et coll. [Heimann, 1997], le graphite est une forme allotropique régulière du carbone, contenant uniquement des atomes hybridés sp^2 . Chaque atome est lié à trois atomes voisins par des liaisons covalentes (fortes) formant des hexagones disposés dans des plans appelés graphènes. Des forces de Van der Waals assurent des liaisons (faibles) entre les plans parallèles. Suivant cette même classification, les suies sont une forme dite transitionnelle du carbone, faite d'atomes de différents états d'hybridation selon un arrangement plus ou moins aléatoire. En effet, au niveau microscopique, les suies sont formées des nanocristallites de nature graphitique, disposée selon un arrangement concentrique turbo-stratique (en pelures d'oignons) pour former des sphères de diamètre de quelques dizaines de nanomètres (voir Chapitre 1). En fin de processus de formation, les sphérules s'agglomèrent pour former les suies.

En simplifiant, les particules de suies peuvent être vues comme des fragments de graphite, formés à partir de molécules polyaromatiques, et la phase de croissance peut être décrite par des additions successives de molécules d'acétylène le long de sites disponibles. Le graphite peut alors raisonnablement servir de modèle pour l'étude des réactions à la surface de suies [Florio, 2005] ou, plus généralement, pour l'étude des HAP adsorbés à la surface des particules d'intérêt atmosphériques [Esteve, 2004].

4.2.2 Désorption de graphite pur

La question fondamentale qui se pose au niveau de la désorption d'échantillons (naturels ou synthétiques) de suies est de savoir si les signaux observés proviennent exclusivement de la phase adsorbée à leur surface ou peuvent être en partie liés à la destruction de la matrice carbonée, par exemple lors de processus photolytiques initiés lors de l'irradiation laser. Quelques éléments de réponse ont pu être apportés grâce à l'étude d'un échantillon de graphite pur. Pour ce faire, une quantité de 500 mg de poudre de graphite, préalablement moulue, a été pressée suivant un procédé identique à celui utilisé pour les HAP purs. La pression a été réduite à ~ 5 tonnes/m² (contre 7 tonnes/m² utilisée précédemment) pour éviter le collage de la pastille sur les miroirs métalliques entre lesquels se forme la pastille.

L'échantillon ainsi obtenu a subi le même protocole d'analyse que les HAP purs, décrit dans le chapitre précédent. Nous avons enregistré plusieurs spectres de masse, à différentes énergies de désorption dans la configuration de focalisation avec lentille sphérique pour le laser d'ionisation. ($E_{\text{ion}} = 30$ mJ/pulse, délais entre les deux pulses laser : 50 μ s). Rappelons que c'est cette configuration qui assure un rendement d'ionisation optimum pour le carbone (cf. §-3.4.2), et donc la meilleure sensibilité de l'analyse. La **Figure 4.1** présente deux de ces spectres obtenues respectivement à 3 et 6 mJ/pulse.

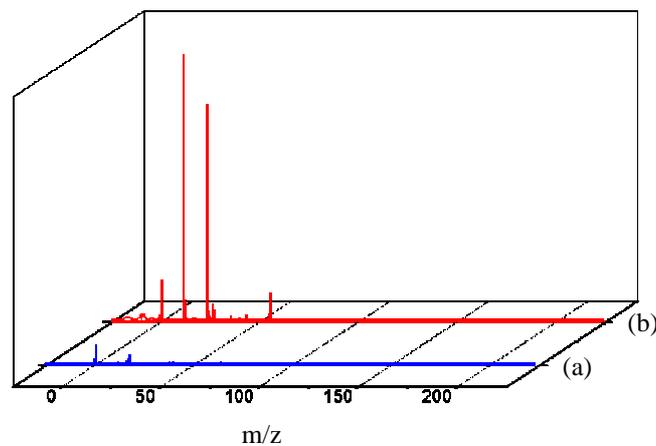


Figure 4.1 – Spectres de masse obtenus par désorption laser d'une pastille de graphite pur, à deux énergies de désorption : (a) 3 mJ/pulse, (b) 6 mJ/pulse.

A basse énergie, le spectre de masse (**Figure 4.1 a**) est similaire à ceux obtenus pour la phase gaz résiduelle (i.e. sans tir laser de désorption) dans la chambre d'analyse, indiquant l'absence de désorption de la pastille. A une énergie plus importante, plusieurs pics sont visibles dans le spectre de masse (**Figure 4.1 b**). Ils ont été identifiés comme appartenant au carbone atomique C ($m/z=12$) mais aussi au C_2 et C_3 (les signaux à $m/z = 24$ et 36). Ces pics supplémentaires apparaissent consécutivement à l'apparition du ^{12}C , indiquant un seuil d'énergie de désorption supérieure i.e. nous ne désorbons pas des masses plus importantes à des énergies inférieures au seuil de désorption du carbone atomique.

La **Figure 4.2** présente l'évolution du signal de l'isotope ^{12}C , en fonction de l'énergie du laser de désorption.

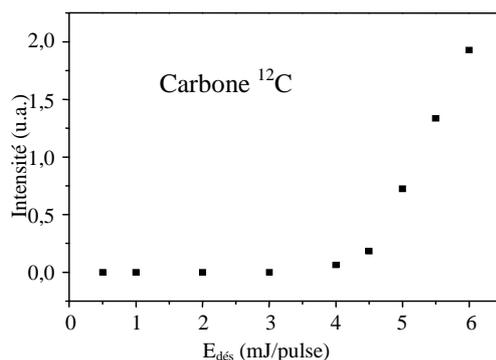


Figure 4.2 – Evolution du signal du carbone atomique ($m/z=12$) en fonction de l'énergie de laser de désorption

Le signal est comparable à celui du spectre résiduel, pour des basses énergies, avant d'augmenter significativement pour des énergies supérieures à 4,5 mJ/pulse. Ceci indique que la contribution du signal associé à la matrice est négligeable dans la plage d'énergie correspondant à la désorption optimale des HAP, comprise généralement entre 1 et 3 mJ/impulsion (voir chapitre 3). En supposant une structure similaire pour les suies (ce qui reste à prouver), on peut imaginer par un choix judicieux des paramètres expérimentaux réaliser une désorption « douce », liée exclusivement à la phase adsorbée, sans signal associé à la désorption de la matrice carbonée.

4.2.3 Etude d'un mélange HAP–graphite

4.2.3.1 Préparation de l'échantillon

L'étape suivante consiste à étudier la réponse d'un échantillon de HAP adsorbé sur du graphite suivant l'énergie du laser de désorption. Pour ce faire, nous avons fabriqué un échantillon en mélangeant pendant 15 minutes 1 g de graphite pur (Sigma-Aldrich) à 5 ml d'une solution contenant $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoranthène dans du dichlorométhane (DCM, un excellent solvant pour les composés organiques en général et les HAP en particulier). La surface spécifique du graphite étant relativement faible ($5 \text{ m}^2/\text{g}$), cette quantité correspond à un recouvrement d'une centaine de monocouches de HAP à la surface de la matrice. Le graphite est ensuite filtré, puis séché à température et pression ambiante pendant 12 heures. La poudre de graphite obtenue présente un aspect relativement inhomogène, avec des traces blanches, dues

probablement à des cristaux de HAP formés lors de l'évaporation de la solution. Une quantité de ~ 500 mg de cette poudre est finalement pressée à 5 tonnes de pression pour obtenir une pastille.

4.2.3.2 Modèle de calcul de taux de recouvrement

Pour calculer le recouvrement, nous avons utilisé un modèle simple, en considérant que les molécules sont des parallélépipèdes de dimensions indiquées dans la réf. [NIST, 1997]. L'aire occupée par chaque molécule est calculée en multipliant la longueur et la largeur du parallélépipède correspondant.

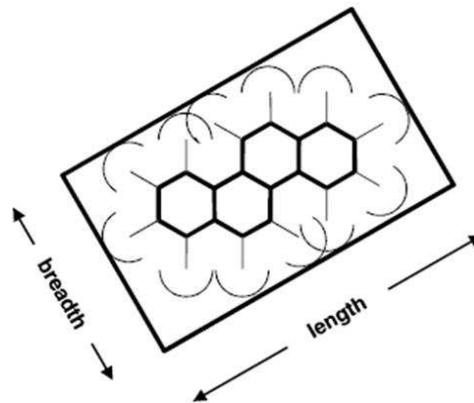


Figure 4.3 – Aire occupée par une molécule de HAP

En divisant la surface totale du substrat (la surface spécifique en m^2/g multiplié par la masse du substrat utilisé) par la surface pouvant être occupée par la totalité des molécules qui se trouvent dans le volume utilisé de solution, nous obtenons le nombre des monocouches formés. Nous avons considéré que toutes les molécules qui se trouvent initialement dans la solution participent au recouvrement. Cette hypothèse a été vérifiée pour les échantillons préparés avec du charbon actif (ou une perte de < 3 % a été enregistrée dans la gamme des concentrations employées) (cf. §-4.3.3), mais pas pour le graphite.

Les valeurs obtenues par ce modèle pour le taux de recouvrement ne représentent qu'une estimation. En effet, d'autres facteurs devraient en être considérés comme l'orientation des molécules sur la surface ou la disponibilité de toute la surface du substrat pour les molécules de HAP, particulièrement pour le charbon actif, riche en pores éventuellement inaccessibles pour les grosses molécules (cf. §-4.3.1). Les mesures de surface spécifique du charbon actif se font habituellement par absorption de N_2 , et elles incluent des pores très petits, inaccessibles aux molécules plus grandes de HAP.

4.2.3.3 Désorption d'un mélange HAP-graphite

L'échantillon est ensuite introduit dans la chambre d'analyse puis analysé selon la procédure et les conditions décrites précédemment. Les résultats obtenus sont en accord avec nos observations précédentes (cf. §-3.3.1.1, Figure 3.5 et §-4.2.2, Figure 4.2).

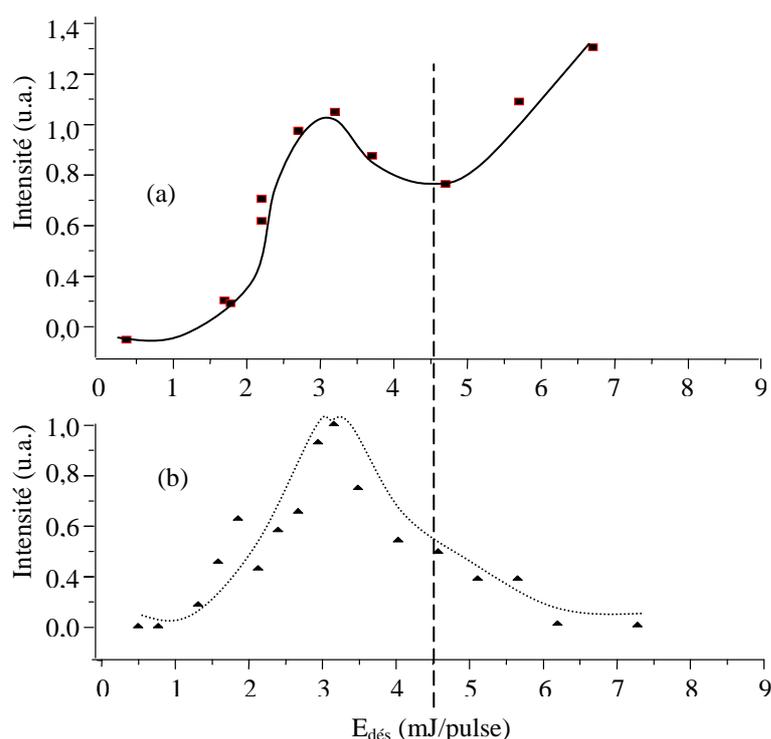


Figure 4.4 – Evolution avec $E_{dés}$ du signal correspondant au fluoranthène ($m/z = 202$) lors de la désorption (a) de fluoranthène adsorbé sur du graphite et (b) d'un échantillon de fluoranthène pur. Le trait vertical représente le seuil de désorption du graphite pur

A faible fluence, le fluoranthène est de nouveau désorbé avec un rendement optimum autour de 3 mJ/pulse. Notons que le signal associé au carbone ne croît significativement que vers 4,5 mJ/pulse (cf. **Figure 4.2**). En dessous de cette valeur, le pic du HAP disparaît après une dizaine de tirs (d'impulsions) laser : la surface de carbone a été littéralement nettoyée et le point irradié doit être changé pour poursuivre l'analyse. Ceci confirme les conclusions du paragraphe précédent sur la possibilité de réaliser une désorption « douce » dont les applications analytiques, en supposant une structure proche pour les suies naturelles, pourraient se révéler très importantes. Autour de 4,5 mJ/pulse, le pic associé au HAP augmente de nouveau avec $E_{dés}$. Cette fois, le signal ne disparaît plus, même après plusieurs milliers de tirs lasers : selon toutes vraisemblances, la destruction de la matrice carbonée (mise en évidence au-delà de 4,5 mJ/pulse,

cf. §-4.2.2) libère les HAP présents dans les couches de graphène plus profondes. De manière tout aussi spectaculaire, la désorption du fluoranthène est réalisée dans le même intervalle d'énergie que dans le cas du fluoranthène pur comme on peut le vérifier en comparant les *Figures 4.4(a)* et *(b)*. Ceci pourrait indiquer que les forces de liaison entre le graphite et les HAP sont identiques à celles entre HAP. Cependant, l'hypothèse la plus probable est que cet effet est lié à la couverture importante des HAP sur l'échantillon. Dans ce cas, il est possible que la majorité des molécules ne soient pas désorbées directement à partir du graphite mais à partir d'une sous-couche de fluoranthène, évoquant ainsi la désorption d'un échantillon de HAP pur. Ceci, ainsi que la nécessité de changer régulièrement le point d'irradiation rendent difficile une étude systématique. A ce stade, il convient donc de rester prudent sur une transposition directe de ces résultats sur les suies naturelles, tant ils semblent conditionnés par la nature du substrat.

Dans le prochain paragraphe, nous présentons une nouvelle étude paramétrique, réalisée sur des HAP adsorbés sur une autre matrice carbonée, le charbon actif, qui présente une surface spécifique bien plus importante. Ceci nous permettra de tester les hypothèses énoncées ci-dessus.

4.3 Etude de suies synthétiques à base de charbon actif

4.3.1 Propriétés du charbon actif

Le charbon actif est une forme brute de graphite obtenue par pyrolyse de différentes matières premières carbonées telles que la houille ou la noix de coco. Contrairement au graphite, le charbon actif est constitué de cristallites de graphite, assemblées selon une orientation aléatoire. La structure du charbon actif est donc plus proche de la suie que celle du graphite. Cette orientation produit l'apparition de pores de différentes tailles (micropores, taille < 2 nm, mésopores – de 2 à 50 nm et macropores > 50 nm). Ces pores confèrent une surface spécifique très importante au charbon actif (entre 500 et 1500 m²/g), ce qui le recommande comme adsorbant de nombreuses substances. La surface du charbon actif étant non-polaire, il adsorbe de préférence des composés organiques non-polaires, comme les HAP.

4.3.2 Protocole de préparation des suies synthétiques à base de charbon actif

Fort de l'expérience acquise lors de nos essais sur le graphite, la préparation des échantillons de suies synthétiques à base de charbon actif a été améliorée en plusieurs points.

Une solution mère de concentration $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAP dans du dichlorométhane est d'abord préparée. Des solutions de différentes concentrations (entre 10^{-5} et $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sont ensuite obtenues par dilutions successives. Deux grammes de charbon actif en poudre sont alors mélangés à 100 ml de la solution choisie. Ce volume est largement suffisant pour assurer l'uniformité de l'échantillon obtenu. Notons qu'aucun dépôt de charbon n'a pu être observé au fond du flacon : la petite taille des granules de charbon assure à la solution de rester sous forme colloïdale, même en l'absence d'agitateur. On laisse reposer cette solution pendant 24 heures, avant de la filtrer. Un filtrage sous vide assure la séparation rapide du charbon de la solution, ce qui empêche l'évaporation du solvant et la cristallisation de HAP éventuellement restés dans la solution. L'analyse (par spectrophotométrie) d'une solution de pyrène, d'une concentration initiale de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, après le passage du charbon actif a prouvé que le HAP est pratiquement intégralement adsorbé et reste sur le charbon actif.

En outre, cette méthode de préparation nous permet d'obtenir des échantillons qui contiennent une quantité connue de HAP. En effet, la concentration initiale de HAP dans la solution étant bien établie, on peut déterminer la concentration dans la solution après le filtrage et, par différence, déterminer la quantité de HAP restée sur le charbon actif (cf. §-4.3.3) et son taux de recouvrement sur le charbon actif.

La poudre de charbon actif est ensuite séchée à température et pression ambiantes. Différentes solutions ont été testées sans succès pour comprimer cette poudre. La solution retenue pour obtenir un échantillon exploitable à partir de cette poudre a été de la mélanger avec quelques gouttes d'eau distillée pour obtenir une pâte qui va remplir un porte-échantillon en forme de coupelle. Cette pâte est gelée par immersion dans l'azote liquide. La solubilité négligeable des HAP dans l'eau, ainsi que la petite quantité d'eau ajoutée, assurent que la quantité de HAP adsorbé sur le charbon ne diminue pas par dissolution partielle du HAP dans l'eau.

4.3.3 Détermination de la quantité de HAP adsorbée

La concentration de solutions de HAP a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption.

L'intensité d'un rayonnement (I) après son passage dans une solution absorbante est donnée par la loi de Beer- Lambert :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c}$$

I_0 est l'intensité incidente à la surface du matériel, $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à la longueur d'onde considérée, l représente l'épaisseur du matériau traversée et c est la concentration de l'espèce absorbante.

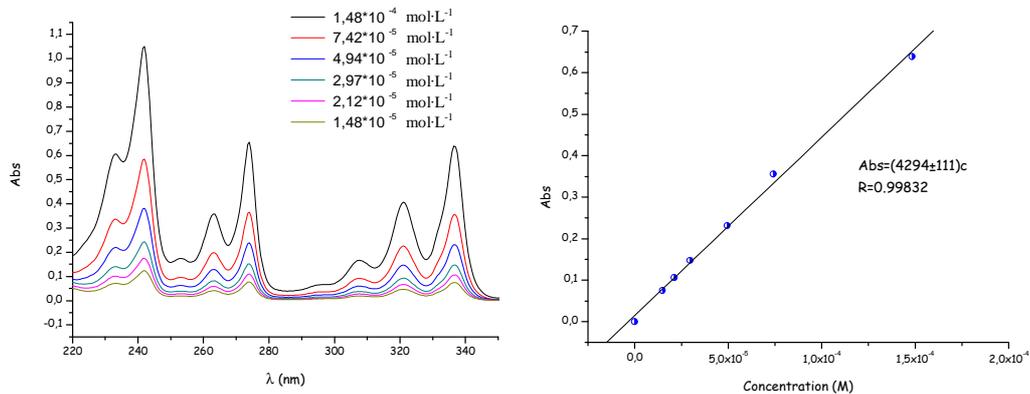


Figure 4.5 – (a) Spectres d'absorption de solutions de pyrène à différentes concentrations. (b) Droite de calibration

Les spectres d'absorption ont été enregistrés (**Figure 4.5 a**) pour des solutions de différentes concentrations initiales, avant et après le passage sur le charbon actif. Une droite de calibration a pu être tracée et utilisée pour déterminer les concentrations des solutions après le passage sur du charbon actif (**Figure 4.5 b**). Des études faites dans le cadre de la thèse d'Alessandro Faccinetto sur du pyrène et de l'anthracène ont montré que pour une concentration initiale de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, plus de 97% de HAP reste sur le charbon actif. Le pourcentage augmente pour des concentrations plus basses, avoisinant 100 % pour une concentration initiale de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ayant vérifié que le pyrène contenu dans 100 ml de solution $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est entièrement adsorbé sur 2 g de charbon, nous pouvons maintenant calculer sa concentration dans le charbon (10,1 mg HAP/g charbon) et utiliser la même méthode pour obtenir des échantillons moins concentrés. Pour une surface spécifique de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, la taux de recouvrement calculé (cf. §-4.2.3.2) est de quelques centièmes de monocouche (deux mille fois plus faible que celle obtenue dans le cas du graphite).

Pour des concentrations plus grandes il reste encore à vérifier que l'entière quantité de HAP dans la solution initiale est adsorbée et, le cas échéant, calculer la quantité de HAP adsorbé à la saturation.

4.3.4 Désorption d'un mélange HAP – charbon actif

Le même protocole que celui présenté au §-4.2.2 a été employé pour enregistrer la réponse à l'énergie du laser de désorption du charbon actif pur. La première étude a mis en évidence un seuil de désorption pour le carbone (^{12}C) de 3 mJ/pulse. Cette valeur est plus faible que pour le graphite mais elle nous assure néanmoins une plage de désorption des HAP où la contribution du signal associé à la matrice est négligeable.

Nous avons ensuite étudié la désorption de phénanthrène adsorbé à la surface de charbon actif dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au §-4.3.2. Les résultats (ainsi que la courbe de désorption du phénanthrène pur donnée pour comparaison) sont présentés dans la **Figure 4.6**.

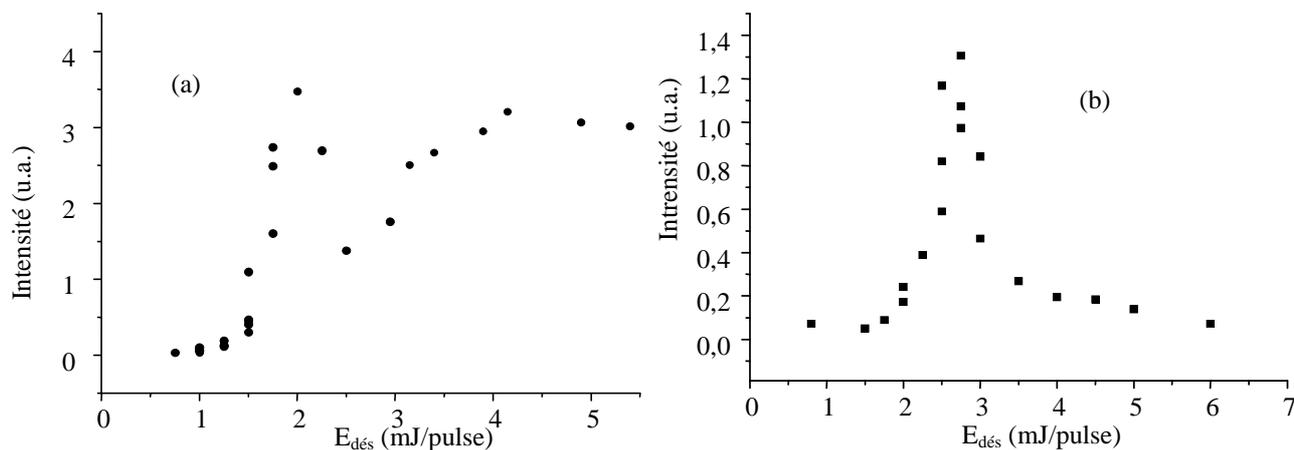


Figure 4.6 – Distributions en énergie de désorption du phénanthrène (a) adsorbé à la surface de charbon actif et (b) pur.

L'espèce adsorbée suit dans les grandes lignes le même comportement que précédemment. Une évolution croissante similaire à celle rencontrée dans le phénanthrène pur est observée pour les basses énergies, puis une décroissance causée par la fragmentation et, à partir du seuil de désorption de la matrice, une nouvelle augmentation du signal.

Deux différences importantes existent à basse énergie. Tout d'abord, le pic de phénanthrène disparaît au bout d'un ou deux tirs lasers. Ceci est bien sûr à relier à la couverture plus faible ici que dans le cas du graphite. Cependant, la bonne homogénéité de l'échantillon assure une certaine reproductibilité lorsque l'on déplace l'impact laser. Surtout, la distribution du phénanthrène désorbé est décalée d'environ 1mJ/pulse vers des énergies plus basses.

Plusieurs explications sont possibles pour expliquer ce décalage :

Le coefficient de réflexion – la couleur blanche de la pastille de HAP pur, ainsi que l'aspect métallique de la pastille de graphite indique qu'une certaine quantité d'énergie apportée par le laser est réfléchi. Le coefficient de réflexion (déterminé pour une pastille de naphthalène) est d'environ 15 %. L'énergie du laser est absorbée dans une plus grande proportion dans le cas des échantillons de charbon actif à l'aspect bien plus mat ce qui peut expliquer le décalage de la courbe de désorption vers des valeurs plus basses (notons que les suies réelles présentent le même aspect que le charbon actif).

Les liaisons solide-solide – dans le cas des HAP purs, les molécules sont liées aux autres molécules de même type, par contre, dans la matrice carbonée, les liaisons se forment entre les molécules et les centres actifs d'adsorption. L'énergie de liaison peut être différente dans ce cas, ce qui expliquerait les différences observées entre le HAP pur et ceux adsorbés sur du charbon actif. Le graphite et le charbon actif ont une nature chimique au niveau microscopique similaire ; on peut donc s'attendre au même type d'interaction (formation de liaisons similaires de type Van der Waals dans le deux cas). Ceci donnerait un comportement similaire qui ne correspond pas aux observations expérimentales. Cependant, on vient de voir que **le taux de recouvrement** dans le cas du charbon actif est inférieur à une monocouche, donc bien moins important que dans celui du graphite (une centaine des monocouches). Il est vraisemblable que le décalage observé soit en partie dû au fait qu'on compare la désorption de HAP adsorbés sur substrat carboné (en l'occurrence, le charbon actif) à la désorption de HAP adsorbé aux couches de HAP inférieures (l'échantillon pouvant alors être assimilé à un HAP pur).

Ces études se poursuivent actuellement dans le cadre de la thèse d'Alessandro Faccinnetto sur une troisième matrice, le noir de carbone. Ce substrat a de nombreux avantages pour notre analyse. D'abord, comme le charbon actif, sa structure se rapproche beaucoup d'une suie réelle, sa fabrication industrielle étant également basée sur la combustion incomplète de composés hydrocarbonés. De plus, on a pu vérifier expérimentalement que la poudre de mélange HAP – noir de charbon était bien homogène et qu'il était possible d'obtenir des échantillons par pressage à partir de cette poudre. Ceci simplifiera d'autant les études sur la désorption. Enfin, sa surface spécifique est comprise entre celle du graphite et celle du charbon actif. Ceci nous permettra de comparer plus sûrement les résultats obtenus dans ce chapitre et de valider définitivement nos hypothèses.

4.3.5 Indications sur la sensibilité

La connaissance de la quantité de HAP adsorbée nous permet également de déterminer la sensibilité de notre expérience. Nous avons tout d'abord cherché la concentration minimale permettant d'obtenir un signal significatif lors de la désorption de l'échantillon. Dans le cas du pyrène, nos études par spectrophotométrie d'absorption ont montré que cette concentration est d'environ $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le pyrène (pour une solution de 100 ml mélangée à deux grammes de charbon actif en poudre)

En considérant une surface spécifique de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le charbon actif et une distribution homogène des molécules de pyrène, on trouve (cf. §-4.2.3.2) un recouvrement de $10^{15} \text{ molécules}/\text{m}^2$, largement inférieur à la monocouche (équivalente à $\sim 10^{18} \text{ molécules}/\text{m}^2$, pour une surface correspondante à une molécule de $\sim 100 \text{ \AA}^2$). Toutes les molécules étant désorbées après un seul tir laser, focalisé sur une surface de $\sim 1 \text{ mm}^2$, on désorbe donc en moyenne 10^9 molécules par impulsion. Ceci indique la possibilité de détecter avec notre technique des quantités de l'ordre du femtomole (10^{-15} mol) de HAP par tir laser. L'amélioration importante de la sensibilité pour l'analyse de HAP purs qui a été réalisée par le changement de la configuration de laser d'ionisation (présenté dans le Chapitre 3) a permis de repousser cette limite vers des valeurs encore plus basses.

4.4 Conclusions et perspectives

Après l'étude du comportement de HAP purs lors du processus d'analyse, nous nous sommes intéressés aux changements apportés par l'adsorption de HAP sur une matrice carbonée, afin de nous approcher au plus près d'échantillons naturels de suies.

Nous avons démontré tout d'abord la possibilité de réaliser une désorption douce, sans destruction apparente du substrat. Ceci garantit que l'analyse des suies se limitera aux espèces adsorbées, sans apparition d'espèces produites artificiellement par l'« arrachement » de « morceaux » de suies lors de la désorption laser.

Les études préliminaires, réalisées dans le cadre de cette thèse avec du charbon actif comme substrat, ont permis d'obtenir des échantillons de composition connue, homogène et aux caractéristiques reproductibles.

Nous avons également réalisé des études en énergie de désorption similaires à celles réalisées au Chapitre 3 et qui ont fait apparaître, dans le cas du charbon actif, un décalage entre les distributions en énergie du HAP pur et du HAP adsorbé sur le substrat. Si aucune explication définitive n'a pu être donnée, il semble probable que ce décalage soit majoritairement attribuable à la différence de nature entre les liaisons formés entre les HAP et la matrice d'absorption (charbon actif ou, couche de HAP pour les échantillons de HAP pur et vraisemblablement pour les échantillons de HAP adsorbé sur du graphite). Des nouvelles mesures réalisées sur du noir de carbone devraient permettre de valider cette hypothèse.

Parallèlement ces travaux ont confirmé la possibilité de production d'échantillons de concentration connue, d'importance primordiale pour envisager des études quantitatives, et nous ont permis de déterminer la sensibilité de notre technique, de l'ordre du femtomole en configuration sphérique (cf §-3.4.2) voire encore plus importante en configuration cylindrique.

Ces études se poursuivent actuellement sur des échantillons plus complexes, obtenus par l'adsorption de mélanges de deux ou plusieurs HAP (jusqu'à 16 en utilisant par exemple un mélange standard vendu par Sigma-Aldrich) sur la matrice carbonée.

Etape importante dans notre démarche expérimentale vers l'analyse des échantillons réels, l'étude de « suies synthétiques » s'est relevée riche en renseignements sur les performances et les limitations de notre méthode. Ceci améliore notre compréhension du processus d'analyse et nous permet d'aborder ainsi l'étude de suies réelles, étude qui sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 Analyse par désorption laser/ionisation laser et spectrométrie de masse de suies prélevées dans des flammes

Dans ce chapitre, nous présentons les premières analyses réalisées sur des suies réelles prélevées dans des flammes du laboratoire. Auparavant une synthèse bibliographique, consacrée aux apports de l'analyse chimique des suies est présentée.

5.1 Etude bibliographique : apport de l'analyse chimique des suies pour la compréhension de leur mécanisme de formation.

Dans cette partie, nous distinguons les études réalisées sur des suies « à l'émission », c'est à dire après que les suies aient quitté le système de combustion (flamme, moteur, turbine), des études réalisées au sein même du milieu réactif (flamme).

Nous présentons les principales conclusions issues de l'analyse de suies, effectuée à partir de la fraction soluble ou de la phase adsorbée (cf. §-1.3), sans nous attarder sur les méthodes expérimentales présentées au Chapitre 1.

5.1.1 Suies à l'émission

5.1.1.1 Suies de moteur Diesel – véhicules terrestres

Les moteurs Diesel équipent une grande partie des véhicules terrestres (poids lourds, automobiles) et constituent une source importante de particules. Les émissions particulières associées au transport routier ont pu être mises en évidence par exemple en sortie de systèmes de ventilation de tunnels autoroutiers [Benner, 1989 ; Marr, 1999].

L'analyse de particules Diesel, récoltées à l'échappement de poids lourds, par désorption laser/ionisation laser/spectrométrie de masse (LD/LI/MS), révèle une composition chimique complexe adsorbée à la surface des particules. Un exemple est représenté *Figure 5.1* [Haeflinger, 2000a]. Les principaux HAP détectés dans les particules issues de la combustion du Diesel sont les dérivés alkylés de phénanthrène (dont le C₂-phénanthrene, présent dans le

combustible initial), ainsi que des HAP à 4 cycles ($m/z = 202, 228$) et des composés aromatiques oxygénés (cétones et quinones).

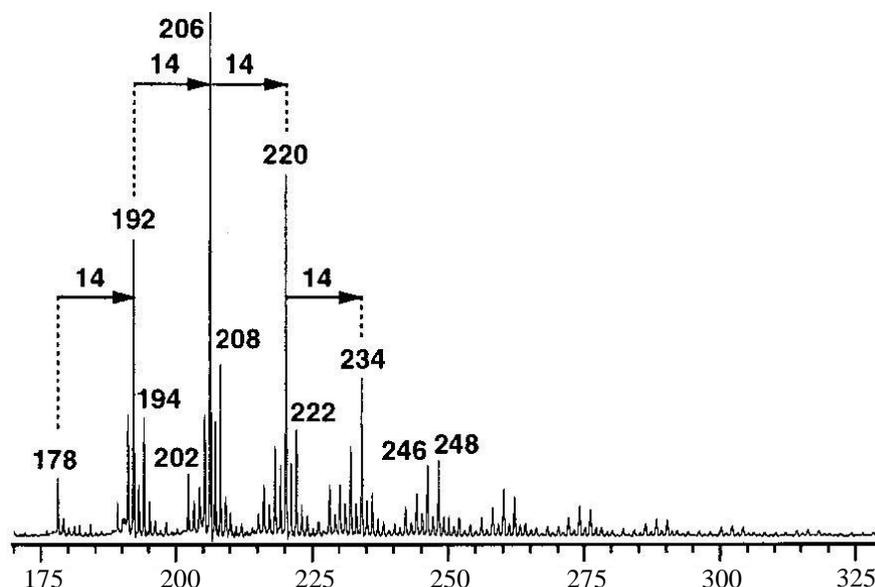


Figure 5.1 – Spectre de masse typique obtenu par désorption laser/ionisation laser de particules Diesel (d'après [Haefliger, 2002a])

Afin de mieux appréhender les différents paramètres influençant la production de suies par les moteurs Diesel et leur composition chimique, des mesures ont été réalisées sur banc moteur.

- ***L'influence du contenu en HAP du combustible initial***

Le carburant Diesel (gazole) est un mélange complexe de paraffines, mono-aromatiques, poly-aromatiques, naphthènes et composés soufrés.

Afin d'étudier le rôle de la teneur initiale en aromatiques du gazole, sur les émissions des moteurs, des analyses de la fraction soluble de suies collectées à l'échappement de moteurs Diesel ont été effectuées.

Ainsi, en dopant le carburant avec 5% en volume de fluorène (HAP présent dans le gazole, formule brute : $C_{13}H_{10}$, 3 cycles), il a été montré que la teneur en fluorène dans les gaz d'échappement augmentait d'un facteur 150, tandis que la teneur en HAP totaux augmentait d'environ un facteur 6 (analyse par extraction Soxhlet, couplage GC/MS). A l'inverse, aucun effet d'un dopage en toluène n'a pu être constaté [Mi, 2000].

Une autre approche consiste à ensemercer le gazole par un traceur isotopique, par exemple le naphthalène deutéré. On peut ainsi faire la distinction, à l'émission, entre le HAP produit par la combustion et celui issu du combustible initial d'une part, et suivre le parcours du

HAP deutéré dans la chaîne de réactions chimiques qu'il subit d'autre part. La contribution du naphthalène du carburant à la formation de pyrène et phénanthrène a ainsi été mise en évidence [Lombaert, 2006].

La distinction entre HAP du combustible et HAP produit par combustion est également effectuée par Dobbins [Dobbins, 2006] en comparant les rapports C/H de suies Diesel avec ceux du carburant de départ. Les analyses de suies ont été effectuées par désorption/ionisation laser (LMMS – Laser Microprobe Mass Spectrometry, cf. §-1.3.2.2), tandis que la composition du carburant a été obtenue par chromatographie en phase gaz (GC, cf. §-1.3.1.2). Dans les spectres de masse obtenus par désorption laser, ils ont identifié plusieurs HAP benzéniques entre 202 – 302 uma, des agrégats de carbone C_n^+ , des polyines ($C_{2n}H_2$) et différents fragments produits par le laser. Le rapport H/C des hydrocarbures identifiés dans la phase adsorbée des particules ainsi que dans le carburant initial (par GC) a ensuite été déterminé.

A partir de la coïncidence observée de ce rapport pour les HAP légers (m/z entre 128 et 206), rapport correspondant aux HAP alkylés, les auteurs en ont déduit que ces HAP provenaient du carburant (« petrogenic PAH »). A l'inverse, l'origine des HAP plus lourds (entre 228 et \approx 300 uma), ayant un faible rapport H/C (similaire aux HAP détectés dans les flammes), est attribués aux processus de combustion (« pyrogenic PAH »).

- ***L'effet de la charge du moteur et du cycle de conduite sur les émissions de suies et de HAP***

Sur banc moteur, des cycles de conduite urbaine (avec changement de régime) ou autoroutière (conduite stationnaire) peuvent être simulés. Il est possible d'agir sur la vitesse du moteur et sur sa charge (contrainte imposée). Nous rapportons ici le résultat de quelques études portant sur l'influence des conditions de fonctionnement du moteur sur la formation des particules et des HAP.

L'effet de la charge dépend beaucoup du type de véhicule utilisé comme l'ont constaté Riddle et coll. [Riddle, 2007]. Globalement, ils montrent qu'une charge légère conduit à l'apparition de HAP avec 3 à 6 cycles (et le coronène – 7 cycles), tandis qu'à charge élevée seuls des HAP avec 3 ou 4 cycles sont observés. Mi et coll. [Mi, 2000] observent un accroissement des HAP totaux avec l'augmentation de la charge, tandis que l'augmentation de la vitesse du moteur (à charge constante) diminue sensiblement ces émissions.

Carré et coll. [Carré, 2004] se sont intéressés à la composition de suies Diesel récoltées après différents cycles de conduite standard (European Driving Cycle). Ils utilisent la

désorption/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier pour analyser les HAP adsorbés à la surface des suies. Une technique de complexation avec agents à transfert de charge assure une efficacité de détection supérieure, ce qui leur permet de détecter des HAP et leurs homologues alkylés entre 140 et 330 uma [Carré 2004] (cf §-2.2.5). L'addition d'agent complexant augmente le rapport signal sur bruit de tous les pics dans le spectre de masse et conduit à une limite de détection jusqu'à 1,5 attomol ($1,5 \cdot 10^{-18}$ mol) pour le crysène. Par ailleurs, elle réduit la pression de vapeur des HAP, permettant leur détection dans le vide poussé du spectromètre de masse. Les auteurs mettent en évidence que la présence de HAP lourds avec $m/z = 252, 276, 300, 302, 326, 350$ est favorisée en cycle urbain et moteur froid tandis que le spectre de masse s'oriente vers des HAP plus légers avec un moteur chaud (cycle urbaine ou autoroutier).

Un autre facteur qui joue sur la formation des particules et des HAP dans un moteur (ou dans une flamme) est le rapport air/combustible du mélange (« air/fuel ratio »). D'une manière générale, la réduction de ce rapport, qui revient à augmenter la fraction carbonée du mélange, conduit à une augmentation presque exponentielle de l'émission de particules. Récemment, Schulz et coll. [Schulz, 1999] se sont intéressés aux émissions de particules (et à leur teneur en composés organiques volatils) produites par un moteur monocylindre fonctionnant avec des combustibles modèles comme le n-hexadécane ($C_{16}H_{34}$) pur, mélangé avec du 1-methylnaphtalène.

5.1.1.2 Suies d'avion

La possibilité que les suies produites par des avions contribuent à la formation de nuages cirrus a motivé l'étude des propriétés hydrophiles des suies. Ces études sont en général réalisées à l'émission de turbines à gaz. Ainsi, les suies, formées dans la chambre de combustion d'une turbine à gaz et issues d'un mélange propane – butane, ont été analysées par une série de méthodes qui offrent des informations sur la structure, la surface spécifique, la porosité, la composition élémentaire des suies et qui permettent d'identifier le mécanisme de condensation de l'eau sur les particules [Popovitcheva, 2000].

Des études similaires ont été conduites sur des suies collectées à différents endroits en aval de la chambre de combustion d'une turbine, ainsi que sur des suies formées par une lampe à pétrole (kérosène) [Popovitcheva, 2003]. Les résultats, obtenus par spectroscopie à rayons X et par spectroscopie à électrons Auger, indiquent que le contenu en oxygène varie entre 5 et 13 % pour des suies collectées à différents endroits en aval ou dans la chambre de combustion, tandis que cette teneur est de 8% pour des suies de lampe à pétrole [Popovitcheva, 2003]. La

contribution de l'oxygène augmente avec le temps de résidence dans les gaz d'échappement, probablement du fait de leur oxydation avec le gaz ambiant. Les différents degrés d'oxydation des suies sont visibles sur les clichés TEM indiquant une graphitisation plus ou moins importante (les suies oxydées deviennent amorphes). Une estimation de la taille des cristallites (cf. §-1.2.2.1), et donc du degré de graphitisation des suies, peut être déduite de la spectrométrie Raman. Des dimensions aussi faibles que 1nm, indiquent des cristallites formées de 5 – 6 cycles aromatiques seulement, avec des sites actifs en périphérie leur conférant un bon pouvoir adsorbant.

Au cours de sa thèse [Delhaye, 2007], D. Delhaye analyse les caractéristiques physicochimiques de particules de suies collectées à l'émission de deux turboréacteurs d'avions commerciaux. Les études portent sur la morphologie, la taille, la structure et la composition chimique des particules, obtenue en combinant la spectrométrie dispersive d'énergie de rayons X et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. La présence de soufre, qui provient de l'huile de lubrification et du kérosène, est soulignée, ainsi que celle de HAP, en relativement faible teneur toutefois, principalement le pyrène, le fluoranthène et le phénanthrène.

Les expériences décrites précédemment donnent des informations très importantes sur les suies produites par différents systèmes de combustion, ainsi que sur l'influence des paramètres initiaux. Elles nous renseignent sur la composition chimique des suies rejetées dans l'atmosphère. Cependant ces études ne permettent pas de sonder les suies à différents stades de leur formation, contrairement aux expériences réalisées au sein même des systèmes de combustion. C'est l'objet du paragraphe suivant.

5.1.2 Suies prélevées au sein des systèmes de combustion.

5.1.2.1 Suies formées dans un tube à choc

Le tube à choc est un dispositif de combustion bien adapté à l'étude des processus de formation de suies, car il permet d'avoir des conditions initiales bien définies, et d'obtenir derrière l'onde de choc, des températures et pressions voisines de celles des moteurs. Dans ce paragraphe nous rapportons quelques exemples d'application de cette technique obtenus au laboratoire ICARE de l'Université d'Orléans. Ce tube à choc présente en effet la particularité de pouvoir être maintenu à haute température pour l'étude de la combustion de carburants liquides.

Il est équipé de hublots permettant de déterminer la fraction volumique des suies après le passage de l'onde de choc, par méthode d'extinction optique. Les suies formées pendant le processus de combustion sont récoltées à l'extrémité du tube sur un support adéquat pour procéder à des analyses ultérieures par TEM ou désorption laser.

Le tube à choc est un outil bien adapté à l'évaluation de nouveaux carburants (formulation de carburant) en testant par exemple leur délai d'ignition ou leur propension à former des suies. Par exemple, à partir d'expériences réalisées avec du toluène, du n-butyle-benzène et du n-heptyle-benzène, les auteurs observent un rendement en suie d'autant plus faible que la chaîne aliphatique du composé est longue, tandis que le délai d'induction augmente légèrement [Mathieu, 2007b].

La composition chimique de la phase adsorbée des suies formées dans le tube à choc à partir d'un mélange de toluène (0,25 %) dilué dans l'argon a été étudiée par LDI/MS (Laser Desorption/Ionisation Mass Spectrometry) en collaboration avec le Laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser (LSMCL) de l'Université de Metz. La résolution du spectromètre de masse permet aux auteurs d'attribuer sans équivoque les pics observés à des HAP (pas d'agrégats de carbone). Tous les spectres réalisés présentent des pics de HAP sur une gamme de masses variable. Ainsi, les suies formées à haute température (supérieure à 1900 K) sont plutôt caractérisées par des HAP légers, tandis que le spectre de masse s'étend vers les plus lourds à basse température (<1600 K) (cf. **Figure 5.1**). Les auteurs constatent que le maximum de rendement en suies coïncide avec le minimum d'espèces adsorbées ($T = 1765$ K). Ceci pourrait être dû au fait que (1) l'essentiel du carbone ayant été converti en suies, moins de carbone se trouve disponible pour les espèces gazeuses et (2) les suies formées à 1765 K ont une structure plus cristalline, et probablement une capacité d'adsorption réduite.

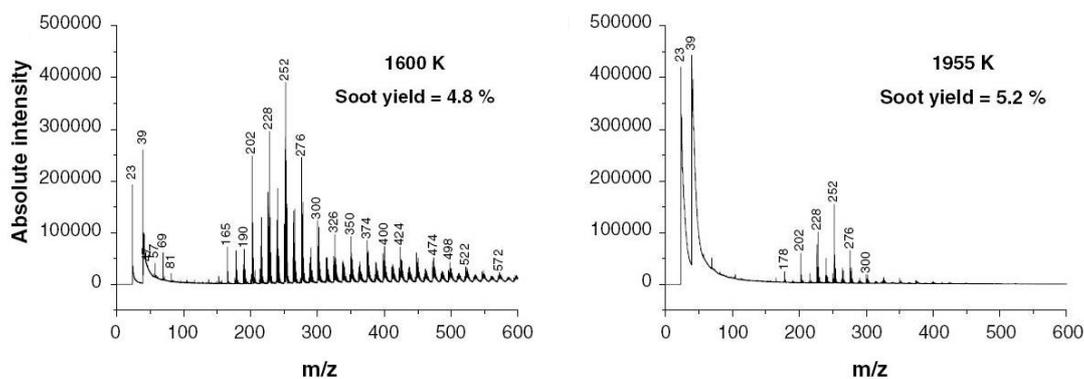


Figure 5.2 – Spectres de masse des suies produites à températures différentes (1600 K et 1955 K), dans un tube à choc (d'après [Mathieu, 2007a])

Les masses observées à haute température sont attribuées à des HAP benzéniques (composés uniquement de cycles aromatiques à six atomes de carbone) et correspondent aux HAP les plus stables sur le plan thermodynamique (stabilomères), conformément à la grille de Stein et Fahr [Stein, 1985], dont nous exposons les grandes lignes dans le sous-chapitre suivant (cf. §-5.2.5.1). Pour des températures inférieures à 1600 K, des espèces (non répertoriées comme stabilomères) sont identifiées aux masses $m/z = 165, 190, 216, 266$ uma [Mathieu, 2007a]. Elles correspondent probablement à des HAP contenant des cycles à cinq atomes de carbone.

5.1.2.2 Suies formées dans des flammes atmosphériques

Dans une flamme, il est possible de réaliser des expériences (soit in situ par diagnostics laser, soit ex-situ après échantillonnage par sonde) avec une très bonne résolution spatiale le long de la flamme, c'est à dire pour différents temps de réaction. En prélevant des suies le long de la flamme, il est possible en principe de suivre l'évolution de ces particules en terme de morphologie, composition chimique et teneur, depuis leur nucléation jusqu'à leur agglomération.

- ***Rôle des HAP dans la formation et la croissance des suies***

L'analyse de suies prélevées dans des flammes date de plusieurs décennies. On peut toutefois attribuer à Dobbins et ses collaborateurs (Brown University et National Institute of Standards and Technology, USA) les premières analyses poussées en terme de morphologie de particules par TEM et de composition chimique de surface par LMMS (Laser Microprobe Mass Spectrometry) (cf. §-1.3.2.2). Les études portent sur des flammes de diffusion coannulaire et laminaire d'éthylène [Dobbins, 1995, 1998 ; Fletcher, 1998]. Les suies sont collectées par effet thermophorétique au moyen d'une sonde métallique insérée très rapidement dans la flamme. Deux types de particules sont mis en évidence. A faible hauteur dans la flamme, c'est-à-dire en début de réaction, de très petites particules de diamètre compris entre 5 et 10 nm sont identifiées [Dobbins, 1998]. Elles ont des caractéristiques similaires à celles de liquides (davantage transparentes pour le faisceau d'électrons, bords mal définis) et sont considérées comme étant des précurseurs de suies. Ces précurseurs sont aussi tenus responsables de l'absorption de la flamme dans le domaine UV ([D'Alessio, 1992, 1998]). L'analyse par désorption/ionisation laser de ces précurseurs montre la présence de HAP ayant des masses comprises entre 200 et 300 uma, avec une séparation de 24 uma (correspondant à l'addition d'une molécule d'acétylène et l'élimination d'une molécule d'hydrogène, conformément au mécanisme HACA, cf. §-1.2.2.2).

La majorité des HAP observés se retrouvent parmi ceux indiqués comme étant les plus stables dans les conditions spécifiques d'une flamme (stabilomères). Notons que les auteurs précisent que leur système d'analyse par désorption, non refroidi, ne leur permet pas de détecter les HAP les plus volatiles ($m/z < 200$).

Les particules prélevées à une distance plus importante dans la flamme sont des agrégats solides de particules bien définies (suies). L'analyse par LMMS révèle des agrégats de carbone, C_xH_y avec $3 < x < 24$ et $y < 4$, ayant un rapport C/H plus élevé que dans les précurseurs [Dobbins, 1995]. Les plus grandes valeurs de x correspondent aux plus grands HAP observés dans les précurseurs, indiquant ainsi que la formation de clusters de carbone procède par la carbonisation et la déshydrogénation des HAP contenus dans les précurseurs. Les clusters plus petits sont formés par la fragmentation des particules de suies suite à la désorption/ionisation laser. La présence de HAP plus lourds dans une gamme de masse limitée (418 – 444 uma), suggère une croissance limitée des HAP.

Des études plus récentes ont été réalisées dans des flammes de diffusion inverse [Blevins, 2002]. Elles sont caractérisées par le fait que le jet central d'oxydant est entouré d'une couronne de combustible, à l'inverse des flammes précédentes (flamme de diffusion normale). Les suies sont localisées dans la couche externe de la flamme et subissent moins de perturbations pendant leur prélèvement que dans des flammes dites « normales ». En effet, il peut s'effectuer sans que les particules récoltées ne traversent une zone riche en espèces oxydantes qui risqueraient de les oxyder. Les auteurs montrent que les caractéristiques des suies formées par les flammes de diffusion inverse sont conformes à celles de jeunes suies ou de précurseurs de suies. Elles présentent un aspect translucide sur les clichés TEM et contiennent 50% de fraction organique. Les stabilomères les plus importants identifiés sur les particules par LMMS ont les masses 252, 276 et 300 uma.

Deux groupes de recherche de Naples (CNR et Université Federico II) se consacrent depuis une quinzaine d'années à des études portant sur la formation des HAP et des suies, essentiellement dans des flammes de prémélange très riches d'éthylène/air stabilisées sur brûleur à pression atmosphérique. Leur technique d'échantillonnage consiste dans le prélèvement, à travers une sonde refroidie à l'eau, des suies, des espèces condensées et des espèces gazeuses produites dans la flamme [Ciajolo, 1994]. Toutes les suies et les espèces condensées sont récoltées à différentes hauteurs au dessus du brûleur (HAB). Les suies sont ensuite lavées dans du dichlorométhane pour séparer les espèces solubles de la matrice carbonée (cf. §-1.3.1.1). Des analyses par GC-FID (Gaz Chromatography Flame Ionization Detection) ont permis l'identification et la quantification des HAP contenant entre deux et sept cycles aromatiques (du

naphtalène au coronène), qui comptent pour ~ 20 % de la masse totale des espèces condensées ainsi extraites [D'Alessio, 1992]. Pour détecter les espèces de masse moléculaire plus importante (dont la présence a été démontrée par Size Exclusion Chromatography [Apicella, 2006]), la solution a été analysée par désorption/ionisation laser (LDI). Le spectre de masse obtenu montre la présence de HAP jusqu'à 3000 uma [Apicella, 2006]. Ainsi, cette technique permet de compléter la gamme de masses accessibles par GC (limitée à 300 uma). La technique d'extraction par lavage ne permet pas de distinguer les HAP de la phase gaz de ceux adsorbés sur les suies. Les auteurs constatent que les HAP benzéniques sont séparés de 24 uma indiquant que leur croissance s'effectue par l'addition d'une molécule d'acétylène (mécanisme HACA). D'autres pics de masse, correspondant à des molécules avec un nombre impair d'atomes de carbone ont été attribués aux HAP contenant des cycles penta-atomiques. L'abondance plus importante à partir de 400 uma d'espèces contenant un cycle penta-atomique serait liée à un changement de structure (apparition d'une courbure des molécules planes) [Apicella, 2007].

L'observation de gros HAP dans la partie supérieure de la flamme de diffusion de méthane a été interprétée à partir d'un nouveau mécanisme de formation des suies, proposé par Siegmann et coll. [Siegmann, 2002] et publié dans un journal non dédié à l'analyse des processus de combustion (J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena). Dans cette flamme, les profils spatiaux de HAP gazeux sont obtenus par une technique d'ionisation laser, couplée à la spectrométrie de masse, après extraction par sonde. Les auteurs constatent que les gros HAP atteignent leur maximum en aval du pic des HAP plus légers ainsi que des premières particules. Ils en concluent que les HAP lourds se formeraient non pas à partir de réactions homogènes mais par réaction hétérogène à la surface des suies (qui deviennent précurseurs de HAP). Cette conclusion est étayée par une technique basée sur la collecte des photoélectrons issus des particules chargées par un rayonnement laser (Photoelectric Yield). A partir d'une certaine hauteur de la flamme, la forte diminution du courant photoélectrique serait corrélée à l'évaporation vers la phase gaz des HAP lourds formés sur les particules. Il s'agit d'une analyse nouvelle qui mériterait d'être confortée par d'autres études utilisant notamment des méthodes différentes d'analyse (pour le dosage des suies et de leur composition chimique).

- ***Rôle des espèces aliphatiques dans la nucléation et la formation des suies***

Le rôle des espèces aliphatiques dans la croissance des suies a été mis en évidence récemment par Oktem et coll. [Oktem, 2005]. Ils enregistrent la distribution en taille, la fraction volumique des suies et leur composition chimique de surface à différentes HAB dans une

flamme prémélangée d'éthylène/oxygène/argon stabilisée sur brûleur (richesse 2,5). La technique utilisée pour déterminer la composition chimique de la phase adsorbée (appelée PIAMS – PhotoIonisation Aerosol Mass Spectrometry [Oktem, 2004]) consiste à prélever les particules de suies au moyen d'un système de lentilles aérodynamiques et à les introduire par pompage différentiel dans la région source d'un spectromètre de masse. Elles se déposent alors sur un porte-échantillon en aluminium pour ensuite être désorbées à l'aide d'un laser IR (1,064 μm , Nd :YAG). Un deuxième laser à 118 nm (10,5 eV) assure l'ionisation monophotonique de l'ensemble des espèces ayant un potentiel d'ionisation inférieur à cette valeur. Les auteurs observent que certains fragments apparaissent dans les spectres de masse pour les suies matures. D'après leurs analyses, les fragments observés aux masses ($m/z = 15, 29, 54, 112$) proviendraient de chaînes aliphatiques liées à la matrice carbonée, alors que l'ionisation des HAP serait relativement exempte de fragmentation. Ce dernier aspect ne semble pourtant pas vérifié lorsqu'on examine le spectre de masse du pyrène, publié par la même équipe [Oktem, 2004]. L'analyse des particules prélevées à différentes HAB montre, d'après les auteurs, la contribution plus importante d'espèces aliphatiques pour les suies matures, tandis que les suies récoltées à une HAB inférieure présentent les deux classes de composés : HAP et hydrocarbures aliphatiques. Ces observations leur permettent d'accorder un rôle plus important aux espèces aliphatiques dans la phase de croissance surfacique des suies, pendant que les HAP seraient responsables de l'étape initiale de nucléation.

Santamaría et coll. [Santamaría, 2007] analysent la structure moléculaire des précurseurs de suie et des suies, collectées dans une flamme de diffusion inverse d'éthylène, par spectrométrie IR à transformée de Fourier (FT-IR) et résonance magnétique nucléaire ($^1\text{H-NMR}$), technique permettant de faire une distinction entre les atomes d'hydrogène aromatiques et aliphatiques. L'analyse est effectuée sur la fraction soluble des suies à différentes HAB. Les spectres indiquent clairement la présence de liaisons C–H aromatiques, acétyléniques et aliphatiques ainsi que des liaisons C=C aromatiques sur les jeunes suies [Santamaría, 2006]. La contribution des groupements aliphatiques tend à diminuer le long de la flamme. Ce comportement est donc opposé à celui observé dans des flammes de prémélange [Öktem, 2005]. Notons que les auteurs suggèrent que la scission des composés aliphatiques pourrait conduire à des liaisons alkyl–matrice solide. Une fraction de cette partie solide pourrait subir des réarrangements conduisant à des aromatiques. Cette analyse rejoint partiellement celle présentée auparavant par Siegmann [Siegmann, 2002].

5.1.3 Conclusion de l'étude bibliographique

Les moteurs et turbines présentées en début de chapitre permettent très difficilement la réalisation de mesures au sein même de la chambre de combustion. Les analyses réalisées à l'émission conduisent cependant à une compréhension qualitative de certaines tendances en terme de production de suies ou de HAP.

Dans une optique de réduction des émissions particulières, il est clair que la compréhension fine des mécanismes de formation des suies et HAP (au moyen de la modélisation cinétique) est indispensable et qu'elle nécessite d'avoir accès à des mesures au sein même des processus de combustion. On pressent que l'analyse de la composition chimique adsorbée à la surface des particules par la jeune technique de désorption laser/ionisation laser (quelle que soit sa variante) permettra de réaliser des avancées dans ce domaine.

Nous avons présenté quelques applications en tube à choc et essentiellement dans les flammes. On constate un foisonnement de résultats importants mais parfois contradictoires. Par exemple, la contribution du mécanisme HACA a pu être validée dans de nombreuses expériences. Il a été montré que la plupart des HAP observés appartenaient à la grille des stabilomères. Cependant d'autres espèces ont également été mises en évidence par plusieurs équipes. Le résultat le plus intéressant concerne peut-être l'implication des espèces aliphatiques dans le processus de croissance des suies. Il est clair que des expériences similaires à celles de Öktem et Santamaría, conduisant apparemment à des conclusions opposées (mais utilisant des méthodes expérimentales très différentes), mériteraient d'être réalisées par d'autres équipes.

5.2 Analyse de la composition chimique présente à la surface de suies issues de flammes de méthane et d'acétylène

Lorsque nous avons débuté en 2003 l'analyse de la phase adsorbée sur des particules de suies par la technique de désorption laser/ionisation laser/spectrométrie de masse à temps de vol, la littérature était assez pauvre en exemples d'applications. Notre objectif était avant tout de mettre au point la technique et de bien maîtriser les différents paramètres expérimentaux. Nous avons donc adopté une méthodologie très progressive dont les premières étapes ont été décrites dans les Chapitres 3 et 4.

En ce qui concerne les flammes sélectionnées pour l'analyse de suies réelles, nous avons opté pour des flammes laminaires de type «jet» qui faisaient déjà l'objet d'études par

diagnostics laser par l'équipe combustion du PC2A dans le cadre de la thèse de Yoann Bouvier [Bouvier, 2006]. Dans cette thèse des cartographies de fractions volumiques de suies et de HAP ont été réalisées par couplage des techniques d'incandescence induite par laser (Laser Induced Incandescence – LII) et de fluorescence induite par laser (Laser Induced Fluorescence – LIF) dans des flammes choisies volontairement pour leur très faible teneur en suie. Notre volonté était de tirer profit de la grande sensibilité des techniques mises en œuvre pour aller sonder les premières étapes de formation des suies. L'intérêt de ces études in-situ est qu'elles permettent de connaître le stade de formation des suies dans la zone où elles sont prélevées et guident l'interprétation des résultats comme nous le verrons par la suite.

5.2.1 Description du brûleur et caractéristiques des flammes étudiées

Dans cette partie, nous décrivons le dispositif expérimental nous ayant permis de générer les suies (brûleur), le système de collecte de suies, et les caractéristiques des flammes étudiées. La mise au point du brûleur, la sélection des flammes ainsi que leur caractérisation in situ par LII et LIF ont été réalisées par Yoann Bouvier [Bouvier, 2006].

5.2.1.1 Le brûleur

Les flammes étudiées sont des flammes «jet» (cf. photographies §-5.2.3, §-5.2.4) laminaires, de prémélange ou de diffusion, accrochées à la surface du brûleur grâce à une flamme pilote stabilisée sur un brûleur de type Mc Kenna. Le brûleur nous a été fourni par la société Holthuis et sa configuration standard (brûleur à flamme plate) a été modifiée à notre demande afin d'incorporer en son centre un injecteur.

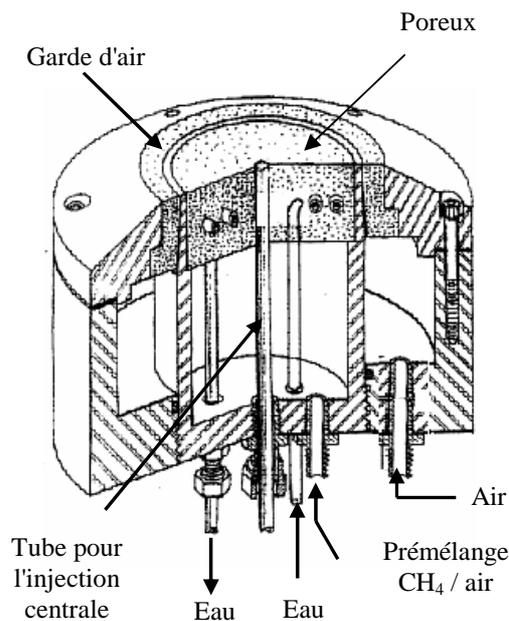


Figure 5.3 – Le brûleur McKenna

Le brûleur est constitué d'un poreux en bronze de 60 mm de diamètre produisant une flamme plate à pression atmosphérique. Ce brûleur a été percé en vue de produire des flammes jets et comporte un orifice central de diamètre intérieur 6,35 mm afin d'y introduire un injecteur (tube annulaire en inox pour l'injection d'hydrocarbures gazeux). Il peut également recevoir un nébuliseur pour l'injection de combustibles liquides. Un mélange méthane – air de richesse 0,8 est injecté à travers le poreux et sa combustion génère une flamme plate qui sert à allumer et à stabiliser les flammes jets produites par l'injection du combustible en sa partie centrale. Une garde d'air (débit de 65 l/min) permet d'isoler la flamme des perturbations extérieures. Il est possible de stabiliser des flammes jet de diffusion, dans ce cas le combustible est injecté pur dans le tube central. On peut également produire des flammes jet prémélangées en introduisant dans l'injecteur un mélange combustible/O₂/diluant.

5.2.1.2 Le collecteur

Un collecteur, placé au dessus de la flamme (*Figure 5.4*) permet de stabiliser les flammes et de collecter les suies. Il est constitué de deux tubes concentriques en quartz : le tube intérieur sert à évacuer les gaz et les particules produits par la combustion, tandis que de l'azote froid est introduit rapidement via le tube extérieur afin de diluer les gaz collectés et de limiter les réactions chimiques lors de l'échantillonnage. L'efficacité du refroidissement se manifeste notamment par « l'extinction » de l'incandescence des suies pénétrant dans le collecteur dès

l'introduction de l'azote. Un rotamètre permet de contrôler le débit de dilution. L'aspiration est assurée par une pompe à membrane dont le débit est réglé à 9,4 L/min avec un débitmètre massique (RDM TYLAN N2 20 slpm).

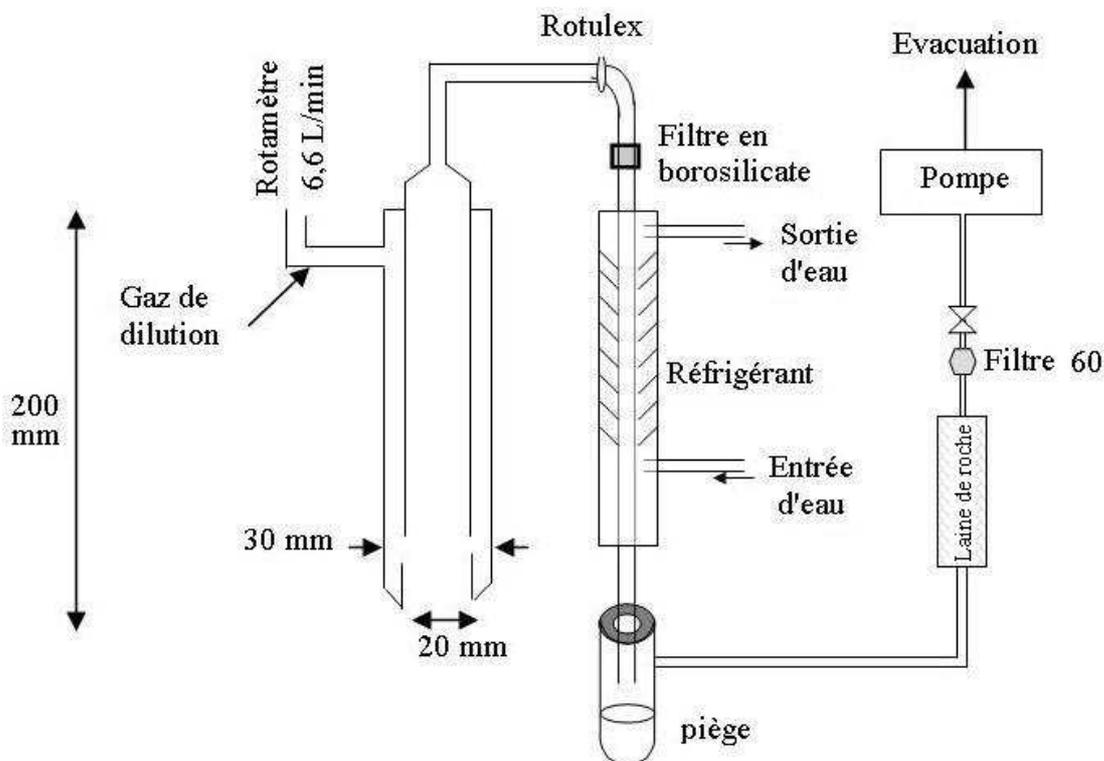


Figure 5.4 – Schéma du collecteur utilisé pour la récolte des suies

Les gaz collectés dans le tube intérieur sont ensuite pompés à travers une pastille poreuse en borosilicate, placée à l'extrémité du collecteur. Des « blancs » (analyses LD/LI/TOF effectuées sur une pastille propre de borosilicate) n'indiquent pas de pics de masse significatifs avec les énergies laser utilisées pour la désorption des suies. Le collecteur peut être placé à différentes hauteurs au-dessus du brûleur, permettant de récolter des suies à différents stades de la combustion.

La phase de collecte est très importante et peut conditionner l'interprétation des résultats. Nos flammes étant très peu suitées, un collecteur de grand diamètre a été sélectionné dans cette première étape du travail. Il enserré la flamme quelle que soit sa hauteur. Il est clair qu'il ne nous permet pas de réaliser de mesures résolues radialement. Par contre il est possible de différencier le comportement des suies en fonction de la hauteur de prélèvement. En effet, en réalisant des pastilles de suies pour différentes hauteurs du collecteur, on a pu constater un changement graduel de l'aspect visuel des pastilles dans la zone de formation des suies, depuis un aspect

jauni dans la partie basse de la flamme à un aspect bien noirci à grande hauteur (ceci pour la flamme de méthane, cf. §-5.2.5.1). On estime que le volume cylindrique prélevé par le collecteur a une hauteur de quelques millimètres. Cette grandeur est bien sûr élevée si on considère la taille de la flamme de méthane (5 cm), mais est raisonnable pour les flammes d'acétylène (12 et 20 cm). En pratique l'essentiel des résultats présentés dans cette étude a été obtenu pour une position fixe du collecteur par rapport au brûleur de 5 cm.

Lors du pompage à travers la pastille, on souhaite que les particules se déposent sur la pastille tandis que les gaz la traversent. On a pu vérifier que la vapeur d'eau n'était pas retenue (l'intensité du signal à $m/z = 18$ dans un spectre de masse obtenu par désorption laser est pratiquement égale à celle enregistrée dans un spectre résiduel), mais les HAP gazeux dans le gaz de combustion sont susceptibles de se condenser (totalement ou partiellement) sur la pastille ou sur les suies lors de leur trajet vers la pompe. Il s'ensuit que le spectre de masse doit être considéré comme résultant des espèces réellement adsorbées à la surface des suies et de celles condensées sur la pastille au moment du prélèvement. Notons que cette difficulté est commune aux expériences procédant à ce type d'échantillonnage des suies. Par contre, l'incorporation d'un système de lentilles aérodynamiques permet de sélectionner uniquement les particules d'une certaine taille minimale (ex. 30 nm [Lee, 2006]), avec une diffusivité réduite, tandis que les gaz sont éliminés par le système de pompage. L'utilisation d'un tel système permet de réduire la contribution des HAP condensés dans l'expérience PIAMS [Oktem, 2005] (cf. §-5.1.2.2).

Dans notre démarche, les cartographies de HAP par LIF, réalisées dans les flammes étudiées, nous permettront de distinguer les échantillons exempts de condensation de ceux susceptibles d'en être affectés.

5.2.1.3 Les flammes étudiées

Les trois flammes étudiées sont présentées dans le *Tableau 5.1* [Bouvier, 2006].

| Flamme | Débit de combustible (l/min) | Débit d'air (l/min) | Richesse |
|-----------|------------------------------|---------------------|---------------------|
| Méthane | 0,1 | – | Flamme de diffusion |
| Acétylène | 0,6 | 2,58 | 2,9 |
| Acétylène | 0,72 | 2,58 | 3,5 |

Tableau 5.1 – Débits d'injection du combustible et de l'air pour les trois flammes utilisées (d'après [Bouvier, 2006])

Afin d'obtenir une flamme de méthane suffisamment riche en suie, il a été nécessaire d'injecter le combustible pur dans l'orifice central du brûleur. Par contre, la flamme de diffusion d'acétylène pur produisait des quantités trop importantes de suies, conduisant à un encrassement très rapide de la ligne d'aspiration. Nous avons donc choisi d'étudier des flammes prémélangées acétylène/air dans lesquelles les concentrations de suies sont beaucoup moins élevées.

5.2.2 Caractérisation des flammes par LII et LIF

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le choix des flammes a été motivé par le fait qu'elles avaient été l'objet d'une caractérisation des suies par incandescence induite par laser (Laser Induced Incandescence – LII) et des HAP par fluorescence induite par laser (Laser Induced Fluorescence – LIF). Nous présentons brièvement le principe de ces méthodes utilisées pour dresser les cartographies de suies et de HAP. Ces cartographies seront exploitées dans notre analyse de la phase adsorbée à la surface des suies. Les détails de ces méthodes de mesure ainsi que la procédure détaillée ayant permis d'acquérir les données sur les suies et HAP sont décrites dans la thèse de Y. Bouvier [Bouvier, 2006] ou dans [Bouvier, 2007].

5.2.2.1 Incandescence induite par laser (LII)

L'incandescence induite par laser est une technique d'analyse non intrusive permettant de déterminer la fraction volumique de suies [Schultz, 2006]. Cette méthode consiste à irradier les particules avec un rayonnement laser suffisamment intense pour les porter à une température élevée, puis à détecter le rayonnement thermique émis par les particules (rayonnement de type corps noir, loi de Planck). Ce rayonnement est collecté en général à 90° de l'axe laser au moyen d'un photomultiplicateur ou d'une caméra (notre cas).

On peut montrer qu'il existe une relation de proportionnalité entre le signal d'incandescence collecté dans des conditions expérimentales données (longueur d'onde, densité d'énergie du laser, profil spatial laser, indice complexe de réfraction des suies...) et la fraction volumique de suies, qui représente le volume occupé par les suies dans un volume unitaire [Melton, 1984]. Ainsi, en utilisant des techniques d'imagerie laser ou en reconstituant des images 2D à partir d'images 1D (notre cas), il est possible d'obtenir des cartographies de fraction

volumique de suies (en valeur relative). Le calibrage en valeur absolue a été effectué grâce au principe de l'extinction optique (loi de Lambert). Du fait de la très faible teneur en suies de nos flammes, la technique CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) a été nécessaire afin de mesurer des absorbances très faibles ($<10^{-3}$).

Dans les flammes utilisées dans cette étude, la fraction volumique des suies maximale est de 256 ppb (10^{-9}) dans la flamme de diffusion de méthane et de 475 et 15 ppb respectivement dans les flammes d'acétylène de richesse 3,5 et 2,9. Il s'agit donc de flammes dont la teneur en suie est entre 1 à 2 ordres de grandeur plus faible que celle de flammes axisymétriques de référence [Quay, 1994 ; Snelling, 1999 ; Smooke, 2004 ; Aranna, 2004].

5.2.2.2 Fluorescence induite par laser (LIF)

Dans les régions où les suies et les HAP gazeux coexistent, l'excitation des suies par un rayonnement laser visible (par exemple 532 nm d'un laser YAG) ou UV s'accompagne d'une excitation de la fluorescence des HAP (LIF des HAP) qui peut perturber les mesures LII. En effet comme tous les produits aromatiques, les molécules HAP présentent une importante section efficace d'absorption dans l'UV et le visible. Ce problème de fluorescence parasite peut être évité en excitant les suies à 1064 nm. Mais on peut également tirer profit de cette interférence pour extraire le signal de fluorescence des HAP de celui dû à l'incandescence des suies, à partir de différentes approches détaillées dans [Schoemaeker Moreau, 2004 ; Bouvier, 2007 ; Therssen, 2007]. Ainsi, en combinant les techniques LII et LIF, il est possible d'obtenir des images 2D des suies (fraction volumique absolue) et de LIF des HAP (cf. *Figure 5.6*, *Figure 5.8*). On estime que le signal de fluorescence des HAP excités à 532 nm est issu de HAP "lourds" comportant au moins 4 cycles. [Leipertz, 2002 ; Schoemaeker Moreau, 2004]. Même si cette dernière mesure est qualitative, elle permet de localiser les HAP par rapport aux suies, de confirmer leur rôle de précurseur, et de guider les interprétations concernant les spectres de masse des suies.

5.2.3 Flamme de méthane

Il s'agit d'une flamme de diffusion de méthane pur de longueur 5 cm. La photographie suivante représente la flamme de méthane surmontée du collecteur placé à 5cm au-dessus de la base du brûleur.



Figure 5.5 – Photo de la flamme de diffusion de méthane

La cartographie des suies et de LIF des HAP obtenue par couplage LII/LIF est illustrée *Figure 5.6*.

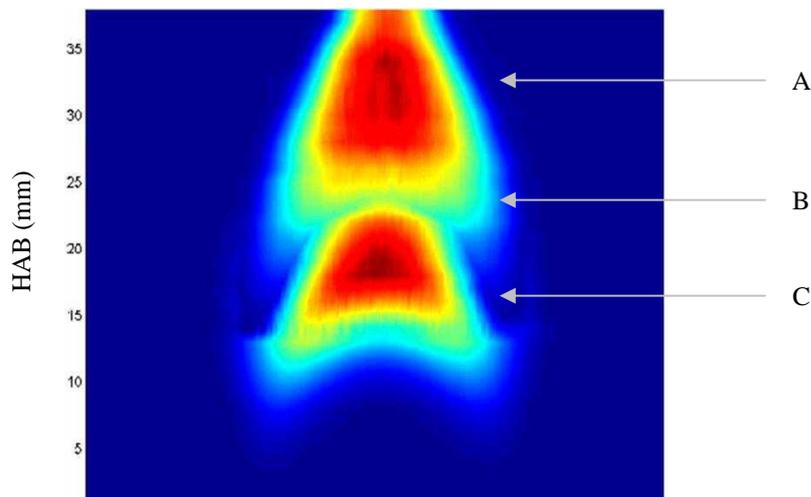


Figure 5.6 – Cartographie des HAP et des suies dans une flamme de diffusion de méthane. Zone A: suies, zone C: LIF des HAP, zone B: zone de coexistence des suies et HAP. L'augmentation de la fraction volumique de suies ou de la fluorescence des HAP se traduit par une variation de la couleur depuis le bleu jusqu'au marron.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques commencent à être détectés à partir de 10 mm au-dessus de brûleur. La distribution des HAP atteint un maximum vers 23 mm. Puis ils sont consommés tandis que les suies commencent à se former, conformément au caractère

« précurseurs de suies » des HAP. Les pics de HAP se trouvent sur l'axe de la flamme alors que la distribution des suies est plutôt de type "chapeau". Le maximum des suies est enregistré à 40 mm au dessus du brûleur, avant qu'elles ne commencent à disparaître par oxydation.

Cette cartographie permet de mettre en évidence trois zones: une zone suitée (A) exempte de HAP gazeux, une zone (C) exempte de suies et contenant des HAP en phase gaz et enfin une zone (B) où suies et HAP gazeux coexistent. Cette cartographie est donc un outil important pour le choix des endroits où les échantillons de suies pour l'analyse par désorption laser seront prélevés.

5.2.4 Flammes d'acétylène

Nous avons étudié deux flammes de prémélange acétylène/air de richesse $\Phi=2,9$ et $\Phi=3,5$. Les flammes obtenues ont des hauteurs respectives de 12 cm ($\Phi=2,9$) et 20 cm ($\Phi=3,5$).



Figure 5.7 – Photographie de la flamme de prémélange acétylène/air de richesse 2,9 (d'après [Bouvier, 2006])

De manière similaire à la flamme de méthane, les cartographies de suies et LIF des HAP ont pu être établies. A titre d'exemple, la cartographie de la flamme de richesse $\Phi=3,5$ est représentée *Figure 5.8*.

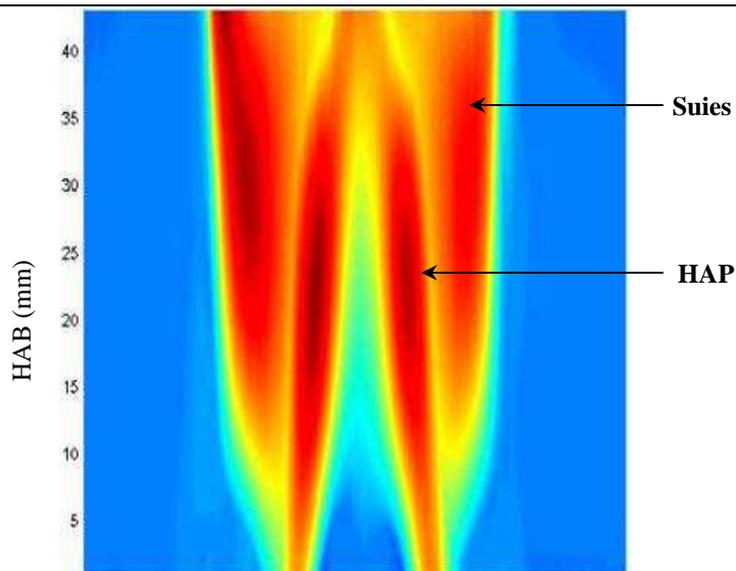


Figure 5.8 – Cartographie des HAP et des suies dans la flamme d’acétylène de richesse 3,5. L’augmentation de la fraction volumique de suies ou de la fluorescence des HAP se traduit par une variation de la couleur depuis le bleu jusqu’au marron. (d’après [Bouvier, 2006])

La structure des deux flammes de prémélange est très similaire, à l'exception que la teneur en suie et HAP gazeux est beaucoup plus faible dans la flamme de plus petite richesse (fraction volumique de suie = 15 ppb et 475 ppb dans les flammes de richesse 2,9 et 3,5 respectivement). Par contre, la structure des flammes de prémélange est complètement différente de celle de la flamme de diffusion de méthane. Les HAP occupent le cœur de la flamme sur toute sa hauteur et sont entourés d'une couronne de suies.

La **Figure 5.9** récapitule les résultats obtenus dans les trois flammes [Bouvier, 2007]. Elle représente les profils des maxima de suies et HAP ainsi que les profils des signaux intégrés radialement pour chaque hauteur, en fonction de la distance au-dessus du brûleur. Les intensités exprimées en unité arbitraire sont toutefois représentatives, figure par figure, du nombre de photons de fluorescence ou d'incandescence collectés dans chaque flamme. Ainsi on constate que dans la flamme de diffusion, le signal maximal dû aux HAP est du même ordre de grandeur que celui dû aux suies. A l'inverse, le signal des HAP est très faible dans les flammes de prémélange mais accompagne les suies tout le long de la flamme. Il est très probable que la cartographie de HAP obtenue dans la flamme de méthane délimite correctement la zone de disparition des HAP, alors que dans les flammes de prémélange, les HAP qui absorbent à 532 nm et probablement les HAP plus légers sont présents sur toute la hauteur de la flamme.

Avec notre système de prélèvement (collecteur), il n'est pas possible de sonder uniquement les bords de la flamme. Il faudra donc considérer la possibilité que des HAP aient pu se condenser sur les pastilles de suies récoltées dans les flammes de prémélange. Une sonde de prélèvement très effilée a depuis été mise au point et permet d'atteindre la résolution spatiale souhaitée (Thèse en cours d'A. Faccinetto).

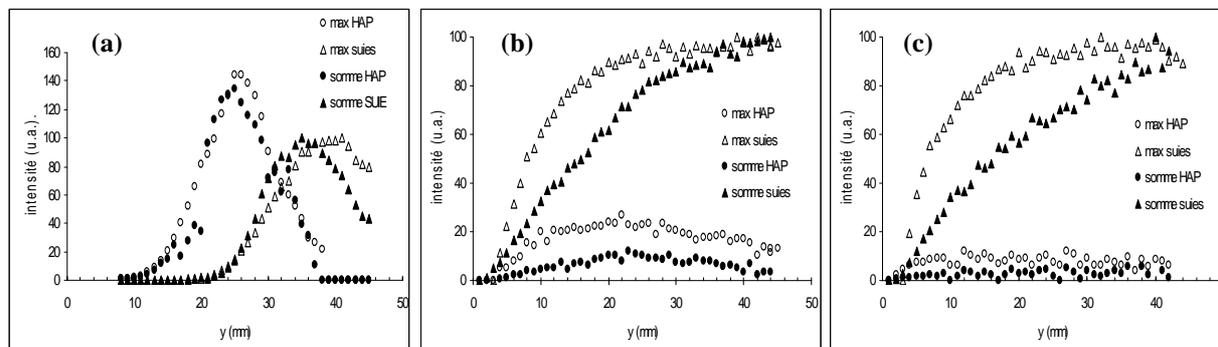


Figure 5.9 – Signaux LII (triangles) et LIF à 532 nm (cercles) pour les trois flammes utilisées dans cette étude : (a) flamme de diffusion de méthane ; (b) flamme d'acétylène ($\Phi=2,9$) ; (c) flamme d'acétylène ($\Phi=3,5$). Symboles ouverts : valeurs pics. Symboles pleins : valeurs intégrées.

5.2.5 Désorption laser d'échantillons de suie

Pour chaque flamme, nous présentons dans un premier temps les spectres de masse des suies prélevées à 50 mm au-dessus du brûleur. Dans un second temps nous étudions l'influence de la hauteur du prélèvement sur la composition chimique de surface des suies collectées.

5.2.5.1 Suies issues d'une flamme de méthane

Le premier échantillon étudié est issu de la flamme de méthane (cf. §-5.2.3) et a été récolté dans la zone A (*Figure 5.6*), où les HAP en phase gaz n'ont pas été mis en évidence par les techniques d'imagerie. Nous pouvons donc considérer que les résultats obtenus sur les spectres de masse pour les échantillons ainsi collectés sont représentatifs de la phase adsorbée à la surface des suies, avec une influence négligeable de la part des HAP condensés.

- *Analyse de la composition chimique adsorbée à la surface des suies méthane*

Le protocole d'analyse par LD/LI/MS a été décrit en détail au Chapitre 2.

La **Figure 5.10** représente un spectre de masse typique, obtenu pour un échantillon de suie prélevé dans la partie supérieure de la flamme de diffusion de méthane. Un faisceau laser à 532 nm (0,5 mJ/pulse) a été utilisé pour la désorption et l'ionisation a été assurée par un laser à 266 nm (30 mJ/pulse). Le spectre de masse a été obtenu en moyennant 10 spectres individuels, enregistrés sur un même endroit à la surface de l'échantillon.

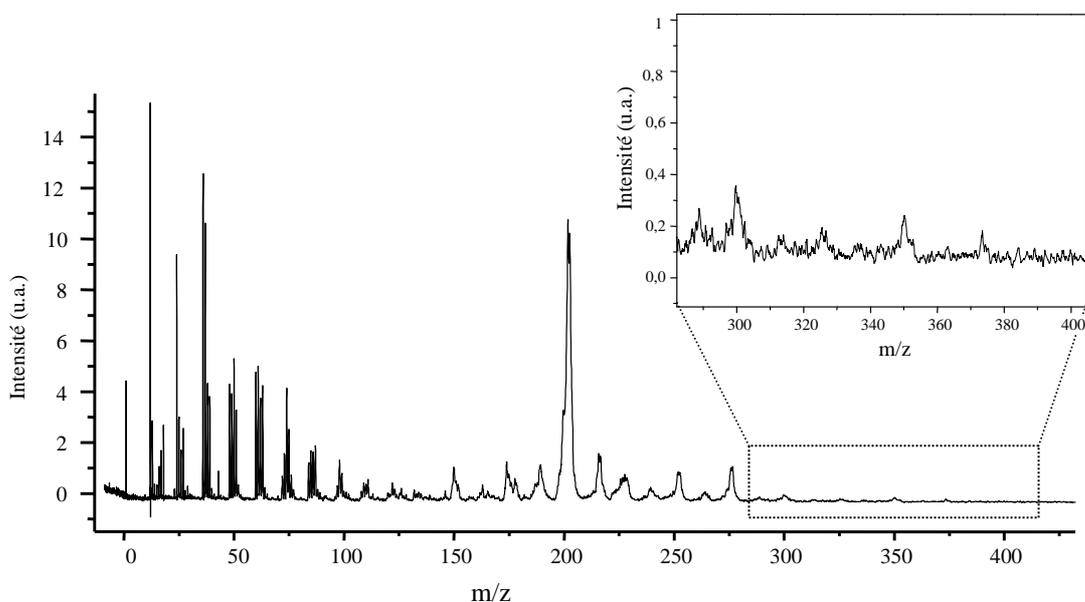


Figure 5.10 – Spectre de masse obtenu par désorption laser d'un échantillon de suies prélevé dans la flamme de méthane

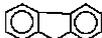
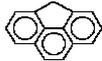
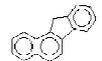
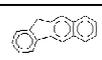
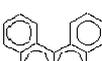
Comme dans le cas des échantillons précédents (Chapitre 3 et 4), les spectres de masse présentent deux régions distinctes : l'une entre 1 et ~ 130 uma et la deuxième, correspondant à $m/z > 130$, dans la gamme de masses des HAP. Dans la suite, nous présentons cette deuxième région de spectre ; la zone des masses légères fera l'objet du sous-chapitre suivant.

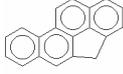
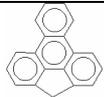
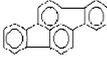
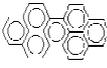
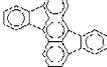
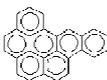
Plusieurs signaux sont visibles dans la gamme de masse > 130 uma, jusqu'à 374 uma. La majorité des pics peuvent être attribués à des formules brutes correspondant à des HAP, jusqu'à $C_{30}H_{14}$ (dibenzocoronène, $m/z=374$, neuf cycles aromatiques). Les pics enregistrés aux m/z impaires ont été également attribués aux HAP, ayant perdu un atome d'hydrogène pendant l'analyse. Cette attribution est soutenue par des observations dans la littérature [Hankin, 1999 ; Apicella, 2007]

Il est possible que des processus de fragmentation au niveau de la désorption et de l'ionisation, décrits au Chapitre 3, puissent conduire à l'apparition de signaux supplémentaires dans les spectres de masse compliquant ainsi leur analyse. L'origine (échantillon ou fragmentation) des masses correspondant à des HAP plus légers peut être confirmée par des

analyses systématiques complémentaires basées sur la variation de l'énergie des lasers de désorption et d'ionisation.

Plusieurs isomères peuvent correspondre à un pic donné, ce qui conduit le nombre de HAP potentiellement présents à environ 40. Les attributions possibles et leurs intensités relatives mesurées par rapport au pic de $m/z=202$ (considéré comme pic de référence dans la gamme de masses des HAP) sont présentées dans le **Tableau 5.2**.

| m/z | Formule | Nom | Structure | Intensité relative (%) |
|------------|---------------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| 152 | $C_{12}H_8$ | Acénaphtylène |  | 6 |
| 166 | $C_{13}H_{10}$ | Fluorène |  | 3 |
| 178 | $C_{14}H_{10}$ | Anthracène |  | 7 |
| | | Phénanthrène |  | |
| 189 | $C_{15}H_{10} (-H)$ | 4H-Cyclopenta[def]phénanthrène |  | 13 |
| 202 | $C_{16}H_{10}$ | Pyrène |  | 100 |
| | | Acephenanthrylene |  | |
| | | Fluoranthene |  | |
| | | Aceanthrylene |  | |
| 216 | $C_{17}H_{12}$ | 1-Méthylpyrène |  | 16 |
| | | 1,2-Benzofluorene |  | |
| | | 2,3-Benzofluorene |  | |
| | | Pyrène, 4-méthyl- |  | |
| 228 | $C_{18}H_{12}$ | Benzo[c]phenanthrene |  | 8 |
| | | Triphenylene |  | |
| | | Chrysène |  | |
| | | Benz[a]anthracene |  | |
| | | Naphthacene |  | |

| m/z | Formule | Nom | Structure | Intensité relative (%) |
|-----|--------------------------------------|------------------------------------|---|------------------------|
| 239 | C ₁₉ H ₁₂ (-H) | 4H-Cyclopenta(def)chrysene |  | 4 |
| | | 4H-cyclopenta[def]triphenylene |  | |
| 252 | C ₂₀ H ₁₂ | Benzo[e]pyrène |  | 10 |
| | | Perylene |  | |
| | | Benz[j]aceanthrylene |  | |
| | | Benzo[b]fluoranthene |  | |
| | | Benzo[k]fluoranthene |  | |
| | | Benzo[a]pyrène |  | |
| 276 | C ₂₂ H ₁₂ | Benzo[ghi]perylene |  | 12 |
| | | Dibenzo[def,mno]chrysene |  | |
| | | o-Phenyleneperylene |  | |
| | | Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene |  | |
| 300 | C ₂₄ H ₁₂ | Coronene |  | 2 |
| 326 | C ₂₆ H ₁₄ | Naphtho[8,1,2-bcd]perylene |  | <1 |
| | | Dibenzo[cd,lm]perylene |  | |
| | | Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene |  | |
| | | Dibenzo[b,pqr]perylene |  | |
| | | Rubicene |  | |
| | | Dibenzo[b,ghi]perylene |  | |
| 350 | C ₂₈ H ₁₄ | Phenanthro[1,10,9,8-opqra]perylene |  | 2 |

| m/z | Formule | Nom | Structure | Intensité relative (%) |
|-----|---------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|
| | | Benzo[a]coronene |  | |
| | | Benzo[pqr]naphtho[8,1,2-bcd]perylene |  | |
| 374 | C ₃₀ H ₁₄ | Dibenzo[bc,d]coronene |  | 1 |
| | | Dibenzo[bc,ef]coronene |  | |
| | | Dibenzo[bc,kl]coronene |  | |

Tableau 5.2 – Attributions possibles (en terme de HAP) et les intensités relatives des signaux de masse obtenus par désorption laser d'un échantillon de suie de méthane. Sur fond grisé : les structures déterminées comme étant les plus stables [Stein, 1985].

Dans la région des grandes masses, plusieurs isomères de HAP (ou éventuellement d'espèces formées par leur fragmentation lors de l'analyse) peuvent correspondre à une masse détectée. La spectrométrie de masse ne permet pas en général de séparer les isomères (sauf dans le cas d'une ionisation sélective – cf. §-2.1.3.4, §-3.4.3), cependant à partir de considérations sur la stabilité des molécules il est possible d'en déduire les HAP le plus probables.

Stein et Fahr [Stein, 1985] ont en effet effectué des études de stabilité des hydrocarbures à haute température. Leurs calculs concernaient uniquement les hydrocarbures avec nombre pair d'atomes de carbone et d'hydrogène, considérés comme étant les plus stables ($C_{2n}H_{2m}$, $n=1-21$, $m=1-8$). Pour chaque formule élémentaire pouvant correspondre à plusieurs isomères, ils ont identifié l'isomère le plus stable, appelé « stabilomère », sur la base de calculs thermodynamiques (additivité des groupes). Les stabilomères s'apparentent pour la plupart à des HAP. Leur structure est représentée **Figure 5.11** sur la grille de stabilomères.

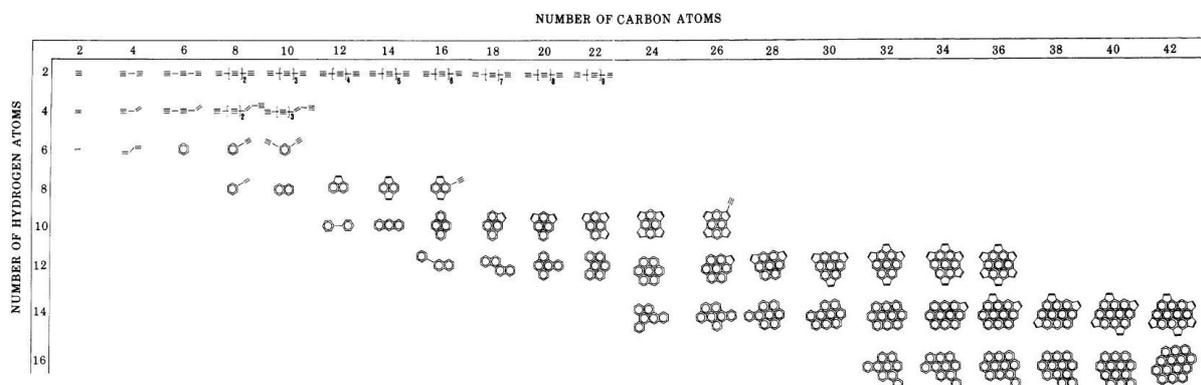


Figure 5.11 – Grille de stabilomères (d'après [Stein, 1985])

Les masses détectées dans nos spectres qui peuvent être attribuées aux stabilomères sont marquées sur fond grisé dans le **Tableau 5.2**. Elles sont les plus nombreuses parmi les pics détectés dans la gamme des HAP (masse > 130 uma) et les plus abondantes : ensemble, les stabilomères comptent pour plus de 80 % de l'ensemble des espèces détectées et 60 % des espèces en excluant le pic le plus intense ($m/z=202$). La prédominance de stabilomères dans la phase gaz [McEnally, 1999] et sur des suies [Dobbins, 1995, 1998] avait été rapportée auparavant dans des flammes de diffusion coannulaires. Le **Tableau 5.3** indique les intensités relatives des HAP, en fonction de leur position par rapport à la grille de stabilité de Stein.

| Nombre d'atomes de hydrogène (H) | Nombre d'atomes de carbone (C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | |
| 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | 3 | 8 | 13 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | 16 | 8 | 4 | 10 | | 12 | | 2 | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | | | | 1 | | 2 | | 1 | |
| 16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tableau 5.3 – Intensités relatives des signaux présents dans le spectre de masse des suies issues d'une flamme de diffusion de méthane. En grisé : les stabilomères

Dans notre cas, quelques pics, notamment à $m/z = 166$ ($C_{13}H_{10}$), 189 ($C_{15}H_{10} (-H)$), 216 ($C_{17}H_{12}$) et 239 ($C_{19}H_{12} (-H)$), ne se retrouvent pas dans la liste de stabilomères. Les formules brutes qui leur correspondent ont un nombre impair d'atomes de carbone, donc n'ont pas été prises en compte par les études de Stein et Fahr [Stein, 1985]. En effet, les structures possibles pour ces espèces ne sont pas complètement aromatiques ; des liaisons C-H aliphatiques sont présentes dans des groupements méthyle ou méthylène, greffés sur le noyau aromatique, ce qui leur confère une stabilité inférieure par rapport au HAP équivalents. Les HAP contenant des tels cycles à 5 atomes de carbone peuvent perdre facilement un atome d'hydrogène et sont détectés par spectrométrie de masse à la masse $m-1$ (notre cas, [Hankin, 1999]) ou par deux pics d'intensité comparable aux masses m et $m-1$ [Apicella, 2007].

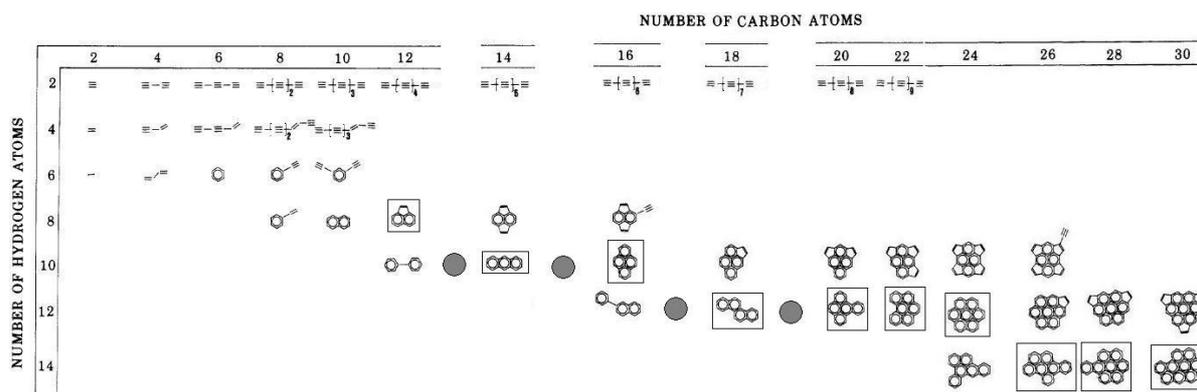


Figure 5.12 – HAP détectés dans les suies issues d’une flamme de méthane, « placés » sur la grille de stabilité (structures encadrées). Les cercles indiquent les positions, par rapport à cette grille des HAP détectés, ayant un nombre impair d’atomes de carbone.

Une représentation (**Figure 5.12**) des masses détectées dans nos spectres par rapport à la grille de stabilité de Stein indique la présence majoritaire de HAP benzéniques (en effet, excepté l’acénaphthylène aucun autre stabilomère avec des cycles penta-atomique n’a été détecté). On constate que des espèces à nombre impair d’atomes de carbone, formées probablement par l’addition d’un groupement méthylène à un HAP angulaire [Apicella, 2007], sont mises en évidence entre les stabilomères. Rappelons (cf §5.1.1.2) que Mathieu et coll. [Mathieu, 2007] avaient également décelé la présence de masses qui proviennent probablement de HAP comprenant un cycle penta-atomique.

- **Analyse des fragments**

La partie du spectre de masse correspondant à $m/z < 130$ de la Figure 5.10 est représentée **Figure 5.13**. On observe une succession de séries de pics séparés de 1 unité de masse, soit la masse d’un atome d’hydrogène. Les têtes de séries correspondent aux agrégats d’atomes de carbone et sont séparées de 12 uma (la masse d’un atome de carbone). Ces pics ont été attribués aux espèces C_xH_y . L’aspect général des spectres dans cette région est tout à fait comparable à celui des spectres de HAP purs (cf. §-3.2). C’est pourquoi, contrairement à Dobbins et coll. [Dobbins, 1998] qui avaient attribué la présence de clusters de carbone (avec un ou deux atomes d’hydrogène) à la fragmentation de la matrice suie causée par une énergie laser relativement importante, nous avons considéré que les pics observés dans cette gamme de masse sont essentiellement issus des produits de fragmentation des HAP désorbés. Nous avons d’ailleurs vérifié que la matrice carbonée ne se dégradait pas avec l’énergie laser que nous utilisons (cf. §-4.2.2).

La mise en évidence d'éventuelles espèces aliphatiques n'est pas possible étant donnée la présence importante de fragments dans la portion de spectre concernée. Elle deviendra possible avec la configuration laser «cylindrique» détaillée dans le §-3.4.2, pour le laser d'ionisation. Elle deviendra possible avec la configuration laser «cylindrique» détaillée dans le §-3.4.2, pour le laser d'ionisation.

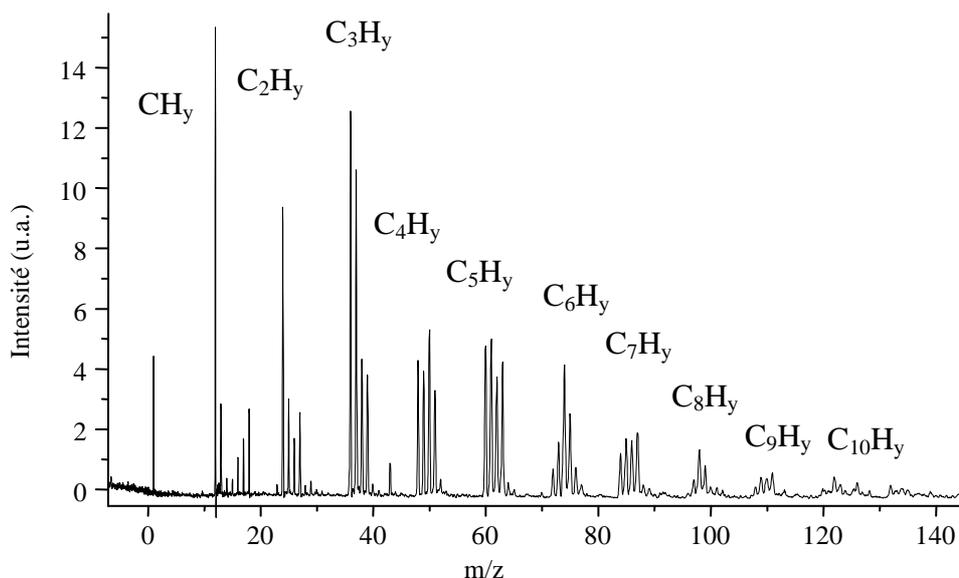


Figure 5.13 – Fragments C_xH_y dans un spectre de masse d'un échantillon de suies

Le spectre présenté précédemment (Figure 5.9) a été obtenu en moyennant 10 impulsions laser pour améliorer le rapport signal sur bruit. Afin d'éviter toute dégradation de la surface sous l'exposition laser, certains d'auteurs utilisent une surface fraîche pour chaque tir laser et moyennent leurs spectres sur plusieurs tirs. La bonne sensibilité de notre technique nous permet d'enregistrer le spectre de masse tir à tir et de vérifier le comportement de la surface après plusieurs tirs laser.

- **Analyse « tir à tir »**

La **Figure 5.14** représente six spectres successifs enregistrés pour une même position de l'impact laser sur la surface de l'échantillon ($E_{dés} = 0,5$ mJ/pulse, $E_{ion} = 30$ mJ/pulse).

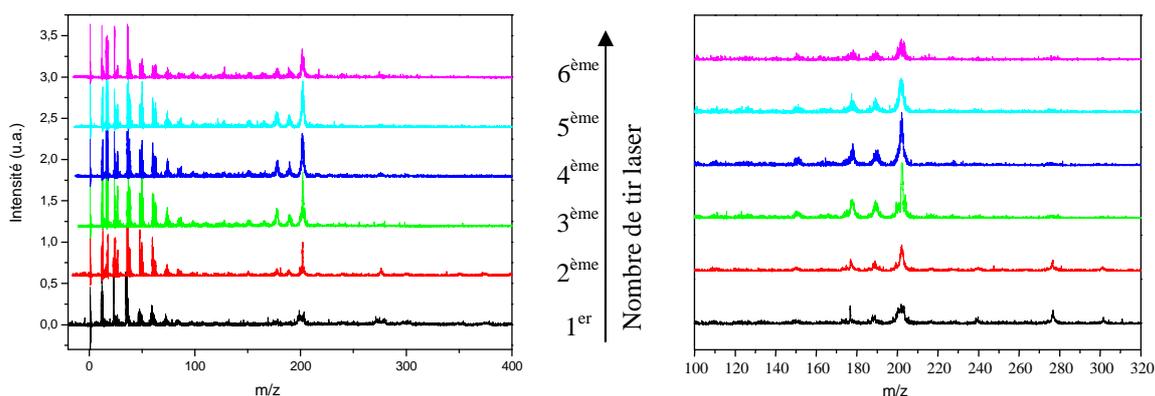


Figure 5.14 – Analyse tir à tir d’un échantillon de suie prélevé dans la flamme de méthane, à 50 mm HAB

Nous avons constaté globalement une bonne reproductibilité des spectres. Le 1^{er} tir est généralement pauvre en signal avec des pics assez larges. Après ce premier coup, la résolution des spectres s’améliore, ainsi que l’intensité du signal. Le maximum de signal des HAP est atteint après 2–3 coups, puis il diminue lentement pour finalement atteindre les caractéristiques du spectre résiduel au bout d’une vingtaine de tirs. Une diminution d’intensité similaire avait également été remarquée dans le cas des suies synthétiques et avait été expliquée par le nettoyage de la surface (c’est-à-dire par la désorption de la totalité des espèces adsorbées), sans atteindre les couches profondes de l’échantillon au risque de détruire la matrice. D’une manière générale, le comportement similaire des spectres pour les deux types d’échantillons constitue une piste intéressante pour conférer aux suies synthétiques un caractère de « suie » modèle pour des quantifications ultérieures de HAP.

- **Analyse en fonction de la hauteur de prélèvement**

L’échantillon décrit précédemment avait été récolté à 50 mm HAB et compte tenu de la cartographie de la flamme de méthane (Figure 5.6), correspond à des suies matures. Un autre échantillon a été prélevé à 20 mm HAB c’est à dire dans la zone de nucléation des suies et analysé dans les mêmes conditions. ($E_{dés} = 0,5 \text{ mJ/pulse}$, $E_{ion} = 30 \text{ mJ/pulse}$).



Figure 5.15 – Photos des échantillons de suies prélevés à (a) 50 mm ; (b) 20 mm au dessus du brûleur

La **Figure 5.15** montre des échantillons types prélevés à 20 et 50 mm HAB pour une même durée de pompage. A 20 mm on ne peut exclure la possibilité de condensation de HAP gazeux pendant le prélèvement, la couleur jaunâtre (par endroits) de la pastille après le prélèvement pourrait le confirmer. Le spectre de masse « coup par coup » ou moyenné (**Figure 5.16**), d'un échantillon récolté à 20 mm, révèle la présence de masses plus petites qu'à 50 mm. Le pic le plus important correspond comme précédemment à la masse 202.

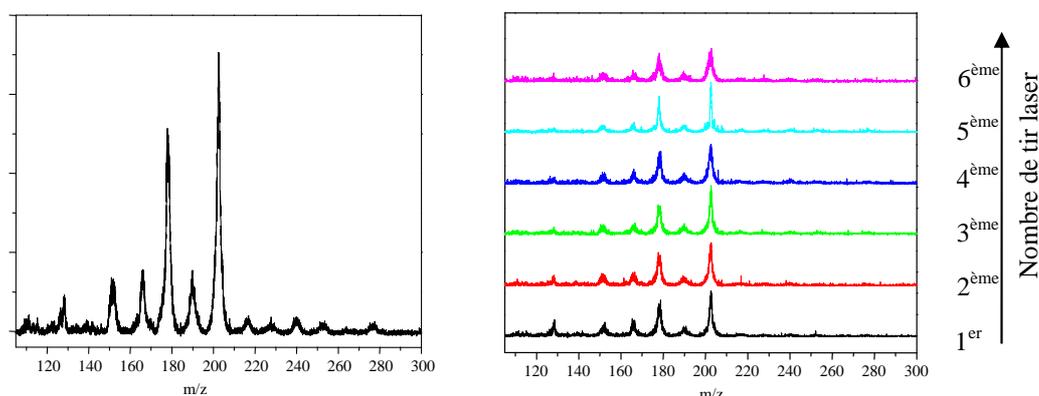


Figure 5.16 – Spectres de masse d'un échantillon de suie issue d'une flamme de méthane, prélevé à 20 mm HAB. (a) moyenne sur 10 spectres ; (b) les six premiers spectres obtenus sur un même point à la surface de l'échantillon

| m/z | Nom |
|-----|--|
| 128 | Naphtalène |
| 152 | Acénaphtylène |
| 166 | Fluorène |
| 178 | Anthracène, Phénanthrène |
| 190 | 4H-Cyclopenta[def]phenanthrene |
| 202 | Pyrène, Fluorantène, Acephenanthrylene, Aceanthrylene |

Tableau 5.4 – Principaux HAP (de masse < 202 uma) détectés sur des suies d'une flamme de diffusion de méthane. Les HAP plus lourds, ont été détectés aux masses : 216, 228, 239 et 252, leurs structures possibles sont représentées dans le Tableau 5.2.

Les attributions des masses sont indiquées dans le **Tableau 5.4**. Le naphthalène ($m/z = 128$), présent très sporadiquement dans les échantillons de suies matures, est clairement visible dans tous les spectres de suies récoltées à 20 mm. Le HAP le plus lourd détecté pour ce type de suies est 100 uma inférieur au plus grand HAP présent dans les suies matures. Globalement, le spectre de masse des suies prélevées à 50 mm est plus riche en HAP lourds, que celui obtenu pour les suies récoltées à 20 mm, conformément au mécanisme de croissance des HAP.

5.2.5.2 Flammes d'acétylène

L'idée de départ en travaillant sur des suies d'acétylène et de méthane était d'observer une influence éventuelle du type de combustible sur la composition chimique de surface des suies. Cependant les différences de structures de flamme, mises en évidence sur les cartographies de HAP et suies (cf. §-5.2.3 et §-5.2.4) réalisées en parallèle avec cette étude, ne permettent pas cette comparaison. Notre étude s'est donc focalisée davantage sur l'influence de la richesse puis du temps de réaction sur les spectres de masse de deux flammes de prémélange acétylène/air de richesse 2,9 et 3,5.

- **Flamme acétylène/air, richesse 2,9**

La **Figure 5.17** présente un spectre moyenné sur 10 impulsions et l'analyse tir à tir d'une flamme de richesse 2,9, obtenus avec les conditions de désorption/ionisation habituelles ($E_{dés} = 0,5$ mJ/pulse, $E_{ion} = 30$ mJ/pulse).

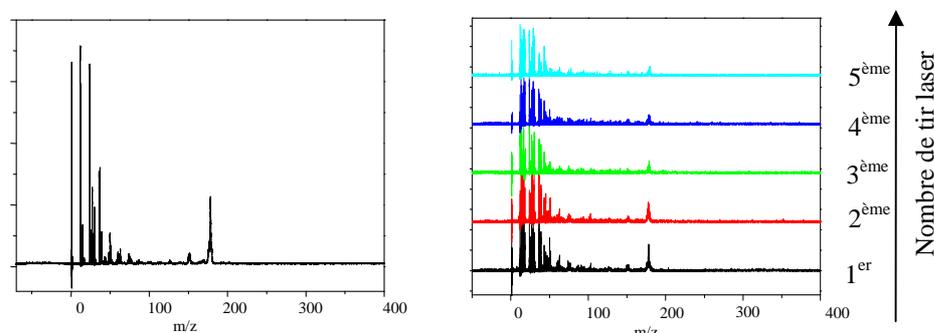


Figure 5.17 – Spectres de masse d'un échantillon de suie issue d'une flamme d'acétylène de richesse 2,9, prélevé à 50 mm HAB (a) moyenne sur 10 spectres ; (b) les cinq premiers spectres obtenus sur un même point à la surface de l'échantillon

Les spectres enregistrés sont pauvres tant en nombre de pics qu'en intensité. Le signal dominant pour cet échantillon est obtenu pour $m/z = 178$, correspondant à un HAP avec la formule brute $C_{14}H_{10}$, donc trois cycles aromatiques. Cette formule peut indiquer l'anthracène ou le phénanthrène (ou un mélange de deux). Les études de Stein ([Stein, 1985]) indiquent une stabilité plus importante de l'anthracène, cependant, plusieurs auteurs ont attribué le signal à $m/z = 178$ au phénanthrène, basés sur son efficacité d'ionisation plus importante [Haefliger, 1998, 2000a ; McKay, 1996].

Notons aussi que le deuxième signal le plus intense correspond à $m/z=152$. Son intensité relative par rapport à celle de $m/z = 178$ est de $\sim 13 \%$, ce qui suggère qu'il provient de la fragmentation de l'espèce à 178 uma conformément aux spectres référencés par la NIST et qui indiquent pour le phénanthrène, une intensité relative du fragment (152 uma) de 13.3% alors qu'elle est de 6,8 % pour l'anthracène [NIST]. Ce fragment avait également été identifié dans les mêmes proportions sur nos spectres de HAP purs.

L'analyse « coup par coup » indique une disparition beaucoup plus rapide du signal que pour les suies "méthane", cette tendance est également vérifiée pour la flamme plus riche (3,5).

- **Flamme acétylène/air, richesse 3,5**

La troisième flamme de cette étude préliminaire est une flamme de prémélange d'acétylène de richesse 3,5.

- **Analyse du spectre de masse à 50 mm**

Le spectre de masse obtenu par désorption laser/ionisation laser ($E_{dés} = 0,5$ mJ/pulse, $E_{ion} = 30$ mJ/pulse) d'un échantillon récolté à 50 mm est présenté **Figure 5.18**.

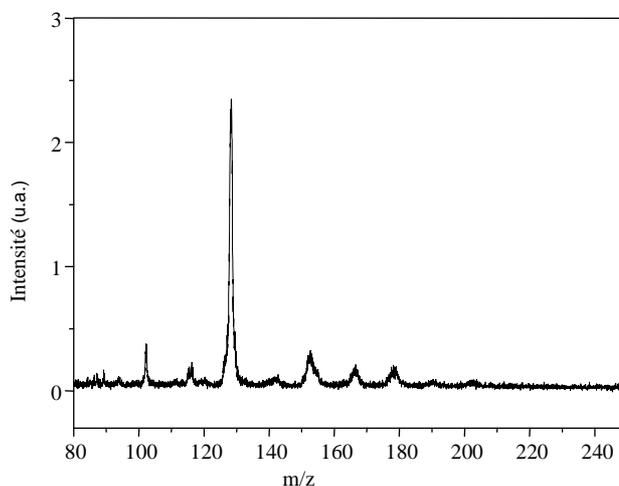


Figure 5.18 – Spectre de masse d'un échantillon de suie prélevé dans la flamme d'acétylène de richesse 3,5 à 50 mm HAB

Le signal dominant dans la gamme des masses des HAP est celui à $m/z = 128$. Il correspond au naphthalène ($C_{10}H_8$), qui est composé de seulement deux cycles aromatiques. On observe également très nettement le phénylacétylène ($m/z = 102$), dont la détection est favorisée par l'absence de fragments dans cette zone de masses contrairement aux suies précédemment étudiées. Toutefois ce pic étant également visible sur les spectres de naphthalène pur dans des proportions similaires (cf. §-3.2.), nous l'avons attribué à un fragment de cette molécule.

Les masses observées et leur attribution sont répertoriées dans le **Tableau 5.5**. Elles se positionnent entre 116 et 202 uma ce qui les situe dans une gamme beaucoup plus basse que celle traditionnellement rencontrée dans la littérature, soit par impossibilité technique du fait de la volatilisation des espèces, soit par absence de signal. Le fait d'étudier des flammes d'acétylène très faiblement suitées avec de "jeunes" suies pourrait en partie expliquer ces différences. L'autre raison est liée aux performances de notre dispositif d'analyse qui nous permet d'atteindre les espèces volatiles (grâce au système de refroidissement des suies).

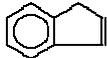
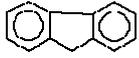
| m/z | Nom | Formule | Structure |
|------------|---|----------------|---|
| 116 | Indène | C_9H_8 |  |
| 128 | Naphtalène | $C_{10}H_8$ |  |
| 152 | Acénaphthylène | $C_{12}H_8$ |  |
| 166 | Fluorène | $C_{13}H_{10}$ |  |
| 178 | Anthracène | $C_{14}H_{10}$ |  |
| | Phénanthrène | $C_{14}H_{10}$ |  |
| 190 | 4H-Cyclopenta[def]phénanthrène | $C_{15}H_{10}$ |  |
| 202 | Pyrène, Fluorantène, Acephenanthrylene, Aceanthrylene | $C_{16}H_{10}$ | |

Tableau 5.5 – Principaux HAP détectés dans la phase adsorbée des suies issues de la flamme de prémélange d'acétylène de richesse 3,5 prélevées à une HAB de 50 mm.

On notera la mise en évidence de l'indène ($m/z=116$). Cette espèce est présente dans la phase gaz de flammes riches [McEnally, 1999]. L'indène participe à la formation de l'anthracène

et du phénanthrène ($m/z=178$) [Böhm, 1988], deux HAP que l'on retrouve à une hauteur plus élevée de la flamme, comme nous le présentons ci-après.

○ **Analyse en fonction de la hauteur de prélèvement**

La hauteur importante de la flamme d'acétylène vis à vis de notre résolution verticale, nous a permis de réaliser l'échantillonnage en plusieurs points pour mieux suivre l'évolution des principales espèces présentes dans la phase particulaire. L'augmentation de la hauteur de prélèvement s'accompagne d'une diminution du signal de naphthalène et l'apparition progressive d'un signal à $m/z = 178$. Deux spectres, obtenus à 75 et 150 mm HAB sont présentés **Figure 5.19**.

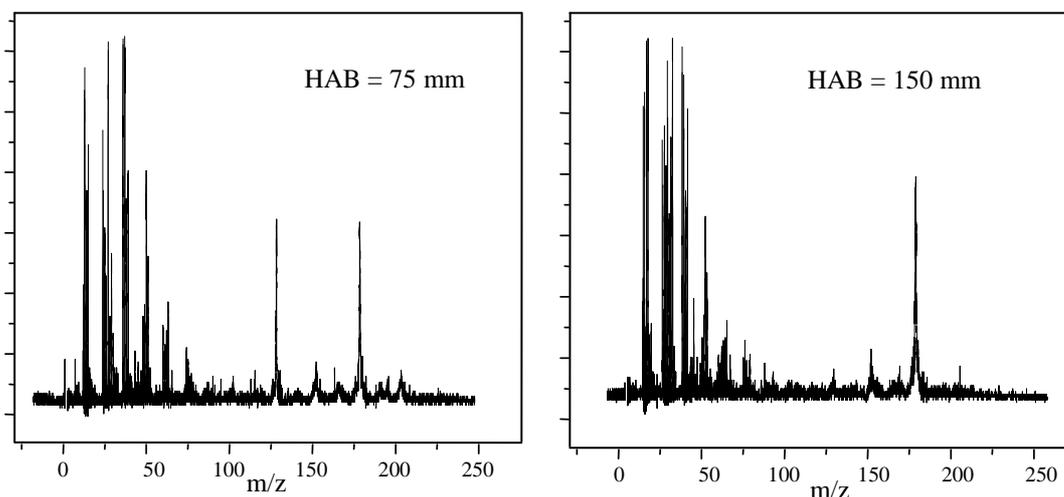


Figure 5.19 – Spectres de masse obtenus pour des suies récoltées à 75 mm et 150 mm HAB.

Bien qu'il soit délicat de comparer les intensités de signaux obtenus sur des échantillons de suies différents, l'évolution relative des pics de masse obtenus sur un même échantillon est considérée comme fiable. Ce type d'analyse comparative a été présenté dans [Dobbins 1995, 1998 ; Fletcher, 1998]. Nous avons donc tracé l'évolution du rapport des signaux obtenus aux masses 178 et 128 sur la somme des signaux mesurables (hors fragment) en fonction de la hauteur dans la flamme. Le signal d'indène très bruité n'a pu être exploité mais on observe sa disparition complète au delà de 125 mm, suggérant qu'il participe à la formation de HAP de masse 178, conformément au mécanisme proposé par Böhm [Böhm, 1988]. La **Figure 5.20** met bien en valeur l'évolution des petits HAP au profit des plus gros avec le temps de réaction.

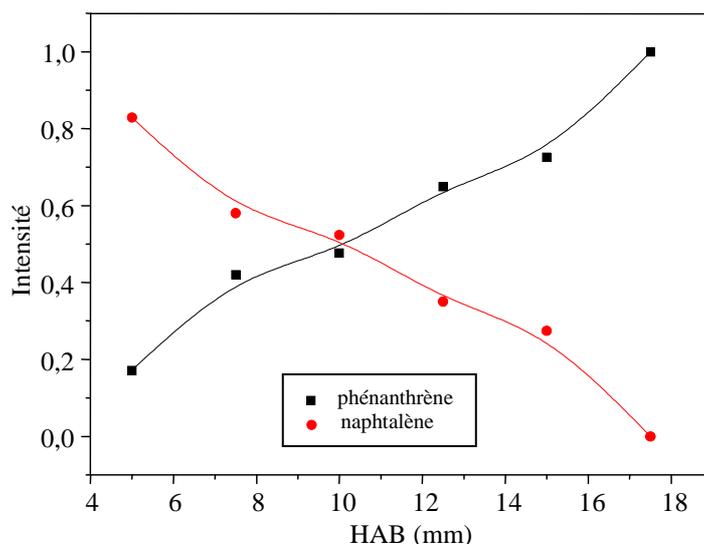


Figure 5.20 – Evolution relative de signal de phénanthrène (■) et du naphthalène (●) en fonction de HAB dans une flamme d'acétylène de richesse 3,5

Pour conclure sur les prélèvements effectués dans nos flammes, il est nécessaire de préciser que pour une hauteur donnée, le stade de formation des suies est différent. Ainsi la hauteur 50 mm correspond à la longueur totale visible de la flamme de méthane, mais seulement 40 % et 25 % des hauteurs des flammes d'acétylène de richesse 2,9 et 3,5 respectivement. Ceci est illustré sur la **Figure 5.21**.

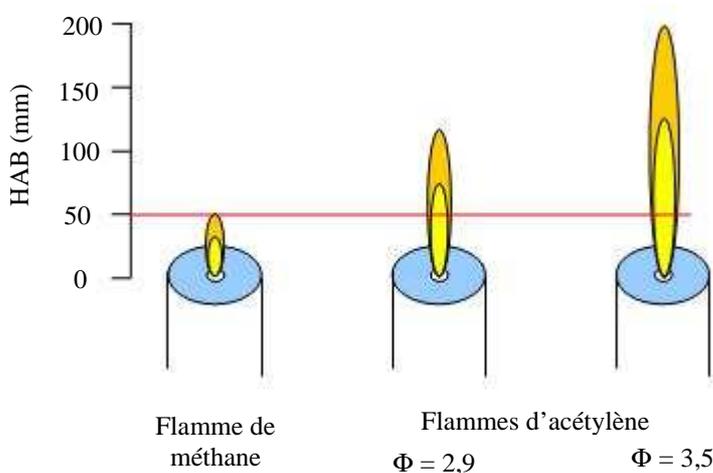


Figure 5.21 – HAB de prélèvement et les hauteurs de trois flammes analysées

Nous avons observé que les masses principales correspondaient à des HAP de 4 cycles (202 uma) dans la flamme de méthane, 3 cycles (178 uma) dans la flamme acétylène 2,9, et enfin 2 cycles (128 uma) dans la flamme acétylène 3,5, à l' hauteur de prélèvement considérée. Il est

possible que cette évolution de la structure du spectre soit corrélée en partie avec le temps de séjour des particules de suies dans la flamme.

5.3 Conclusions

Dans ce chapitre, après une étude bibliographique qui indique le potentiel très important de l'étude de la composition chimique des suies pour la compréhension de leur processus de formation dans les flammes, nous avons présenté les résultats des premières analyses par LD/LI-MS effectuées dans le cadre de cette thèse sur des échantillons de suies.

Des prélèvements de suies ont été effectués dans trois flammes « jet » très différentes du point de vue de leur structure chimique : une flamme de diffusion de méthane, et deux flammes de prémélange acétylène/air de richesse 2,9 et 3,5. Leur particularité est qu'elles sont très peu suitées par rapport à celles étudiées dans la littérature. Ces trois flammes avaient fait l'objet de diagnostics laser in situ par couplage LII/LIF dans une thèse parallèle, qui avait permis d'accéder aux cartographies de fraction volumique de suies et de LIF de HAP sur les 5 premiers centimètres de chaque flamme. Ces cartographies sont utiles pour interpréter les résultats, à savoir pour identifier les zones de présence ou non de HAP gazeux dans la zone de prélèvement des suies. Ces HAP gazeux sont en effet susceptibles de se condenser sur les particules de suies pendant leur transit durant le prélèvement ou sur le filtre utilisé pour la collecte des suies. Nous avons ainsi pu isoler dans la flamme de méthane une zone exempte de HAP, alors que HAP et suies sont présents sur toute la hauteur investiguée des flammes de prémélange.

L'essentiel des échantillons a été prélevé à distance fixe du brûleur (50 mm). Compte tenu de la longueur des trois flammes, la zone de prélèvement correspond à l'extrémité de la flamme de méthane et à 40 % et 25 % de la hauteur des flammes d'acétylène de richesse 2,9 et 3,5 respectivement. Les spectres révèlent une structure plutôt orientée vers de petits HAP par rapport aux spectres de suies répertoriés dans la littérature. Il s'agit majoritairement de stabilomères, d'autres espèces (essentiellement des HAP) avec un nombre impair d'atomes de carbone ont été identifiées. Les HAP majoritaires sont respectivement le pyrène (4 cycles) dans la flamme de méthane, la masse 178 (3 cycles) dans la flamme d'acétylène 2,9, et le naphthalène (2 cycles) dans la flamme d'acétylène 3,5. Il pourrait y avoir une corrélation entre cette tendance observée et le temps de séjour des suies dans les flammes. Bien entendu d'autres paramètres, notamment la température, ont un rôle très important dans les processus de formation des suies et leur composition [Mathieu, 2007]. La température n'a pas été mesurée dans ce travail.

L'évolution de la composition de surface des suies avec la hauteur dans la flamme indique des résultats cohérents avec le processus de croissance des HAP.

Concernant les performances de la méthode de mesure, tous les spectres de masse présentés dans ce chapitre ont été réalisés avec l'ionisation en configuration « sphérique » (cf. §-3.4.2) et sont donc affectés par la fragmentation. Pour des raisons de chronologie de la thèse, les nouvelles performances atteintes avec une configuration « cylindrique » du laser de ionisation n'ont pu être appliquées au moment où les prélèvements de suies ont été effectués. Nous savons aujourd'hui que cette configuration permet de s'affranchir complètement de ce problème sur des suies réelles. Il s'ensuit que la présence éventuelle d'espèces aliphatiques, masquées par les fragments d'HAP de masse moléculaire plus importante, n'a pu être évaluée dans ce travail. D'autre part, avec des conditions d'ionisation plus « douces » (densité locale d'énergie réduite) la réduction/élimination de la fragmentation mènera à une augmentation des signaux relatifs à des HAP de masse élevée, favorisant ainsi leur mise en évidence.

Nous avons montré que des mesures tir à tir étaient réalisables ce qui permet d'imaginer un développement de l'expérimentation vers un couplage en ligne avec un brûleur. La « durée de vie » du HAP avec le nombre de tirs laser est probablement une voie d'analyse à explorer, pour ce qui concerne le type de liaison du HAP avec la matrice carbonée et peut-être l'origine du HAP (condensé ou adsorbé). Globalement le comportement des suies réelles vis à vis de l'énergie laser et du nombre d'impulsions est proche de celui des suies synthétiques. Ceci reste à confirmer dans des études plus systématiques mais permet d'envisager le développement d'une procédure de calibrage via les suies synthétiques dopées avec des quantités connues de HAP.

L'utilisation d'un système de refroidissement a permis la détection, dans la phase adsorbée des suies, d'espèces très volatiles (indène, naphthalène) qui ne sont généralement pas rapportées dans des études de désorption laser.

La méthodologie mise en œuvre au cours de cette thèse pour l'analyse de la composition chimique de suies constitue le socle des expérimentations actuelles dont les principales améliorations concernent un prélèvement résolu spatialement au sein des flammes étudiées et une ionisation laser sans fragmentation.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal des travaux menés pendant cette thèse de doctorat a été la mise en œuvre et la caractérisation d'une méthode expérimentale adaptée à l'analyse sensible et sélective de la phase adsorbée des particules de suies issues des processus de combustion. Notre choix s'est porté sur un couplage de trois techniques : la désorption laser, l'ionisation multi-photonique et la spectrométrie de masse, mettant ainsi à profit l'expérience acquise précédemment dans l'utilisation de ces techniques par l'équipe ANATRAC du Laboratoire PhLAM (notamment par l'étude d'échantillons à base de glace). Parallèlement, ce travail bénéficiait de l'expertise de l'équipe « Combustion » du Laboratoire PC2A en ce qui concerne la caractérisation des flammes, notamment par des diagnostics laser in-situ. La mise en commun de ces compétences a donné lieu à un projet, développé au sein du CERLA, ayant comme objectif la détermination de la composition de surface des suies selon le stade de la combustion et la nature du carburant. Ce projet a reçu un important soutien au niveau régional (CPER TAT T21 « Emissions polluantes », CPER IRENI), et récemment au niveau national (ANR SOOT). Le travail présenté dans ce manuscrit constitue la première thèse de doctorat effectuée dans le cadre de ce projet. De ce fait, il est plus orienté vers la mise en œuvre et l'optimisation de la technique d'analyse, que vers une compréhension des mécanismes de formation des suies dans les flammes, à travers les informations obtenues sur les HAP adsorbés. Néanmoins, nous pensons qu'il a ouvert la voie pour des développements importants dans ce domaine, en fournissant une base de départ pour des travaux ultérieurs, comme ceux de la thèse d'A. Faccineto. Nous présenterons ces perspectives ci-dessous, après avoir fait une énumération des principaux résultats de cette thèse.

- ***Résultats marquants***

Les premiers essais d'application de la technique expérimentale à l'étude d'échantillons de suies ont révélé la complexité des résultats dont l'interprétation est ardue, du fait notamment de la richesse des spectres de masse, de la fragmentation, de l'impact de divers paramètres expérimentaux, etc. Cette complexité nous a menés à envisager une stratégie en trois étapes afin d'acquérir une compréhension des phénomènes impliqués et une maîtrise de la méthode analytique la plus complète possible. Ainsi, de manière progressive, nous avons commencé par l'étude d'échantillons de HAP purs ou de mélanges de HAP, pour passer ensuite à l'analyse

d'échantillons de « suies synthétiques », obtenus par adsorption de HAP sur différentes surfaces carbonées, et enfin, à l'analyse d'échantillons de suies « naturelles », i.e. collectées directement dans les flammes.

Lors de la première étape de ce programme, nous avons notamment étudié l'influence des paramètres liés à la désorption et à l'ionisation sur les spectres de masse obtenus. Ainsi, au niveau de la désorption, deux approches ont été testées, une par excitation électronique avec un laser visible à 532 nm, et l'autre par excitation vibrationnelle résonnante avec un rayonnement infrarouge à 3,3 microns. L'excitation visible a révélé une réponse spécifique de chaque HAP à l'énergie de l'impulsion laser, résultat qui offre des perspectives intéressantes en termes de sélectivité de l'analyse, mais également en vue de rendre cette technique quantitative [Mihesan, 2007 ; Elsila, 2004]. Dans le cadre du couplage vibrationnel en utilisant le mode d'élongation C-H, nous avons prouvé le caractère parfaitement résonnant de la désorption et nous avons également mis en évidence des possibilités de sélectivité de cette approche dans le cas des mélanges. De plus, un comportement différent a été observé en ce qui concerne la dynamique de la plume de désorption et ce comportement a été expliqué dans le cadre d'un modèle simplifié que nous avons développé.

Au niveau de l'ionisation, les travaux commencés dans cette thèse, ont révélé la nécessité d'adapter la géométrie de faisceau laser aux échantillons utilisés. Ainsi, d'une géométrie en faisceau focalisé par lentille sphérique, nous sommes passés progressivement à une focalisation par lentille cylindrique, ce qui a permis une amélioration importante de la sensibilité (actuellement dans le domaine des attomoles), tout en éliminant la fragmentation dans les spectres de masse. Ces travaux ont permis aussi une meilleure compréhension au niveau fondamental des processus de fragmentation et du couplage entre les processus de désorption et d'ionisation à travers l'énergie interne des molécules [Mihesan, 2006b ; Faccinetto, 2007].

Dans le cadre de la deuxième étape de la « feuille de route » énoncée ci-dessus, nous avons notamment prouvé que notre technique d'analyse s'adresse exclusivement à la phase adsorbée, i.e. sans apport de signaux « parasites » provenant de la destruction de la matrice de carbone (substrat). Cette étape a permis également d'avoir une estimation de la limite de détection, par l'adsorption de quantités connues de HAP (approche quantitative rendue possible par une étude spectrophotométrique).

Enfin, dans la troisième étape, nous avons analysé des échantillons de suies prélevés dans des flammes jet : une flamme de diffusion de méthane et deux flammes de prémélange acétylène/air. Malgré la présence de fragmentation en configuration « lentille sphérique », les spectres nous renseignent sur la nature des espèces présentes à la surface des suies :

essentiellement des HAP stabilomères comprenant un nombre assez faible de cycles. Les HAP majoritaires sont respectivement le pyrène (4 cycles) dans la flamme de méthane, la masse 178 (3 cycles) dans la flamme d'acétylène de richesse 2,9, et le naphthalène (2 cycles) dans la flamme d'acétylène de richesse 3,5. Les spectres de masse indiquent une légère modification vers les HAP plus lourds avec la hauteur de prélèvement dans la flamme, c'est-à-dire avec le temps de séjour des suies. Le refroidissement des échantillons s'est avéré déterminant dans le cas de notre application qui révèle des suies au contenu très volatile (petits HAP). Nous avons montré que le comportement des signaux de masse, obtenus sur les suies réelles, vis à vis de l'énergie du laser et en dynamique était proche de celui observé sur des suies synthétiques, conférant à ces dernières un label de « suies » modèle qui pourra s'avérer très utile pour la phase de calibrage. Il est clair que ces premières analyses ne permettent pas d'affiner les connaissances actuelles sur les processus de formation des suies dans les flammes. Cependant nous espérons que cet objectif sera atteint dans le cadre de la thèse en cours (A. Faccinnetto) compte tenu de la démonstration des performances de notre installation, des récentes améliorations qui lui ont été apportées, et de son couplage très attractif avec les diagnostics laser utilisés en parallèle in situ dans les flammes.

- ***Perspectives de recherches***

La technique d'analyse initiée dans le cadre de cette thèse est maintenant opérationnelle. Cependant, de nouvelles voies d'exploration sont ouvertes pour l'amélioration des paramètres expérimentaux ou l'adaptation de la méthode aux systèmes étudiés. Ces directions de recherche concernent notamment le régime temporel des lasers de désorption / ionisation, l'ionisation multi-photonique résonnante, les aspects quantitatifs, ou bien l'analyse en ligne de particules de suies individuelles extraites des flammes.

- **Excitation laser ultra-rapide – Développement d'un dispositif mobile**

La première voie de recherche s'est ouverte grâce à l'acquisition récente dans le cadre du CERLA d'un laser femtoseconde / picoseconde doté d'un module OPO/OPA pour l'accordabilité en longueur d'onde (de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge moyen). L'utilisation d'un tel rayonnement permettrait par exemple d'investiguer l'influence de la durée d'impulsion sur les étapes de désorption (mécanismes thermiques induits) ou d'ionisation (fragmentation, sections efficaces). Afin d'utiliser pleinement les capacités d'un tel instrument (fonctionnant en régime de temps partagé multi-utilisateurs), nous avons développé pendant cette thèse un nouveau dispositif expérimental mobile, doté d'un système de pompage différentiel (permettant à la fois

un refroidissement efficace et le travail à des pressions plus élevées dans la perspective d'un prélèvement on-line sur le brûleur), et capable d'être déplacé facilement sur le site du laser femtoseconde. Brièvement, cet équipement dépassera les contraintes du dispositif actuel non seulement en terme de mobilité, mais également en terme de souplesse d'utilisation. Ainsi, l'enceinte à entrées multiples permettra la mise en œuvre de techniques d'analyse et de diagnostic complémentaires (e.g. fluorescence induite par laser ou CRDS dans la plume de désorption). Dans ce même souci de complémentarité, notre choix d'analyseur en masse s'est porté sur un spectromètre quadripolaire rapide (HIDEN Analytical) qui pourra être utilisé au choix en ionisation par bombardement électronique ou en ionisation multi-photonique. Certaines de ses fonctionnalités seront très utiles dans les études sélectives que nous envisageons (e.g. scan automatique de l'énergie des électrons, analyse de l'énergie cinétique des particules désorbées etc.). Signalons enfin qu'il comporte un mode d'analyse des particules ionisées directement au moment de la désorption.

Les premières expériences effectuées sur des échantillons test nous ont montré la grande sensibilité de cet instrument.

- **Sélectivité de la technique**

Dans le but de rendre la technique plus sélective, plusieurs voies sont envisagées. Nous avons montré dans le Chapitre 3 que l'intérêt de l'ionisation multi-photonique résonnante pouvait être limité dans le cas des HAP, du fait de la largeur de leurs structures spectrales à température ambiante. Par ailleurs une ionisation à deux couleurs s'avère nécessaire pour optimiser le rendement d'ionisation tout en s'affranchissant de la fragmentation. Bien que plus difficile à mettre en œuvre, cette expérience est réalisable grâce aux deux lasers accordables disponibles au CERLA. La solution du problème lié à la largeur spectrale passe par un refroidissement supplémentaire des molécules éjectées à l'aide d'un jet moléculaire obtenu par pompage différentiel. Ce pompage est maintenant disponible sur la nouvelle installation expérimentale décrite ci-dessus.

Par ailleurs, la complexité décrite précédemment laisse penser que la technique REMPI, même à deux couleurs, ne peut pas fournir à elle seule une approche généralement valable pour la détection sélective des HAP de masse élevée. Dans cette optique, l'approche proposée dans le cadre de cette thèse, basée sur une étude paramétrique du processus de désorption laser de chaque HAP, constitue un outil nouveau et la combinaison de ces deux approches sélectives (au niveau de l'ionisation **et de la désorption**) sera testée dans l'espoir de donner un protocole expérimental original et d'une grande généralité.

- **Aspect quantitatif**

Un aspect important dans la définition d'une méthode analytique concerne son potentiel de mesure quantitative. Nous avons vu tout au long de cette thèse l'importance des différents paramètres expérimentaux, pris séparément ou ensemble, sur les processus physiques entrant en jeu. Quelques avancées ont été obtenues notamment par l'utilisation d'échantillons « synthétiques » de composition connue, dans une optique de calibration. Néanmoins, il reste encore beaucoup de travail pour accroître la généralité et le pouvoir prédictif de cette approche.

Une autre voie intéressante à l'étude pour le calibrage des spectres de suies passe par l'utilisation d'une thermobalance couplée à un spectromètre de masse, récemment acquise (financement BQR USTL). Cet outil pourrait permettre des intercomparaisons entre les analyses par désorption thermique et désorption laser sur des échantillons de suies abondants (nécessité de la thermobalance). Des approches plus fondamentales portant sur la détermination de sections efficaces d'ionisation sont envisagées.

- **Vers une analyse en temps réel résolue spatialement**

A moyen terme, il est envisagé un couplage on-line de notre technique sur un brûleur du PC2A pour deux applications complémentaires: le dosage de HAP gazeux présents dans la flamme et la désorption laser de particules individuelles. La solution retenue consiste à effectuer un prélèvement dans la flamme à l'aide d'un capillaire en quartz de diamètre de l'ordre de 100 μm afin d'atteindre la résolution spatiale requise et d'acheminer les gaz (ou particules) au moyen d'une ligne de transfert chauffée vers la chambre d'analyse mobile (décrite précédemment) et équipée d'un pompage différentiel.

Les perspectives énoncées concernent donc à la fois les aspects fondamentaux de la technique désorption laser-ionisation laser ainsi que les applications "combustion" pour l'étude de la composition de surface des suies

Bibliographie

[1999/30/CE] *Directive 1999/30/CE Du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant*

Journal officiel des Communautés européennes, 29. 6. 1999, L 163/41

http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/fr/oj/1999/l_163/l_16319990629fr00410060.pdf

[Apicella, 2002] B. Apicella, R. Barbella, A. Ciajolo, A. Tregossi

Formation of low- and high-molecular-weight hydrocarbon species in sooting ethylene flames

Combustion Science and Technology, **174**, 309-324 (2002)

[Apicella, 2004a] B. Apicella, M. Alfè, R. Barbella, A. Tregrossi, A. Ciajolo

Aromatic structures of carbonaceous materials and soot inferred by spectroscopic analysis

Carbon, **42**, 1583-1589 (2004)

[Apicella, 2004b] B. Apicella, A. Ciajolo, M. Millan, C. Galmes, A. A. Herod, R. Kandiyoti

Oligomeric carbon and siloxane series observed by matrix-assisted laser desorption/ionisation and laser desorption/ionisation mass spectrometry during the analysis of soot formed in fuel-rich flames

Rapid Communications in Mass Spectrometry, **18**, 331-338 (2004)

[Apicella, 2006] B. Apicella, M. Millan, A. A. Herod, A. Carpentieri, P. Pucci, A. Ciajolo

Separation and Measurement of Flame-Formed High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Size-Exclusion Chromatography and Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry

Rapid Communications in Mass Spectrometry, **20**, 1104-1108 (2006)

[Apicella, 2007], B. Apicella, A. Carpentieri, Alfe, R. Barbella, A. Tregrossi, P. Pucci, A. Ciajolo

Mass spectrometric analysis of large PAH in a fuel-rich ethylene flame

Proceedings of the Combustion Institute, **31**, 547-553 (2007)

[Aranna, 2004] C. P. Aranna, M. Pontoni, S. Sen, I. K. Puri

Field measurements of soot volume fractions in laminar partially premixed coflow ethylene/air flames

Combustion and Flame, **138**, 362-372 (2004)

[Atlas PAH, 1983] W. Karcher, R. J. Fordham, J. J. Dubois, P. G. J. M. Glaude, J. A. M. Ligthart, D. Reidel

Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds

Kluwer Academic Publisher Group, Dordrecht/Boston/Lancaster (1983)

[Baek, 1991] S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester, R. Perry

A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior

Water Air and Soil Pollution, **60**, 279-300 (1991)

-
- [Baltz Knorr, 2002] M. L. Baltz-Knorr, K. E. Sriver, R.F. Haglund
Infrared laser ablation and ionization of water clusters and biomolecules from ice
Applied Surface Science, **197/198**, 11-16 (2002)
- [Barber, 1981] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler
Fast Atom Bombardment of Solids (F.A.B.): A New Ion Source for Mass Spectrometry
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 325-327 (1981)
- [Benner, 1989] B. A. Benner Jr., G. E. Gordon, S. A. Wise
Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study
Environmental Science & Technology, **23**, 1269-1278 (1989)
- [Bente, 2006] M. Bente, T. Adam, T. Ferge, S. Gallavardin, M. Sklorz, T. Streibel, R. Zimmermann
An on-line aerosol laser mass spectrometer with three, easily interchangeable laser based ionisation methods for characterisation of inorganic and aromatic compounds on particles
International Journal of Mass Spectrometry, **258**, 86-94 (2006)
- [Bergmann, 1989] T. Bergmann, T. Martin, H. Schaber
High-resolution time-of-flight mass spectrometer
Review of Scientific Instruments, **60**, 792-793 (1989)
- [Berkenkamp, 1996] S. Berkenkamp, M. Karas, F. Hillenkamp
Ice as a matrix for IR-matrix-assisted laser desorption/ionization: Mass spectra from a protein
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **93**, 7003-7007 (1996)
- [Bertie, 1969] J. E. Bertie, H. J. Labbé, E. Whalley
Absorptivity of Ice I in the Range 4000–30 cm⁻¹
The Journal of Chemical Physics, **50**, 4501-4520 (1969)
- [Bezabeh, 1999] D. Z. Bezabeh, A. D. Jones, L. Ashbaugh, P. B. Kelly
Screening of Aerosol Filter Samples for PAHs and Nitro-PAHs by Laser Desorption Ionization TOF Mass Spectrometry
Aerosol Science and Technology, **30**, 288-299 (1999)
- [Bleiner, 2006] D. Bleiner, A. Bogaerts
Multiplicity and contiguity of ablation mechanisms in laser-assisted analytical micro-sampling
Spectrochimica Acta Part B, **61**, 421-432, (2006)
- [Blevins, 2002] L. G. Blevins, R. A. Fletcher, B. A. Benner, E. B. Steel, G. W. Mulholland
The Existence of Young Soot in the Exhaust of Inverse Diffusion Flames
Proceedings of the Combustion Institute, **29**, 2325-2333, (2002)
- [Bockhorn, 1994] H. Bockhorn
Soot formation in combustion: mechanisms and models
Berlin: Springer series in chemical physics, 59 (1994)
-

-
- [Böhm, 1988] H. Bohm, H. Jander, D. Tanke
PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: modeling and experiment
Proceedings of the Combustion Institute, **27**, 1605-1612 (1988)
- [Böhm, 2000] H. Böhm, F. Lacas
On extinction limits and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon formation in strained counterflow diffusion flames
Proceedings of the Combustion Institute, **28**, 2627-2624 (2000)
- [Bouvier, 2006] Yoann Bouvier
Caractérisation de Suies et de Précurseurs de Suies dans des Flammes par Incandescence Induite par Laser
Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologies, soutenue le 24/03/2006
- [Bouvier, 2007] Y. Bouvier, C. Miheșan, M. Ziskind, E. Therssen, C. Focsa, J. F. Pauwels, P. Desgroux
Chemical species adsorbed on soot particles issued from low sooting methane and acetylene laminar flames: a laser-based experiment
Proceedings of the Combustion Institute, **31**, 841-849 (2007)
- [Bulgakova, 2001] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov
Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion
Applied Physics A Materials Science & Processing, **73**, 199-208 (2001)
- [Calcote, 1994] H. F. Calcote, R. J. Gill
Comparison of the ionic mechanism of soot formation with a free radical mechanism
In: Bockhorn H., Soot formation in combustion: mechanisms and models, Berlin : Springer, p.471-484 (1994)
- [Caldwell, 1998] K. L. Caldwell, K. K. Murray
Mid-infrared matrix assisted laser desorption ionization with a water/glycerol matrix
Applied Surface Science **127-129**, 242-247 (1998)
- [Carré, 2004] V. Carré, L. Vernex-Loiset, G. Krier, P. Manuelli, J. F. Muller
Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Diesel Particulate Matter with Charge-Transfer Complexes,
Analytical Chemistry, **76**, 3979-3987 (2004)
- [Chen, 2000] H. X. Chen, R. A. Dobbins
Crystallogenesis of Particles Formed in Hydrocarbon Combustion
Combustion Science and Technology, **159**, 109-128 (2000)
- [Chirico, 2002] R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, W. V. Steele
Heat capacities, enthalpy increments, and derived thermodynamic functions for naphthalene between the temperatures 5K and 440K
Journal of Chemical Thermodynamics, **34**, 1873-1884 (2002)
- [Ciajolo, 1994] A. Ciajolo, A. D'Anna, R. Barbella, A. Tregrossi
The formation of aromatic carbon in sooting ethylene flames
Proceedings of the Combustion Institute, **25**, 679-685 (1994)
-

-
- [Ciajolo, 1998] A. Ciajolo, R. Barbella, A. Tregrossi, L. Bonfanti
Spectroscopic and compositional signatures of PAH-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame
Proceedings of the Combustion Institute, **27**, 1481-1487 (1998)
- [Clague, 1999] A. D. H. Clague, J. B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng
A comparison of diesel engine soot with carbon black
Carbon, **37**, 1553-1565 (1999)
- [D'Alessio, 1992] A. D'Alessio, A. D'Anna, A. D'Orsi, P. Minutolo, R. Barbella, A. Ciajolo
Precursor formation and soot inception in premixed ethylene flames
Proceedings of the Combustion Institute, **24**, 973-980 (1992)
- [D'Alessio, 1998] A. D'Alessio, A. D'Anna, G. Gambi, P. Minutolo
The Spectroscopic characterisation of UV absorbing nanoparticles in fuel rich soot forming flames
Journal of Aerosol Science, **29**, 397-409 (1998)
- [D'Anna, 2004] A. D'Anna, G. Mazzoti, J. Kent
Modeling of particulate formation in a coflowing diffusion flame
Combustion and Science Technology, **176**, 753-767 (2004)
- [Decesari, 2002] S. Decesari, M. C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A. R. Chughtai, D. M. Smith
Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot
Atmospheric Environment, **36**, 1827-1832 (2002)
- [Delhaye, 2007] David Delhaye
Détermination expérimentale des caractéristiques physiques et chimiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion
Thèse de doctorat de l'Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, soutenue le 10/12/2007
- [Demirdjian, 2007] B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne, O. B. Popovicheva, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija
Heterogeneities in the Microstructure and Composition of Aircraft Engine Combustor Soot: Impact on the Water Uptake
Journal of Atmospheric Chemistry, **56**, 83-103 (2007)
- [Denissenko, 1996] M. F. Denissenko, A. Pao, M. Tang, G. Pfeifer
Preferential Formation of Benzo[a]pyrene Adducts at Lung Cancer Mutational Hotspots in P53
Science, **274**, 430-432 (1996)
- [Dobbins, 1995] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher, W. Lu, 1995, 301
Laser Microprobe Analysis of Soot Precursor Particles and Carbonaceous Soot
Combustion and Flame, **100**, 301-309 (1995)
- [Dobbins, 1998] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher, H. C. Chang
The Evolution of Soot Precursor Particles in a Diffusion Flame
Combustion and Flame, **115**, 285-298 (1998)
-

-
- [Dobbins, 2006] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher, B. A. Benner Jr., S. Hoefft
Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions
Combustion and Flame, **144**, 773-781 (2006)
- [Dole, 1968] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice
Molecular Beams of Macroions
Journal of Chemical Physics, **49**, 2240-2249 (1968)
- [Elsila, 2004] J. E. Elsilá, N. P. de Leon, R. N. Zare
Factors Affecting Quantitative Analysis in Laser Desorption/Laser Ionization Mass Spectrometry
Analytical Chemistry, **76**, 2430-2437 (2004),
- [EPA, 2004] U.S. EPA
Air Quality Criteria for Particulate Matter
U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (2004)
- [EPA, 2006] <http://epa.gov/air/criteria.html>
- [Esteve, 2004] W. Esteve, H. Budzinski, E. Villenave
Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 μm calibrated graphite particles
Atmospheric Environment, **38**, 6063-6072 (2004)
- [Faccinnetto, 2007] A. Faccinnetto, K. Thomson, M. Ziskind, C. Focsa
Coupling of desorption and photoionization processes in two-step laser mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons
Applied Physics A (2007) soumis]
- [Fenn 2003] J. B. Fenn
Electrospray Wings for Molecular Elephants (Nobel Lecture)
Angewandte Chemie International, **42**, 3871-3894 (2003)
- [Fialkov, 1997] A. B. Fialkov
Investigations on ions in flames
Progress in Energy and Combustion Science, **23**, 399-528 (1997)
- [Fletcher, 1998] R. A. Fletcher, R. A. Dobbins, H. C. Chang
Mass Spectrometry of Particles Formed in a Deuterated Ethene Diffusion Flame
Analytical Chemistry, **70**, 2745-2749 (1998)
- [Florio, 2005] G. M. Florio, T. L. Werblowsky, T. Müller, B. J. Berne, G. W. Flynn
Self-Assembly of Small Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Graphite: A Combined Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Approach
Journal of Physical Chemistry B, **109**, 4520-4532 (2005)
- [Focsa, 2001] C. Focsa, J. L. Destombes
Na/K(H₂O)_n clusters produced by laser desorption of Na/K salt doped ice
Chemical Physics Letters, **347**, 390-396 (2001)
-

-
- [Focsa, 2003] C. Focsa, B. Chazallon, J. L. Destombes
Resonant desorption of ice with a tunable LiNbO₃ optical parametric oscillator
Surface Science, **528**, 189-195 (2003)
- [Focsa, 2006] C. Focsa, C. Mihasan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, J. L. Destombes
Wavelength-selective vibrationally excited photodesorption with tunable IR sources
Journal of Physics: Condensed Matter, **18**, S1357-S1387 (2006)
- [Frenklach, 1984] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, S. E. Stein
Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube pyrolysis of Acetylene Proceedings of the Combustion Institute, **20**, 1559-1566 (1984)
- [Gadat, 1998] Jean Yves Gadat
Conception et développement d'un spectromètre de masse à temps de vol couplé à une ionisation multiphotonique résonante
Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1998)
- [Georgiou, 2003] S. Georgiou, A. Koubenakis
Laser-Induced Material Ejection from Model Molecular Solids and Liquids: Mechanisms, Implications, and Applications
Chemical Reviews, **103**, 349-393 (2003)
- [Gerde, 2001] P. Gerde, B. A. Muggenbourg, M. Lundborg, A. R. Dahl
The Rapid Alveolar Absorption of Diesel soot-adsorbed benzo[a]pyrene: bioavailability, metabolism and dosimetry of an inhaled particle-borne carcinogen
Carcinogenesis, **22**, 741-749 (2001)
- [Gittins, 1997] C. M. Gittins, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, E. A. Rohlfing
Real-Time Quantitative Analysis of Combustion-Generated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry
Analytical Chemistry, **69**, 286-293 (1997)
- [Gratz, 2000] L. D. Gratz, S. T. Bagley, D. G. Leddy, J. H. Johnson, C. Chiu, P. Stommel
Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust
Journal of Hazardous Materials, **74**, 37-46 (2000)
- [Grieco, 1998] W. J. Grieco, A. L. Lafleur, K. C. Swallow, H. Richter, K. Taghizadeh, J. B. Howard
Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames
Proceedings of the Combustion Institute, **27**, 1669-1675 (1998)
- [Gross, 2004] J. H. Gross
Mass spectrometry
Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004)

-
- [Grote Meyer, 1986] J. Grote Meyer, U. Bosel, K. Walter, E. W. Schlag
Biomolecules in the Gas Phase. I. Multiphoton-Ionization Mass Spectrometry of Native Chlorophylls
Journal of American Chemical Society, **108**, 4233-4234 (1986)
- [Grotheer, 2004] H. H. Grotheer, H. Pokorny, K. L. Barth, M. Thierley, M. Aigner
Mass spectrometry up to 1 million mass units for the simultaneous detection of primary soot and of soot precursors (nanoparticles) in flames
Chemosphere, **57**, 1335-1342 (2004)
- [Haefliger, 1998a] O. P. Haefliger, R. Zenobi
Laser Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Wide Wavelength Range Laser Multiphoton Ionization Spectroscopy
Analytical Chemistry, **70**, 2660-2665 (1998)
- [Haefliger, 1998b] O. P. Haefliger, R. Zenobi
New Sample Preparation for Quantitative Laser Desorption Mass Spectrometry and Optical Spectroscopy
Review of Scientific Instruments, **69**, 1828-1832 (1998)
- [Haefliger, 2000] O. P. Haefliger, T. D. Bucheli, R. Zenobi
Laser Mass Spectrometric Analysis of Organic Atmospheric Aerosols. I. Characterization of Emission Sources
Environmental Science & Technology, **34**, 2178-2183 (2000)
- [Hager, 1988] J. W. Hager, S. C. Wallace
Two-Laser Photoionization Supersonic Jet Mass Spectrometry of Aromatic Molecules
Analytical Chemistry, **60**, 5-10 (1988)
- [Haglund, 1996] R. F. Haglund Jr.
Microscopic and mesoscopic aspects of laser-induced desorption and ablation
Applied Surface Science, **96-98**, 1-13 (1996)
- [Hankin, 1997] S. M. Hankin, P. John, G. P. Smith
Laser Time-of-Flight Mass Spectrometry of PAH-Picrate Complexes
Analytical Chemistry, **69**, 2927-2930 (1997)
- [Hankin, 1999] S. M. Hankin, P. John
Laser Time-of-Flight Mass Analysis of PAHs on Single Diesel Particulates
Analytical Chemistry, **71**, 1100-1104 (1999)
- [Heimann, 1997] R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, Y. Koga
Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization
Carbon, **35**, 1654-1658 (1997)
- [Herzog, 1949] R. F. K. Herzog, F. Viehboeck
Ion source for mass spectrography
Physical Review, **76**, 855-856 (1949)
-

-
- [Heywood, 1988] J. B. Heywood
Internal Combustion Engine Fundamentals
Ed. Mc Graw Hill, 930 (1988)
- [Honig, 1963] R. E. Honig, J. R. Woolston
Laser induced emission of electrons, ions, and neutral atoms from solid surfaces
Applied Physics Letters, **2**, 138-139 (1963)
- [Ishiguro, 1997] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama
Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell
Combustion and Flame, **108**, 231-234 (1997)
- [Jacobson, 2001] M. Z. Jacobson
Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols
Nature, **409**, 695-697 (2001)
- [Johnson, 1980] P. M. Johnson
Molecular Multiphoton Ionization Spectroscopy
Accounts of Chemical Research, **13**, 20-26 (1980)
- [Jones, 1992] E. F. Jones
Evaporation of water – With Emphasis on Applications and Measurement
Lewis Publishers, Michigan, USA (1992)
- [Jones, 2004] C. C. Jones, A. R. Chughtai, B. Murugaverl, D. M. Smith
Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels
Carbon, **42**, 2471–2484 (2004)
- [Jonker, 2002] M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans
Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism
Environmental Science & Technology, **36**, 4107-4113 (2002)
- [Kalberer, 2002] M. Kalberer, B. D. Morrical, M. Sax, R. Zenobi
Picogram Quantitation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Aerosol Particles by Two-Step Laser Mass Spectrometry
Analytical Chemistry, **74**, 3492-3497 (2002)
- [Kane, 2000] D. B. Kane, M. V. Johnston
Size and Composition Biases on the Detection of Individual Ultrafine Particles by Aerosol Mass Spectrometry
Environmental Science & Technology, **34**, 4887-4893(2000),
- [Karas, 1985] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp
Influence of the Wavelength in High-Irradiance Ultraviolet Laser Desorption Mass Spectrometry of Organic Molecules
Analytical Chemistry, **57**, 2935-2939 (1985)
-

-
- [Karcher, 1996] B. Karcher, Th. Peter, U. M. Biermann, U. Schumann
The Initial Composition of Jet Condensation Trails
Journal of the Atmospheric Science, **53**, 3066-3083 (1996)
- [Kelly, 1996] R. Kelly, A. Miotello
Comments on explosive mechanisms of laser sputtering
Applied Surface Science, **96-98**, 205-215 (1996)
- [Kennedy, 1997] I. M. Kennedy
Models of soot formation and oxidation
Progress in Energy and Combustion Science, **23**, 95-132 (1997)
- [Kinsel, 1991] G. R. Kinsel, J. Lindner, J. Grotemeyer, E. W. Schlag
Absorption effects in laser desorption of neutral organic molecules
Journal of Physical Chemistry, **95**, 7824-7830 (1991)
- [Klempier, 1983] N. Klempier, H. Binder
Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soot by Mass Spectrometry with Direct Sample Insertion
Analytical Chemistry, **55**, 2104-2106 (1983)
- [Kraft, 1998] P. Kraft, S. Alimpiev, E. Dratz, J. Sunner J.
Infrared, surface-assisted laser desorption ionization mass spectrometry on frozen aqueous solutions of proteins and peptides using suspensions of organic solids
Journal of The American Society for Mass Spectrometry, **9**, 912-924 (1998)
- [Lafleur, 1996] A. L. Lafleur, K. Taghizadeh, J. B. Howard, J. F. Anacleto, M. A. Quilliam
Characterization of Flame-Generated C₁₀ to C₁₆₀ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Atmospheric-Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry with Liquid Introduction via Heated Nebulizer Interface
Journal of The American Society for Mass Spectrometry, **7**, 276-286 (1996)
- [Laiko, 2002] V. V. Laiko, N. I. Taranenko, V. D. Berkout, M. A. Yakshin, C. R. Prasad, H. S. Lee, V. M. Doroshenko
Desorption/ionization of biomolecules from aqueous solutions at atmospheric pressure using an infrared laser at 3 μ m
Journal of The American Society for Mass Spectrometry, **13**, 354-361 (2002)
- [Lee, 2006] D. Lee, A. Miller, D. Kittelson, M. R. Zachariah
Characterization of metal-bearing diesel nanoparticles using single-particle mass spectrometry
Aerosol Science, **37**, 88-110 (2006)
- [Leipertz, 2002] A. Leipertz, F. Ossler and M. Alden
PAH and Soot Diagnostics by Optical Techniques
in : Applied combustion Diagnostics, ed. By K. Kohse-Hoinghaus, J.B. Jeffries Taylor and Francis, New York, Chap 13 (2002).
- [Leveugle, 2007], E. Leveugle and L. Zhigilei,
Molecular dynamics simulation study of the ejection and transport of polymer molecules in Matrix-Assisted Laser Evaporation (Maple
Journal of Applied Physics (2007) sous presse
-

-
- [Levis 1994] R. J. Levis
Laser Desorption and Ejection of Biomolecules From the Condensed Phase into the Gas Phase
Annual Review of Physical Chemistry, **45**, 483-518 (1994)
- [Likens, 1996] G. E. Likens, C. T. Driscoll, D. C. Buso (1996 272 issue 5259 p198)
Long-Term Effects of Acid Rain: Response and Recovery of a Forest Ecosystem
Science, **272**, 244-246 (1996)
- [Lin, 1984] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag
Multiphoton Spectroscopy of Molecules
Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers (1984)
- [Loepfe, 1993] M. Loepfe, H. Burtscher, H.C. Siegmann
Analysis of combustion products using time-of-flight mass spectrometry
Water, Air, and Soil Pollution, **68**, 177-184 (1993)
- [Lombaert, 2002] Karine Lombaert
Composition et évolution des espèces particulaires émises à l'échappement d'un moteur Diesel en fonction des paramètres de moteur et de la nature de carburant
Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 17/12/2002
- [Lombaert, 2006] K. Lombaert, L. Le Moyne, J. Tardieu de Maleissye, J. Amouroux
Experimental Study of PAH in engine soot by isotopic tracing
Combustion Science and Technology, **178**, 707-728, (2006)
- [Maechling, 1996] C. R. Maechling, S. J. Clemett, F. Engelke, R. N. Zare
Evidence for thermalization of surface-desorbed molecules at heating rates of 10^8 K/s
Journal of Chemical Physics, **104**, 8768- 8776 (1996)
- [Mamyrin, 1973] B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin
The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution
Sov. Phys. JETP, **37**, 45 (1973)
- [Marr, 1999] L. C. Marr, T. W. Kirchstetter, R. A. Harley, S. V. Hering, S. K. Hammond
Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions
Environmental Science & Technology, **33**, 3091-3099 (1999)
- [Mathieu, 2007a] O. Mathieu, G. Frache, N. Djebaïli-Chaumeix, C.-E. Paillard, G. Krier, J.-F. Muller, F. Douce, P. Manuelli
Characterization of adsorbed species on soot formed behind reflected shock waves
Proceedings of the Combustion Institute, **31**, 511–519 (2007)
- [Mathieu, 2007b] O. Mathieu, N. Djebaïli-Chaumeix, F. Douce, P. Manuelli, C.-E. Paillard
Study of early soot formation from alkyl-aromatic fuels
Proceedings of the European Combustion Meeting (2007)
- [McEnally, 1999] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle
Comparison of Non-Fuel Hydrocarbon Concentrations Measured in Coflowing Nonpremixed Flames Fueled With Small Hydrocarbons
Combustion and Flame, **117**, 362-372 (1999)
-

-
- [McEnally, 2006] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus
Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames : Progress towards closing the fuel gap
Progress in Energy and Combustion Science, **32**, 247-294 (2006)
- [McKay, 1996] D. S. McKay, E. K. Gibson, K. L. Thomas-Keprta, H. Vali, C. S. Romanek, S. J. Clemett, X. D. F. Chillier, C. R. Maechling, R. N. Zare
Search for Past Life on Mars: Possible Relic Biogenic Activity in Martian Meteorite ALH84001
Science, **273**, 924-930 (1996)
- [Megaridis, 1987] C. M. Megaridis
Thermophoretic Sampling and Soot Aerosol Dynamics of an Ethene Diffusion Flame
Thèse de doctorat de l'Université de Brown (USA) (1987)
- [Melton, 1984] L. A. Melton
Soot diagnostics based on laser heating
Applied Optics, **23**, 2201-2208 (1984)
- [Menzel, 2001] C. Menzel, K. Dreisewerd, S. Berkenkamp, F. Hillenkamp
Mechanisms of energy deposition in infrared matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry
International Journal of Mass Spectrometry, **207**, 73–96 (2001)
- [Mihešan, 2004] C. Mihešan, N. Lebrun, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J. L. Destombes
IR laser resonant desorption of formaldehyde–H₂O ices: hydrated cluster formation and velocity distribution
Surface Science, **566–568**, 650–658 (2004)
- [Mihešan, 2005a] C. Mihešan, M. Ziskind, B. Chazallon, C. Focsa, J. L. Destombes
Formation of large water clusters by IR laser resonant desorption of ice
Applied Surface Science, **248**, 238–242 (2005)
- [Mihešan, 2005b] C. Mihešan, M. Ziskind, B. Chazallon, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa
Wavelength-selective laser desorption of doped ice surfaces
Surface Science, **593**, 221-228 (2005)
- [Mihešan, 2006a] C. Mihešan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa
IR laser resonant desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons
Chemical Physics Letters, **423**, 407–412 (2006)
- [Mihešan, 2006b] C. Mihešan, 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
Applied Surface Science, **253**, 1090–1094 (2006)
- [Mihešan, 2007] C. Mihešan, M. Ziskind, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa
Parametric study of polycyclic aromatic hydrocarbon laser desorption
Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, accepté pour publication
-

-
- [Miller, 1981] E. C. Miller, J. A. Miller
Mechanisms of Chemical Carcinogenesis
Cancer, **41**, 1055-1064 (1981)
- [Miller, 1992] J. A. Miller, C. F. Melius
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels
Combustion and Flame, **91**, 21-39 (1992)
- [Minutolo, 1998] P. Minutolo, G. Gambi and A. D'Alessio
Properties of carbonaceous nanoparticles in flat premixed C₂H₄/air flames with C/O ranging from 0.4 to soot appearance limit
Proceedings of the Combustion Institute, **27**, 1461-1469 (1998)
- [Mitschke, 2005] S. Mitschke, T. Adam, T. Streibel, R. R. Baker, R. Zimmermann
Application of Time-of-Flight Mass Spectrometry with Laser-Based Photoionization Methods for Time-Resolved On-Line Analysis of Mainstream Cigarette Smoke
Analytical Chemistry, **77**, 2288-2296 (2005)
- [Morrical, 1998] B. D. Morrical, D. P. Fergenson, K. A. Prather
Coupling Two-Step Laser Desorption/Ionization with Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Analysis Individual Organic Particles
Journal of The American Society for Mass Spectrometry, **9**, 1068–1073 (1998)
- [NIST, 1997] L. C. Sander, S. A. Wise
Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index
NIST Special Publication 922 December 1997
- [NIST, 2005] NIST Standard Reference Database 69
Release: NIST Chemistry WebBook (2005)
- [NIST] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [Normes Euro, 2007] Règlement (CE) n° 715/2007 - JO L 171 du 29.06.2007
- [Oktem, 2004] B. Oktem, M. P. Tolocka, M. V. Johnston
On-Line Analysis of Organic Components in Fine and Ultrafine Particles by Photoionization Aerosol Mass Spectrometry
Analytical Chemistry, **76**, 253-261 (2004)
- [Oktem, 2005] B. Oktem, M. P. Tolocka, B. Zhao, H. Wang, M. V. Johnston
Chemical species associated with the early stage of soot growth in a laminar premixed ethylene–oxygen–argon flame
Combustion and Flame, **142**, 364–373 (2005)
- [Pappas, 1989] D. L. Pappas, D. M. Hurbowchak, M. H. Ervin, N. Winograd
Atom Counting at Surfaces
Science, **243**, 64-66 (1989)
-

-
- [Pope, 2002] C. A. Pope, P. T. Burnett, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G. D. Thurston
Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortal and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution
The Journal of the American Medical Association, **287**, 1132- 1141 (2002)
- [Popovitcheva, 2000] O. B. Popovitcheva, N. M. Persiantseva, M. E. Trukhin, G. B. Rulev, N. K. Shonija, Yu. Ya. Buriko, A. M. Starik, B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne
Experimental characterization of aircraft combustor soot: Microstructure, surface area, porosity and water adsorption
Physical Chemistry Chemical Physics, **2**, 4421-4426 (2000)
- [Popovitcheva, 2001] O. B. Popovitcheva, M. E. Trukhin, N. M. Persiantseva, N. K. Shonija
Water adsorption on aircraft-combustor soot under young plume conditions
Atmospheric Environment, **35**, 1673-1676 (2001)
- [Przybilla, 2000] L. Przybilla, J. D. Brand, K. Yoshimura, H. J. Räder, K. Müllen
MALDI-TOF Mass Spectrometry of Insoluble Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a New Method of Sample Preparation
Analytical Chemistry, **72**, 4591-4597 (2000)
- [Quay, 1994] B. Quay, T.W. Lee, T. Ni, R.J. Santoro
Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser induced incandescence
Combustion and Flame, **97**, 384-392 (1994)
- [Reilly, 2000] P. T. A. Reilly, R. A. Gieray, W. B. Whitten, J. M. Ramsey
Direct Observation of the Evolution of the Soot Carbonization Process in an Acetylene Diffusion Flame via Real-Time Aerosol Mass Spectrometry
Combustion and Flame, **122**, 90–104 (2000)
- [Richter, 2000] H. Richter, J.B. Howard
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways
Progress in Energy and Combustion Science, **26**, 565-608 (2000)
- [Rodgers, 2004] R. P. Rodgers, P. T. A. Reilly, W. B. Whitten, J. M. Ramsey
Real-time observation of metastable polymeric species formed from precursor soot
Chemical Physics Letters, **397**, 324-328 (2004)
- [Salama, 1996] F. Salama, E. Bakes, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens
Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Diffuse Interstellar Band Proposal
Astrophysical Journal, **458**, 621 (1996)
- [Sandford, 2004] S. A. Sandford, M. P. Bernstein, L. J. Allamandola
The mid-infrared laboratory spectra of naphthalene (C₁₀H₈) in solid H₂O
The Astrophysical Journal, **607**, 346-360 (2004)
- [Santamaría, 2007] A. Santamaría, F. Mondragón, W. Quinonez, E. G. Eddings, A. F. Sarofim
Average structural analysis of the extractable material of young soot gathered in an ethylene inverse diffusion flame
Fuel, **86**, 1908-1917 (2007)
-

-
- [Santamaría, 2006] A. Santamaría, F. Mondragón, A. Molina, N. D. Marsh, E. G. Eddings, A. F. Sarofim
FT-IR and ¹H NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame
Combustion and Flame, **146**, 52-62 (2006)
- [Schantz, 1997] M. M. Schantz, J. J. Nichols, S. A. Wise
Evaluation of Pressurized Fluid Extraction for the Extraction of Environmental Matrix Reference Materials
Analytical Chemistry, **69**, 4210- 4219 (1997)
- [Schauer, 2003] C. Schauer, R. Niessner, U. Pöschl
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts
Environmental Science & Technology, **37**, 2861-2868 (2003)
- [Schauer, 2004] C. Schauer, R. Niessner, U. Pöschl
Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies
Analytical and Bioanalytical Chemistry, **378**, 725–736 (2004)
- [Scheffer, 1998] J. D. Sheffer, K. K. Murray
Infrared matrix-assisted laser desorption/ionization using OH, NH and CH vibrational absorption
Rapid Communications in Mass Spectrometry, **12**, 1685-1690 (1998)
- [Schoemaeker Moreau, 2004] C. Schoemaeker Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J.F. Pauwels, P. Desgroux
Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames
Applied Physics B, **78**, 485-492 (2004)
- [Senkan, 1996] S. Senkan, M. Castaldi
Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Methane Combustion: Comparative New Results from Premixed Flames
Combustion and Flame, **107**, 141-150 (1996)
- [Shaddix, 2005] C. R. Shaddix, A. B. Palotas, C. M. Megaridis, M. Y. Choi, N. Y. C. Yang
Soot graphitic order in laminar diffusion flames and large scale JP-8 pool fire
International Journal of Heat and Mass Transfer, **48**, 3604-3614 (2005)
- [Siegmann, 1997] K. Siegmann, H.C. Siegmann
The Formation of Carbon in Combustion and how to Quantify the Impact on Human Health
Europhys News, **28**, 50-57 (1997)
- [Siegmann, 2000] K. Siegmann
Soot formation in flames
Journal of Aerosol Science, **31**, S217-S218 (2000)
-

-
- [Siegmann, 2002] K. Siegmann, K. Sattler, H. C. Siegmann
Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **126**, 191-202 (2002)
- [Smooke, 2004], M. D. Smooke, R. J. Hall, M. B. Colket, J. Fielding, M. B. Long, C. S. McEnally, L. D. Pfefferle
Investigation of the transition from lightly sooting towards heavily sooting co-flow ethylene diffusion flames
Combustion Theory and Modelling, **8**, 593-606 (2004)
- [Snelling, 1999] D. R. Snelling, K. A. Thomson, G. J. Smallwood, Ö. L. Gülder
Two-dimensional imaging of soot volume fraction in laminar diffusion flames
Applied Optics, **38**, 2478-2485 (1999)
- [Soltys 1986] P. A. Soltys, T. Mauney, D. F. S. Natusch, M. R. Schure
Time-Resolved Solvent Extraction of Coal Fly Ash: Retention of Benzo[a]pyrene by Carbonaceous Components and Solvent Effects
Environmental Science & Technology, **20**, 175-180 (1986)
- [Specht, 2003] A. A. Specht, M. W. Blades
Direct Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solid Matrices Using Laser Desorption/Laser Photoionization Ion Trap Mass Spectrometry
Journal of The American Society for Mass Spectrometry, **14**, 562–570 (2003)
- [Stein, 1985] S.E. Stein, A. Fahr
High-temperature stabilities of hydrocarbons
Journal of Physical Chemistry, **82**, 3714-3725 (1985)
- [Stephens, 1946] W. E. Stephens
A pulsed mass spectrometer with time dispersion
Physical Review, **69**, 691 (1946)
- [Strauss, 1997] B. Strauss, R. Meerkoetter, B. Wissinger, P. Wendling, M. Hess
On the regional climatic impact of contrails: microphysical and radiative properties of contrails and natural cirrus clouds
Annales Geophysicae **15**, 1457-1467 (1997)
- [Streibel, 2006] T. Streibel, J. Weh, S. Mitschke, R. Zimmermann
Thermal Desorption/Pyrolysis Coupled with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Analysis of Molecular Organic Compounds and Oligomeric and Polymeric Fractions in Urban Particulate Matter
Analytical Chemistry, **78**, 5354-5361 (2006)
- [Schultz, 2006] C. Schulz, B. F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, G. Smallwood
Laser-induced incandescence: recent trends and current questions
Applied Physics B: Lasers and Optics, **83**, 333-354 (2006)
-

[Therssen, 2007] E. Therssen, Y. Bouvier, C. Schoemaeker-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

Applied Physics B, Published online: 19 septembre 2007

[Thomson, 2007] K. Thomson, M. Ziskind, C. Mihesan, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa

Influence of the photoionization process on the fragmentation of laser desorbed polycyclic aromatic hydrocarbons

Applied Surface Science, **253**, 6435–6441 (2007)

[Tian, 2005] K. Tian, K.A. Thomson, F. Liu, D.R. Snelling, G.J. Smallwood, D. Wang

Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of TEM images

Combustion and Flame, **144**, 782-791 (2005)

[Topal, 2004] M. H. Topal, J. Wang, Y. A. Levendis, J. B. Carlson, J. Jordan

PAH and other emissions from burning of JP-8 and diesel fuels in diffusion flames

Fuel, **83**, 2357–2368 (2004)

[Tregrossi, 1999] A. Tregrossi, A. Ciajolo, R. Barbella

The Combustion of Benzene in Rich Premixed Flames at Atmospheric Pressure

Combustion and Flame, **117**, 553–561 (1999)

[Turrio-Baldassarri, 2003] L. Turrio-Baldassarri, C. L. Battistelli, A. L. Iamiceli

Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents

Analytical Bioanalytical Chemistry, **375**, 589–595 (2003)

[Vertes, 1993] A. Vertes, R. Gijbels and F. Adams (eds.)

Laser Ionization Mass Analysis

Wiley & Sons, New York, 1993, pp. 127-175 (1993)

[Voumard, 1993] P. Voumard, Q. Zhan, R. Zenobi

A new instrument for spatially resolved laser desorption/laser multiphoton ionization mass spectrometry

Review of Scientific Instruments, **64**, 2215-2220 (1993)

[Voumard, 1995] P. Voumard, R. Zenobi, Q. Zhan

Spectroscopic Probe for Energy Transfer during Laser Desorption from Surfaces

Journal of Physical Chemistry, **99**, 11722-11727 (1995)

[Westerholm, 2001] R. Westerholm, A. Christensen, M. Törnqvist, L. Ehrenberg, U. Rannug, M. Sjögren, J. Rafter, C. Soontjens, J. Almén, K. Grägg

Comparison of Exhaust Emissions from Swedish Environmental Classified Diesel Fuel (MK1) and European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) Reference Fuel: A Chemical and Biological Characterization, with Viewpoints on Cancer Risk

Environmental Science & Technology, **35**, 1748-1754 (2001)

-
- [Wiley, 1955] W. C. Wiley, I. H. McLaren
Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution
The Review of Scientific Instruments, **26**, 1150-1157 (1955)
- [Williams, 2005] V. Williams, R. B. Noland
Variability of contrail formation conditions and the implications for policies to reduce the climate impacts of aviation
Transportation Research Part D Transport and Environment, **10**, 269–280 (2005)
- [Wise, 1998] S. A. Wise, B. A. Benner, H. Liu, G. D. Byrd, A. Colmsjö
Separation and Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Isomers of Molecular Weight 302 in Complex Mixtures
Analytical Chemistry, **60**, 630-637 (1988)
- [Zhigilei, 2003] L. V. Zhigilei, E. Leveugle, B. J. Garrison, Y. G. Yingling, M. I. Zeifman
Computer Simulations of Laser Ablation of Molecular Substrates
Chemical Reviews, **103**, 321-347 (2003)
- [Zimmermann, 2000] R. Zimmermann, L. Van Vaek, M. Davidovic M. Beckmann F. Adams
Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Particles by Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry (FT LMMS): Variation of the PAH Patterns at Different Positions in the Combustion Chamber of an Incineration Plant
Environmental Science & Technology, **34**, 4780-4788 (2000)
- [Zimmermann, 2001] R. Zimmermann, M. Blumenstock, H. J. Heger, K.-W. Schramm, A. Kettrup
Emission of nonchlorinated and chlorinated aromatics in the flue gas of incineration plants during and after transient disturbances of combustion conditions: delayed emission effects
Environmental Science & Technology, **35**, 1019-1030 (2001)
- [Zimmermann, 2003] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Gälli, R. Karlsson
Application of single-particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process
Rapid Communications in Mass Spectrometry, **17**, 851-859 (2003)
- [Ziskind, 2004] M. Ziskind, C. Mihasan, N. Lebrun, B. Chazallon, C. Focsa, J. L. Destombes
Hydrated clusters of organic molecules generated by IR OPO resonant desorption of frozen aqueous solutions
Applied Physics A, **79**, 991-995 (2004)
-

Annexe 1. Notions de combustion

Dans cette annexe nous donnons quelques définitions importantes nécessaires à la caractérisation d'un processus de combustion. Un certain nombre de notions complémentaires peuvent être trouvées sur le site <http://www.gfcombustion.asso.fr/> du **Groupement Français de Combustion** (GFC), section française du Combustion Institute.

Selon le glossaire mis à disposition par le GFC, la combustion est une « réaction chimique globalement et généralement fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements ».

Les flammes peuvent être classées selon différentes catégories liées par exemple au mode d'introduction du combustible et du comburant ou à la structure de l'écoulement.

- Les **flammes de diffusion** désignent une structure de combustion où le mélange des réactifs initialement séparés s'effectue par diffusion (laminaire ou turbulente) et détermine la zone de réaction. D'un côté de la flamme arrive le combustible, de l'autre le comburant, et les produits de combustion sont diffusés de part et d'autre. Exemple caractéristique : la flamme d'un briquet à gaz ou essence ou la flamme d'une bougie. La majorité des flammes de liquides et de solides sont des flammes de diffusion.
- Les **flammes de prémélange** désignent une structure réactive se propageant par déflagration dans un milieu combustible où combustible et comburant sont préalablement mélangés. Exemple caractéristique : flamme de bec Bunsen. La zone de flamme sépare le mélange de gaz frais des gaz brûlés. Lorsque cette zone de flamme est très mince, elle est appelée front de flamme.

La structure d'une flamme laminaire de prémélange est représentée schématiquement sur la *Figure A1.1*:

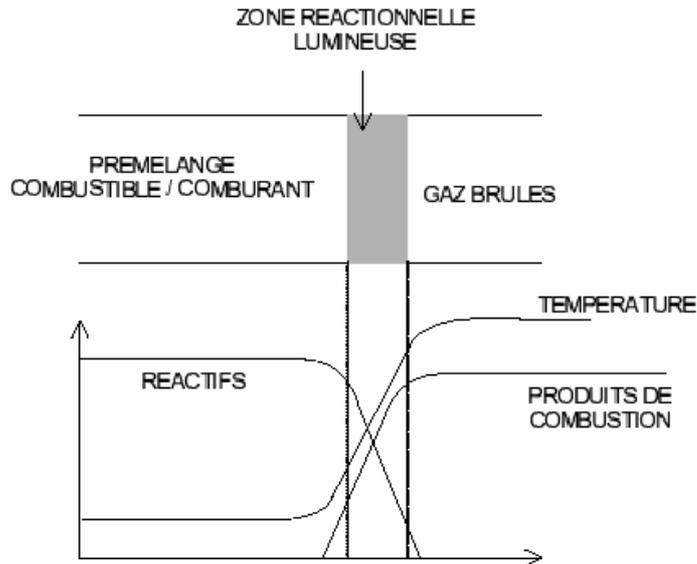


Figure A1. 1 – Structure d'une flamme laminaire prémélangée. La zone réactionnelle est riche en espèces moléculaires, radicalaires et atomiques. Les produits de combustion sont typiquement H₂O, CO₂, CO, hydrocarbures imbrûlés, NO_x, et des particules de suies dans le cas d'une combustion très riche.

Dans la réalité, les flammes comportent souvent une structure mixte: on parle de **flammes partiellement prémélangées**.

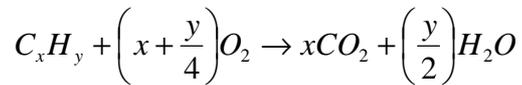
Une flamme peut être **laminaire** (par exemple flammes de laboratoire, flammes de brûleurs domestiques), lorsqu'elle est caractérisée par un écoulement régulier. Elle peut être **turbulente** lorsque sa structure interagit avec un écoulement turbulent, présentant un caractère apparemment désordonné. L'apparition de la turbulence est observée au-delà d'une certaine valeur critique du **nombre de Reynolds** (souvent de l'ordre de 2000). Le nombre de Reynolds s'exprime sous la forme $Re = \rho VL/\eta$, avec ρ masse volumique, V vitesse caractéristique, L longueur caractéristique et η viscosité dynamique. Il s'agit d'un groupement sans dimension dont la valeur fixe le type de régime d'écoulement rencontré. Au-dessous d'une valeur critique de Re , un écoulement est toujours en régime laminaire. Au-dessus de cette valeur critique, un régime turbulent peut se développer.

La **composition du mélange réactif** dans une flamme est donné par le facteur de richesse ϕ et le facteur de dilution α .

Le **facteur de richesse** d'un mélange réactif est un rapport adimensionnel de la quantité relative de combustible à cette même quantité relative dans le mélange stoechiométrique. Le plus souvent, la richesse est calculée en faisant le rapport entre la somme des fractions molaires (X)

des combustibles et la somme des fractions molaires des comburants sur le même rapport dans des conditions stoechiométriques.

Dans le cas idéal, l'équation de la réaction de combustion d'un hydrocarbure (C_xH_y) avec d'oxygène (O_2) s'écrit :



et la richesse est donnée dans ce cas par la relation :

$$\phi = \left(x + \frac{y}{4}\right) \left(\frac{X_{C_xH_y}}{X_{O_2}}\right)_{mélange}$$

La combustion d'un mélange avec $\frac{X_{C_xH_y}}{X_{O_2}} = \frac{1}{x + \frac{y}{4}}$, est réalisée dans des conditions

stoechiométriques et la richesse de ce mélange est unitaire.

En fonction de la composition du mélange initial de réactifs, on différencie une **flamme pauvre** ($\phi < 1$) d'une **flamme riche** (en combustible) : $\phi > 1$.

Le **facteur de dilution** α est égal au pourcentage de gaz inerte utilisé comme diluant dans le mélange initial.

Annexe 2. Notions de base d'optique non - linéaire. L'oscillation paramétrique optique

Pour un cristal non-linéaire, l'indice de réfraction dépend de la direction et de l'intensité du champ électrique de la radiation lumineuse :

$$n(E) = n_0 + n_1 * E + n_2 * E^2 + \dots$$

On définit la polarisation diélectrique P (dipole moment of unit volume of the matter) par la relation :

$$P(E) = \kappa(E)E = \kappa_0 E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

κ est la susceptibilité diélectrique linéaire (κ_0 en absence de champ électrique) et $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... sont les coefficients de susceptibilité non linéaire diélectrique.

La non linéarité d'un matériau se traduit par l'apparition d'une polarisation, fonction non-linéaire du champ électrique local et nous supposons qu'elle admet un développement en puissances des composantes de ce champ. Dans ces conditions, la polarisation du milieu apparaît comme une somme des composantes de Fourier spatiales et temporelles et de combinaisons linéaire des composantes de Fourier du champ électrique.

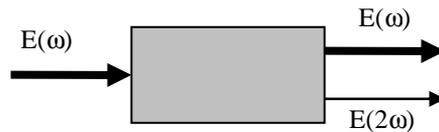
La propagation de deux ondes monochromatiques (de fréquences ω_1 et ω_2) dans un cristal nonlinéaire de deuxième ordre ($\chi^{(2)} \neq 0$) peut provoquer l'apparition de deux autres ondes, de fréquences $\omega_{3,4} = \omega_1 \pm \omega_2$

Le signe plus correspond au phénomène appelé SFG (Sum Frequency Generation), le moins au DFG (Difference Frequency Generation). Le cas particulier de SFG, quand $\omega_1 = \omega_2$, ce qui donne $\omega_3 = 2*\omega_1$, s'appelle SHG (Second Harmonic Generation – doublage de fréquence) et sera décrite ci-dessous.

A2.1. Doublage de fréquence

Le doublage de fréquence constitue le premier effet optique non linéaire observé expérimentalement.

Considérons un cristal non linéaire de longueur L caractérisé par une susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}$, illuminé par une onde plane intense (appelée pompe), de fréquence ω .



Cette onde incidente produit l'apparition d'une polarisation non-linéaire contenant deux composantes de Fourier : l'une à la fréquence 2ω et une à fréquence nulle. La première se traduit par l'apparition d'une onde lumineuse de fréquence double, appelée la seconde harmonique, et est à la base de phénomène de doublage de fréquence. La deuxième composante, produit un champ électrique statique et donne le phénomène de rectification optique.

La puissance de sortie de l'onde de fréquence 2ω dépend du carré de la puissance pompe (comme attendu pour un effet de second ordre). Le rendement de conversion peut atteindre 50% dans le cas des lasers impulsionnels, qui ont une puissance crête importante. Un autre moyen d'augmenter l'efficacité de conversion est d'enfermer le cristal doubleur dans une cavité optique résonante à la longueur d'onde du faisceau pompe. Par ce moyen, on arrive à obtenir une radiation de fréquence double d'intensité assez importante.

A2.2 L'oscillation paramétrique optique

Le processus inverse de SFG implique l'apparition de deux fréquences $\omega_{1,2}$ dans le champ d'une radiation lumineuse intense avec $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Ce phénomène donne l'oscillation paramétrique optique.

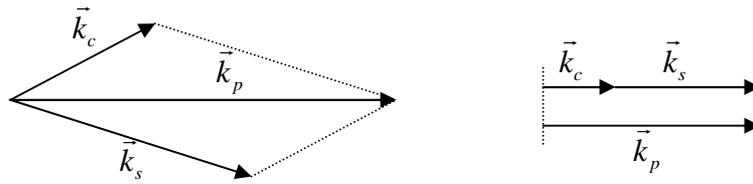
Le cristal, irradié par une onde laser (appelée pompe) de fréquence ω_p , produit deux ondes de fréquences inférieures : une onde appelée signal à ω_s et une onde complémentaire à ω_c (parfois appelée idler). Par convention, le faisceau complémentaire a une fréquence inférieure ou égale à celle du signal. Ces fréquences sont reliées par la condition de conservation de l'énergie :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_c,$$

relation qui est à la base de l'accord en fréquence des OPO.

Les trois ondes mises en jeu doivent également respecter la relation d'accord de phase (phase-matching), traduite par la relation suivante, impliquant les vecteurs d'onde :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_c$$



(Cette relation vectorielle devient scalaire dans le cas d'ondes colinéaires). En écrivant les vecteurs d'onde en fonction de l'indice de réfraction (à chaque fréquence considérée) et les fréquences de trois ondes ($k=n\omega/c$), la relation de phase matching devient :

$$n(\omega_p) \omega_p = n(\omega_s) \omega_s + n(\omega_c) \omega_c.$$

L'accord de phase peut être réalisé dans le cas de matériaux biréfringents, pour lesquels l'indice de réfraction dépend également de la polarisation. Grâce à ce degré de liberté supplémentaire, il est possible de réaliser l'accord de phase entre des ondes de fréquences différentes, à condition que leurs polarisations soient judicieusement choisies.

Les cristaux biréfringents ont deux indices de réfraction : un indice, appelé ordinaire, $n_o(\omega)$, pour une polarisation O (perpendiculaire à l'axe optique) de la lumière, et un indice extraordinaire pour une polarisation E (parallèle à l'axe optique), $n_e(\omega, \theta)$, qui dépend aussi de la direction de propagation des rayons lumineux. Dans un cristal biréfringent, si l'onde pompe est polarisée E et se propage avec un certain angle θ , elle peut être convertie efficacement en une onde signal et une onde complémentaire toutes les deux polarisées O. Le cas où le signal et le complémentaire ont des polarisations parallèles entre-elles et perpendiculaires à la direction de polarisation de la pompe s'appelle phase-matching de type I (le cas de LiNbO_3 , utilisé pour nos expériences). Si le signal et le complémentaire sont de polarisation perpendiculaire, l'accord de phase est de type II (IIa si la pompe et le signal ont la même direction de polarisation et IIb, quand ce sont l'idler et la pompe qui ont la même direction de polarisation). En changeant la direction du faisceau de pompe, l'indice de réfraction extraordinaire $n_e(\omega)$ sera différent et la condition d'accord de phase sera accomplie pour deux fréquences différentes de signal et complémentaire, ce qui donne l'accordabilité en longueur d'onde. Dans un OPO utilisant l'accord de phase par biréfringence, les fréquences des ondes signal et complémentaire peuvent être changées continûment par une simple rotation du cristal non-linéaire.

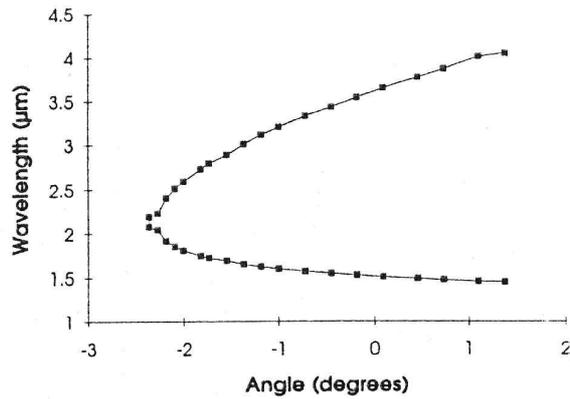


Figure A2. 1 – Accord de phase de type I dans un cristal de LiNbO₃ pour une longueur d’onde de pompe de 1,064 μm. Les longueurs d’onde du signal et de l’idler sont représentées en fonction de l’angle de propagation dans le cristal

Comme la conservation de l'énergie reste vérifiée, une augmentation de la fréquence du signal s'accompagnera d'une diminution de la fréquence complémentaire, et vice-versa.

$$h\nu_{\text{pompe}} = h\nu_{\text{signal}} + h\nu_{\text{idler}}$$

Le cristal biréfringent est habituellement inséré dans une cavité optique de longueur délimitée par des miroirs hautement réfléchissants pour les longueurs d’onde signal et/ou complémentaire (on parle de cavité simplement ou doublement résonnante).

Annexe 3. Spectrométrie de masse à temps de vol

A3.1 Le calcul du temps de vol

Soit une particule chargée, de masse m et de charge q ($q = z \cdot e$) qui se trouve dans un champ électrique uniforme. Le champ (d'intensité E) est créé entre deux plaques parallèles (A_1 et A_2) au potentiel V_1 et V_2 situées à la distance d l'une de l'autre (cf. **Figure A.3.1**).

$$E = \frac{V_1 - V_2}{d}$$

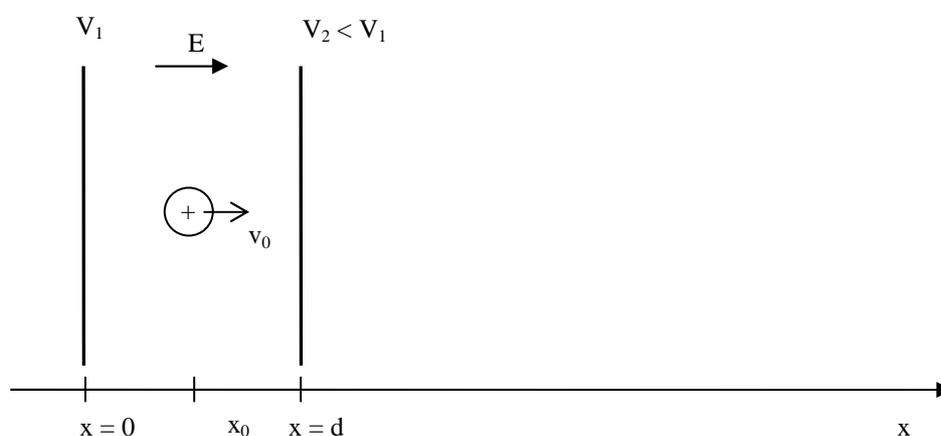


Figure A3. 1 – Particule chargée entre 2 plaques parallèles portées aux potentiels V1 et V2

La position initiale de l'ion est x_0 et sa vitesse initiale sur l'axe Ox est v_0 .

L'ion sera accéléré sur la direction Ox, perpendiculaire aux plaques, vers la plaque A_2 , avec une accélération qui peut être facilement déduite à partir du principe fondamental de la

dynamique : $a = \frac{q \cdot E}{m}$

Le temps nécessaire à la particule pour atteindre la plaque A_2 , peut être déduit de la

$$\text{relation : } x = x_0 + v_0 \cdot t + \frac{1}{2} a \cdot t^2$$

$$\text{soit : } t_{\pm} = \frac{-v_0 \pm \sqrt{v_0^2 + 2 \cdot a(d - x_0)}}{a}$$

Seule la racine positive de l'équation précédente a un sens physique. L'accélération a étant positive, le signe est donné par le numérateur. $\sqrt{v_0^2 + 2 \cdot a(d - x_0)} > |v_0| > 0$ (car $x_0 < d$) $\Rightarrow t_+ > 0$, quelque soit v_0 .

La vitesse acquise par la particule au niveau de la plaque A_2 est donc :

$$v = v_0 + a \cdot t = \sqrt{v_0^2 + 2 \cdot a(x_0 - d)}$$

La norme de la vitesse ne dépend pas du signe de v_0 (l'ion qui part d'une position avec une vitesse négative, se déplace initialement vers la plaque A_1 , mais il est vite retourné et accéléré. Il repasse alors par la position initiale, avec la même vitesse (en norme) mais dans le bon sens).

Ces formules peuvent être appliquées pour les différentes parties du spectromètre de masse pour déduire le temps écoulé entre la formation des ions et leur arrivée sur le détecteur.

Zone d'extraction

Entre les plaques A_1 et A_2 , distantes de d_1 le champ électrique $E_1 = \frac{V_1 - V_2}{d_1}$

L'ion se forme en position x_0 , avec la vitesse initiale sur l'axe Ox v_0 .

Le temps passé par l'ion dans la zone d'extraction est :

$$t_1 = -\frac{mv_0}{qE_1} + \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_1}\right)^2 + 2 \cdot \frac{m(d_1 - x_0)}{qE_1}}$$

La vitesse finale est donnée par la relation :

$$v_1 = \sqrt{v_0^2 + 2 \cdot \frac{q \cdot E_1 \cdot (d_1 - x_0)}{m}}$$

Cette vitesse devient la vitesse initiale dans la zone suivante.

Zone d'accélération

La vitesse initiale est v_1 . Si on garde la même origine de l'axe Ox la position initiale est d_1 et la position finale $d_1 + d_2$. En appliquant les mêmes formules, on trouve le temps nécessaire pour parcourir cette zone et la vitesse de la particule à la sortie, vitesse avec laquelle elle va parcourir toute la zone de vol libre.

$$t_2 = -\sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_2}\right)^2 + \frac{2mE_1}{qE_2^2}(d_1 - x_0)} + \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_2}\right)^2 + \frac{2mE_1}{qE_2^2}(d_1 - x_0) + \frac{2md_2}{qE_2}}$$

$$v_2 = \sqrt{v_0^2 + \frac{2q}{m} [E_1 \cdot (d_1 - x_0) + E_2 d_2]}$$

La zone de vol libre

La plus longue zone du spectromètre de masse, de distance L sera parcourue avec la vitesse constante v_2 , pendant le temps t_3 :

$$t_3 = \frac{L}{v_2} = \frac{L}{\sqrt{v_0^2 + \frac{2q}{m} [E_1 \cdot (d_1 - x_0) + E_2 d_2]}}$$

Le réflecteur

La particule arrive au réflecteur avec la vitesse v_2 , non modifiée dans la région précédente. Le réflecteur, de longueur l_r est délimité par deux grilles, R_1 (au potentiel nul, dans nos expériences) et R_2 (au potentiel supérieur au V_{A1}). Le champ électrique répulsif dans le réflecteur est :

$$E_r = \frac{V_{R2}}{l_r}$$

La particule, arrivée à la vitesse v_2 , subit l'effet du champ et est ralentie, jusqu'à une vitesse nulle, puis change de sens de mouvement, est accélérée et quitte le réflecteur avec la vitesse $-v_2$, après le temps :

$$t_r = 2 \frac{v_2}{a_r} = 2 \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_r}\right)^2 + \frac{2m}{qE_r^2} [E_1 \cdot (d_1 - x_0) + E_2 d_2]}$$

L'ion va parcourir encore une fois la zone de vol libre jusqu'au détecteur, de longueur L' , avec la vitesse v_2 . Ce temps peut être inclus dans t_3 qui devient :

$$t_3 = \frac{L + L'}{v_2}$$

Le temps total de vol de la particule est obtenu par l'addition de ces étapes :

$$t_{total} = t_1 + t_2 + t_3 + t_r$$

$$\begin{aligned}
t_{total} = & -\frac{mv_0}{qE_1} + \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_1}\right)^2} - 2 \cdot \frac{m(x_0 - d_1)}{qE_1} - \\
& - \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_2}\right)^2 + \frac{2mE_1}{qE_2^2}(d_1 - x_0)} + \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_2}\right)^2 + \frac{2mE_1}{qE_2^2}(d_1 - x_0) + \frac{2md_2}{qE_2}} + \\
& + \frac{L + L'}{\sqrt{v_0^2 + \frac{2q}{m}[E_1 \cdot (d_1 - x_0) + E_2 d_2]}} + \\
& + 2 \sqrt{\left(\frac{mv_0}{qE_r}\right)^2 + \frac{2m}{qE_r^2}[E_1 \cdot (d_1 - x_0) + E_2 d_2]}
\end{aligned}$$

Pour un ion formé exactement au centre des plaques ($x_0 = \frac{d_1}{2}$) et de vitesse initiale

nulle ($v_0 = 0$), cette relation dépend linéairement du rapport $\sqrt{\frac{m}{q}}$:

$$t_{total} = \sqrt{\frac{md_1}{qE_1}} - \sqrt{\frac{mE_1 d_1}{qE_2^2}} + \sqrt{\frac{mE_1 d_1}{qE_2^2} + 2 \frac{md_2}{qE_2}} + \frac{L + L'}{\sqrt{\frac{qE_1 d_1}{m} + 2 \frac{qE_2 d_2}{m}}} + 2 \sqrt{\frac{mE_1 d_1}{qE_r^2} + 2 \frac{mE_2 d_2}{qE_r^2}}$$

soit :

$$t_{total} = A \sqrt{\frac{m}{q}} + B$$

Avec A – coefficient dépendant uniquement des paramètres du spectromètre de masse et B un retard dû à l'électronique (synchronisation, transfert du signal, etc.) B=0 en théorie.

Cette équation relie directement la masse des ions à leur temps d'arrivée et est à la base de la calibration en masse des spectres de temps de vol (permettant d'exprimer le résultat enregistré pour différents ions en fonction de leur masse) A titre d'exemple, compte tenu des paramètres expérimentaux habituellement utilisés dans nos expériences ($V_{A1}=3000V$, $V_{A2}=2400 V$, $V_{A3}=0V$, $L=1,72 m$, $V_{R1}=0V$, $V_{R2}=3200V$, $l_r=9,5 cm$), un ion de pyrène, formé exactement au centre des plaques, avec une vitesse nulle, arrivera sur le détecteur 39,89 μs après son ionisation.

A3.2 L'influence de la distribution en vitesse et position initiales sur le temps de vol

En pratique les distributions en vitesse et en position initiale des ions sont respectivement centrées autour de $v=0$ et au centre de la zone d'extraction mais ont une largeur non nulle. Ceci conduit à un étalement du temps d'arrivée et conséquemment à l'élargissement du pic enregistré dans le spectre de masse. La résolution en masse est donc affectée, ce qui réduit les performances analytiques du spectromètre.

Les effets de la vitesse initiale et de la position initiale des particules sur le temps de vol sont illustrés indépendamment l'un de l'autre en **Figure A.3.2**, pour les paramètres donnés au paragraphe précédent.

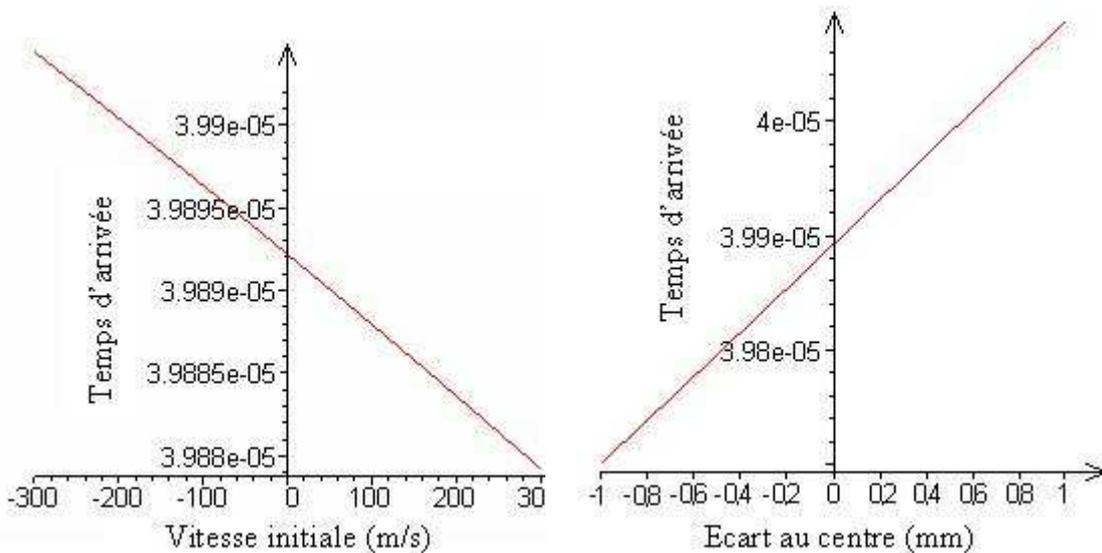


Figure A3. 2 – L'influence de la vitesse initiale (a) et de la position initiale (b) sur le temps total de vol

On peut estimer qu'une distribution de vitesse initiale de largeur ± 100 m/s entraîne un élargissement du pic de 9 ns autour de $t=39,89 \mu\text{s}$, quand une distribution de largeur ± 500 m/s entraîne un élargissement de 42ns.

Si on considère maintenant une distribution en position de largeur $\pm 0,5$ mm, la largeur du pic correspondant sera de 193,22 ns autour de $t=39,89 \mu\text{s}$, le double pour une largeur de ± 1 mm, d'où l'intérêt d'avoir une zone d'ionisation bien définie.

A3.2.1. Relation entre le temps de vol et la vitesse initiale

- *A3.2.1.1 Le problème*

La vitesse initiale des ions formés dans le spectromètre de masse est liée à la distribution initiale des molécules dans la plume. L'axe du spectromètre de masse étant perpendiculaire à la direction du mouvement de la plume, et la distribution de vitesse isotrope, on peut associer en première approximation cette distribution à celle d'un gaz parfait, sans aucune contribution due au mouvement de la plume. (Ceci n'est bien sûr pas vrai dans la direction z de la plume, cf. chapitre 3). Dans ce cas, la vitesse la plus probable est :

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

et la vitesse moyenne :

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi n}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Pour un gaz (considéré parfait), de masse $M=202$ (pyrène) à 20°C , la vitesse la plus probable est de 155 m/s .

Sa distribution en vitesse (selon l'axe x ou y perpendiculaire à la plume) est centrée autour de 0, avec une largeur a demi-hauteur de $(-129\text{ m/s}, +129\text{ m/s})$,

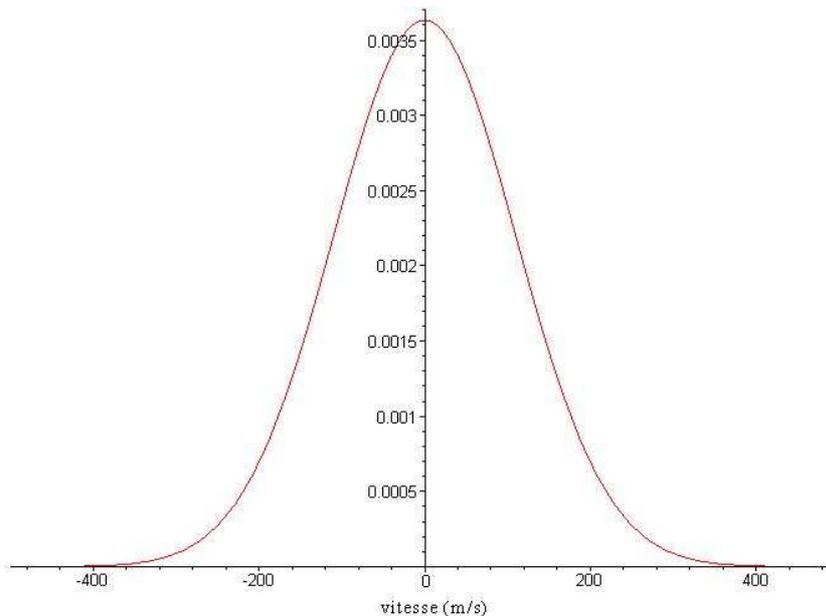


Figure A3. 3 – Distribution en vitesse pour pyrène, gaz, à 20°C

Considérant que le temps de vol dépend linéairement de la vitesse initiale (hypothèse raisonnable pour la plage de valeurs considérée – voir fig. A.II.2), nous pouvons prévoir la forme de pic obtenu dans le spectre TOF.

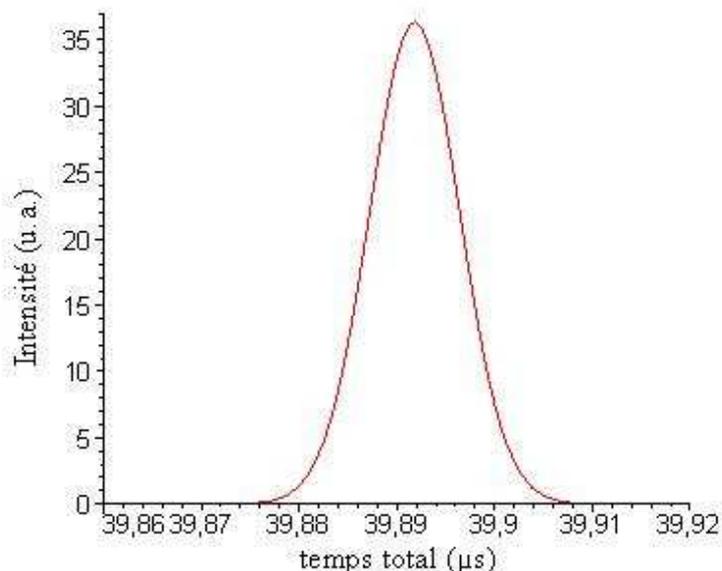


Figure A3.4 La forme de pic attendu dans un spectre de masse, due à la distribution en vitesse initiale

- **A3.2.1.2 La solution**

Considérons maintenant deux ions de mêmes positions initiales, de même vitesse v_0 , mais de sens opposée par rapport à l'axe Ox ou Oy. L'ion avec la vitesse négative se déplace initialement vers la plaque A_1 , mais il est vite ralenti, arrêté et puis accéléré vers la plaque A_2 . Finalement, il va avoir la même vitesse v_1 que l'ion de vitesse initiale v_0 , mais le temps passé dans la zone d'extraction (t_1) et plus important. La différence est donnée par la relation :

$$t_{-v_0} - t_{+v_0} = \frac{2mv_0}{qE_1}$$

Pour limiter l'élargissement des pics, cette différence doit donc être la plus faible possible. Cette relation décrit la condition dite de « focalisation énergétique ».

Ceci impose l'utilisation d'un champ intense dans la zone d'extraction. Notons que la focalisation énergétique est moins efficace pour les ions de masse importante, conduisant à une dégradation de résolution par rapport au domaine des faibles masses.

A3.2.2. Relation entre le temps de vol et la position initiale

Quand le volume d'ionisation est important, il est nécessaire de trouver les conditions permettant la « focalisation d'espace », c'est à dire la possibilité que les ions formés en différentes positions arrivent en même temps sur le détecteur.

En terme énergétique, la distribution en espace se retrouve comme une différence entre l'énergie (potentielle) acquise par un ion formé en x_0 et l'énergie acquise par un ion formé dans la position idéale $\frac{d_1}{2}$:

$$W_0^p = W_1^{x_0} - W_1^{\frac{d_1}{2}} = qE_1(d_1 - x_0) - qE_1\left(d_1 - \frac{d_1}{2}\right) = qE_1\left(\frac{d_1}{2} - x_0\right)$$

Si l'ion se forme avant (ou après) la position **Erreur ! Liaison incorrecte.**, il gagnera plus (ou moins) d'énergie dans la zone d'extraction et cette différence est positive (ou négative). La distribution de vitesse initiale est associée à une distribution d'énergie cinétique :

$$W_0^c = \frac{mv_0^2}{2}$$

et W_0 , distribution en énergie (totale) initiale, est telle que $W_0 = W_0^c + W_0^p$.

On peut alors écrire le temps total de vol en fonction de l'énergie :

$$\begin{aligned} t_{total} &= \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} \left(\sqrt{W_0 + W_1} - \frac{v_0}{|v_0|} \sqrt{W_0^c} \right) \\ &+ \frac{\sqrt{2m}}{qE_2} \left(\sqrt{W_0 + W_1 + W_2} - \sqrt{W_0 + W_1} \right) \\ &+ \frac{\sqrt{2m}(L + L')}{2\sqrt{W_0 + W_1 + W_2}} \\ &+ \frac{2\sqrt{2m}}{qE_r} \sqrt{W_0 + W_1 + W_2} \end{aligned}$$

Pour trouver la condition de focalisation d'espace, il faut que les ions avec la distribution en énergie W_0 (pour W_0^c constante) arrivent sur le détecteur en même temps que ceux qui ont $W_0=0$.

Pour cela il faut que :

$$dt/dW_0 = 0 \text{ pour } W_0 = 0 \text{ (1).}$$

Notons

$$k_0 = \frac{W_1 + W_2}{W_1}$$

La condition (1) est respectée pour :

$$L + L' = kd_1 \left[\frac{E_1}{E_2} (3 - \sqrt{k}) + \sqrt{k} \right]$$

Si on utilise le bon rapport E_1/E_2 , cette relation ne dépend que des paramètres géométriques (distances, dimensions) du spectromètre de masse. De plus, cette relation ne dépend pas de la masse des ions, la focalisation d'espace peut être réalisée pour toute la gamme de masses étudiées.

A3.3 Le rôle du réflecteur

Le but du réflecteur est d'augmenter la distance de vol libre (et en conséquence d'améliorer la résolution - $R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t} = \frac{L}{2t \cdot \Delta v_2}$) tout en réduisant la dispersion en temps

des ions. Si on note $r^2 = \frac{W_0 + W_1 + W_2}{W_1 + W_2}$ le rapport entre l'énergie totale d'un ion et celle

accumulée par un ion formé en conditions idéale, le temps de vol peut s'écrire :

$$\begin{aligned} t_{total} &= \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} \left(\sqrt{W_0 + W_1} - \frac{v_0}{|v_0|} \sqrt{W_0^c} \right) \\ &+ \frac{\sqrt{2m}}{qE_2} \left(r \sqrt{W_1 + W_2} - \sqrt{W_0 + W_1} \right) \\ &+ \frac{\sqrt{2m}(L + L')}{2r \sqrt{W_1 + W_2}} \\ &+ \frac{2r \sqrt{2m}}{qE_r} \sqrt{W_1 + W_2} \end{aligned}$$

Pour un ion formé en conditions idéales,

$$\begin{aligned}
t_{total}^{id} &= \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} \left(\sqrt{W_1} - \frac{v_0}{|v_0|} \sqrt{W_0^c} \right) \\
&+ \frac{\sqrt{2m}}{qE_2} \left(\sqrt{W_1 + W_2} - \sqrt{W_1} \right) \\
&+ \frac{\sqrt{2m}(L + L')}{2\sqrt{W_1 + W_2}} \\
&+ \frac{2\sqrt{2m}}{qE_r} \sqrt{W_1 + W_2}
\end{aligned}$$

On observe que le terme correspondant au vol libre est $t_3 = t_3^{id} / r$, alors que le temps dans le réflecteur est $t_r = t_r^{id} \cdot r$.

Les premiers ions à pénétrer dans le réflecteur sont également les plus énergétiques. Ils vont donc pénétrer plus profondément que les ions moins énergétiques dans le champ répulsif engendré par le réflecteur avant de faire demi-tour. Par un choix approprié des champs électrostatique du réflecteur, on peut donc améliorer la « focalisation temporelle » sur le détecteur.

Notons également qu'une focalisation de deuxième ordre peut être mise en place en utilisant le réflecteur en sa configuration deux étages (i.e. $V_{R1} \neq 0$) [Mamyrin, 1973]. Cette configuration n'a pas été utilisée pendant nos travaux dans le cadre de cette thèse.

Résumé

Le rôle des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la formation des suies, et leur influence sur l'environnement et sur la santé sont à présent bien établis. Alors que les processus de formation des HAP dans les flammes ont fait l'objet de nombreux travaux, peu d'études se sont intéressées à la composition chimique des particules des suies pendant leur formation. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse a été de mettre en œuvre une technique d'analyse des HAP adsorbés à la surface des suies par le couplage entre la désorption laser, l'ionisation laser et la spectrométrie de masse.

Pour une caractérisation complète de ce processus d'analyse, nous avons adopté une approche expérimentale en trois étapes. Dans un premier temps, la caractérisation de la désorption et de l'ionisation laser de HAP purs ou en mélange a été effectuée, en étudiant notamment l'influence de la longueur d'onde ou de l'énergie du laser de désorption. Cette influence s'est révélée spécifique du HAP étudié, laissant entrevoir le potentiel analytique de cette technique. Les études sur les suies synthétiques ont prouvé la capacité de la méthode à analyser exclusivement la phase adsorbée. Enfin, la faisabilité de la méthode a été démontrée sur des suies réelles prélevées dans différentes flammes de laboratoire. Les espèces adsorbées ont été identifiées comme étant des HAP, comportant majoritairement deux, trois ou quatre cycles, selon la flamme étudiée. Ces expériences ouvrent la possibilité d'étudier l'influence de différents facteurs (richesse, combustible, stade de combustion) sur la nature des HAP adsorbés à la surface des suies.

Mots clé : hydrocarbures aromatiques polycycliques, particules de suie, combustion, désorption laser, photoionisation, spectrométrie de masse.

Abstract

The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are involved in the soot formation in combustion processes. The impact of PAHs and soot on the environment and human health is presently well established. If the gaseous PAHs in the combustion processes were the subject of an important number of studies, fewer investigations addressed the soot composition during its formation. In this frame, the main goal of this PhD work was the implementation and characterization of an analytical technique for the study of adsorbed PAHs, based on the coupling of laser desorption, laser ionization and mass spectrometry.

For a complete characterization of the analytical process, we adopted a three-step experimental approach. Firstly, the laser desorption and laser ionization of pure and mixed PAHs were characterized by studying the influence of different parameters (energy, wavelength, beam geometry) on the experimental results. This step revealed a specific behavior for each PAH, suggesting an important analytical potential. The studies on synthetic soot proved the capacity of this technique to analyze exclusively the adsorbed phase, with no destruction of the carbonaceous matrix. Finally, the feasibility of our method was demonstrated for real soot, issued from different laboratory flames. The adsorbed species were identified as PAHs, with a majority of one PAH with two, three or four cycles, depending on the sampled flame. These experiences open the possibility to study the influence of different factors (equivalence ratio, fuel, combustion stage) on the nature of the PAHs adsorbed on the soot surface.

Key words : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, soot particles, combustion, laser desorption, laser ionization, mass spectrometry.
