




**Caractérisation de systèmes complexes en phase gazeuse  
par rayonnement synchrotron :  
Utilisation d'aérosol comme source de vaporisation**

Eric Gloaguen

Juin 2007





**Caractérisation de systèmes complexes en phase  
gazeuse par rayonnement  
synchrotron : **exemples de la désorption laser et  
d'aérosols comme sources de  
vaporisation****

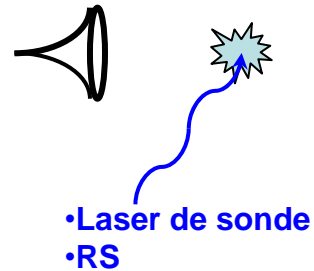
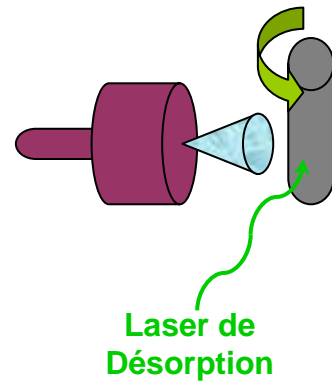
**Christophe NICOLAS (SOLEIL, Gif-sur-Yvette)  
Eric GLOAGUEN (SPAM/LFP, Saclay)**



- **Désorption Laser + jet moléculaire couplée au RS**
  - Problèmes spécifiques liés au RS
  - Essai de désorption laser à l'ALS/Chemical dynamics beamline
  - Résultats et bilan de cet essai
- **Vaporisation d'aérosols**
  - Formation d'aérosol à partir d'un système complexe en solution
  - Utilisation d'aérosols pour l'étude de réactions hétérogènes
  - Aérosols produits par réaction chimique



## Problèmes spécifique lié au RS



**Normalement désorption laser entre 1 - 30Hz**

### **ALS**

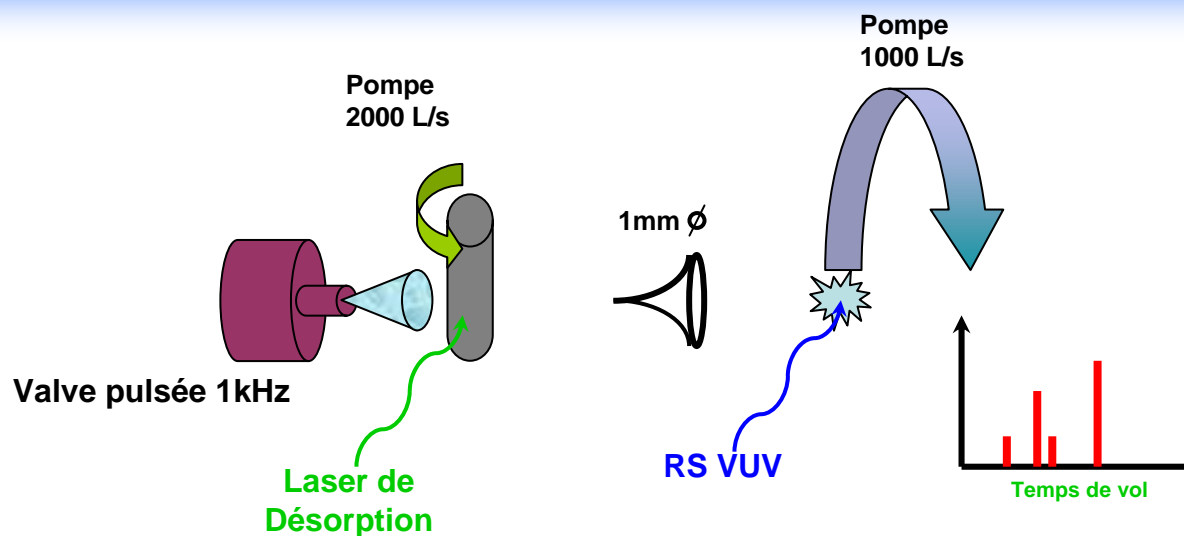
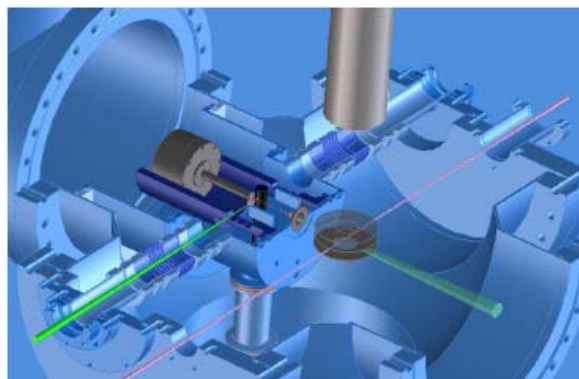
- électrons
- 1,9 GeV 400mA
- 238 paquets d'e<sup>-</sup>
- SR quasi-continue 500MHz

### **SOLEIL**

- électrons
- 2,75 GeV 500mA
- 416 ou 8 paquets d'e<sup>-</sup>
- SR quasi-continue 377MHz ou 7MHz

**Besoin d'une source avec un taux de répétition élevé  
(exemple Smits et al. *Rev. Sci. Instrum.* 2003, 74:4812)**

## Le montage expérimental



### Valve pulsée :

Type piézo-électrique 1kHz (Proch and trickl Rev. Sci. Instrum. 1989, 60:713)

He, Ar, N<sub>2</sub> jusqu'à 8 bars

### Lasers de désorption non focalisés :

Nd:YAG 532nm 100HZ 1-5mJ 3ns

Nd:YLF 527nm 1kHz 1-3mJ 150ns

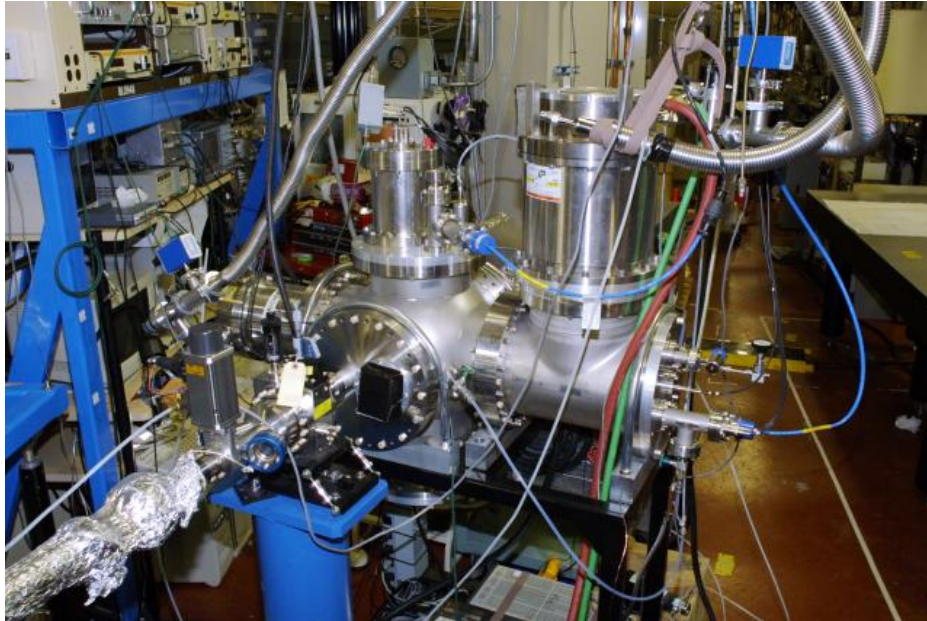
### Barreau :

Biomolécules mixées (20-30%) avec du graphite et pressées en barreaux de 1/4'' ou 3/8''

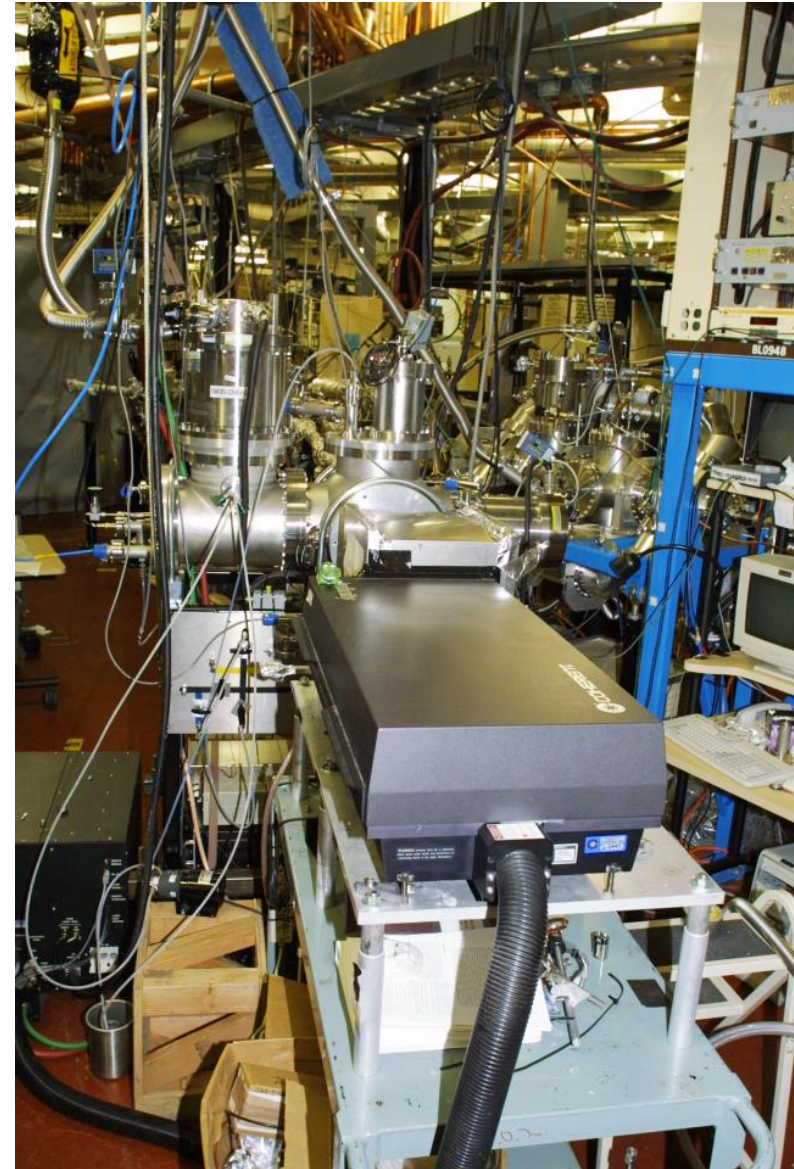
### Rayonnement Synchrotron VUV 5 - 35 eV (250 nm-30nm) :

Terminal	T1 "white beam"	T3 3-m EAGLE
Résolution	35-50	50-1500
Flux(photon/s)	10 <sup>16</sup> (2,5% bw)	10 <sup>14</sup> (0.1% bw)
(à la résolution)	50	1000

## Le montage expérimental

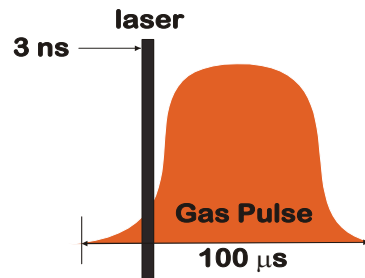
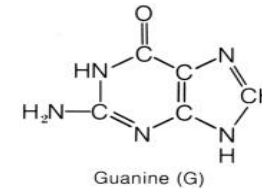


Jinian Shu, Musa Ahmed



# Les résultats

La guanine  $m/z = 151$



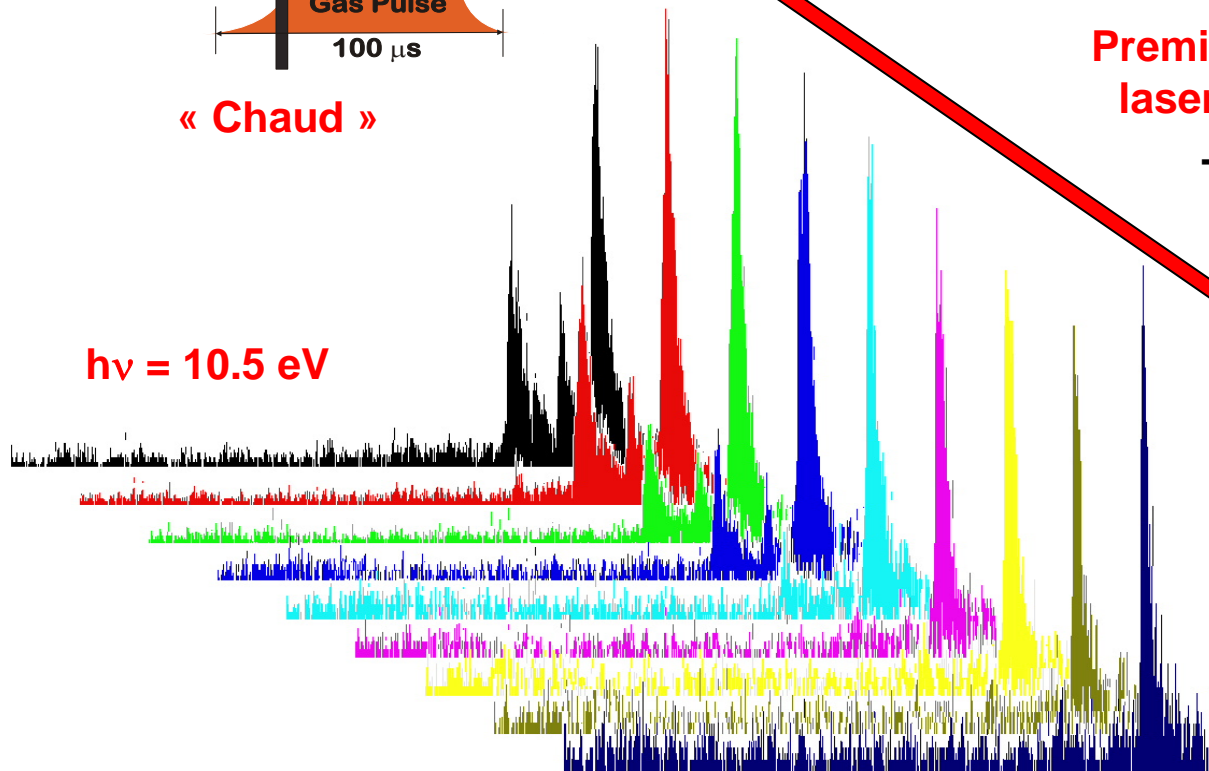
« Chaud »

Premier expérience de désorption laser couplée à un synchrotron

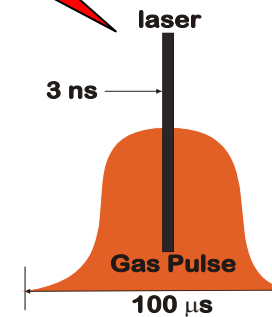
T1 avec Nd:YAG 100Hz

He (3 bars)

$h\nu = 10.5 \text{ eV}$

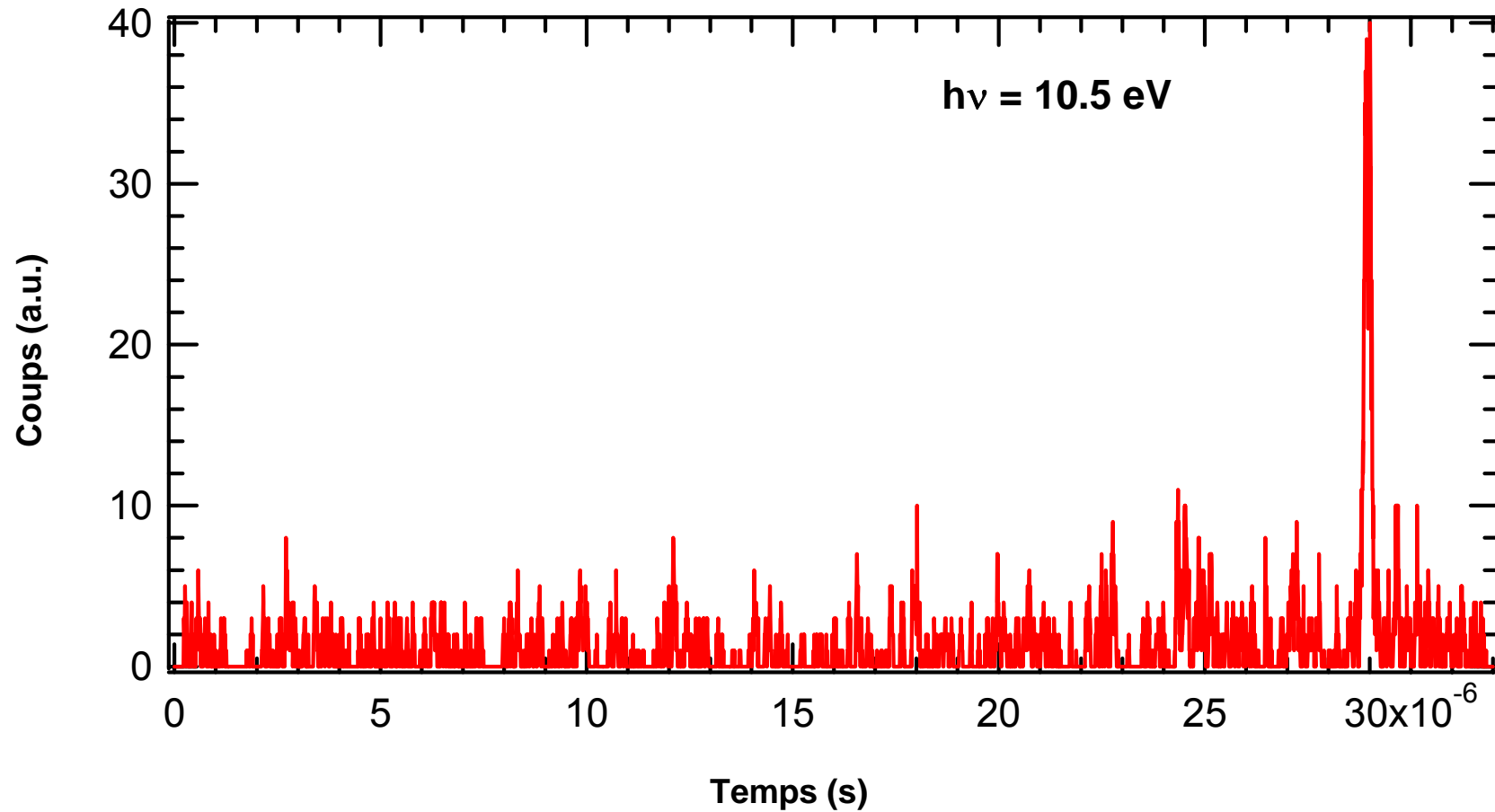


TOF



« Froid »

## Les résultats

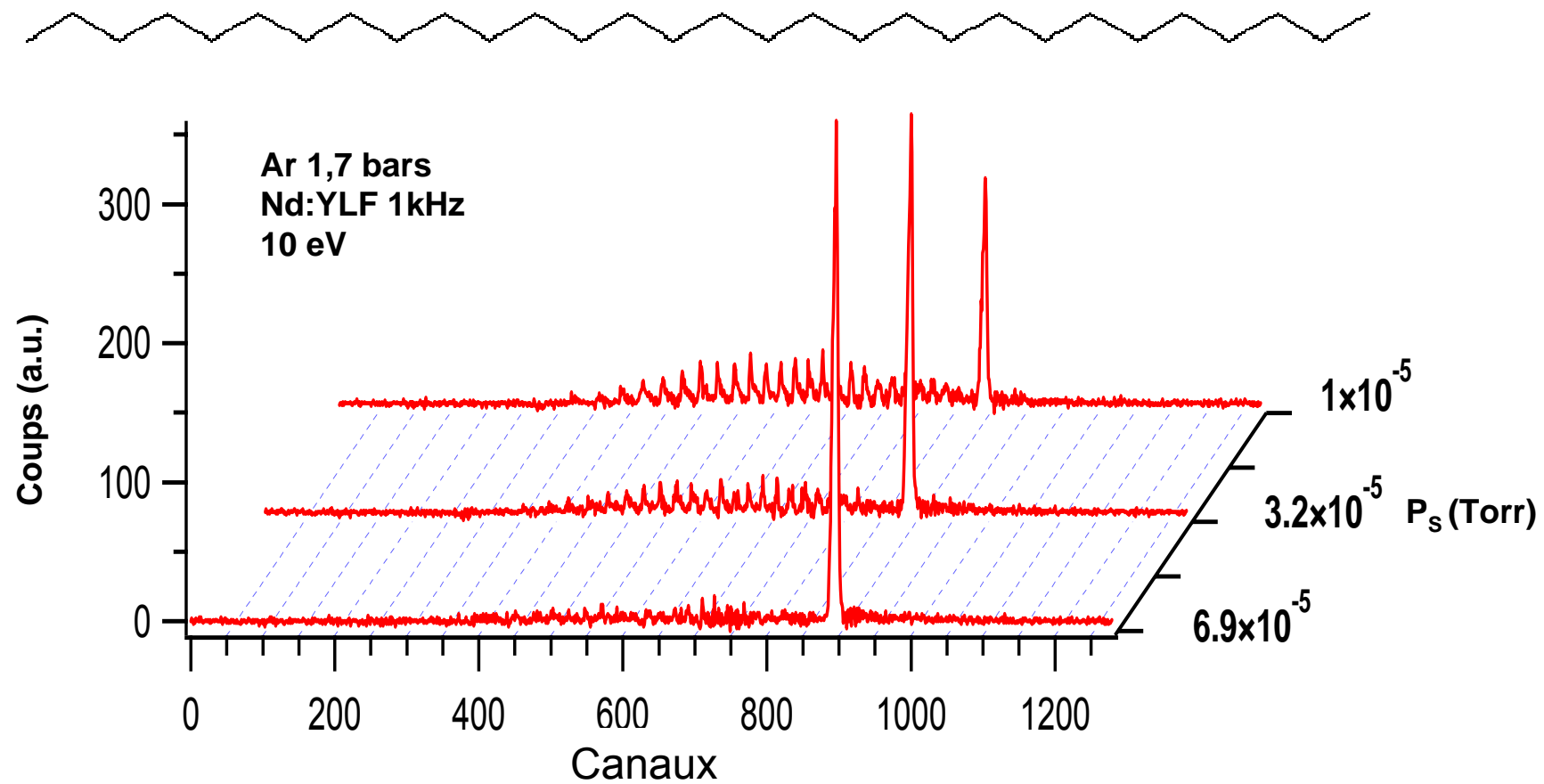


**T3** avec Nd:YLF 500Hz  
7 bars  $\text{N}_2$   $2.5 \cdot 10^{-5}$  Torr

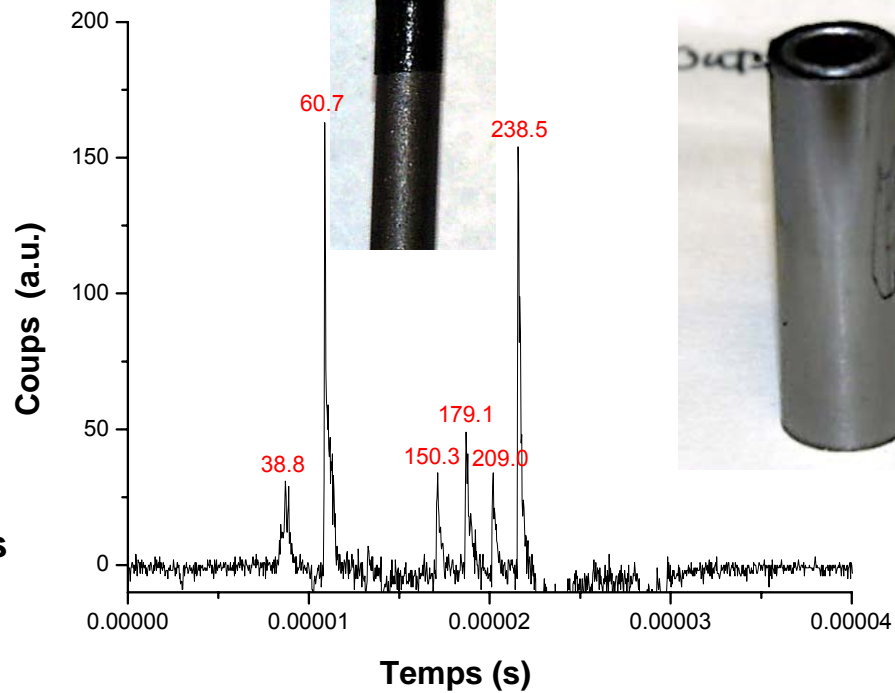
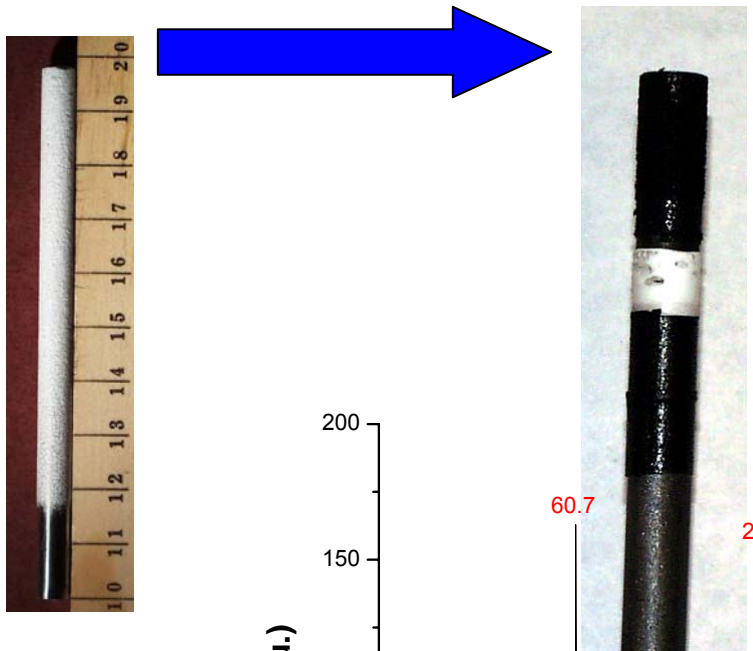
**Signal faible ! (2mins)**

# Les résultats

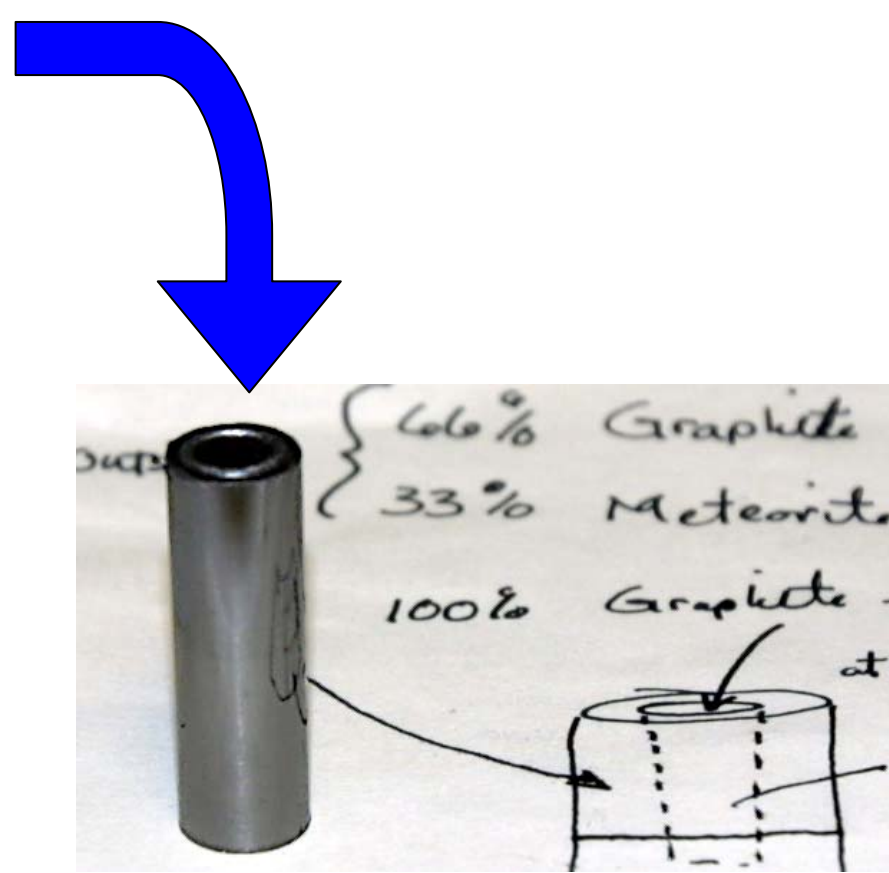
Triacotane ( $C_{30}H_{62}$ )  $m/z = 423$



# L'histoire de l'évolution du barreau



Ar 1,7 bars  
1kHz/ 17 Amps



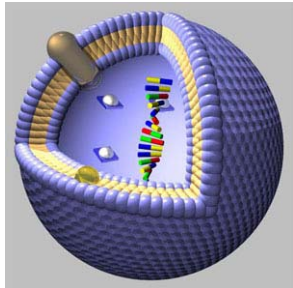
James Wu (material science division)

## **Bilan de cet essai**

- Désorption laser + RS ça marche !!!
- La limitation du taux de répétition du laser demeure
- D'un point de vue accueil, technique un peu difficile à mettre en œuvre.

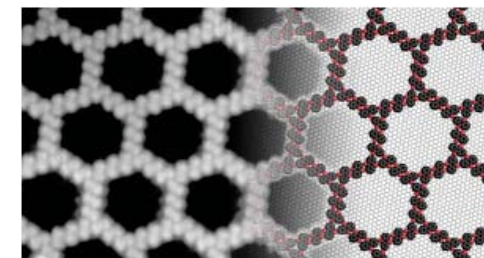


## Plan de l'exposé



I  
**Formation d'aérosol à partir d'un système complexe en solution**  
Caractérisation de liposomes

II  
**Utilisation d'aérosol pour l'étude de réactions hétérogènes**  
Exemple de l'oxydation de l'antracène par l'ozone



*Pawin et al. Science 313 (2006)*



III  
**Aérosol produit par réaction chimique**  
Oxydation de vapeurs d'alpha-pinène par l'ozone

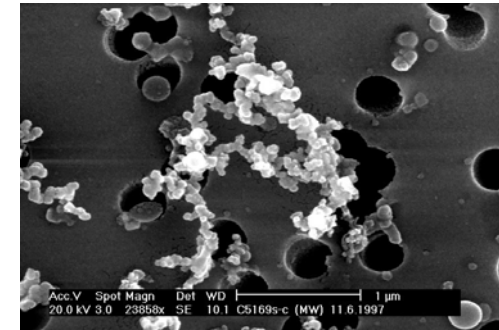
# Aérosols: objets d'étude et outils pour la recherche

Definition : **Suspension** de particules solides ou liquides dans un gaz

Propriétés :

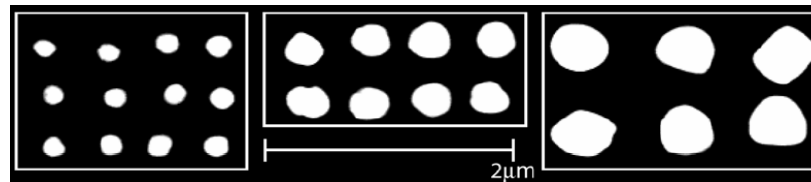
Particules de **formes** et de **tailles** variées (1 nm → 1 mm)

Faible contribution de la **masse de la phase condensée** à la masse totale de l'aérosol (rapport *masse particules/masse totale* généralement inférieur à  $10^{-4}/1$ )



Suies

[mpch-mainz.mpg.de/~gth/](http://mpch-mainz.mpg.de/~gth/)



**NaCl** Zelenyuk et al. *Aerosol Sci. Technol.* **40** 197 (2005)

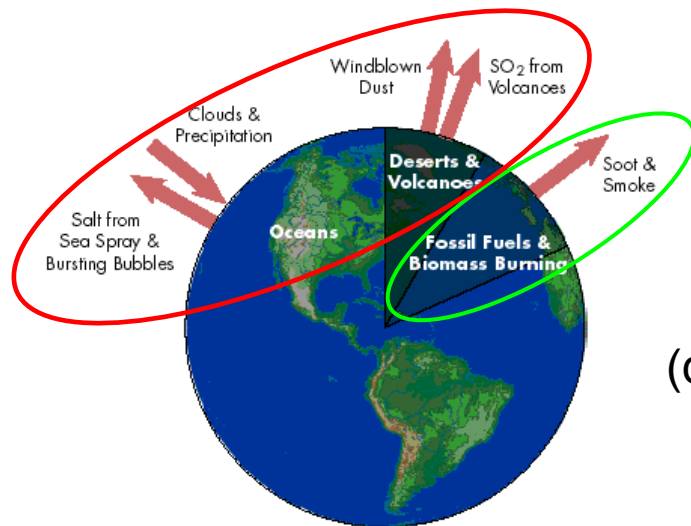
**Interface** relativement grande ( $\sim \text{m}^2/\text{m}^3$ )

Systemes **métastables**

(durées de vie quelques secondes à plusieurs années)

**Composition chimique** variée (inorganique/organique)

**Barrière énergétique** à la formation relativement faible par rapport à l'énergie de vaporisation



NASA 1999

# I Aérosol formé à partir d'un soluté

## Atomiseur

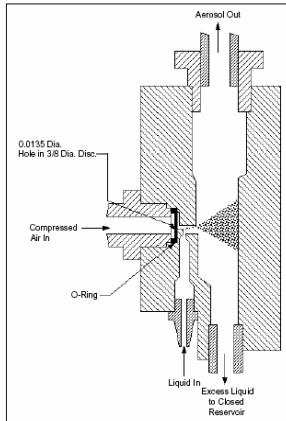
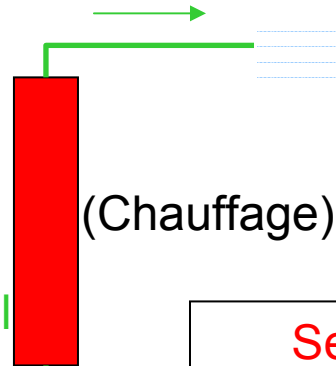


Figure 1-2  
Model 3075/3076 Schematic

Flux d'aérosol



Distribution en taille

10 nm – 1 μm

Δ 20%

10<sup>8</sup> particules cm<sup>-3</sup>

10<sup>6</sup> particules cm<sup>-3</sup> sélectionnées  
en taille

**Sels** (paires cations-anions organiques)

**Molécules dissoutes**

**Suspensions** (liposomes, agrégats métalliques)

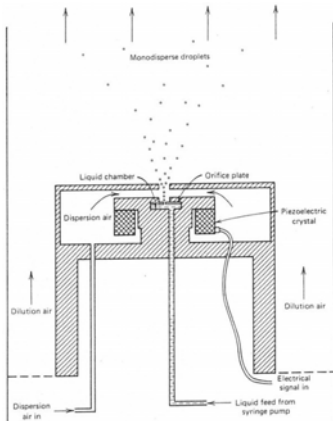
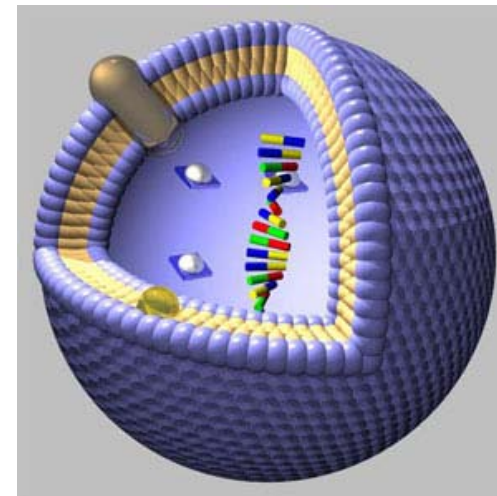


FIGURE 21.2 Diagram of vibrating-orifice aerosol generator.

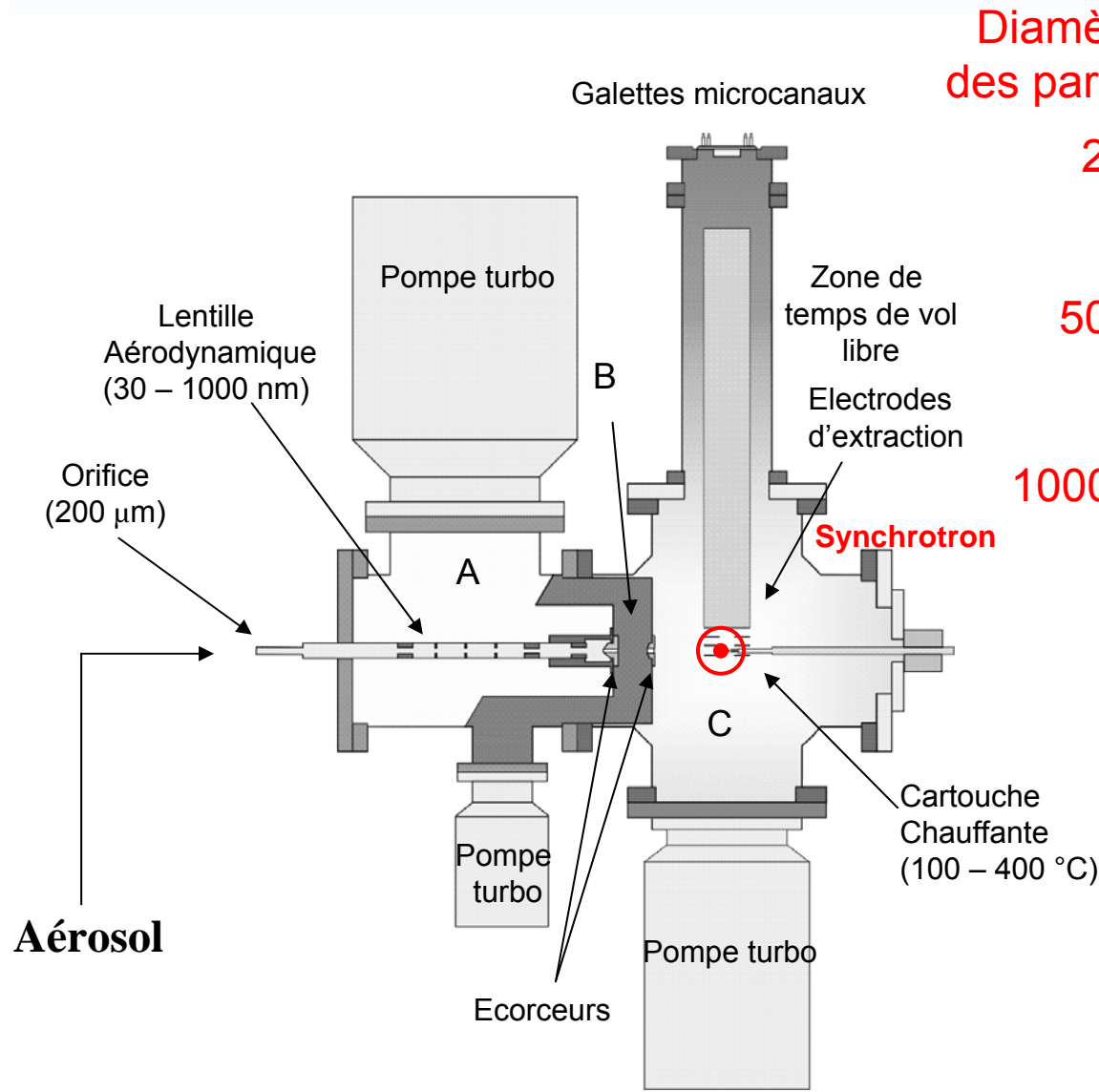
Nébulisateur  
piézoélectrique

Solvant  
Concentration  
pH  
Contre-ions  
...

100 mL 1g.L<sup>-1</sup>  
Durée expérience :  
8h à 0.3 Lmin<sup>-1</sup>



# I Caractérisation des particules



*K. R. Wilson et al. JPCA 110 2106 (2006)*

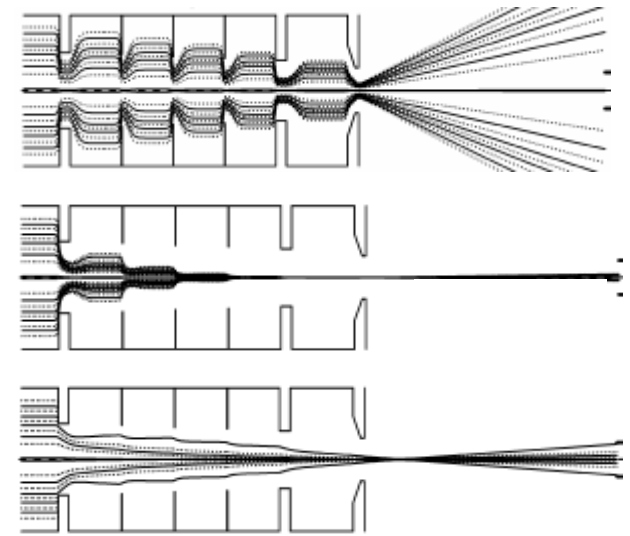
Diamètres des particules

25 nm

500 nm

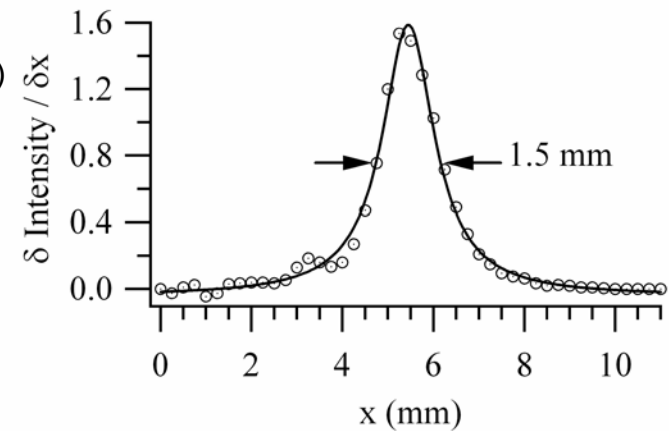
10000 nm

Trajectoires



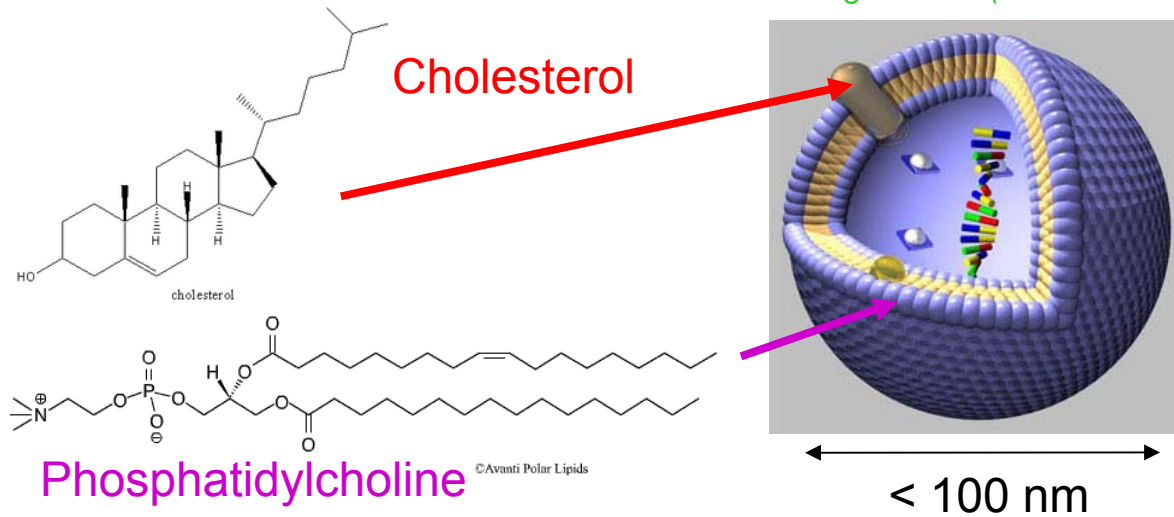
*Zhang et al. Aerosol Sci. Technol. 38 619 (2004)*

Profil du jet de particules dans la zone d'interaction

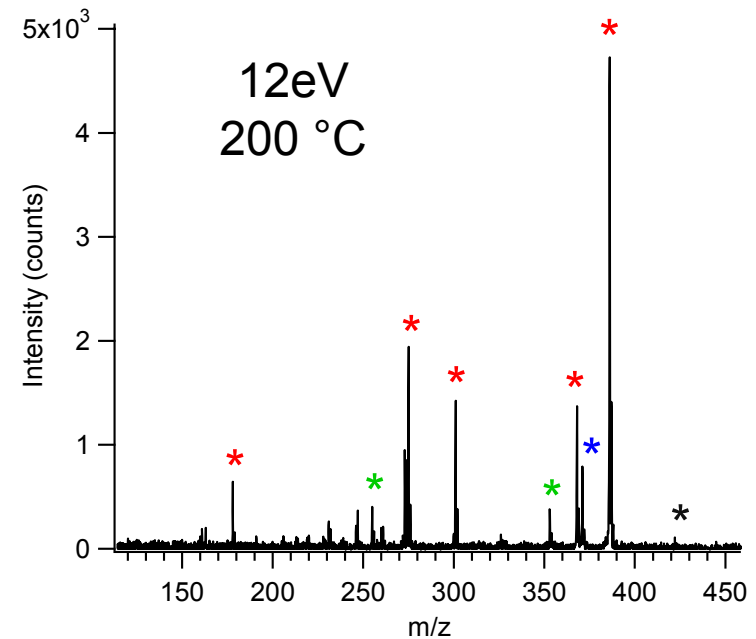
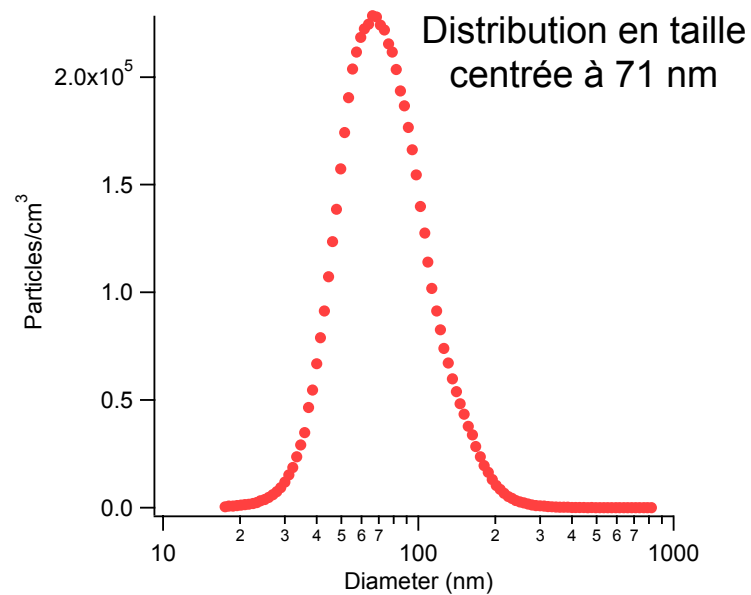


# I Signature spectrale de liposomes

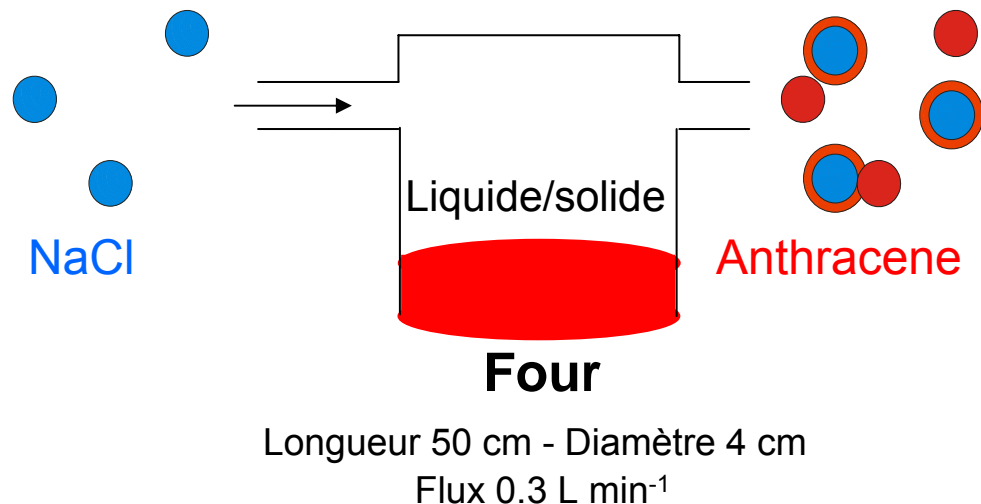
Hoi-Ying Holman (Lawrence Berkeley National Laboratory)



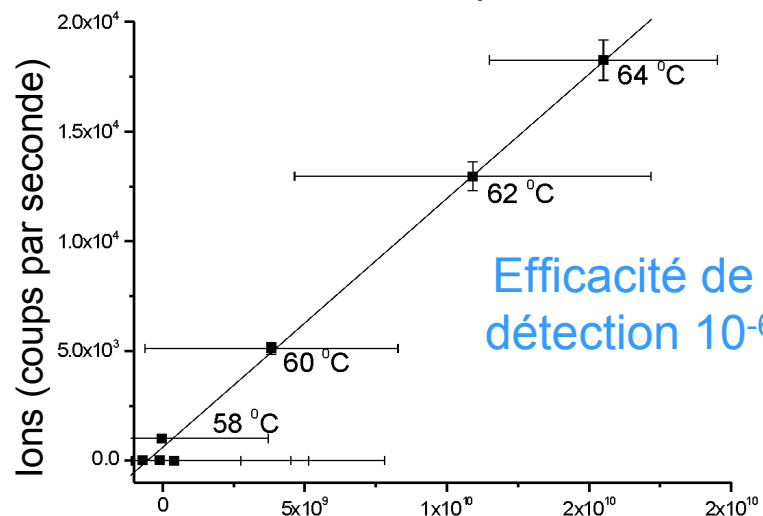
- \* Cholesterol (39%)
- \* Acide palmitique (33%) + Phosphate
- \* Acide linoléique (15%) + Phosphate
- \* Acide stéarique (13%) + Phosphate



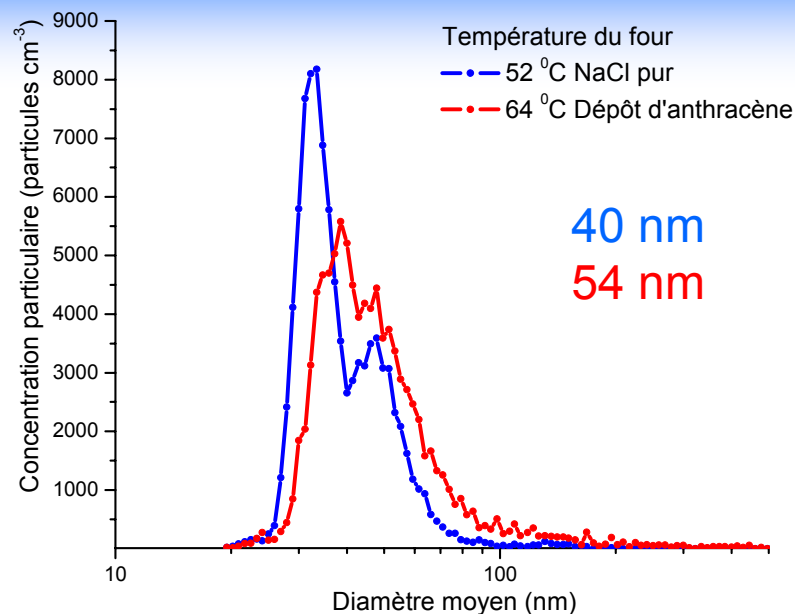
## II Aérosolisation par chauffage



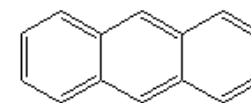
Température de vaporisation  
Seuil de nucléation homogène  
Seuil de condensation sur particules NaCl



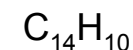
Molécules introduites dans le spectromètre par seconde



340 °C  
~ 200 °C  
~ 60 °C



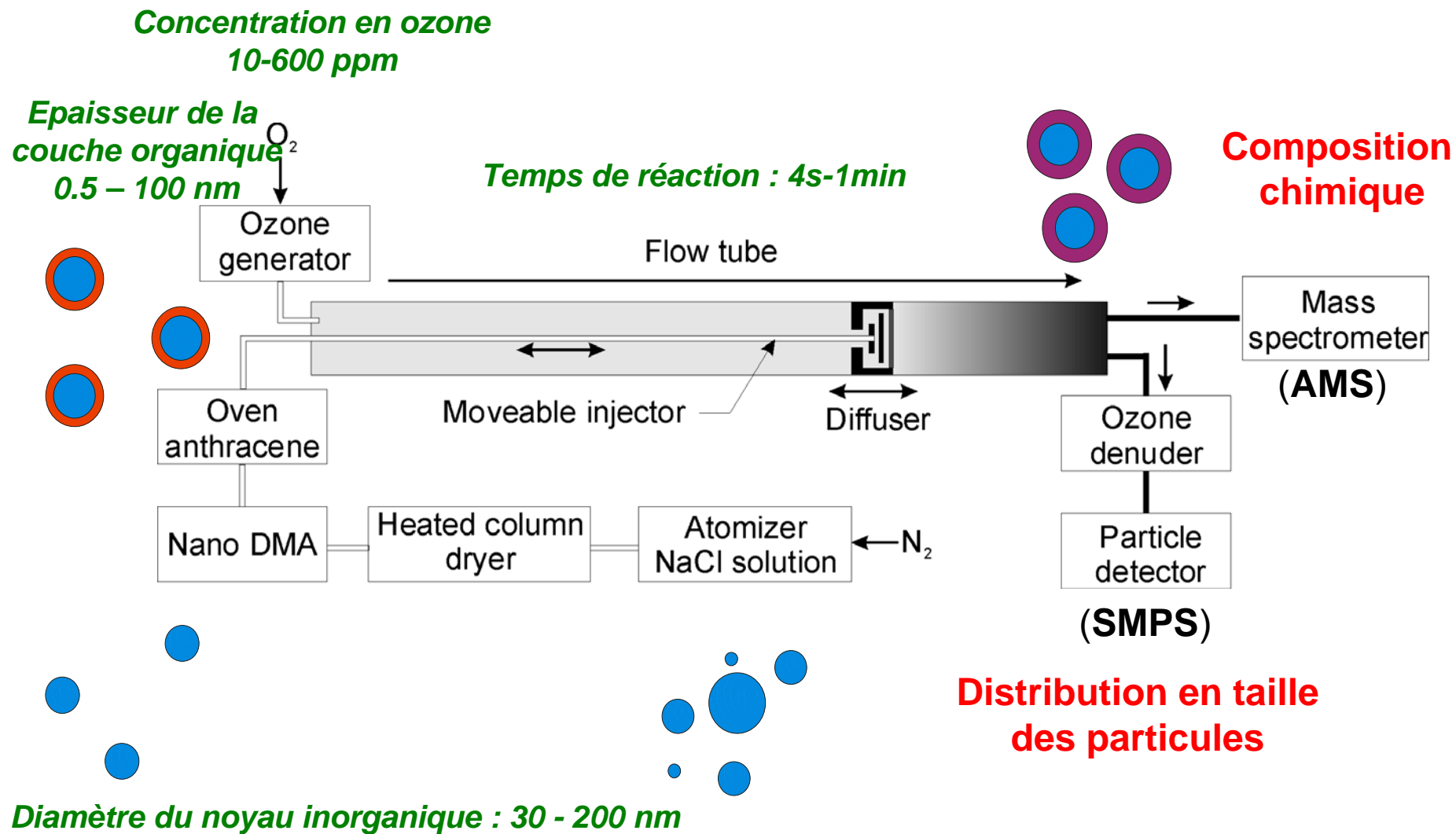
Anthracene



Particules hétérogènes

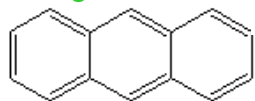
Contrôle de l'épaisseur moyenne de la couche déposée (< monocouche)

## II Montage expérimental

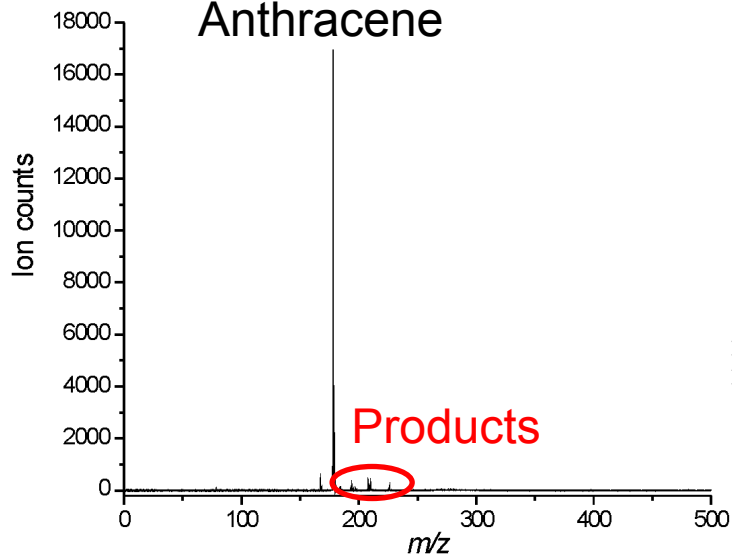


## II Caractérisation des produits d'oxydation de l'anthracène

Eric Gloaguen et al. *IJMS* 258 74 (2006)



Anthracène

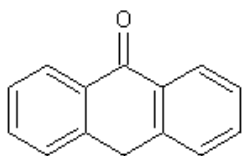


Diamètre du noyau  
Epaisseur de la  
couche d'anthracène  
Concentration  $O_3$   
Temps de réaction

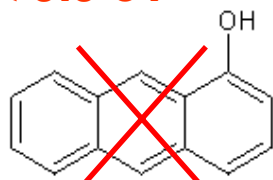
195 nm  
14 nm  
44 ppm  
36 s

$8.7 < EI < 9.9$  eV

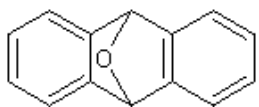
$m/z$  194



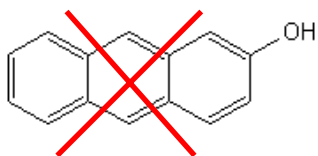
8.83 eV



7.70 eV



?

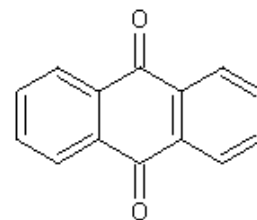


7.73 eV

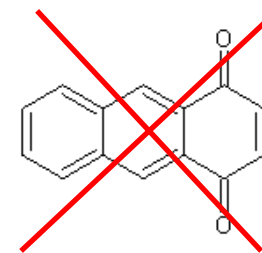
$m/z$  208

$EI = 9.4$  eV

Anthraquinones



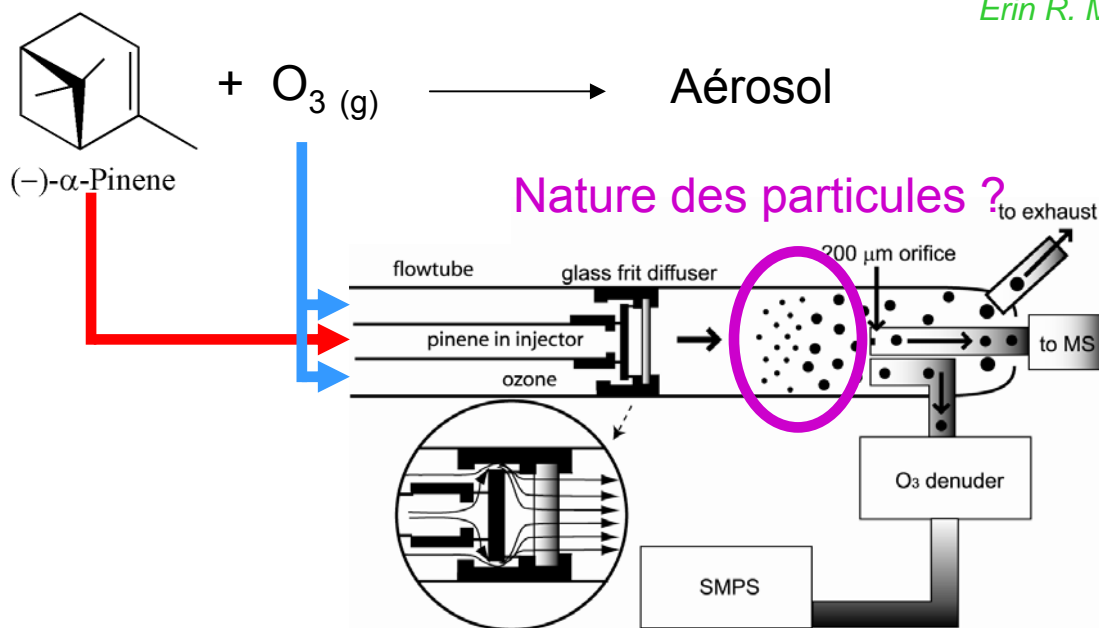
9.25 eV



8.45 eV

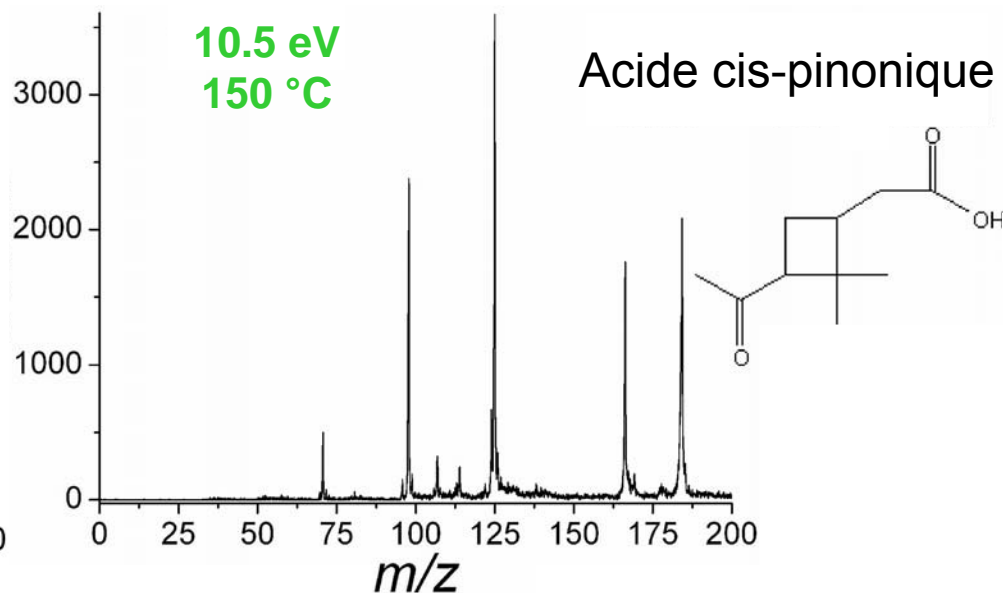
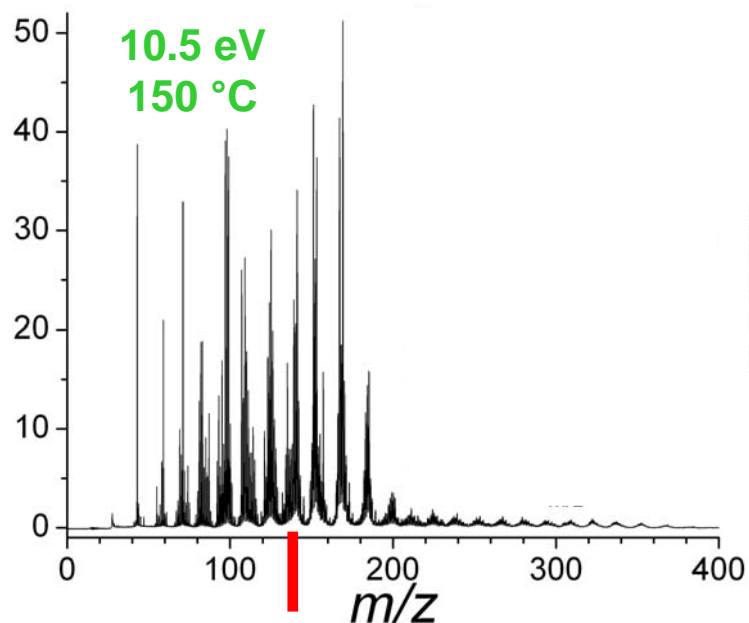
# III Formation d'aérosols par mélange de réactifs gazeux

Erin R. Mysak Lawrence Berkeley National Laboratory



Produits directs  
d'ozonolyse non majoritaires

Oligomères présents  
dans les particules



## III Conclusions

**Méthode douce** pour l'introduction en phase gazeuse d'un grand nombre de systèmes

Méthode pratique pour **caractériser une phase condensée** (solution complexe, produits non volatiles d'une réaction hétérogène, ...)

Etape de **vaporisation des particules** peut être améliorée (temps d'adhérence, nature de la surface, refroidissement de la vapeur...)

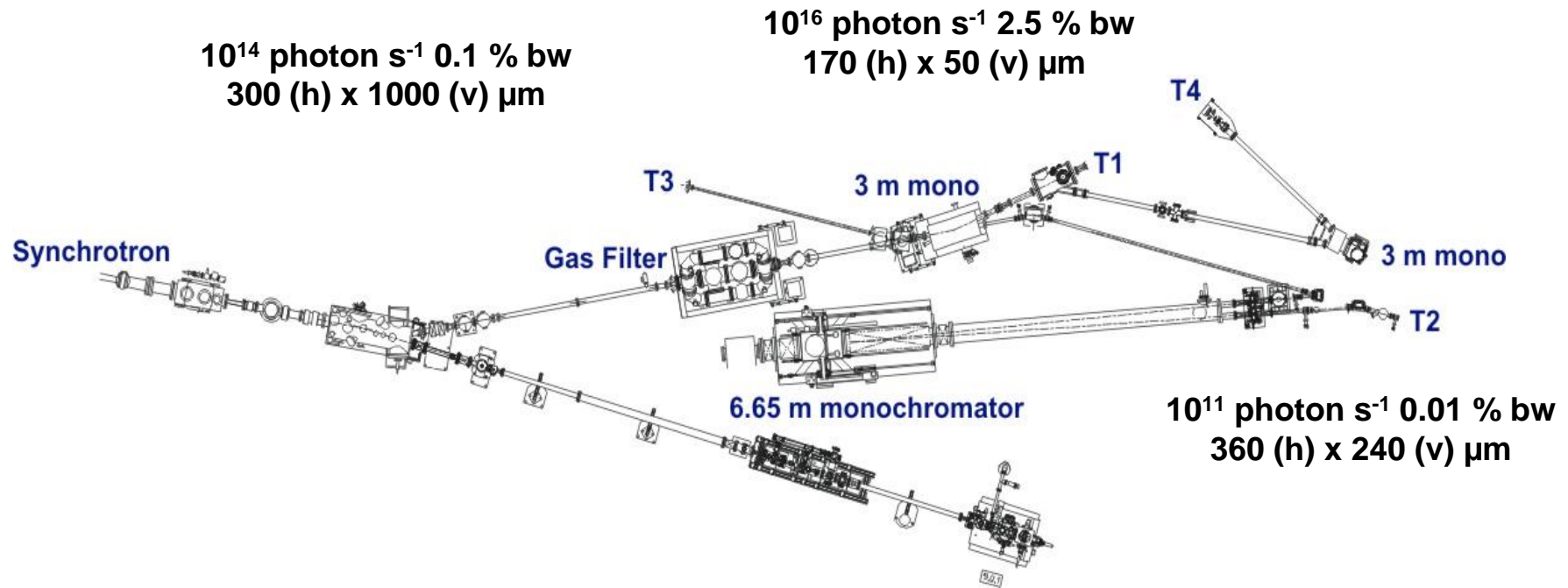
Techniques de la phase gazeuse applicable aux **particules isolées** (Imagerie de photoélectrons, diffusion lumineuse, fluorescence induite, ...)

Aérosols **modèles** de systèmes complexes (nanoréacteurs, effets d'environnement...)

Merci de votre attention

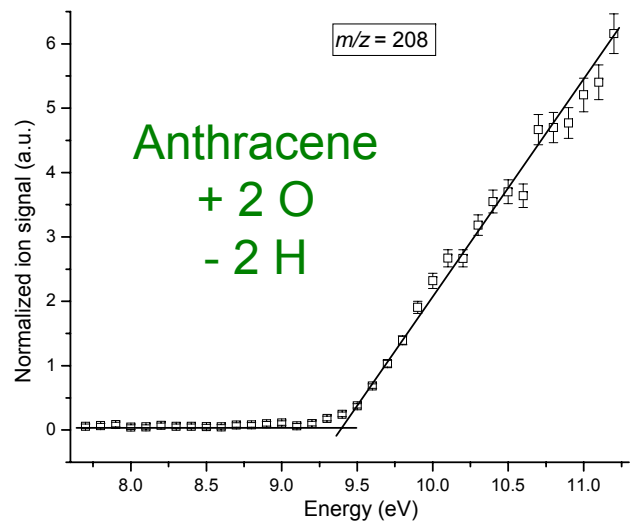


# The Chemical Dynamics Beamline at The Advanced Light Source



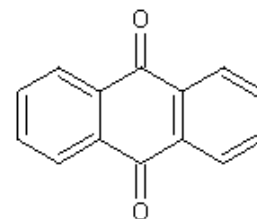
- International user facility
- High flux tunable Vacuum Ultraviolet (VUV)
- 5-30 eV
- 500 MHz

# Assignment of the products

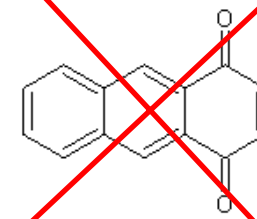


IE = 9.4 eV

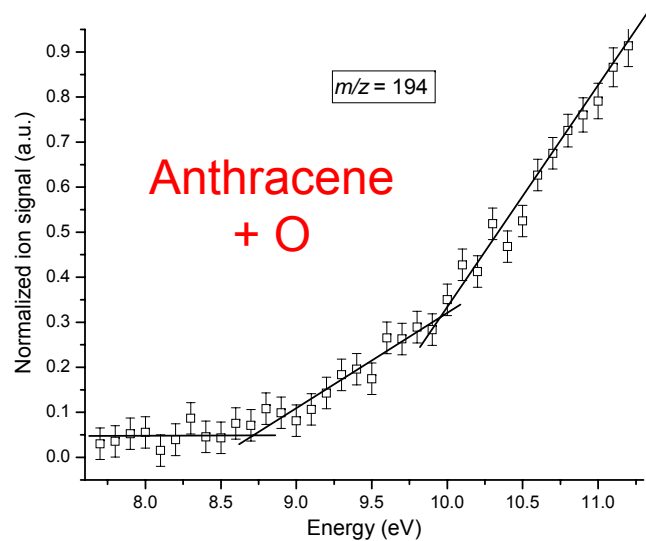
## Anthraquinones



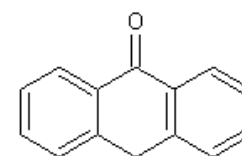
9.25 eV



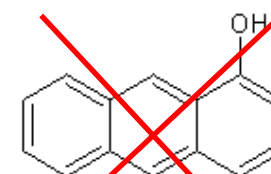
8.45 eV



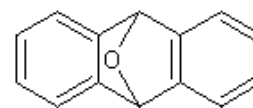
8.7 < IE < 9.9 eV



8.83 eV



7.70 eV



?



7.73 eV

