

N° d'ordre : 40634

ECOLE DES MINES DE DOUAI



UNIVERSITE DE LILLE 1



## THESE

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

**DJEHICHE Mokhtar**

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT  
PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Titre de la thèse :

### **Développement d'un couplage cw-CRDS – chambre de simulation pour la mesure in situ du radical HO<sub>2</sub> et d'espèces d'intérêt atmosphérique**

Soutenue le 21 Octobre 2011 devant le jury d'examen :

<b>Président</b>	A. Mellouki, Directeur de recherche, ICARE, Orléans
<b>Rapportrice</b>	B. Picquet-Varrault, Maître de conférences, LISA, Créteil
<b>Rapportrice</b>	B. Nozière, Chargée de recherche, IRCELYON, Lyon
<b>Examinatrice</b>	C. Fittschen, Directrice de recherche, PC2A, Lille
<b>Examineur</b>	A. Tomas, Enseignant-chercheur, EMD, Douai
<b>Directeur de thèse</b>	P. Coddeville, Professeur, EMD, Douai

Laboratoire d'accueil : Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai  
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)



N° d'ordre : 40634

ECOLE DES MINES DE DOUAI



UNIVERSITE DE LILLE 1



## THESE

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

**DJEHICHE Mokhtar**

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT  
PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Titre de la thèse :

### **Développement d'un couplage cw-CRDS – chambre de simulation pour la mesure in situ du radical HO<sub>2</sub> et d'espèces d'intérêt atmosphérique**

Soutenue le 21 Octobre 2011 devant le jury d'examen :

<b>Président</b>	A. Mellouki, Directeur de recherche, ICARE, Orléans
<b>Rapporteuse</b>	B. Picquet-Varrault, Maître de conférences, LISA, Créteil
<b>Rapporteuse</b>	B. Nozière, Chargée de recherche, IRCELYON, Lyon
<b>Examinatrice</b>	C. Fittschen, Directrice de recherche, PC2A, Lille
<b>Examineur</b>	A. Tomas, Enseignant-chercheur, EMD, Douai
<b>Directeur de thèse</b>	P. Coddeville, Professeur, EMD, Douai

Laboratoire d'accueil : Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai  
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)



# Résumé

La spectroscopie cw-CRDS (continuous wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy) est une technique d'absorption très sensible utilisée pour identifier et quantifier des espèces en phase gazeuse à des concentrations faibles et avec un temps de réponse très court.

Nous avons développé une chambre de simulation atmosphérique (110 L) équipée d'un spectromètre cw-CRDS dans le proche IR ( $\sim 1,5 \mu\text{m}$ ), permettant la détection in situ du radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2$ , et d'autres espèces d'intérêt atmosphérique. Nous avons démontré les performances de ce dispositif original en étudiant deux systèmes réactionnels.

Le premier système étudié est la photolyse du méthyle nitrite ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ), qui génère des radicaux OH. Le HONO issu de la réaction  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONO}$  a été identifié et quantifié pour la première fois, ce qui constitue une avancée importante dans la connaissance de cette réaction. La formation du HONO et du  $\text{CH}_2\text{O}$ , produit majoritaire de la photolyse, a été étudiée dans différentes conditions expérimentales.

Dans un deuxième temps, l'oxydation du méthanol dans l'air par les atomes de chlore Cl a été étudiée. Le radical  $\text{HO}_2$  a été observé pour la première fois par cw-CRDS in situ dans une chambre de simulation atmosphérique. La cinétique de disparition de  $\text{HO}_2$  a été étudiée, confirmant la valeur de la constante de vitesse de la réaction mutuelle ; une perte significative sur les parois de réacteur a été observée à très basse pression.

La mesure des taux de photolyse du  $\text{NO}_2$ , du  $\text{CH}_3\text{ONO}$  et du  $\text{Cl}_2$  par différentes méthodes a permis de caractériser le dispositif expérimental développé dans ce travail.

Mots clé : cw-CRDS,  $\text{HO}_2$ , cinétique, méthanol, chlore, méthyle nitrite

# *Abstract*

## **Development of a cw-CRDS-environmental chamber setup for the in situ measurement of HO<sub>2</sub> radicals and species of atmospheric interest**

The continuous wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) is a very sensitive absorption technique used to selectively identify and quantify gaseous species at low concentrations and with a short acquisition time.

We have developed an environmental chamber (110L) coupled with a near-IR cw-CRDS spectrometer for the detection of HO<sub>2</sub> and other gaseous species. In order to demonstrate the performance of this setup, we have investigated two reaction systems.

The first study concerns the methyl nitrite (CH<sub>3</sub>ONO) photolysis, which is known to generate OH radicals. The HONO product in the OH + CH<sub>3</sub>ONO reaction has been identified and quantified for the first time, which represents a very important step in the comprehension of this reaction. The formation of HONO and CH<sub>2</sub>O (a major product in the CH<sub>3</sub>ONO photolysis) has been studied under different experimental conditions.

Secondly, the oxidation of methanol in air by chlorine atoms has been investigated. The HO<sub>2</sub> radical has been observed for the first time by in-situ cw-CRDS in an environmental chamber. The kinetics of HO<sub>2</sub> disappearance has been studied and the results confirm the rate constant value of the HO<sub>2</sub> self reaction. A rather significant loss of HO<sub>2</sub> on the walls of reactor has been observed at low pressure.

Finally, the measurement of the photolysis frequencies of NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>ONO and Cl<sub>2</sub> by various methods has allowed characterizing the experimental device developed in this work.

Keywords: cw-CRDS, HO<sub>2</sub>, kinetic, methanol, chlorine, methyl nitrite.

Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai  
941 rue Charles Bourseul BP 10838 -59508 DOUAI cedex

*A mes parents*

*A mes sœurs, ma femme*

*A mes frères, mes neveux*

*A ma nièce Marame*

*A l'ensemble des doctorants : Nourredine, Florent,*

*Marius, Marie, Aude, Kevin, Warda*

*A tous mes amis Abderrazak, Aziz, Saleh, Abdelkarim,*

*Abdelbasset, Noredine, Abdelmalek, Lahcen*



# *Remerciements*

*« Mon premier contact avec la chimie, c'était par la bouche »*

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois années de travail au sein du département chimie et environnement de l'Ecole des Mines de Douai. Ce projet m'a permis de découvrir, outre les techniques expérimentales, l'univers de la chimie atmosphérique et tout ce qui s'y rapporte. C'est pour cette raison que je souhaite dire un grand merci à tous ceux qui m'ont accompagné au cours de ce projet.

Merci Dieu de m'avoir donné la force de finir ce travail, je tiens à remercier très sincèrement mes encadrants de thèse pour tout le temps qu'ils m'ont consacré, pour leur patience, leur écoute et leurs conseils qui m'ont permis de mener ce à bien projet :

- ✓ Alexandre TOMAS, pour son précieux encadrement, pour m'avoir donné toute latitude dans mon travail et pour le temps qu'il m'a consacré ;
- ✓ Christa FITTSCHEN, pour son esprit critique et ses idées toujours pertinentes ;
- ✓ Patrice CODDEVILLE, pour sa présence à mes côtés et son suivi constant de mes travaux.

Ensuite, je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury à savoir, A Mellouki, B. Picquet-Varrault et B. Nozière qui ont accepté d'évaluer mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de l'équipe du département Chimie et Environnement (Jean-Claude GALLOO, Thierry, Emmanuel, Isabelle, Laurence, François et Daniel LARDILLER), et à l'équipe du PC2A (Coralie SCHOEMAECKER et Alex PARKER).

Je tiens à remercier aussi Nicolas FATIN-ROUGE de l'Université de Franche-Comté pour son suivi pendant ces dernières années.

Je remercie mes parents ainsi que ma femme Amel pour leurs soutiens quotidiens.



# Sommaire

Liste des Illustrations.....	15
Glossaire.....	21
Introduction.....	23
<b>I. Contexte atmosphérique .....</b>	<b>25</b>
I.1. Couches de l'atmosphère .....	27
I.2. Eléments de chimie atmosphérique.....	29
I.2.1. Le rayonnement solaire.....	30
I.2.2. L'ozone.....	32
I.2.3. Les oxydes d'azote NO <sub>x</sub> .....	33
I.2.4. Les radicaux HO <sub>x</sub> .....	35
I.2.4.1. Le radical hydroxyle .....	35
I.2.4.2. Le radical hydroperoxyde.....	37
I.3. Rôle des COV dans la chimie troposphérique .....	41
I.3.1. Diversité, sources et impacts.....	41
I.3.2. Puits des COV dans l'atmosphère .....	43
I.4. Techniques de mesure du radical hydroperoxyde HO <sub>2</sub> .....	47
I.4.1. Techniques de mesure semi directe .....	47
I.4.1.1. Techniques par conversion chimique.....	47
I.4.1.2. Technique par amplification chimique PERCA .....	48
I.4.2. Techniques de mesure directe.....	49
I.4.2.1. Matrix isolation and electron spin resonance spectroscopy (MIESR) .....	49
I.4.2.2. Techniques de spectroscopie d'absorption .....	49
I.5. Mesure du radical HO <sub>2</sub> dans les chambres de simulation atmosphérique .....	53
I.5.1. Intérêt.....	53

I.5.2. Exemples de mesures du HO <sub>2</sub> dans une CSA .....	54
I.6. Objectifs de la thèse .....	56

## **II Développement d'une chambre de simulation atmosphérique couplée à la spectroscopie (cw-CRDS) ..... 59**

II.1. Les Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA) .....	61
II.1.1. Types de chambres .....	61
II.1.2. La CSA de l'Ecole des Mines de Douai (EMD) .....	63
II.1.2.1. Couplage CSA-Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	65
II.1.2.2. Cellule (cw-CRDS).....	66
II.1.2.3. Avantages et limites du dispositif cw-CRDS.....	66
II.2. Technique Continuous Wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) ...	68
II.2.1. Principe de la technique (cw-CRDS) .....	68
II.2.2. Choix d'un réacteur rigide .....	72
II.3. Démarche scientifique .....	73
II.4. Développement d'un réacteur rigide .....	74
II.4.1. Réacteur en quartz .....	74
II.4.2. Enceinte de protection.....	75
II.4.3. Système de pompage .....	76
II.5. Montage du système CSA-cw-CRDS .....	79
II.5.1. Eléments technique cw-CRDS .....	79
II.5.2. Intégration de la cavité dans le réacteur .....	83
II.5.3. Fonctionnement et réglage des éléments à la source laser.....	84
II.5.4. Schéma du système CSA-cw-CRDS .....	86
II.5.6. Préparation des expériences dans le réacteur .....	88
II.5.7. Acquisition des spectres et mesure de concentration.....	90
II.5.7.1. Enregistrement d'un spectre .....	90
II.5.7.2. Détermination de la concentration .....	91
II.5.7.3. Absorption minimale détectable .....	93
II.5.7.4. Détermination de la section efficace d'absorption d'un composé dans des conditions expérimentales données .....	93

<b>III. Photolyse du méthyle nitrite (MN) .....</b>	<b>95</b>
<b>III.1. Synthèse bibliographique .....</b>	<b>96</b>
<b>III.1.1. Mécanisme de photolyse de méthyle nitrite .....</b>	<b>97</b>
<b>III.1.2. Données spectroscopiques des produits de photolyse .....</b>	<b>101</b>
<b>III.1.2.1. Formaldéhyde .....</b>	<b>101</b>
<b>III.1.2.2. Radical hydroperoxyde .....</b>	<b>102</b>
<b>III.1.2.3. HONO .....</b>	<b>103</b>
<b>III.1.2.4. Dioxyde d'azote .....</b>	<b>103</b>
<b>III.2. Conditions expérimentales .....</b>	<b>103</b>
<b>III.3. Résultats .....</b>	<b>104</b>
<b>III.3.1. Identification des produits de photolyse .....</b>	<b>104</b>
<b>III.3.1.1. Formaldéhyde .....</b>	<b>105</b>
<b>III.3.1.2. Dioxyde d'azote .....</b>	<b>106</b>
<b>III.3.1.3. Acide nitreux .....</b>	<b>111</b>
<b>III.3.2. Evolution temporelle des produits formés et simulations numériques .....</b>	<b>114</b>
<b>III.3.2.1. Taux de photolyse de NO<sub>2</sub>, HONO et CH<sub>2</sub>O .....</b>	<b>114</b>
<b>III.3.2.2. Evolution temporelle de [HONO] et [CH<sub>2</sub>O] .....</b>	<b>118</b>
<b>IV. Etude cinétique du mélange Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> .....</b>	<b>127</b>
<b>IV.1. Synthèse bibliographique .....</b>	<b>128</b>
<b>IV.1.1. Introduction.....</b>	<b>128</b>
<b>IV.1.2. Réaction méthanol + dichlore .....</b>	<b>128</b>
<b>IV.1.2.1. Source et puits du radical HO<sub>2</sub>.....</b>	<b>128</b>
<b>IV.1.2.2. Formation du complexe HO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH .....</b>	<b>129</b>
<b>IV.2. Conditions expérimentales et simulations numériques de l'étude cinétique.....</b>	<b>131</b>
<b>IV.2.1. Conditions expérimentales .....</b>	<b>131</b>
<b>IV.2.2. Simulations numériques .....</b>	<b>132</b>
<b>IV.3. Résultats de l'étude du système Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.....</b>	<b>133</b>

IV.3.1. Calcul des sections efficaces.....	133
IV.3.2. Spectre des produits de réaction (CH <sub>2</sub> O, HO <sub>2</sub> ).....	134
IV.3.2.1. Formaldéhyde .....	134
IV.3.2.2. Radical hydroperoxyde HO <sub>2</sub> .....	135
IV.3.3. Cinétiques de disparition du radical hydroperoxyde .....	136
IV.3.4. Influence de la pression sur les profils temporels de HO <sub>2</sub> et de CH <sub>2</sub> O .....	139
IV.3.5. Influence de [Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> sur les profils temporels de HO <sub>2</sub> et de CH <sub>2</sub> O .....	141
IV.3.6. Influence de la puissance de photolyse sur les profils temporels de HO <sub>2</sub> et de CH <sub>2</sub> O .....	144
IV.3.7. Détermination du taux de photolyse de Cl <sub>2</sub> .....	146
IV.3.7.1. A partir du flux radiatif .....	146
IV.3.7.2. A partir des concentrations en HO <sub>2</sub> et CH <sub>2</sub> O .....	147
IV.3.7.3. A partir des simulations numériques .....	149
IV.3.7.4. Comparaison des résultats .....	149
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>151</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>155</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>165</b>

# Liste des Illustrations

## Figures

<b>Figure 1.</b> Schéma représentatif des couches constitutives de l'atmosphère [Finlayson-Pitts et al, 2000]	27
<b>Figure 2.</b> Flux solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (angle zénithal 0°) (adapté d'après Seinfeld et al, 1998)	30
<b>Figure 3.</b> Schéma illustrant les principales réactions des NO <sub>x</sub> dans la troposphère [Jenkin et al, 2000]	34
<b>Figure 4.</b> Schéma des principales réactions d'interconversions OH/HO <sub>2</sub> [Platt et al, 2002].	40
<b>Figure 5.</b> Cycle d'ozone dans une atmosphère a) pauvre en COV b) riche en COV [Atkinson et al, 2000]	42
<b>Figure 6.</b> Schéma général de dégradation des COV dans l'atmosphère	45
<b>Figure 7.</b> Spectres d'absorption de plusieurs composés dans l'UV [Crawford et al, 1999].	51
<b>Figure 8.</b> Spectre d'absorption du radical HO <sub>2</sub> enregistré en proche IR 6604,5-6696 PAR cw-CRDS [Thiébaud et al, 2007]	53
<b>Figure 9.</b> Chambre de simulation atmosphérique souple de EMD avec les techniques d'analyse associées	64
<b>Figure 10.</b> Schéma principe couplage CPG-IRTF-FID	65
<b>Figure 11.</b> Principaux éléments constitutifs de la cw-CRDS	69
<b>Figure 12.</b> Interférences constructives des ondes lumineuses incidentes et réfléchies	69
<b>Figure 13.</b> Modulation de la longueur de la cavité en vue de réaliser l'accord de modes [Romanini et al, 1997a et b]	70
<b>Figure 14.</b> Représentation schématique de l'introduction et l'interruption du faisceau laser dans la cavité [Crunaire, 2006].	71
<b>Figure 15.</b> Photo du réacteur en quartz	74
<b>Figure 16.</b> Flancs en inox a) face extérieure du flanc sur un support réglable b) face intérieure du flan avec joint en couleur jaune	75
<b>Figure 17.</b> Spectre des lampes centrées sur 365 nm mesuré au laboratoire	76
<b>Figure 18.</b> Schéma d'implantation de la chambre de simulation atmosphérique rigide	78
<b>Figure 19.</b> Diode laser à semi-conducteur	80
<b>Figure 20.</b> Photo des éléments de la cavité optique : miroir, joints de protection et de la boîte à miroir avec son couvercle	83
<b>Figure 21.</b> Photo de l'ensemble monture optique, support, boîte à miroir et soufflet	84

<b>Figure 22.</b> Représentation du montage optique des éléments de la cw-CRDS	
L1, L2 : lentilles convergentes, M1, M2 : miroirs de la cavité, PD : photodiode	85
<b>Figure 23.</b> Schéma général du système CSA-cw-CRDS	87
<b>Figure 24.</b> Représentation schématique du dispositif de prélèvement	89
<b>Figure 25.</b> Modes TEM <sub>00</sub> observés sur l'oscilloscope	90
<b>Figure 26.</b> Spectre de l'eau vers 6627 cm <sup>-1</sup> – Courbe noir : coefficient d'absorption mesurée par cw-CRDS dans le réacteur – Points rouges : section efficace maximale des raies de l'eau d'après [HITRAN 2008]	91
<b>Figure 27.</b> Mode d'analyse d'une raie de formaldéhyde.	92
<b>Figure 28.</b> Spectre du méthyle nitrite dans l'UV [Taylor et al, 1980]	96
<b>Figure 29.</b> Mécanisme initié par la photolyse de méthyle nitrite [Cox et al, 1980]	97
<b>Figure 30.</b> Extrait du spectre de CH <sub>2</sub> O établi par [Staak et al, 2005]	101
<b>Figure 31.</b> Extrait du spectre du HO <sub>2</sub> mesuré par [Thiébaud et al, 2007]	102
<b>Figure 32.</b> Spectre du cis-HONO mesuré par [Guilmot et al, 1993]	103
<b>Figure 33.</b> Spectre des produits de photolyse du méthyle nitrite (en noir) et spectre du formaldéhyde (en rouge).	105
<b>Figure 34.</b> Courbe montre la formation de NO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dans le même mélange en fonction de la pression : NO <sub>2</sub> (courbe noire) N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (courbe rouge).	106
<b>Figure 35.</b> Spectre d'absorption du NO <sub>2</sub> par cw-CRDS; les points rouges désignent les raies d'eau qui ont été écrêtées pour plus de clarté.	108
<b>Figure 36.</b> Spectres d'absorption des produits de photolyse du méthyle nitrite (noir) et du NO <sub>2</sub> (rouge)	109
<b>Figure 37.</b> Coefficient d'absorption de la raie à 6625,67 cm <sup>-1</sup> en fonction de la concentration en NO <sub>2</sub> .	110
<b>Figure 38.</b> Spectre d'absorption du HONO par cw-CRDS	111
<b>Figure 39.</b> Spectres d'absorption des produits de photolyse (noir) et de HONO (rouge).	112
<b>Figure 40.</b> Spectres d'absorption des produits de photolyse de MN seul (en noir, échelle de gauche) et des produits de photolyse de méthyle nitrite en présence de 2,4,4-triméthyl-2-pentène (en rouge, échelle de droite)	113
<b>Figure 41.</b> Spectre émission de huit lampes de photolyse mesuré au laboratoire (noir) et spectre d'absorption UV de NO <sub>2</sub> (rouge) [Sander et al, 2006].	114
<b>Figure 42.</b> Exemples de cinétiques de photolyse de NO <sub>2</sub>	116
<b>Figure 43.</b> Spectre d'émission de huit lampes de photolyse mesuré au laboratoire (noir) et spectre d'absorption de HONO (rouge) [Sander et al, 2006]	117

<b>Figure 44.</b> Spectre d'absorption du formaldéhyde (courbe rouge, [Atkinson et al, 2006]) et spectre d'émission de huit lampes de photolyse (courbe noire).	118
<b>Figure 45.</b> Variation du coefficient d'absorption de HONO en fonction de ces concentrations (à 6625,69 cm <sup>-1</sup> à 40 Torr d'air).	119
<b>Figure 46.</b> Courbes cinétiques de formation (a) du formaldéhyde et (b) du HONO	121
<b>Figure 47.</b> Courbes cinétiques de formation (a) du formaldéhyde et (b) du HONO	122
<b>Figure 48.</b> Taux de photolyse simulé du méthyle nitrite en fonction du nombre de lampes allumées	123
<b>Figure 49.</b> Spectre d'émission des lampes mesuré au laboratoire (noir) et spectre d'absorption du méthyle nitrite (rouge) mesuré par [Taylor et al, 1980]	124
<b>Figure 50.</b> Spectre du méthanol entre 6638 cm <sup>-1</sup> et 6639 cm <sup>-1</sup>	130
<b>Figure 51.</b> Spectre du mélange réactionnel Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> après 30 minutes de photolyse à 18 Torr et 298 K (en noir – axe des y de gauche) et spectre de référence du CH <sub>2</sub> O [Staak et al, 2005] (en bleu – axe des y de droite)	134
<b>Figure 52.</b> Spectre du radical HO <sub>2</sub> à 6638,20 cm <sup>-1</sup> ; (en rouge : scan avec les lampes éteintes ; en noir : scan avec les lampes allumées)	135
<b>Figure 53.</b> Formation et disparition du HO <sub>2</sub> dans la réaction méthanol + chlore, (en bleu : lampes éteintes ; en rouge : lampes allumées)	137
<b>Figure 54.</b> Cinétiques de disparition du radical HO <sub>2</sub> à différentes pressions.	138
<b>Figure 55.</b> Variation temporelle des concentrations en HO <sub>2</sub> (a) et CH <sub>2</sub> O (b) en fonction de la pression.	140
<b>Figure 56.</b> Comparaison des raies de formaldéhyde à deux pressions : (raie rouge à 18 Torr de pression, raie noire à 70 Torr de pression)	141
<b>Figure 57.</b> Evolution temporelle des concentrations en HO <sub>2</sub> (a) et CH <sub>2</sub> O (b) en fonction de	144
<b>Figure 58.</b> Evolution temporelle des concentrations en HO <sub>2</sub> (a) et CH <sub>2</sub> O (b) en fonction de la puissance de photolyse	145
<b>Figure 59.</b> Spectre d'émission des lampes de la CSA mesuré au laboratoire (en noir) et spectre d'absorption de Cl <sub>2</sub> (en rouge).	146
<b>Figure A1.</b> Plan des logements pour les miroirs de la cavité (d'après Romanini) et pièces de stabilisation de la cavité	167
<b>Figure A2.</b> L'ensemble CSA/éléments de la cw-CRDS et tables optiques	168
<b>Figure A3.</b> Eléments cw-CRDS a) côté injection (vue de haut) b) zoom sur la sortie laser, lentilles et miroirs c) côté détection	170
<b>Figure A4.</b> Schéma du montage pour la synthèse de méthyle nitrite	171



## Tableaux

<b>Tableau 1.</b> Temps de vie de quelques COV présents dans l'atmosphère selon Atkinson, 2000.	43
<b>Tableau 2.</b> Exemple de chambres de simulation atmosphérique développées dans le monde	62
<b>Tableau 3.</b> Présentation des propriétés des diodes laser utilisées	80
<b>Tableau 4.</b> Caractéristiques du MAO utilisé dans notre système	81
<b>Tableau 5.</b> Caractéristiques des miroirs disponibles au laboratoire	82
<b>Tableau 6.</b> Calcul sous Mathcad des distances Optiques	85
<b>Tableau 7.</b> Mécanisme réactionnel simplifié dérivant de la photolyse du méthyle nitrite.	100
<b>Tableau 8.</b> Mesure du taux photolyse du NO <sub>2</sub> à différentes concentrations en NO <sub>2</sub> et à différentes pressions totales avec 19 lampes	115
<b>Tableau 9.</b> Récapitulatif des $j_{sim(MN)}$ et $j_{th(MN)}$ à 2, 4 et 6 lampes	124
<b>Tableau 10.</b> Réactions chimiques impliquées dans la réaction méthanol + dichlore	132
<b>Tableau 11.</b> Sections efficaces de CH <sub>2</sub> O calculées pour trois raies d'absorption à 18 Torr d'air	135
<b>Tableau 12.</b> Constantes de perte aux parois $k_D$ et comparaison entre les constantes de vitesses $k_{26} (\pm 2\sigma)$ mesurées et recommandées dans la littérature.	138
<b>Tableau 13 :</b> Valeurs des paramètres de la simulation $[Cl]_0$ et $j_{Cl}$ ajustés dans la simulation pour les 3 expériences	141
<b>Tableau 14 :</b> Valeurs des paramètres de la simulation $[Cl]_0$ et $j_{Cl}$ ajustés dans la simulation pour les 3 expériences	144
<b>Tableau 15 :</b> Valeurs des paramètres de la simulation $[Cl]_0$ et $j_{Cl}$ ajustés dans la simulation pour les 3 expériences.	146
<b>Tableau 16.</b> Valeurs des taux de photolyse de Cl <sub>2</sub> déterminées par différentes méthodes pour 8 lampes	149



# Glossaire

**CITEPA** : Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique

**PC2A** : Physico Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère.

**EMD** : Ecole de Mines de Douai.

**CE** : Chimie et environnement.

**LISA** : Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques.

**EUPHORE** : European photoreactor :

**SAPHIR** : Simulation of Atmospheric photochemistry In a large Reaction Chamber

**COVNM** : Composés Organiques Volatils Non Méthaniques.

**HCNM** : Hydrocarbures Non Méthaniques.

**HITRAN** : High-resolution transmission molecular absorption database.

**PERCA** : Peroxy Radical Chemical Amplification

**MIESR** : Matrix isolation and electron spin resonance spectroscopy

**FAGE** : Fluorescence Assay With Gas Expansion

**LIF** : Fluorescence induite par laser

**DOAS** : Differential Optical Absorption Spectroscopy

**cw-CRDS** : continuous wave-Cavity Ring Down Spectroscopy

**CEAS** : Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

**CPG** : Chromatographie en phase gazeuse

**IRTF** : Infrarouge à transformée de fourier

**FID** : Détecteur à ionisation de flamme



## ***Introduction***

L'atmosphère est une couche gazeuse entourant la Terre et constituée d'un mélange de différents gaz de quantités et de sources variées, naturelles et anthropiques. Les activités humaines sont reconnues aujourd'hui pour être impliquées dans la dégradation du milieu atmosphérique, en émettant des composés polluants, tels que les oxydes d'azote et les composés organiques volatils. Ces derniers, bien qu'à l'état de traces, jouent un rôle très important dans l'atmosphère, car leur oxydation conduit à la formation de polluants secondaires dont l'ozone troposphérique, un gaz néfaste pour la santé et l'environnement. La composition chimique de l'atmosphère en est ainsi modifiée et des atteintes à l'environnement et à la santé des personnes peuvent être observées.

Sous l'action du rayonnement solaire, certains de ces composés organiques volatils peuvent être photolysés et devenir une source d'espèces toxiques telles que le formaldéhyde et le nitrate de peroxy-acétyle. Ces phénomènes de photolyse génèrent également des espèces radicalaires telles que les radicaux HO<sub>x</sub> (OH, HO<sub>2</sub>) qui participent directement à la formation de l'ozone troposphérique. Le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> est notamment un paramètre clé dans les processus atmosphériques, car il est présent dans la plupart des mécanismes photochimiques.

L'étude en laboratoire des mécanismes photochimiques est nécessaire pour parvenir à une connaissance détaillée de ces processus. Parmi les nombreux dispositifs expérimentaux existants, les chambres de simulation atmosphérique (CSA) sont très largement utilisées, car elles fournissent des informations cinétiques et mécanistiques très importantes pour comprendre et modéliser ces processus atmosphériques. La mesure des espèces radicalaires dans les CSA est toutefois peu répandue.

L'objectif de mon travail a porté sur le développement d'une chambre de simulation intégrant un système de détection original du radical HO<sub>2</sub> qui permet de répondre aux questionnements de la chimie atmosphérique. Le radical HO<sub>2</sub> est un très réactif et possède un temps de vie très court de l'ordre de la minute ; sa détection doit donc s'effectuer *in situ* par une technique offrant un temps d'acquisition rapide. Plusieurs techniques de mesure du radical HO<sub>2</sub> ont été développées dans les laboratoires de recherche, permettant sa détection directe ou indirecte

avec différents niveaux de sensibilité. Notre choix s'est porté sur la technique cw-CRDS (continuous wave – Cavity Ring Down Spectroscopy) qui présente des performances très prometteuses. Par ailleurs, elle permet la détection, non seulement du radical HO<sub>2</sub>, mais aussi d'autres composés tels que le CH<sub>2</sub>O, le NO<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub>. Le manuscrit de mes travaux de recherche se répartit en quatre chapitres déclinés comme suit :

Dans le **premier chapitre** seront rappelées les caractéristiques essentielles de la chimie troposphérique en présentant tout d'abord la composition chimique de l'atmosphère, puis les principaux mécanismes de formation / destruction des polluants troposphériques, en soulignant l'importance et l'intérêt d'étudier le radical HO<sub>2</sub>. Une étude bibliographique des techniques de mesure du radical HO<sub>2</sub> est introduite et permet de montrer l'intérêt de la technique cw-CRDS . Les objectifs de la thèse sont présentés à la fin de ce chapitre.

**Le deuxième chapitre** est consacré au développement du système CSA-(cw-CRDS). Il est divisé en deux parties :

- 1) Une étude bibliographique sur les chambres de simulation atmosphérique (historique, avantages, variété), puis nous décrivons brièvement la CSA souple développée à l'Ecole des Mines de Douai et ses techniques d'analyse associées, et toute en discutant de la limite de ces méthodes. De cette synthèse bibliographique nous décrivons la démarche scientifique adoptée pour atteindre les objectifs de la thèse.
- 2) Le développement du couplage CSA-(cw-CRDS) : tous les éléments de la chambre et les choix techniques y sont précisés, l'assemblage, le couplage du système et les modes de traitement et d'analyse seront ensuite présentés.

**Les chapitres trois et quatre** concernent l'étude de deux systèmes réactionnels : photolyse de méthyle nitrite et réaction méthanol + chlore. La bibliographie sur le système réactionnel concerné, puis l'interprétation des résultats obtenus pour chaque système seront ensuite présentés.

Les conclusions et les perspectives de ce travail seront finalement présentées.

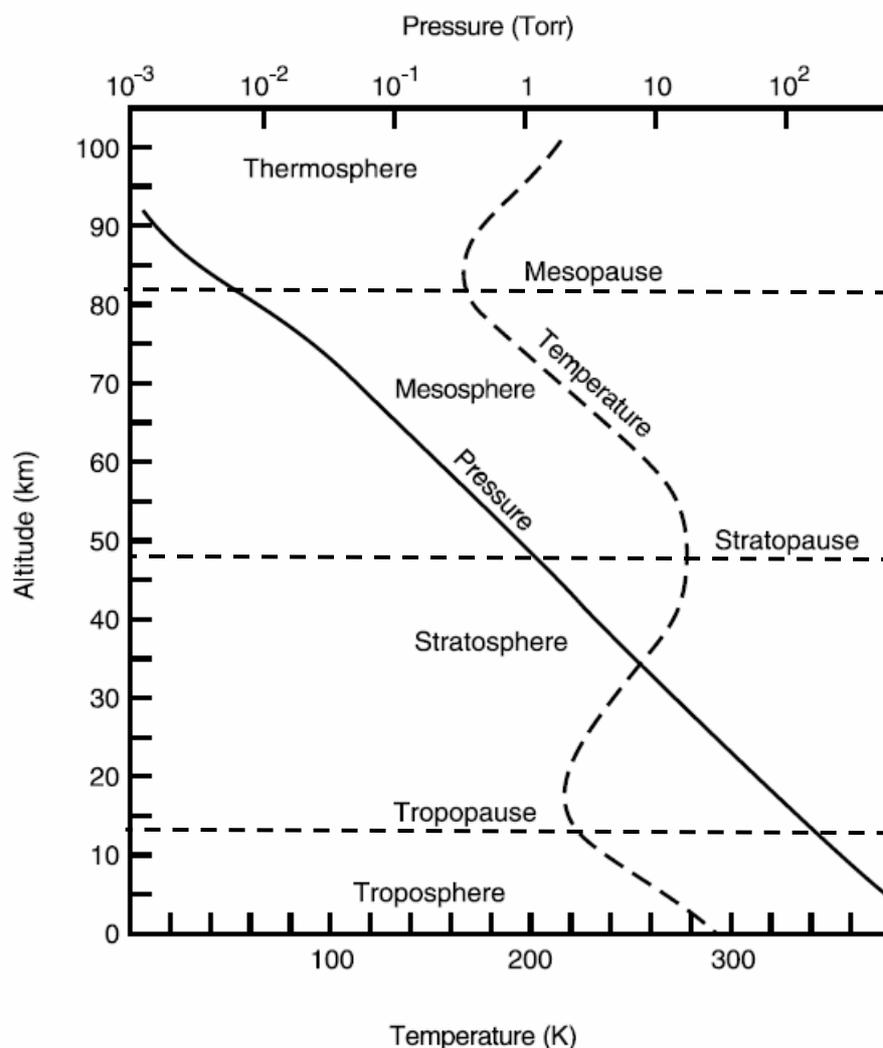
## *I. Contexte atmosphérique*



## I.1. Couches de l'atmosphère

L'atmosphère est la couche fine du mélange gazeux qui entoure la Terre. Les constituants majeurs de l'atmosphère sont l'azote (78,1 %), l'oxygène (21,0 %) et l'argon (0,9 %). La vapeur d'eau constitue de 0 à 3 %, le reste, moins de 0,1%, contient un grand nombre d'espèces en très faibles concentrations : le dioxyde de carbone, les gaz rares et des espèces à l'état de trace comme le méthane (1,6 ppm) et le formaldéhyde ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  ppm).

L'atmosphère est divisée en plusieurs couches au sein desquelles la température et la pression varient avec l'altitude (Figure 1).



**Figure 1. Schéma représentatif des couches constitutives de l'atmosphère [Finlayson-Pitts et al, 2000].**

La troposphère est la couche la plus basse et la plus dense de l'atmosphère (Figure 1), située entre la surface de la terre et une altitude de 15 km à l'équateur et 8 km aux pôles. Dans cette couche, on observe la décroissance de la température avec l'altitude (environ 6,5°C par km). La troposphère constitue 75% de la masse de l'atmosphère. Elle est composée principalement d'azote, d'oxygène et de très nombreux gaz à l'état de traces. La limite entre la troposphère et la couche supérieure (stratosphère) est définie par une zone de transition, la tropopause, où la température se stabilise (la tropopause est la couche la plus froide de la basse atmosphère). La troposphère est importante pour l'homme car c'est là qu'il vit. Mes travaux s'inscrivent dans les problématiques environnementales liées à cette partie de l'atmosphère.

La couche de la stratosphère est au-dessus de la troposphère (Figure 1) et occupe la région de l'atmosphère d'environ 12 à 40 km. Sa limite inférieure est plus haute à l'équateur et plus basse aux pôles. L'absorption des rayonnements solaires (UV) par l'ozone stratosphérique provoque l'augmentation de la température dans cette couche avec l'altitude. La troposphère et la stratosphère réunies représentent 99 % de la masse atmosphérique.

La mésosphère se trouve au-dessus de la stratosphère (Figure 1). Dans cette couche, la température recommence à décroître avec l'altitude pour atteindre un minimum de -80°C à une altitude d'environ 80 km.

La thermosphère est la couche la plus haute de l'atmosphère (Figure 1), dont la température peut atteindre environ 100°C.

## ***1.2. Eléments de chimie atmosphérique***

Outre les constituants majeurs déjà cités, l'atmosphère contient des espèces mineures, dont la concentration varie de quelques ppm à quelques dizaines de ppt (mole/mole d'air). Certaines d'entre elles, lorsque leurs concentrations augmentent, peuvent :

- influencer le bilan radiatif de la terre (effet de serre)
- influencer la qualité chimique de l'air (acidité et capacité oxydante)
- devenir toxiques pour les êtres vivants.

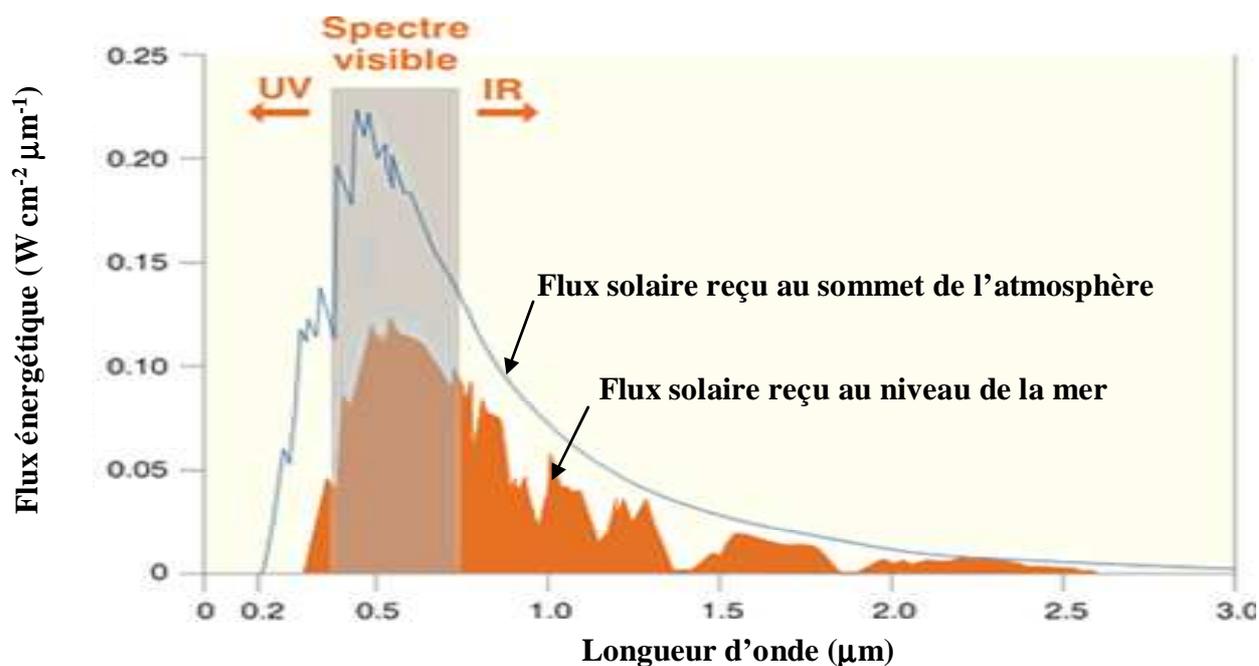
La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996 définit la pollution de l'air comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels et à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

Les phénomènes de pollution atmosphérique sont caractérisés par une grande diversité spatiale et temporelle et peuvent se manifester sous diverses formes. Pollutions en milieux urbains et industriels, pollution photochimique des zones périurbaines et rurales, pluies acides, amincissement de la couche d'ozone, risque de changement climatique par l'accroissement de l'effet de serre, sont de nos jours les principales manifestations de la pollution atmosphérique à diverses échelles [Delmas et al, 2005].

Ces phénomènes sont étroitement liés, car ils font intervenir des espèces chimiques et des polluants souvent identiques. La pollution photochimique est très présente dans les régions industrialisées, notamment au cours des mois d'été, et plus particulièrement dans les zones périurbaines et rurales. La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, nitrate de peroxy acétyle ou PAN) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) tels que les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COV) et d'énergie apportée par les rayonnements UV et visible solaires. Au cours de ces processus chimiques, des espèces radicalaires très réactives et à très courte durée de vie (d'une seconde à quelques minutes) peuvent être formées (OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, ...).

### 1.2.1. Le rayonnement solaire

Le rayonnement électromagnétique émis par le soleil atteint la surface terrestre sur un large domaine de longueurs d'ondes (Figure 2). Les rayons de très courtes longueurs d'ondes (0,1 nm, rayons X et gamma) sont arrêtés par les couches supérieures de l'atmosphère. Le rayonnement qui parvient à la surface terrestre se concentre dans les domaines du proche UV, du visible et de l'IR.



**Figure 2. Flux solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer (angle zénithal 0°) (adapté d'après Seinfeld et al, 1998).**

L'absorption de la lumière par une molécule mène celle-ci de l'état fondamental à un état excité. Le rayonnement IR présente peu d'intérêt en photochimie atmosphérique, ce rayonnement n'étant pas suffisamment énergétique pour amener les molécules dans un état électronique excité. À l'inverse, le rayonnement UV et visible joue un rôle majeur dans l'atmosphère car il peut exciter électroniquement une molécule, qui évoluera ensuite selon plusieurs processus physiques et chimiques tels que la luminescence, le quenching, la photodissociation ...

### Photodissociation (Photolyse)

La photolyse est un processus important dans la chimie atmosphérique, car ce type de réaction est l'une des voies principales de production des radicaux libres dans l'atmosphère, notamment le radical OH.

L'absorption d'un photon par une molécule (AB) est un processus qui peut conduire à la destruction de cette molécule.



La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_{AB}}{dt} = J \times C_{AB} \quad (E1)$$

Avec :

J : taux de photolyse ( $s^{-1}$ )

$C_A$ ,  $C_B$  et  $C_{AB}$  : concentrations en A, B et AB (molécule  $cm^{-3}$ )

Le taux de photolyse  $J_\lambda$  de la molécule AB sous un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est exprimé par la relation suivante :

$$J_\lambda = F_\lambda \times \sigma_\lambda \times \Phi_\lambda \quad (E2)$$

avec

$F_\lambda$  : flux de photons ( $cm^{-2} s^{-1}$ )

$\sigma_\lambda$  : section efficace de la molécule AB à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $cm^2$  molécule $^{-1}$ )

$\phi_\lambda$  : rendement quantique (sans unité).

$$\phi_\lambda = \frac{\text{Nombre de molécules AB disparues}}{\text{Nombre de photons absorbés par AB}} \quad (E3)$$

### ***1.2.2. L'ozone***

L'ozone O<sub>3</sub> est une molécule gazeuse comportant trois atomes d'oxygène, très réactive, qui se trouve en abondance dans la stratosphère. L'ozone absorbe le rayonnement solaire de courte longueur d'onde ( $\lambda > 290$  nm) qui traverse la stratosphère ; ce phénomène joue donc un rôle important dans le maintien d'un environnement favorable à la vie sur terre. Il se forme dans la stratosphère comme dans la troposphère à partir de la combinaison entre un atome d'oxygène et une molécule de dioxygène selon le mécanisme suivant



Environ 10 % de l'ozone troposphérique provient de la stratosphère [Colette et al, 2005], le reste se forme à proximité du sol par des réactions photochimiques. Contrairement à l'ozone stratosphérique, l'ozone troposphérique a un impact négatif sur la santé humaine et les écosystèmes. Dans la troposphère, l'oxygène atomique provient de la photolyse du dioxyde d'azote sous l'action du rayonnement solaire de longueur d'onde  $< 400$  nm.



L'oxygène atomique formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour former l'ozone selon la réaction (R2). Cependant, la quantité d'ozone produit dans ce mécanisme est limitée par sa réaction avec le monoxyde d'azote (NO) :



On a donc un cycle de formation/destruction d'ozone faisant intervenir NO et NO<sub>2</sub>.

#### **Impact**

Dans une atmosphère polluée, l'ozone est susceptible de s'accumuler et d'atteindre des concentrations néfastes. L'ozone a un effet néfaste sur la végétation (le rendement des cultures par exemple) et accélère la dégradation de certains matériaux comme le caoutchouc sur lequel il provoque des craquelures.

Outre son rôle dans l'effet de serre additionnel, l'ozone est susceptible de pénétrer en profondeur dans les voies respiratoires. C'est un gaz oxydant qui, au niveau cellulaire, provoque une réaction inflammatoire bronchique avec libération de médiateurs pouvant entraîner des lésions du tissu pulmonaire. Cette inflammation des voies respiratoires s'accompagne d'une hyper réactivité bronchique [Mudway et al, 2004].

Enfin, la photolyse de l'ozone troposphérique est la source principale du radical OH qui, en réagissant avec la plupart des molécules organiques, permet la "régénération" continue de l'ozone dans l'atmosphère.

### ***1.2.3. Les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>***

Les NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>), jouent un rôle important dans la formation et la destruction de l'ozone (R3, R4, R6). En 2009, les émissions de NO<sub>x</sub> en France représentent 1117 kt, dont 54 % provient du transport routier [CITEPA]. La concentration en NO<sub>x</sub> peut varier de 10<sup>10</sup> à 10<sup>13</sup> molécule.cm<sup>-3</sup> d'une atmosphère peu polluée à une atmosphère polluée. Etant toxique, seule une petite quantité de NO<sub>2</sub> est émise sous forme primaire, le reste est produit selon la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone (R4), les radicaux peroxy (R5) et la réactivité des composés nitrés RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (Figure 3).



La réaction du dioxyde d'azote avec l'ozone conduit à la formation du radical nitrate.



Le taux du radical NO<sub>3</sub> est faible dans la journée, car la photolyse de ce radical par le rayonnement solaire est rapide. Par contre, la nuit sa concentration augmente et il devient un oxydant important.



## Impact

Gaz très toxiques, les  $\text{NO}_x$  peuvent entraîner une dégradation des fonctions respiratoires. Ils participent à la formation de l’ozone (gaz à effet de serre) et contribuent au phénomène des pluies acides [Delmas et al, 2005].

### *1.2.4. Les radicaux $\text{HO}_x$*

Les radicaux  $\text{HO}_x$  (OH,  $\text{HO}_2$ ) sont à l’origine de la plupart des processus chimiques atmosphériques ; ce sont eux qui maintiennent la présence des espèces radicalaires dans l’atmosphère. Connaître les processus de formation et disparition de ces espèces est une clé pour comprendre les phénomènes de pollution actuels.

#### *1.2.4.1. Le radical hydroxyle*

Le radical OH joue un rôle très important dans l’atmosphère, car il ne réagit pas avec l’oxygène et peut donc subsister dans l’atmosphère à des niveaux relativement élevés ( $\sim 2 \times 10^6$  molécules. $\text{cm}^{-3}$  [Atkinson et al, 2000]) même si sa durée de vie reste assez courte ( $\sim 1\text{s}$ ).

La concentration en radicaux OH définit la capacité oxydante de l’atmosphère et la capacité de contrôler les niveaux des espèces qui contribuent au réchauffement global ou à la formation de la pollution photochimique. En effet, le radical OH réagit avec pratiquement tous les composés organiques qui contiennent au moins un atome d’hydrogène, pour former des radicaux alkyles.



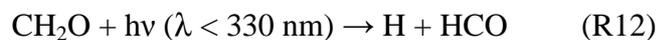
## Formation

Les sources majeures de radicaux OH dans la troposphère sont les suivantes :

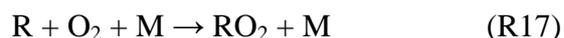
- La photolyse de l’ozone dans la troposphère via la réaction de l’oxygène atomique (produit de (R10) à  $\lambda < 320$  nm) avec la vapeur d’eau (R11), cette dernière étant présente à des concentrations élevées dans la troposphère [Levy, 1971] :



- La photolyse des composés organiques oxygénés tels que le formaldéhyde et les peroxydes conduit à la formation du radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> ; ce dernier forme le radical OH en réagissant soit avec le NO dans un milieu riche en NO<sub>x</sub>, soit avec l’ozone dans un milieu pauvre en NO<sub>x</sub> (R12 à R16) :



- L’oxydation atmosphérique des composés organiques (RH) par une espèce active X (OH, NO<sub>3</sub>, Cl ...) en présence de NO<sub>x</sub> dans l’atmosphère via le radical alkyle R :



Il existe également des sources minoritaires du radical OH issues de la photolyse de l’acide nitreux à  $\lambda < 400 \text{ nm}$  (R20). Cette source peut devenir non négligeable dans certaines conditions, par exemple le matin [Lammel et Cap, 1996].



### Puits

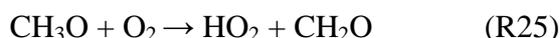
Le radical OH se transforme rapidement en radical HO<sub>2</sub> primaire par la réaction avec le monoxyde du carbone (R21). Cette réaction consomme environ 70 % du radical OH dans l’atmosphère [Delmas et al, 2005].



A peu près 15 à 20 % du radical OH se transforme en HO<sub>2</sub> par une chaîne plus complexe initiée par (R22) [Delmas et al, 2005].



Cette réaction est suivie par une oxydation du radical méthyle CH<sub>3</sub> en HO<sub>2</sub> [Bloss et al, 2007] selon



Enfin, l'oxydation des composés organiques volatils par le radical OH, ne joue, sur une échelle globale, qu'un rôle marginal sur le taux de destruction de radicaux OH, mais peut devenir importante en présence de grandes quantités de COV très réactifs, comme l'isoprène [Delmas et al, 2005].

#### ***1.2.4.2. Le radical hydroperoxyde***

Le radical hydroperoxyde (HO<sub>2</sub>) est un intermédiaire réactionnel dans l'atmosphère terrestre. Cette espèce joue aussi un rôle très important dans la photochimie atmosphérique [Finlayson-Pittset al, 2000], car les cycles réactionnels qui impliquent les radicaux hydroperoxydes, contrôlent la formation d'un grand nombre de composés dans l'atmosphère. Le radical hydroperoxyde est moins réactif que le radical OH, ce qui entraîne une concentration plus élevée par rapport à ce dernier (~ 10<sup>8</sup> molécule.cm<sup>-3</sup>). Les raisons qui expliquent l'importance du radical HO<sub>2</sub> dans la chimie troposphérique sont : 1) sa présence dans tous les processus atmosphériques de dégradation des COV ; 2) son rôle dans le cycle photocatalytique NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> de production d'ozone.

#### **Formation**

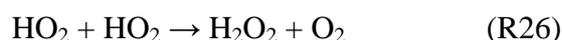
L'oxydation de CO et du CH<sub>4</sub> (qui représentent ~90% de la réactivité de OH), l'oxydation de presque tous les COV ainsi que la photolyse des composés carbonylés (par exemple la photolyse du CH<sub>2</sub>O) sont les sources majeures du radical HO<sub>2</sub> (R12-R21). Il existe d'autres sources qui peuvent être importantes telles que l'oxydation nocturne des COV par le radical

nitrate (NO<sub>3</sub>) [Atkinson et Arey, 2003]. Cette réaction forme le radical alkyle qui réagit selon la réaction R9.

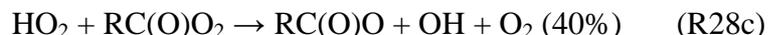
## Puits

1) réaction HO<sub>2</sub> + (HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>)

En absence des NO<sub>x</sub>, le HO<sub>2</sub> peut subir des réactions avec RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub>, ce qui aboutit à la formation des composés de type peroxydes (R26 et R27) :

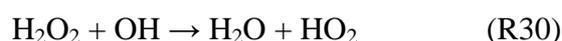
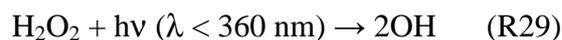


Les produits de la réaction HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> sont différents lorsque R est plus complexe (R = RC(O)). Le radical HO<sub>2</sub> réagit alors avec le radical RC(O)O<sub>2</sub> selon trois voies réactionnelles [Jenkin et al, 2007] :



Dans le cas de concentrations en NO<sub>x</sub> faibles, la réaction (R28c) peut devenir une source importante de radicaux OH.

La réaction du HO<sub>2</sub> avec lui-même (réaction mutuelle) forme uniquement le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La formation du peroxyde d'hydrogène n'induit une perte effective du radical HO<sub>2</sub> que s'il n'est pas photolysé (ex. : R29 pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et qu'il ne réagit pas avec le radical OH pour former H<sub>2</sub>O (R30) [Delmas et al, 2005].



La réaction avec RO<sub>2</sub> dépend de l'identité du groupe R et forme du peroxyde d'alkyle (ROOH) dans le cas où R est un alkyle [Hasson et al, 2004].

## 2) réaction avec les NO<sub>x</sub>

Dans les zones où les concentrations en NO sont élevées (axes routiers, villes, ...), la réaction HO<sub>2</sub> + NO est prépondérante et forme le NO<sub>2</sub> et le radical OH (R12), ce qui contribue localement à l'augmentation des concentrations d'ozone dans l'atmosphère (voir section I.3.1).

En milieu urbain où la concentration en NO<sub>2</sub> est plus élevée, sa réaction avec le HO<sub>2</sub> conduit à la formation de l'acide per-nitrique.



Dans la basse troposphère, le HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> est thermiquement instable et peut rapidement reformer HO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>. Il ne constitue donc un puits du radical HO<sub>2</sub> que lors de sa réaction avec le radical OH :



## ***Conclusion***

Le radical OH réagit avec pratiquement toutes les espèces oxydables (CO, hydrocarbures, ...). Ces réactions aboutissent à la formation du HO<sub>2</sub>, qui peut se reconvertir en radical OH par la réaction avec le NO.

Après cette bibliographie sur les radicaux HO<sub>x</sub>, nous constatons l'importance du radical HO<sub>2</sub> qui est le produit de destruction du radical OH en même temps qu'il est une source de ce dernier. Sur la Figure 4, nous présentons les principales interconversions des radicaux HO<sub>x</sub> (OH/HO<sub>2</sub>).

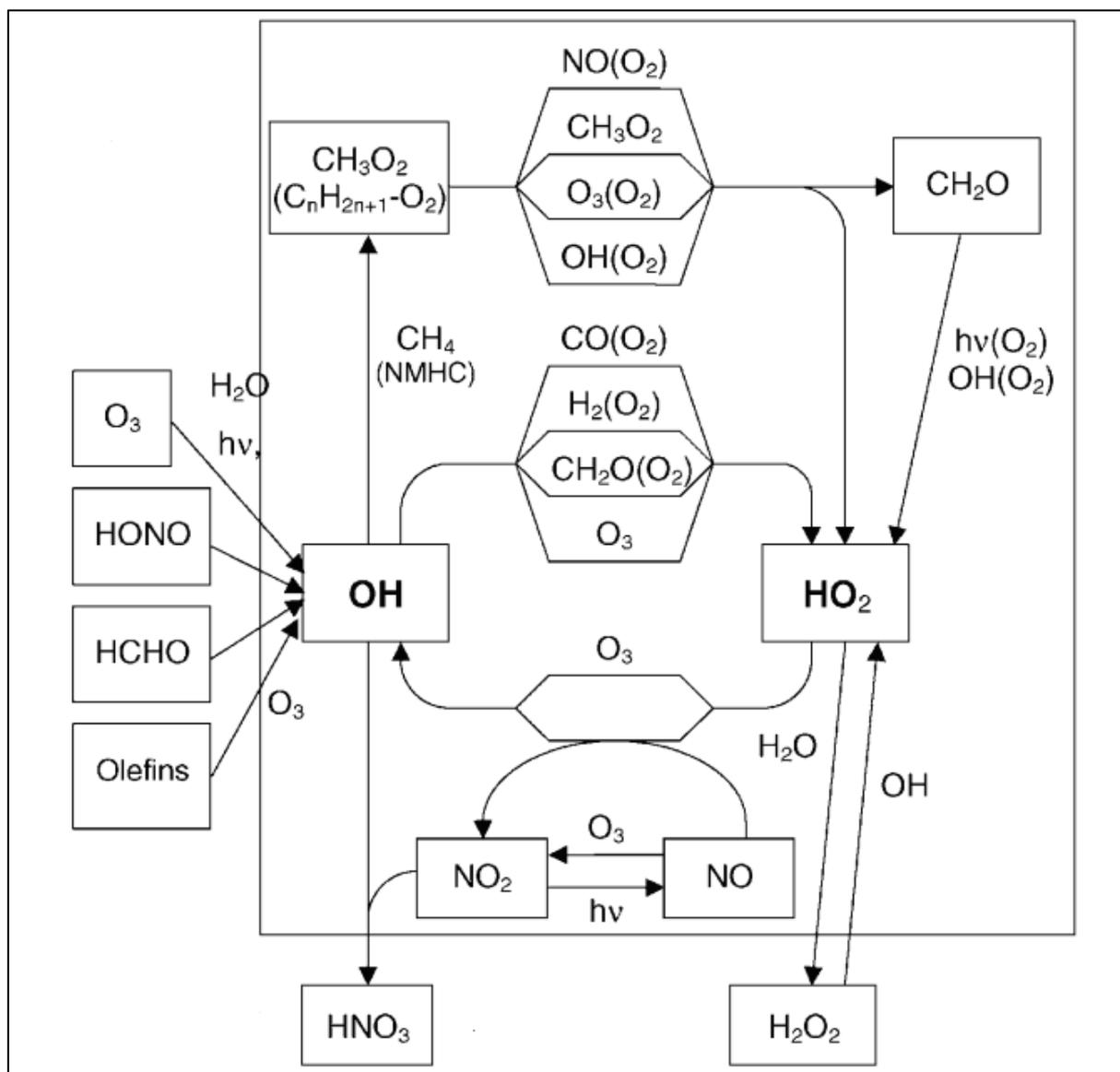


Figure 4. Schéma des principales réactions d'interconversions OH/HO<sub>2</sub> [Platt et al, 2002].

## ***1.3. Rôle des COV dans la chimie troposphérique***

### ***1.3.1. Diversité, sources et impacts***

Un composé organique volatil est une substance contenant dans sa structure moléculaire au moins un atome de carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, les halogènes, le soufre, etc. Sa tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour qu'une partie prépondérante du composé se trouve à l'état de vapeur. L'arrêté ministériel français du 1 mars 1993 considère comme COV tout composé qui, à l'exception du méthane, à une tension de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou possède une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulière.

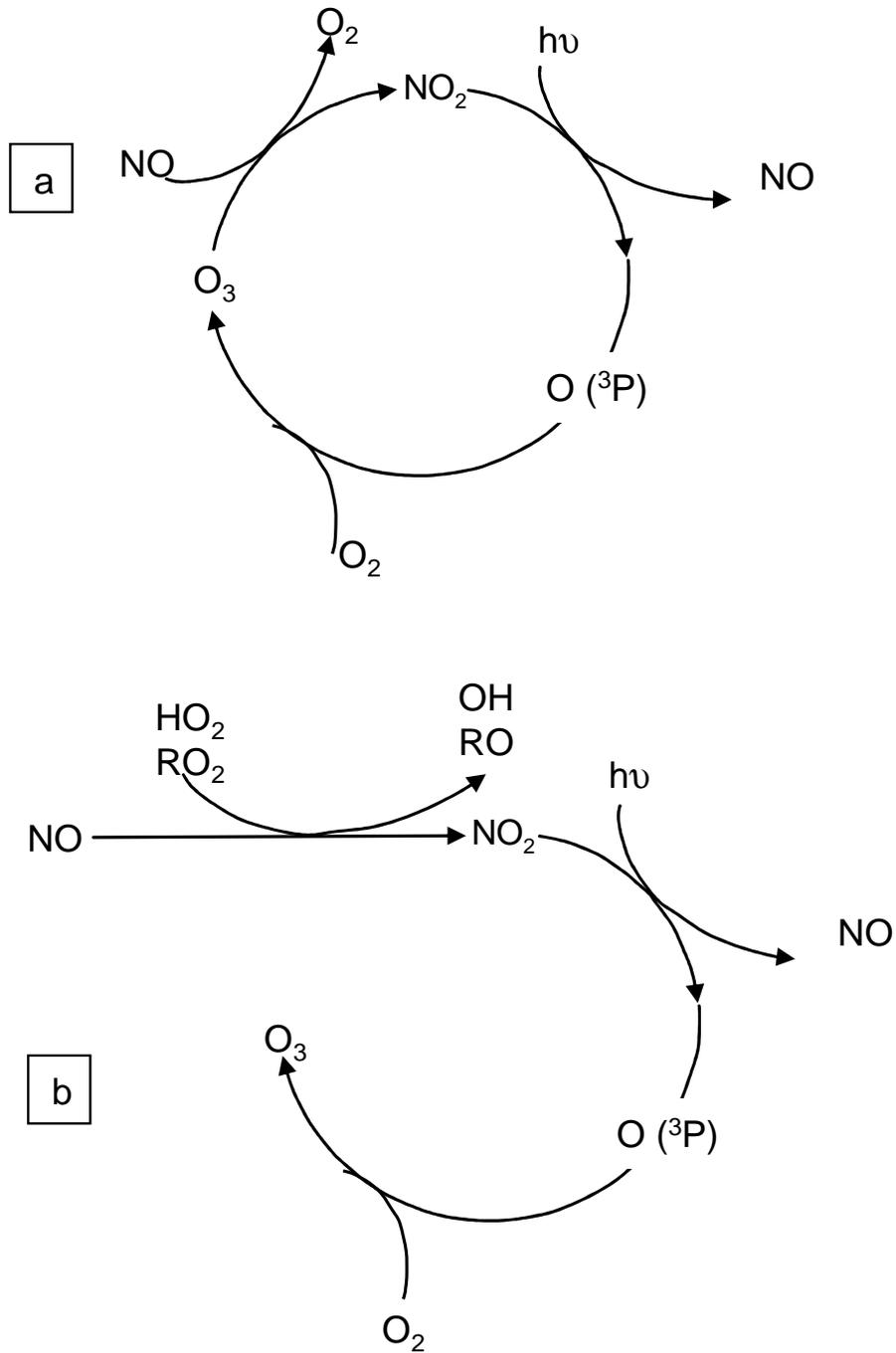
Une différence est faite dans la physico-chimie de l'atmosphère entre le méthane et les autres composés organiques, qui sont appelés Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM). Très nombreux et issus de sources différentes, ils regroupent plusieurs familles chimiques, dont les hydrocarbures non méthaniques HCNM (alcane, alcène, alcyne), et d'autres familles telles que les COV oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools, esters, éthers) et les COV chlorés.

Les trois premiers secteurs sources d'émission de COV en France en 2008 sont : les industries manufacturières (31 %), le secteur résidentiel (30 %) et l'agriculture (14 %). Le CITEPA estime qu'en 2008, les émissions anthropiques totales de COV en France étaient de l'ordre de 1086 kT. Ces émissions connaissent une décroissance régulière depuis 10 ans, de 3 à 4% par an [CITEPA].

Nous avons rappelé que le cycle photocatalytique NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> est en équilibre (Figure 5a). En revanche, cet équilibre peut être perturbé par la présence des COV qui réagissent avec le radical OH, donnant naissance à un radical alkyle. Ce dernier réagit avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux peroxy. Ces radicaux peuvent ensuite réagir avec le NO pour former le NO<sub>2</sub> et par conséquent, ils bloquent la voie de consommation d'O<sub>3</sub> (Figure 5b). Une augmentation de la concentration en ozone troposphérique peut alors être constatée.

Par ailleurs, certains COV ont des effets directs sur le corps humain, comme le tétrahydrofurane qui s'attaque au foie et aux nerfs et le trichloréthylène qui induit des

conséquences cardio vasculaire et est cancérigène. Mais leurs concentrations dans l'atmosphère sont généralement inférieures aux seuils de toxicité.



**Figure 5. Cycle d’ozone dans une atmosphère a) pauvre en COV b) riche en COV**  
 [Atkinson et al, 2000]

### 1.3.2. Puits des COV dans l'atmosphère

La connaissance des processus généraux de dégradation des COV dans l'atmosphère ne suffit pas à les caractériser ; il est aussi très important de connaître le temps de vie de ces composés et leur mécanisme détaillé d'oxydation.

Le temps de vie  $\tau$  (s) (temps au bout duquel la concentration du COV a été divisée par 2,3) peut être calculé à l'aide des relations suivantes :

$$1) \text{ pour une réaction de photolyse : } \tau_{(J)} = \frac{1}{J} \quad (\text{E4})$$

J : taux de photolyse ( $\text{s}^{-1}$ )

$$2) \text{ pour une réaction avec une espèce chimique X : } \tau_{(X)} = \frac{1}{k_X \cdot [X]} \quad (\text{E5})$$

[X] : concentration moyenne en X (OH, Cl, O<sub>3</sub>, ...) ( $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$k_X$  : constante de vitesse de la réaction de l'espèce X ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Les composés organiques volatils dans l'atmosphère peuvent être éliminés par plusieurs voies, que ce soit des voies physiques (transport, dépôt sec et humide), ou chimiques (photolyse, ozonolyse). Comme le montre le Tableau 1, l'oxydation atmosphérique des COV par le radical OH est souvent la réaction prépondérante (temps de vie plus court) par rapport à d'autres voies de dégradation comme la photolyse, l'oxydation par le NO<sub>3</sub> et l'ozonolyse. Cependant, quelques composés sont susceptibles d'être aussi photolysés par le rayonnement solaire de façon prépondérante, comme le formaldéhyde.

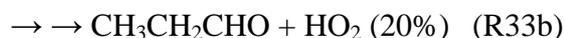
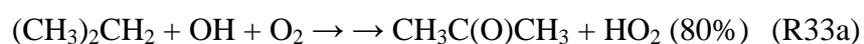
**Tableau 1. Temps de vie de quelques COV présents dans l'atmosphère selon Atkinson, 2000.**

COV	Temps de vie du COV selon la réaction			
	de photolyse	avec OH	avec NO <sub>3</sub>	avec O <sub>3</sub>
Propane	Réaction négligeable	10 jours	7 ans	Réaction négligeable
Propène	Réaction négligeable	5,3 heures	4,9 jours	1,6 jour
Formaldéhyde	4 heures	1,2 jour	80 jours	4,5 ans
Acétone	60 jours	53 jours	> 11 ans	Réaction négligeable

Dans la suite nous donnons quelques exemples de mécanisme d'oxydation des COV dans l'atmosphère.

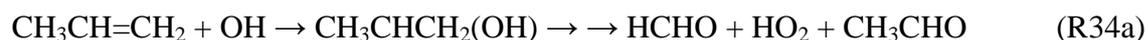
### 1) Oxydation des alcanes

Le radical OH réagit avec les alcanes en arrachant un hydrogène, pour former un radical alkyle et une molécule d'eau. Le radical alkyle réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire et en présence de NO<sub>x</sub> il se forme après plusieurs étapes des composés carbonylés. Selon la structure de l'alcane, plusieurs produits pouvant être formés. La réaction d'oxydation du propane par le radical OH montre deux différentes voies de formation de l'acétone et du propanal (R33a, R33b) [Singh et al, 1981].



### 2) Oxydation des alcènes

Le radical OH s'additionne sur la double liaison des alcènes pour former un radical β-hydroxyalkyle, cette voie étant généralement majoritaire par rapport à l'arrachement d'un hydrogène. L'oxydation du prop-1-ène (R34a, R34b) conduit à la formation de deux radicaux ( $k_{34a}/k_{34b}=0,65/0,35$ ), leurs réactions avec l'oxygène en présence de NO forment des aldéhydes et un radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> [Atkinson et al, 2007].



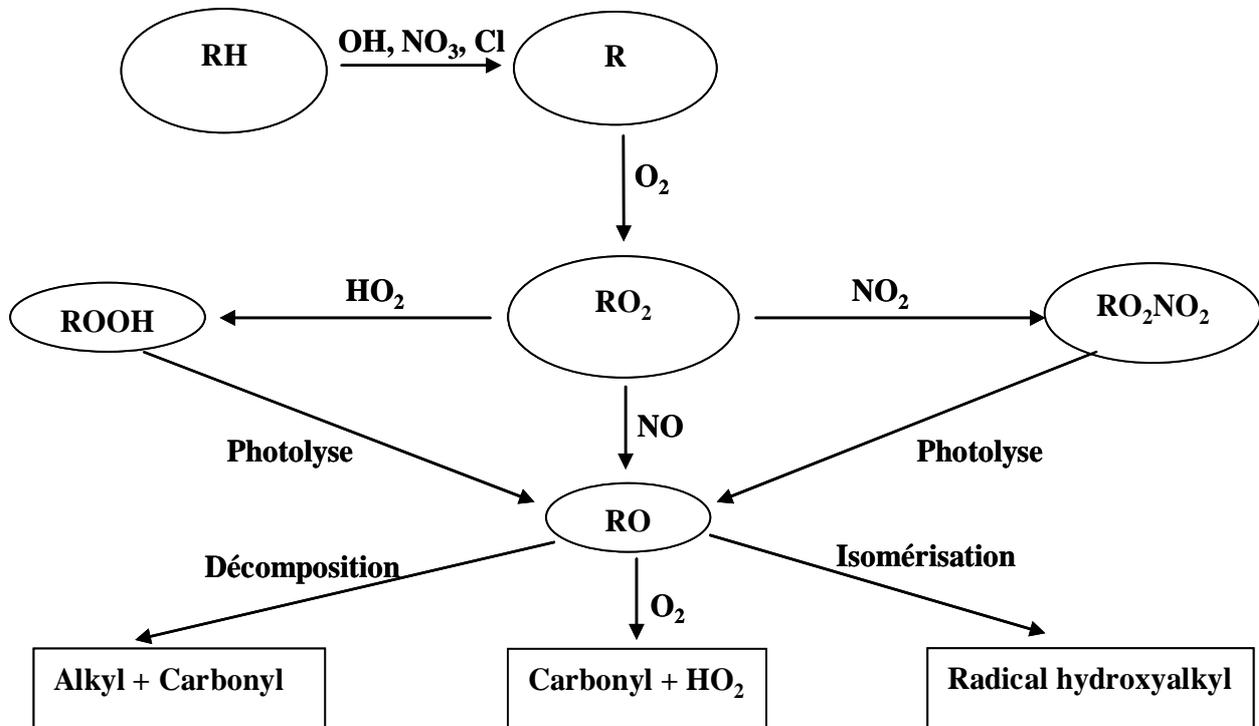
### 3) Photolyse du formaldéhyde

Le formaldéhyde est facilement photolysé dans la troposphère pour donner le radical HO<sub>2</sub> et le CO. Il est important de noter que la photolyse d'une molécule de formaldéhyde peut former deux radicaux HO<sub>2</sub> ce qui signifie une source importante de ce radical dans l'atmosphère [Atkinson et al, 2006].



## Conclusion

En général l'oxydation des COV dans l'atmosphère conduit à la formation de radicaux alkyles (R). Ces derniers réagissent avec l'oxygène pour former des alkyles peroxy (RO<sub>2</sub>), ces radicaux étant très réactifs, ils évolueront selon plusieurs chemins réactionnels (Figure 6).



**Figure 6. Schéma général de dégradation des COV dans l'atmosphère.**

D'après les exemples de réactivité des COV et d'après la Figure 6, nous pouvons conclure que la majorité des produits d'oxydation des COV dans l'atmosphère sont des composés oxygénés et en particulier des composés carbonylés. De plus, le radical HO<sub>2</sub> est présent à toutes les étapes de l'oxydation des COV.

On peut remarquer, après cette étude sur les éléments atmosphériques, que le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> représente une source importante du radical OH et qu'il participe à l'augmentation de l'ozone troposphérique. Pour ces raisons, la mesure de la concentration du radical hydroperoxyde peut être une donnée intéressante pour une meilleure compréhension des processus atmosphériques.

Dans la partie suivante, nous abordons les techniques utilisées pour la détection du HO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et au laboratoire.

## ***1.4. Techniques de mesure du radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub>***

L'étude de la réactivité du radical HO<sub>2</sub> est essentielle, que ce soit in situ dans l'atmosphère ou au laboratoire. Les études au laboratoire permettent de caractériser les processus atmosphériques élémentaires qui impliquent le radical HO<sub>2</sub> (constantes de vitesse, rendements, ...). Les données ainsi obtenues sont utilisées par exemple pour les mesures de terrain ou dans les modélisations des processus atmosphériques.

Cependant, la mesure du radical HO<sub>2</sub> est une tâche difficile pour les raisons suivantes :

- une réactivité élevée qui implique une concentration faible ; les techniques de mesure doivent donc avoir une grande sensibilité de détection ;
- une durée de vie très courte qui demande une acquisition rapide ;
- la calibration des instruments de mesure qui est souvent difficile.

Le radical HO<sub>2</sub> est mesuré par différentes méthodes indirectes, semi directes et directes [Platt et al, 2002]. Les méthodes indirectes se basent sur la mesure des produits formés par la réactivité du radical HO<sub>2</sub> par exemple la formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Tremmel et al, 1993]. Ces techniques étant peu utilisées, nous ne les détaillerons pas dans ce manuscrit.

### ***1.4.1. Techniques de mesure semi directe***

Ces instruments sont basés sur la conversion ou l'amplification chimique du radical HO<sub>2</sub> en un composé détectable.

#### **1.4.1.1. Techniques par conversion chimique**

Ces techniques sont basées sur la conversion chimique du radical HO<sub>2</sub> en un radical OH. Dans la première approche, on mesure directement le radical OH (technique FAGE). Une deuxième approche consiste à convertir le radical OH en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce dernier pouvant être mesuré par spectroscopie de masse à ionisation chimique [Heard et al, 2003]. Nous détaillerons la première approche car elle est plus largement utilisée.

#### **FAGE (Fluorescence Assay With Gas Expansion)**

Le principe de cette technique est basé sur la quantification du HO<sub>2</sub> par la conversion de ce radical en OH en présence du NO [Parker et al, 2011], selon la réaction suivante :



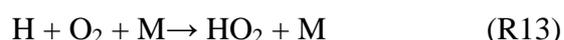
Le radical OH peut être mesuré ensuite par LIF (Laser Induced Fluorescence) [Hard et al, 1984] ou DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) [Perner et al, 1976]. La spectroscopie par LIF est basée sur l'excitation sélective du radical OH à 308 nm puis détection de la fluorescence du radical à cette même longueur d'onde (fluorescence de résonance). Cette technique est plus utilisée que la DOAS car elle est plus sensible et elle mesure le radical OH dans une masse d'air bien définie tandis que la DOAS fait l'intégration sur plusieurs km [Heard et al, 2003].

Différents dispositifs expérimentaux de laboratoire utilisent le FAGE comme moyen de mesure des radicaux OH et HO<sub>2</sub>, par exemple avec un tube à écoulement [Brune et al, 1995], en photolyse éclair [Calpini et al, 1999] et récemment une cellule de réaction avec photolyse laser [Parker et al, 2011].

Plusieurs outils FAGE ont été développés à travers le monde affichant des limites de détection en OH (et donc en HO<sub>2</sub>) de 10<sup>5</sup> à 10<sup>6</sup> molécule cm<sup>-3</sup> et un temps de résolution de 30 s à 6 min [Heard et al, 2003]. Le principal inconvénient de cette technique est son étalonnage qui s'avère délicat.

#### **I.4.1.2. Technique par amplification chimique PERCA**

La technique PERCA (Peroxy Radical Chemical Amplification) est une autre approche permettant le dosage du radical HO<sub>2</sub>. Son principe, inventé par Cantrell et coll [Cantrell et al, 1982 ; 1984], est basé sur la conversion du HO<sub>2</sub> en OH dans une chaîne de réactions et sur la mesure du NO<sub>2</sub> formé :



La concentration du radical HO<sub>2</sub> est donnée par la relation suivante :

$$[\text{HO}_2] = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{CL} \quad (\text{E6})$$

avec :

CL : chain length (typiquement,  $CL = \sim 100 - 200$ ).

$\Delta[\text{NO}_2]$  : nombre de molécules de  $\text{NO}_2$  formées dans la conversion par la réaction (R15)

Le  $\text{NO}_2$  produit dans la réaction est mesuré par diverses techniques [Cantrell et al, 1997] ont exploité la chimiluminescence de la réaction entre le  $\text{NO}_2$  et le luminol.

Grâce à l'amplification de la technique PERCA, la mesure du radical  $\text{HO}_2$  peut atteindre des limites de détection très basses (jusqu'à  $2 \times 10^8$  molécule. $\text{cm}^{-3}$ ) avec un temps de résolution de 60 s [Liu et al, 2009]. L'inconvénient de cette technique est la non sélectivité entre les radicaux peroxy. Cette technique n'est pas non plus absolue, car elle nécessite une calibration pour connaître CL.

## ***1.4.2. Techniques de mesure directe***

Ces techniques permettent de mesurer le radical  $\text{HO}_2$  directement et ne nécessitent pas de calibrage. Outre l'avantage d'une mesure directe, certaines de ces techniques affichent un temps de résolution très court, ce qui permet d'étudier la photochimie du radical  $\text{HO}_2$ .

### **1.4.2.1. Matrix isolation and electron spin resonance spectroscopy (MIESR)**

En 1978, [Mihelcic et al, 1978] sont les premiers à utiliser l'isolation sur matrice avec la détection du  $\text{HO}_2$  par la spectroscopie de résonance de spin électronique. Cette technique repose sur l'absorption de rayonnements électromagnétiques à haute fréquence par des matériaux paramagnétiques dans un champ magnétique extérieur.

L'air échantillonné est collecté sur une matrice poly cristalline ( $\text{D}_2\text{O}$ ) à basse pression et à basse température (77 K). Dans ces conditions, le radical peut être stocké plusieurs semaines sans être consommé. La MIESR est une technique absolue : sa limite de détection est de  $5 \times 10^7$  molécule  $\text{cm}^{-3}$ . Son temps de résolution, de 30 min environ, est l'inconvénient majeur de cette technique [Mihelcic et al, 2003].

### **1.4.2.2. Techniques de spectroscopie d'absorption**

Le phénomène d'interaction lumière-matière permet de développer plusieurs instruments de mesure du radical  $\text{HO}_2$ . Le principe de ces instruments repose sur une source optique, un trajet

optique sur lequel s'effectue l'absorption et un détecteur précédé d'un élément dispersif si la source est polychromatique. L'absorption est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\lambda}(L) = I_{\lambda}(0)\exp(-\alpha(\lambda) L). \quad (E7)$$

avec :

$I_{\lambda}(L)$  : intensité du faisceau lumineux après absorption (cd)

$I_{\lambda}(0)$  : intensité du faisceau lumineux incident (cd)

$\alpha(\lambda)$  : coefficient d'absorption, égal au produit de la section efficace ( $\sigma_{\lambda}$ ) d'absorption par la densité volumique de la molécule étudiée.

L : longueur de la cavité

La connaissance de la section efficace d'absorption ou de la concentration permet d'avoir immédiatement accès (après mesure de l'absorbance) à l'autre quantité de manière quantitative.

Le radical HO<sub>2</sub> présente un spectre d'absorption exploitable pour sa détection allant de UV jusqu'aux micro-ondes. Nous les présentons, dans cette partie, en fonction des techniques utilisées.

## **Spectroscopie d'absorption UV**

En raison de sa simplicité et son faible coût, la spectroscopie d'absorption dans le domaine UV a été largement utilisée pour mesurer tout d'abord le spectre de ce radical [Cox et al, 1979 ; Wallington et al, 1992 ; Sander et al, 2006], puis pour étudier les cinétiques du radical HO<sub>2</sub> avec d'autres radicaux comme RO<sub>2</sub> [Cox et al, 1980] et avec des espèces halogénés comme BrO [William et al, 2002].

Il est important de noter que cette méthode manque de sélectivité à cause du chevauchement des larges bandes d'absorption présentées par de nombreux composés d'intérêt atmosphérique tels que les radicaux peroxy (Figure 7)

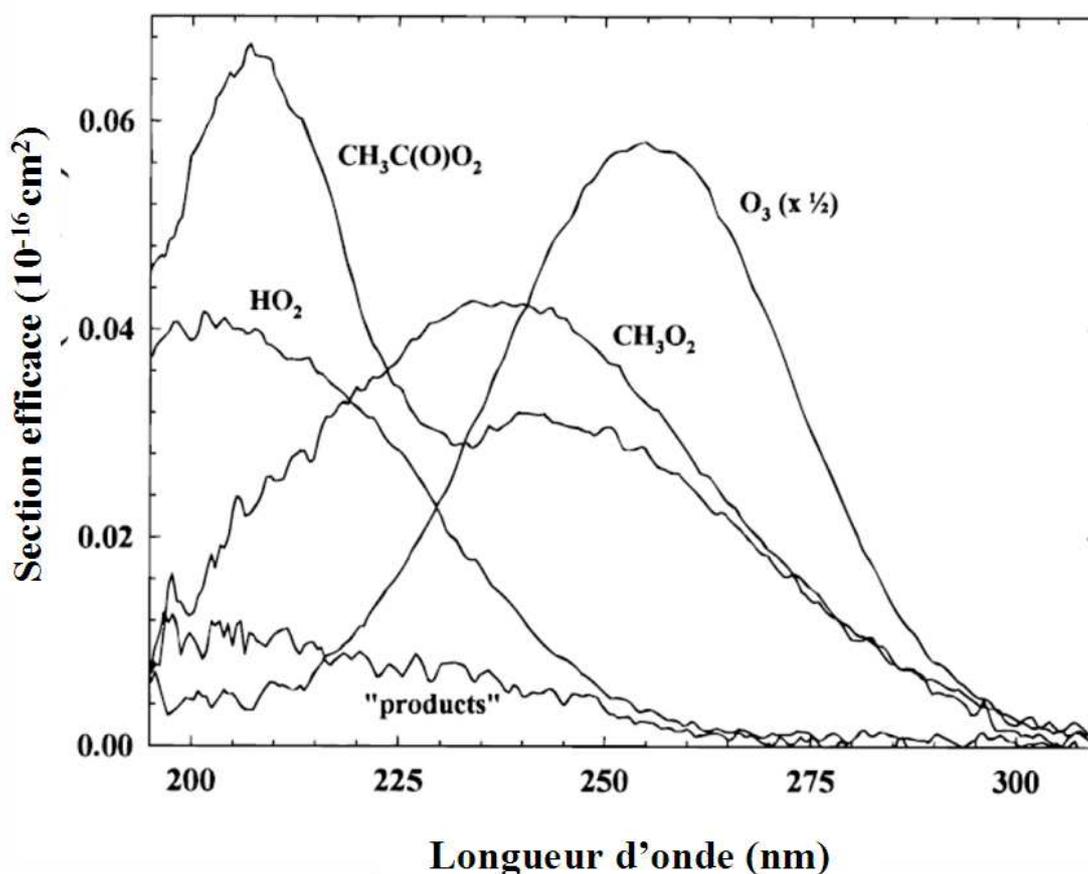


Figure 7. Spectres d'absorption de plusieurs composés dans l'UV [Crawford et al, 1999].

### Spectroscopie d'absorption IR

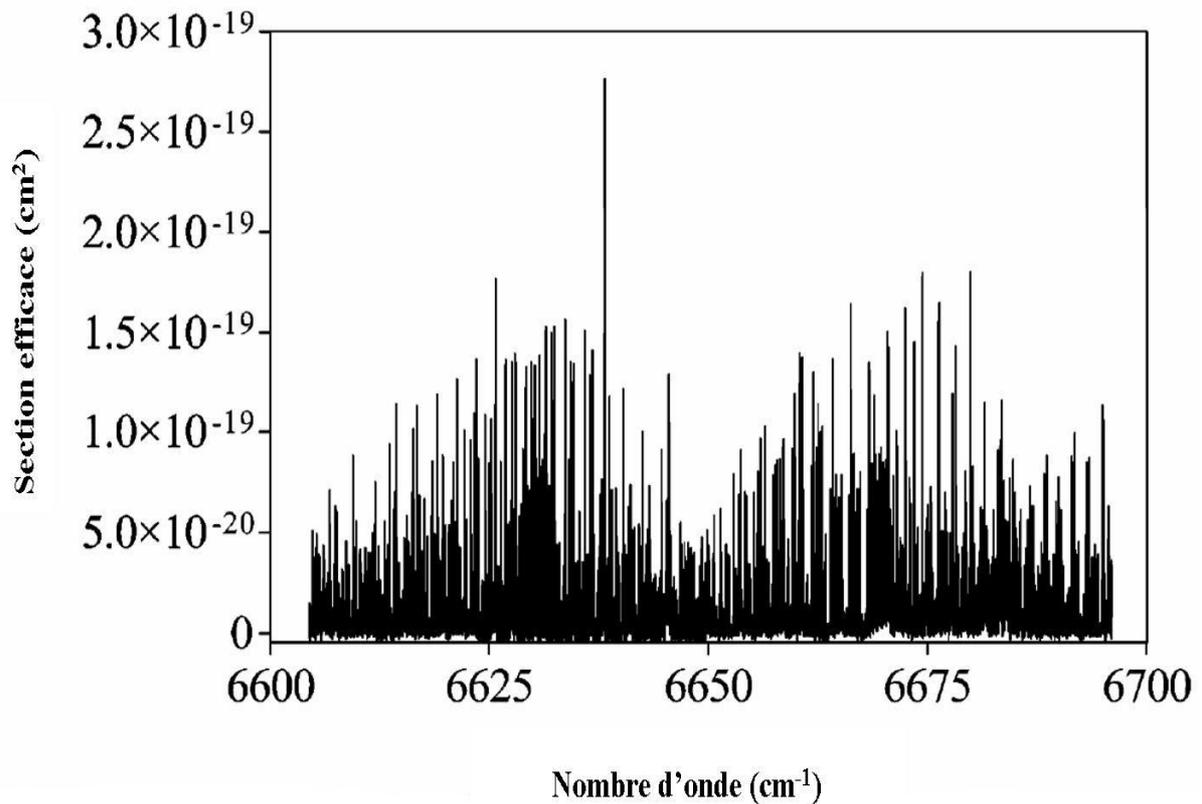
Le développement des techniques à base de sources laser a apporté une aide considérable à la détection des espèces radicalaires et en particulier le radical  $\text{HO}_2$ , grâce à leurs propriétés uniques de cohérence spatiale et leur monochromaticité. Plusieurs travaux, utilisant des lasers qui émettent dans le proche et moyen IR, ont été consacrés à l'étude du radical  $\text{HO}_2$ . Citons par exemple l'étude de l'élargissement de la raie du  $\text{HO}_2$  par l'azote en utilisant un laser d'émission en continu dans le proche IR (continuous wave-Quantum Cascade Lasers) [Miyano et al, 2011]. Cette technique affiche une limite de détection égale à  $4 \times 10^{12}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ .

Désormais, la région du proche infrarouge est aussi accessible avec des diodes lasers qui ont bénéficié d'un développement technologique important lié à leur utilisation dans le domaine des télécommunications.

## Techniques à long chemin optique (cw-CRDS)

Les spectroscopies traditionnelles utilisent des cellules de 1 cm à 100 cm de longueur pour un coefficient d'absorption minimal à détecter entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5} \cdot \text{cm}^{-1}$  [Ingle et al, 1988]. Pour augmenter la longueur du chemin optique, plusieurs techniques ont été développées, par exemple les cellules multi passages (pouvant atteindre une longueur de trajet optique égale à 100 fois la longueur physique de la cellule) combinées à des spectromètres à transformée de Fourier pouvant atteindre un coefficient d'absorption limite égal à  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  [Backer-Barilly et al, 2006]. Puis l'apparition de la cavité résonnante, grâce aux miroirs diélectriques hautement réfléchissants, a augmenté le chemin optique à plusieurs kilomètres. Parmi les techniques qui se basent sur l'augmentation du chemin effectif parcouru dans les cavités optiques résonnantes, on peut citer la cw-CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) et la CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Dans ce travail de recherche, nous nous intéresserons à la technique CRDS avec injection en continu développée au sein de notre département pendant la thèse de Crunaire (2005).

C'est une technique de mesure d'absorption directe. Elle est basée sur la mesure de temps de vie des photons dans une cavité optique (nous reviendrons en détail sur son principe dans le chapitre II). Le spectre du radical  $\text{HO}_2$  en proche IR (Figure 8) a été mesuré par la technique (cw-CRDS) couplé à une photolyse laser [Thiébaud et al, 2007]. Une limite de détection de  $4 \times 10^{10} \text{ molécules cm}^{-3}$  pour un temps de résolution  $\sim 1 \text{ s}$  a été obtenue à 50 torr d'hélium.



**Figure 8. Spectre d'absorption du radical HO<sub>2</sub> enregistré en proche IR 6604,5-6696 cm<sup>-1</sup> CRDS [Thiébaud et al, 2007]**

## ***1.5. Mesure du radical HO<sub>2</sub> dans les chambres de simulation atmosphérique***

### ***1.5.1. Intérêt***

En réalisant la bibliographie sur la mesure du radical HO<sub>2</sub>, on remarque que la plupart des travaux ont été effectués en utilisant des dispositifs expérimentaux classiques tels que la photolyse laser [Miyano et al, 2011 ; Cox et al, 1979 ; Wallington et al, 1992 ; Sander et al, 2006]. Peu d'études ont été réalisées dans des chambres de simulation atmosphérique (CSA), permettant notamment :

- d'étudier la cinétique du radical HO<sub>2</sub> sur des temps de réaction beaucoup plus longs ;
- d'intégrer plusieurs instruments pour des mesures de COV ou d'autres espèces ;

- de travailler dans des conditions expérimentales plus représentatives des conditions atmosphériques réelles.

### ***1.5.2. Exemples de mesures du HO<sub>2</sub> dans une CSA***

Peu de travaux ont été réalisés dans une CSA en associant la détection du radical HO<sub>2</sub> aux techniques de détection plus classiques comme la chromatographie en phase gazeuse.

[Pinceloup et al, 2003] ont travaillé sur la photolyse du formaldéhyde dans la chambre de simulation atmosphérique du LISA (voir II.1.1). L'objectif de cette étude était de montrer la performance de la technique PERCA en déterminant le taux de photolyse du formaldéhyde par deux méthodes : l'une se base sur les concentrations photostationnaires du radical HO<sub>2</sub> (PERCA) et l'autre se base sur le flux radiatif et la concentration du CH<sub>2</sub>O dans le réacteur, mesurée par un spectromètre IRTF. Les taux de photolyse mesurés par les deux voies sont très proches et en bon accord avec la littérature. Cependant, les auteurs annoncent une erreur de 30% sur la valeur de J mesurée par la technique PERCA.

[Qi et al, 2009] ont travaillé sur l'ozonolyse de l'éthylène dans une chambre de 6065 L à basse pression. Ils ont aussi utilisé la technique PERCA pour la détection du radical HO<sub>2</sub> et le spectromètre IRTF pour la détection des composés stables tels que le formaldéhyde et l'acide formique. L'objectif de cette étude était de mesurer le rendement des radicaux peroxy (HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>) dans la photolyse de l'éthylène. Dans leur conclusion, ils évoquent le problème d'interférence entre les composés utilisés pour l'amplification chimique et les composés du système réactionnel.

Des mesures d'intercomparaison du radical HO<sub>2</sub> ont également été effectuées à la CSA SAPHIR par plusieurs instruments [Schlosser et al, 2007 et 2009 ; Fuch et al, 2009 et 2010]. Les techniques LIF, DOAS et MIESR ont été comparées. Ce type de campagne d'intercomparaison est utile pour évaluer les performances des divers instruments testés, notamment la pertinence de leur calibration. Toutefois, ces instruments sont plutôt dédiés à la mesure du radical HO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et ne sont pas utilisés, à notre connaissance, couplés à une chambre de simulation.

## **Conclusion**

La quantification du radical HO<sub>2</sub>, espèce très réactive, dans un système réactionnel est une tâche difficile. Comme nous l'avons vu dans les exemples précédents, l'utilisation de la technique PERCA dans la photolyse de CH<sub>2</sub>O (système simple) a donné un résultat satisfaisant, mais lorsqu'on a utilisé un système plus complexe (ozonolyse de l'éthylène), on a observé un problème d'interférence qui a rendu l'analyse des résultats plus difficile. La technique par amplification chimique PERCA semble donc intéressante pour des systèmes chimiques simples.

En raison de son temps de réponse court, de sa faible limite de détection et de l'absence de calibration, l'utilisation de la technique (cw-CRDS) pour des mesures du radical HO<sub>2</sub> in situ dans une chambre de simulation nous semble prometteuse. Par ailleurs, les interférences sont limitées car les spectres sont très résolus.

## ***1.6. Objectifs de la thèse***

En conclusion de la partie sur le contexte atmosphérique, le rôle majeur des espèces traces apparaît clairement dans l'équilibre atmosphérique. Les réactions impliquant ces espèces traces sont à l'origine de plusieurs problèmes environnementaux tels que la pollution photochimique et l'effet de serre additionnel. Nous avons vu aussi que les processus atmosphériques initiés par le rayonnement solaire produisent des radicaux libres capables de prolonger les cycles des espèces radicalaires dans l'atmosphère ainsi que la capacité oxydante de cette dernière. Or ces processus de photolyse ne sont pas toujours connus, notamment à cause du manque d'outils permettant de mesurer les radicaux.

Pour mieux comprendre les processus atmosphériques dans lesquels les espèces radicalaires sont impliquées, il est essentiel de posséder des données quantitatives (constantes cinétiques, sections efficaces, rendements quantiques, ...) produites en laboratoire. Ces données sont utilisées ensuite dans des mesures de terrains et dans des modèles de simulation numérique de la chimie atmosphérique.

Les dispositifs expérimentaux tels que le réacteur à écoulement, la photolyse laser et les chambres de simulation atmosphérique sont des approches expérimentales couramment adoptées pour réaliser des études au laboratoire. Bien que les deux premières approches soient largement utilisées, la caractérisation des processus chimiques dans les CSA est souvent réalisée dans des conditions plus proches des conditions atmosphériques. En outre, l'observation des phénomènes étudiés se fait sur des temps de réaction beaucoup plus longs. Les techniques de mesure utilisées sont des paramètres clés dans la qualité des données produites au laboratoire.

En raison de la réactivité élevée des radicaux ainsi que leurs faibles teneurs, les instruments de mesure des espèces radicalaires doivent posséder un temps d'acquisition ou échantillonnage rapide ainsi qu'une limite de détection basse.

La technique (cw-CRDS) semble répondre aux critères nécessaires pour étudier les espèces radicalaires (essentiellement le HO<sub>2</sub>) impliquées dans les processus atmosphériques. Cette technique peut être prometteuse dans la caractérisation des processus atmosphériques par des mesures in situ dans une chambre de simulation atmosphérique.

Dans le but de réaliser des études cinétiques et mécanistiques originales portant, à terme, sur les processus de photolyse de composés carbonylés dans une chambre de simulation atmosphérique, les objectifs suivants de la thèse ont été définis :

- ✓ développer un couplage entre une chambre de simulation atmosphérique rigide et un spectromètre (cw-CRDS) *in situ*, permettant de mesurer avec une très bonne résolution temporelle ( $\approx 1$  min) et une sensibilité suffisante les concentrations en molécules caractéristiques des processus de photolyse des composés carbonylés (par exemple CO et CO<sub>2</sub>) ;
- ✓ détecter pour la première fois le radical HO<sub>2</sub> par cw-CRDS dans le proche IR dans une chambre de simulation atmosphérique et mesurer ses concentrations photostationnaires. Au travers de l'étude des cinétiques de disparition du radical HO<sub>2</sub>, on s'intéressera aux pertes par diffusion du radical dans le réacteur ;
- ✓ démontrer l'intérêt d'un tel couplage en étudiant différents mécanismes réactionnels, en particulier (i) la photolyse du nitrite de méthyle, méthode classique pour générer des radicaux OH dans une CSA, et (ii) la réaction Cl + CH<sub>3</sub>OH, méthode également classique pour générer des radicaux HO<sub>2</sub>.



*II Développement d'une chambre de simulation  
atmosphérique couplée à la spectroscopie (cw-  
CRDS)*



## ***II.1. Les Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA)***

Une des façons d'examiner la relation entre les émissions de polluants gazeux et la qualité de l'air observée est de simuler la chimie atmosphérique à l'aide d'un réacteur de type chambre de simulation atmosphérique. Elle est construite dans le but de réaliser des études d'intérêt atmosphérique et permet de travailler dans des conditions à la fois contrôlées et proches des conditions atmosphériques réelles (température, pression, irradiation). Les études réalisées dans les CSA sont utiles pour mieux comprendre la chimie atmosphérique et fournissent des données cinétiques aux modèles de simulation de la pollution atmosphérique.

Peu après la deuxième guerre mondiale, à Los Angeles, une grande chambre d'exposition a été construite pour connaître les dommages de la pollution atmosphérique sur les plantes et les effets sur la santé, tels que l'irritation des yeux [Haagen-Smit et al, 1952]. Au milieu des années 70, Pitts et al, à Riverside, construisent la première chambre de simulation atmosphérique dédiée à l'étude des processus atmosphériques [Barnes et Rudzinski, 2004], suivi par la chambre de Tsukuba au Japon en 1979 [Akimoto et al, 1979]. Depuis, le nombre de chambres de simulation atmosphérique n'a cessé d'augmenter.

### ***II.1.1. Types de chambres***

Lors de la construction d'une chambre de simulation atmosphérique, on cherche à se rapprocher le plus possible des conditions atmosphériques. Ainsi les chambres peuvent être différenciées selon les critères suivants :

- La taille, la forme et les matériaux employés ;
- La gamme de pression et de température pouvant être atteintes ;
- La méthode d'injection et de préparation de l'échantillon dans la chambre ;
- L'expérience réalisée en statique ou en dynamique ;
- La source d'irradiation ;
- Les méthodes d'analyse.

En se basant sur ces critères, différentes chambres de simulation atmosphérique ont été construites à travers le monde. Le matériau de construction, la source d'irradiation, le volume du réacteur et le contrôle de la température et de la pression font souvent la différence entre les chambres. Dans le tableau suivant, nous avons répertorié quelques exemples de différentes CSA développées dans le monde.

**Tableau 2. Exemple de chambres de simulation atmosphérique développées dans le monde**

Référence de la chambre	Volume (m <sup>3</sup> )	Matériau	Source de lumière	Température	Pression
Riverside (USA) 1976	6	Alliage d'aluminium	Artificielle	Thermostaté	Atmosph.
Tsukuba (Japon) 1979	6	Alliage d'aluminium	Artificielle	Thermostaté	Atmosph.
Wuppertal (Allem.) 1986	1	Quartz	Artificielle	Thermostaté	Atmosph.
EUPHORE (Espagne) 1995	200	Téflon™	Soleil	Ambiante	Atmosph.
LISA (France) 1997	1	Pyrex	Artificielle	Ambiante	Atmosph.
SAPHIR (Allem.) 2000	280	Téflon™	Soleil	Ambiante	Atmosph.
HIRAC (UK) 2007	2,2	Acier inoxydable	Artificielle	Variable	Variable

En raison de son faible coût, de nombreuses études ont été effectuées dans des réacteurs en verre de Borosilicate. Cependant, il y a quelques problèmes associés à leur utilisation tels que l'absorption de la lumière de longueur d'onde  $\leq 350$  nm. L'utilisation du quartz permet de contourner ce problème. D'autres réacteurs sont construits en acier ou en aluminium avec des fenêtres en quartz permettant la photolyse des espèces d'intérêt ; ces réacteurs permettent généralement de faire varier la pression et la température.

Le Téflon™ (transparent au rayonnement de  $\lambda \geq 250$  nm) a été utilisé dans la fabrication de nombreuses chambres, surtout celles de grandes tailles, car cette matière est facile à manipuler et relativement bon marché.

Les réacteurs qui utilisent les lampes actiniques comme source d'irradiation présentent un flux constant facile à modéliser, mais souvent différent du flux solaire. Ceux qui fonctionnent au rayonnement solaire présentent un flux réaliste mais variable dépendant des conditions atmosphériques, donc plus difficile à modéliser.

### ***II.1.2. La CSA de l'Ecole des Mines de Douai (EMD)***

Le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai possède, depuis 1999 une chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon™.

Cette chambre a un volume de 300 l (Figure 9) et elle est positionnée dans une enceinte en bois équipée d'un système de ventilation afin de maintenir une température stable. Le système est équipé par deux types de lampes fluorescentes dont le maximum d'émission est de 254 nm (type 1) et 365 nm (type 2). Le Téflon™ est transparent à ces deux longueurs d'onde. Les réactifs sont introduits à l'aide d'une seringue via une chambre d'introduction en pyrex connectée à la CSA. Un flux d'air permet de faire passer les composés sous forme gazeuse de la chambre d'introduction dans la chambre de simulation. Lorsque les composés étudiés sont introduits dans le sac, la chambre est fermée et les lampes peuvent être allumées pour lancer l'expérience.

Le réacteur possède deux lignes de prélèvement : une pour l'analyse par la chromatographie en phase gazeuse couplée à un IRTF (spectromètre infrarouge à transformée de fourrier) et un FID (détecteur à ionisation de flamme), et une ligne pour l'analyse par la technique (cw-CRDS) (Figure 9). Cette dernière technique a été développée dans la thèse de S. Crunaire [Crunaire et al, 2006].

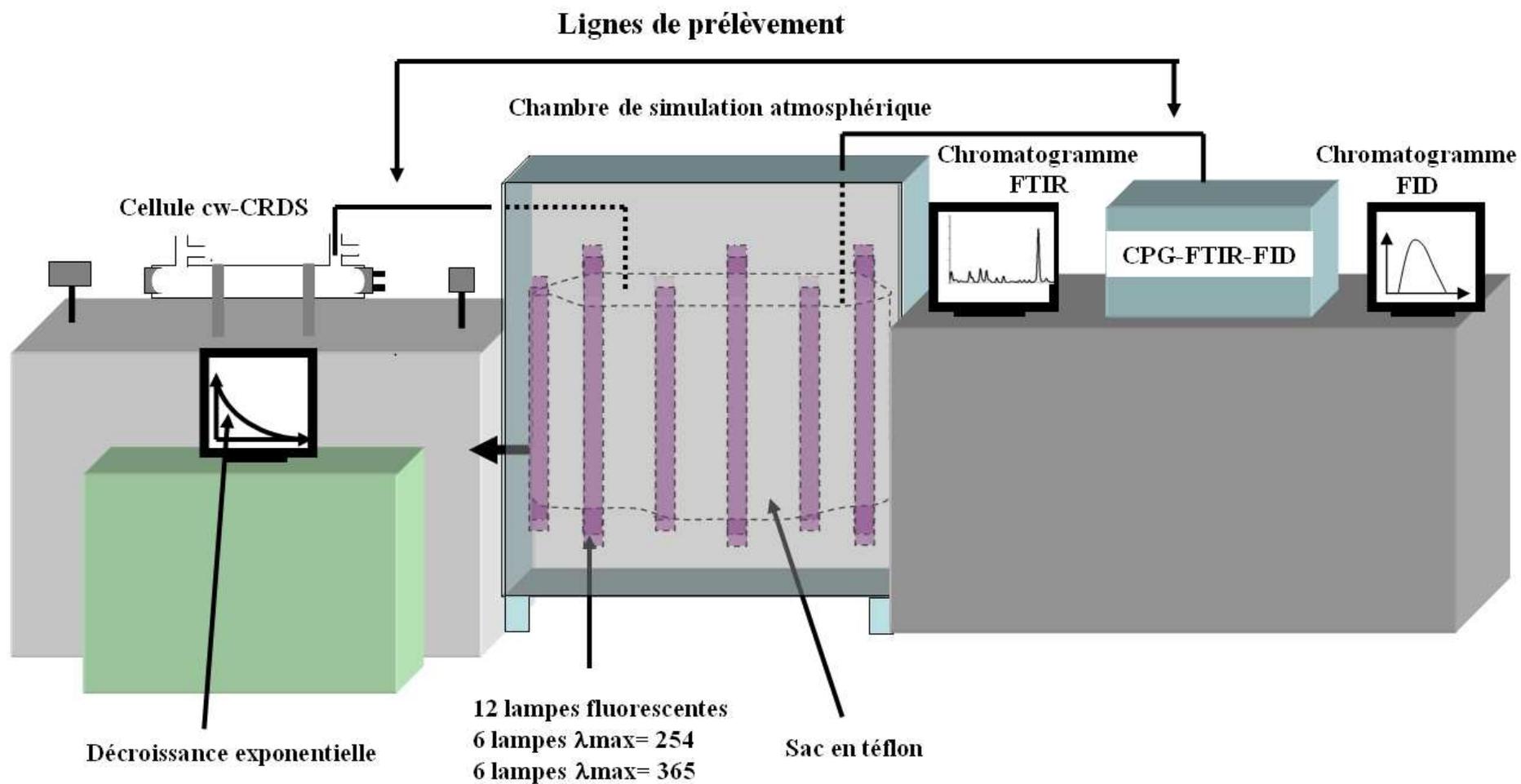


Figure 9. Chambre de simulation atmosphérique souple de EMD avec les techniques d'analyse associées

### II.1.2.1. Couplage CSA-Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Cette technique permet la séparation du mélange gazeux afin de déterminer la nature et la concentration de molécules présentes dans la chambre.

Le mélange du réacteur est aspiré par une pompe vers le chromatographe dans une boucle à gaz montée sur une vanne à basculement manuel. Ensuite, le contenu est injecté dans un système de préconcentration TCT (Thermodesorption and Cold Trap). Le mélange passe à travers une colonne (élément principal de la CPG) positionnée dans un four programmable qui accélère l'éluion des composés.

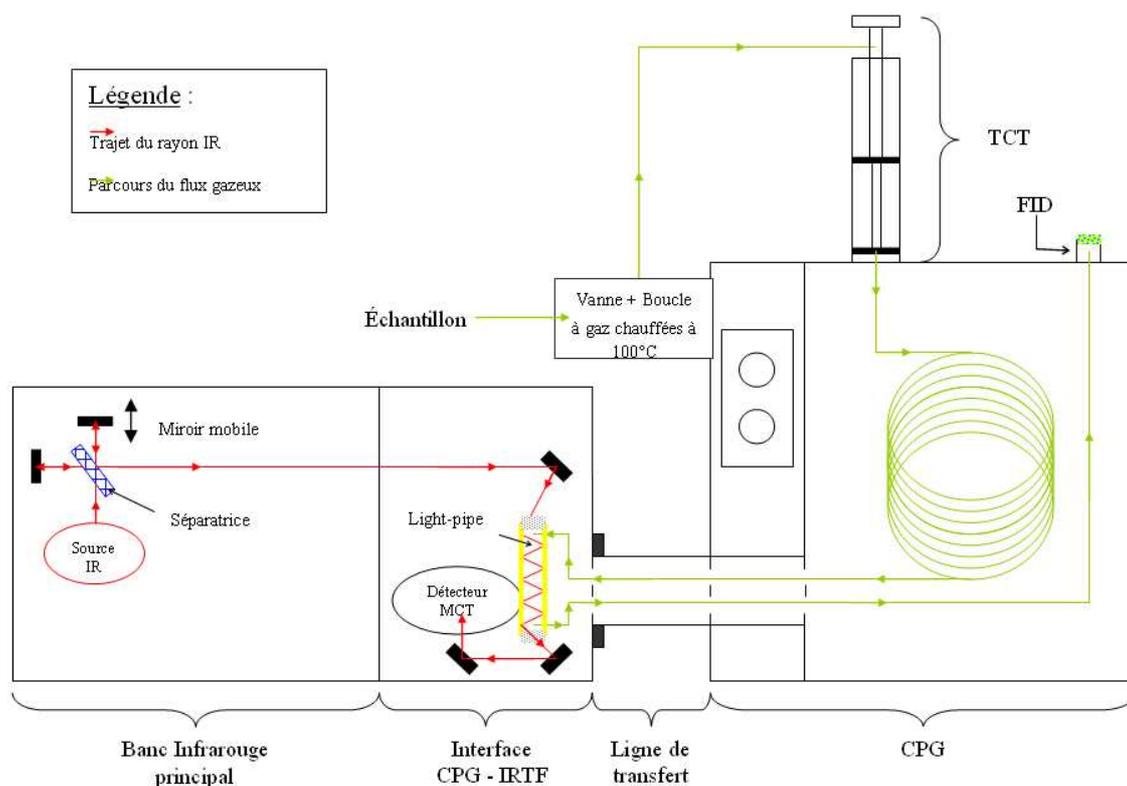


Figure 10. Schéma principe couplage CPG-IRTF-FID

A la sortie de la colonne chromatographique, les composés sont dirigés vers l'interface CPG-IRTF (Figure 10), le spectromètre IR permettant d'obtenir des informations sur les fonctions chimiques des molécules. Les composés entrent alors dans une cellule de mesure optique afin d'être analysés. Un premier chromatogramme est obtenu. En sortie de cellule, le gaz est

envoyé vers le FID où il est brûlé dans une flamme hydrogène-air. La combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme et produisent un courant électrique. Un deuxième chromatogramme est ainsi obtenu par le FID.

### ***II.1.2.2. Cellule (cw-CRDS)***

Le dispositif (cw-CRDS) mis en place au département Chimie et Environnement est semblable à celui proposé par Romanini en 1997. Ce développement a fait l'objet de la thèse de Sabine Crunaire [2005]. Nous reviendrons en détail sur le principe et les éléments de cette technique dans la partie suivante.

La cavité optique, élément principal de la cw-CRDS, est une cellule de 65 cm de longueur et 1,6 cm de diamètre, et est constituée de deux miroirs parallèles, plans, identiques et hautement réfléchissants. L'intensité transmise par la cavité est convertie en signal électrique à l'aide d'une photodiode. L'acquisition des données se fait à l'aide d'une carte d'acquisition National Instrument. Cette technique affiche un coefficient d'absorption minimal  $\alpha_{\min}=5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons à analyser provenant de la chambre de simulation atmosphérique souple sont prélevés au moyen d'un tube en Téflon™ (1/4") sur flux continu ( $< 100 \text{ ml.min}^{-1}$ ) et avec un temps de passage maximal égal à 15 s grâce à une pompe connectée en sortie de la cellule.

### ***II.1.2.3. Avantages et limites du dispositif cw-CRDS***

La cellule (cw-CRDS) a été associée à la chambre afin d'apporter plus d'informations dans la composition de la phase gazeuse. Nous pouvons citer quelques avantages de cette technique :

- une bonne résolution spectrale due à la finesse du faisceau laser;
- une bonne sensibilité de la technique qui permet une détection des molécules visées à des concentrations relativement faibles (de quelques ppb à quelques ppm) ;
- une accordabilité du laser sur quelques nm, ce qui est suffisant pour permettre d'identifier plusieurs composés à la fois ;
- des sources laser fibrées, donc aisément inter changeables, pour identifier et quantifier d'autres espèces ;
- un temps de détection très court, qui permet de suivre des cinétiques rapides ( $\sim 1 \text{ min}$ ).

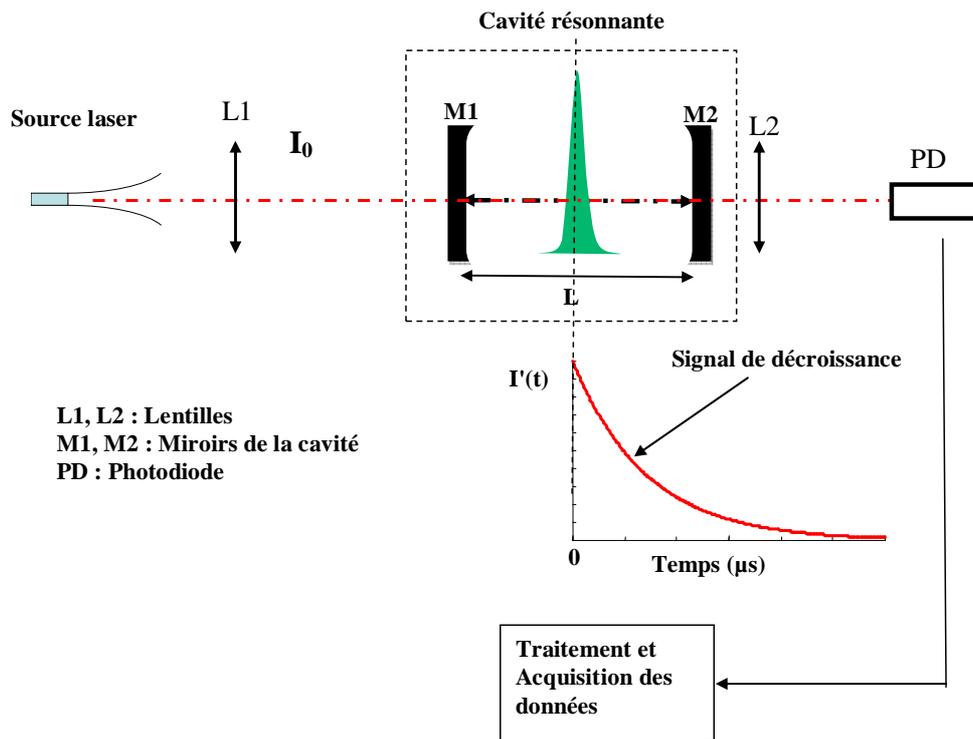
Cependant, ce dispositif CSA-cw-CRDS est relié par un tube de Téflon™ ¼ ‘’ d’un mètre de long. Outre le possible dépôt des échantillons sur cette ligne de prélèvement, les espèces radicalaires peuvent être consommées avant d’arriver à la cellule de mesure. Pour contourner ce problème, nous nous sommes orientés vers le développement d’un nouveau dispositif permettant une mesure in situ des espèces chimiques.

## ***II.2. Technique Continuous Wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS)***

La technique cw-CRDS est une des méthodes les plus performantes pour augmenter la longueur d'absorption. Dans cette méthode, on utilise une cavité optique constituée généralement de deux miroirs hautement réfléchissants, dans laquelle le faisceau lumineux subit plusieurs allers-retours. Cette méthode permet d'atteindre des longueurs d'absorption très importantes (jusqu'à 100 km). Lors de chaque réflexion sur un des miroirs et chaque traversée de la cellule, le faisceau réfléchi subit des pertes. La mesure du temps de décroissance de l'énergie lumineuse piégée dans cette cavité permet d'accéder à la concentration de l'espèce présente dans la cavité. C'est la base de la technique d'absorption cw-CRDS .

### ***II.2.1. Principe de la technique (cw-CRDS)***

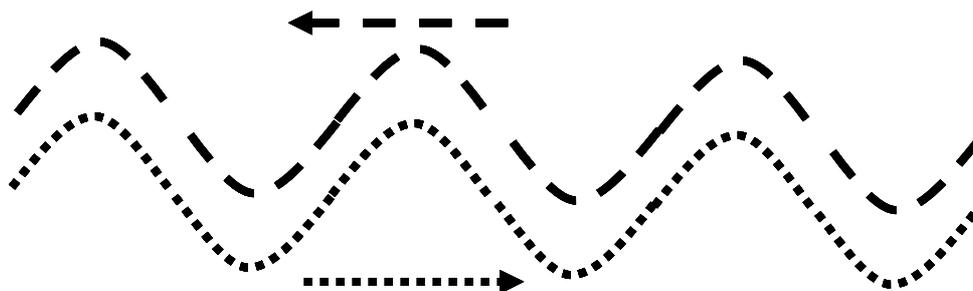
La technique a été développée par [Romanini et al, 1997], qui ont utilisé une source laser à émission continue et une cavité optique de longueur  $L$ , constituée de deux miroirs plans concave (M1 et M2) de coefficient de réflectivité  $R$  identique et proche de 1. Le montage comporte aussi un système de détection et d'acquisition. Le faisceau laser ( $I_0$ ) injecté dans la cavité va tout d'abord traverser le premier miroir en perdant presque la totalité de son énergie par réflexion sur ce miroir. Ce faisceau transmis se réfléchit alternativement sur chaque miroir à l'intérieur de la cavité. Lorsqu'il y a coïncidence entre la fréquence laser et un mode de la cavité, l'intensité transmise par les miroirs augmente par interférences constructives. À un certain niveau d'intensité, le faisceau laser est interrompu et l'intensité décroît de façon exponentielle en fonction du temps (Figure 11).



**Figure 11. Principaux éléments constitutifs de la cw-CRDS**

La constante de temps de décroissance exponentielle de l'intensité est appelée temps de déclin ou temps ring-down et est notée  $\tau$ .

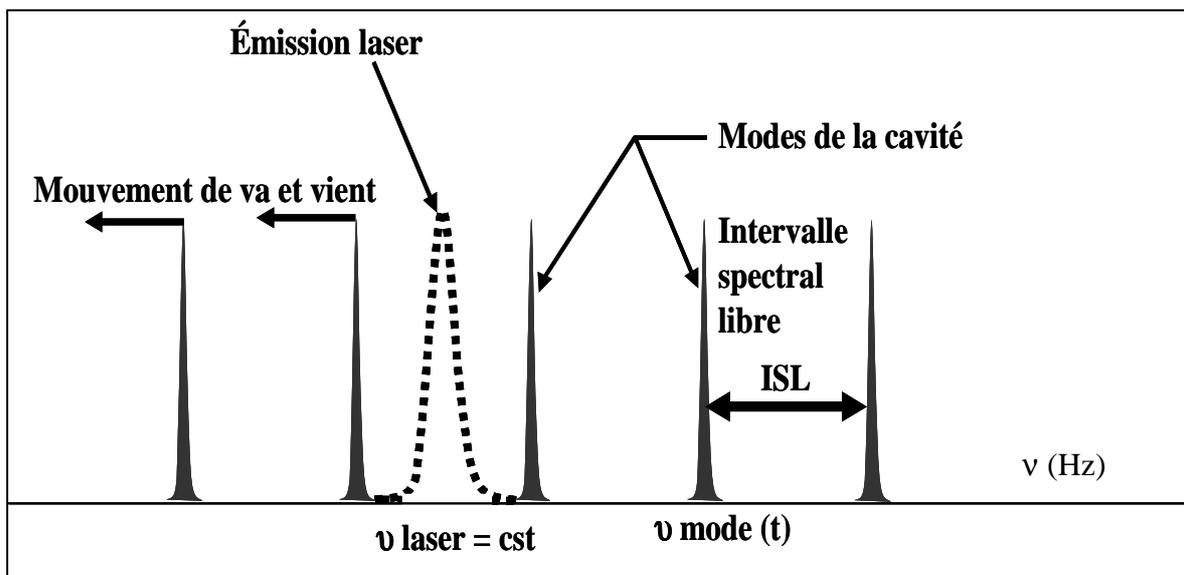
Le confinement de la lumière dans un tel système impose certaines conditions, et notamment, elle doit se réfléchir parfaitement sur elle-même. Par ailleurs, l'interférence des ondes dans la cavité doit être constructive (Figure 12) (la longueur  $L$  de la cavité doit être égale à  $k \times \lambda/2$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident et  $k$  un nombre entier). Dans ce cas, on parle de modes propres de la cavité.



**Figure 12. Interférences constructives des ondes lumineuses incidentes et réfléchies.**

Les modes de la cavité sont séparés dans l'espace des fréquences d'un intervalle spectral libre (ISL =  $c/2L$ ) avec  $c$  la vitesse de lumière. On appelle ces modes  $TEM_{qmn}$  (Transverse Electromagnetic Modes), dont  $q$  caractérise l'ordre longitudinal ou axial du mode associé à une fréquence propre (souvent omis pour simplifier),  $n$  et  $m$  modes de propagation transverse ( $n, m \neq 0$  correspondent aux modes transverse d'ordres supérieurs. Le sigle  $TEM_{00}$  correspond aux modes transverse fondamentaux de la cavité. Ces modes ont la perte d'énergie la plus faible ce qui correspond au temps de vie le plus long des photons dans la cavité. La performance de la (cw-CRDS) repose sur l'excitation sélective des modes  $TEM_{00}$ .

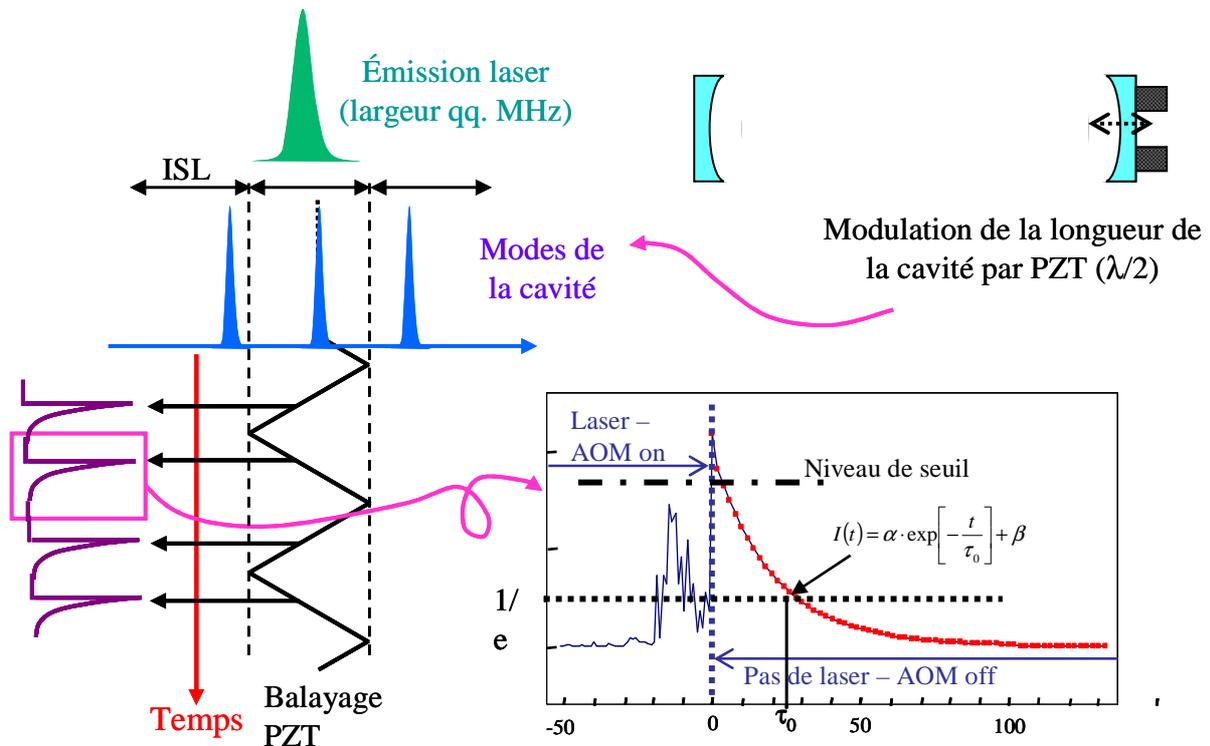
L'excitation des modes  $TEM_{00}$  est effectuée grâce à la modulation de la longueur de la cavité, et à la présence d'une source à émission continue et monochromatique, ce qui permet l'accord d'un mode de résonance dans la cavité à une fréquence laser. Cette étape est réalisée en fixant l'un des deux miroirs sur un piézoélectrique (PZT) (Figure 13).



**Figure 13. Modulation de la longueur de la cavité en vue de réaliser l'accord de modes**  
**[Romanini et al, 1997]**

Lorsque l'accord de mode se produit, l'énergie augmente dans la cavité et par conséquent, l'intensité transmise par le miroir de sortie augmente. Lorsque cette intensité atteint un seuil prédéfini, le modulateur acousto-optique interrompt l'injection du faisceau laser dans la

cavité. A ce moment, on observe la décroissance exponentielle de l'intensité transmise. La Figure 14 décrit les étapes de mesure du temps de déclin.



**Figure 14. Représentation schématique de l'introduction et l'interruption du faisceau laser dans la cavité [Crunaire, 2006].**

Pour une cavité vide, les pertes de l'énergie sont dues seulement aux miroirs, par conséquent le temps de déclin  $\tau_0$  est :

$$\tau_0 = \frac{L}{c} \times \frac{1}{(1-R)} \quad (\text{E8})$$

L : longueur de cavité (m)

c : vitesse de la lumière ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

R : coefficient de réflectivité des miroirs.

Dans le cas où une espèce absorbante est présente dans une cavité, la relation du temps de déclin est donnée par :

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c} \times \frac{1}{(1-R + \alpha L)} \quad (\text{E9})$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  de cette espèce peut être calculé à partir de  $\tau_0$  et  $\tau_{abs}$  par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{L}{d} \times \frac{1}{c} \times \left( \frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (E10)$$

d : longueur d'absorption (m) (dépend de la présence de l'espèce étudié)

### ***II.2.2. Choix d'un réacteur rigide***

Le domaine de fonctionnement de la technique cw-CRDS choisie se situe dans le proche infrarouge, de 800 à 2500 nm, où les absorptions moléculaires (généralement faibles) correspondent aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

Chaque raie d'absorption possède une intensité propre et est caractérisée par un certain élargissement, dont les raisons sont multiples :

- l'élargissement naturel : dû à l'incertitude sur les niveaux d'énergie (principe d'Heisenberg), généralement assez faible comparé aux autres élargissements,
- l'élargissement Doppler : dû aux mouvements des particules et qui dépend de la température,
- l'élargissement collisionnel : dû aux chocs entre les particules et qui dépend de la pression.

Dans le proche IR, l'élargissement collisionnel influence considérablement la forme des raies, ces dernières devenant moins intenses et plus larges à mesure que la pression augmente et pouvant éventuellement se chevaucher. Afin de limiter au plus cet effet d'élargissement, la seule solution est de travailler à basse pression (dans notre cas, à des pressions inférieures à 100 – 150 Torr). C'est pour cette raison que nous nous sommes orientés vers le développement d'une chambre de simulation atmosphérique rigide.

### ***II.3. Démarche scientifique***

Dans la section objectif de la thèse nous avons défini trois axes : le développement d'un couplage entre la CSA et la technique cw-CRDS, détection du radical HO<sub>2</sub> et démontrer l'intérêt de ce système. Afin d'atteindre ces objectifs de la thèse, la démarche scientifique adoptée comporte les étapes suivantes :

- la construction de la CSA rigide et le développement du couplage CSA-cw-CRDS, puis la mise en place des outils de détection, d'acquisition et de traitement de signal.

- la réalisation des tests préliminaires (tenue du vide, température) et l'acquisition des premiers spectres.

- la validation et la qualification de notre dispositif au moyen de l'étude de deux systèmes réactionnels. Comme nous l'avons déjà expliqué, la technique (cw-CRDS) est très performante pour identifier et mesurer rapidement et avec une bonne sensibilité des espèces chimiques telles que le CH<sub>2</sub>O, le NO<sub>2</sub>, le radical HO<sub>2</sub>, .... De ce fait, nous avons cherché à étudier des réactions plutôt bien connues (mécanisme réactionnel, constantes des vitesses,...).

Les systèmes choisis sont :

- 1) Photolyse du méthyle nitrite (CH<sub>3</sub>ONO): cette réaction génère des photofragments carbonés et nitrés, tels que CH<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub> qui sont détectables par la cw-CRDS. Dans cette étude, le mécanisme réactionnel génère plusieurs produits de réactions (dont HONO, qui n'a jamais été détecté à notre connaissance). Ces produits de réactions peuvent avoir des spectres d'absorption dans le proche IR, ce qui permet leur identification et leur quantification.
- 2) Réaction méthanol + Cl: cette réaction génère le formaldéhyde et le radical hydroperoxyde. L'identification et la quantification de ce dernier constitue une originalité du dispositif envisagé. Le mécanisme réactionnel est très bien connu et fournit une source propre du radical HO<sub>2</sub> ; le formaldéhyde formé dans ce mécanisme est aussi détectable par la (cw-CRDS). L'identification de ces deux composés en même temps permettra de comparer les valeurs expérimentales aux résultats d'une simulation numérique du mécanisme réactionnel.

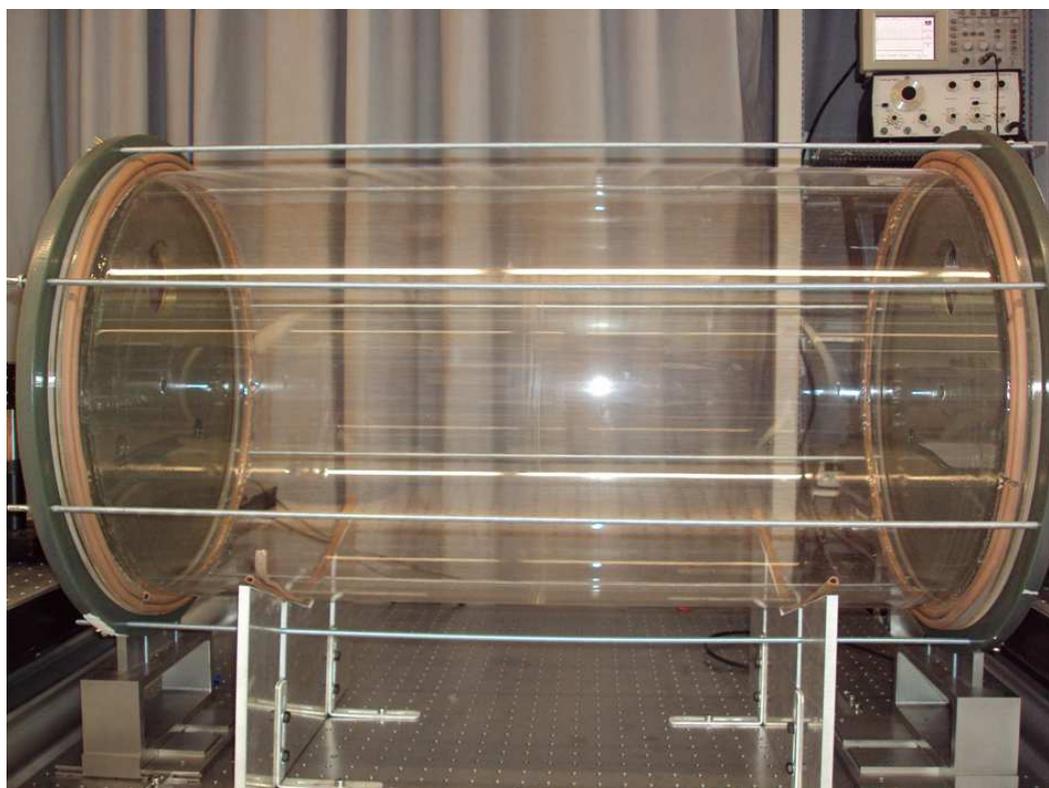
## ***II.4. Développement d'un réacteur rigide***

Du fait de la nécessité de travailler à basse pression ( $< 100$  Torr) et afin d'éviter un élargissement des raies par une pression trop importante, nous avons choisi de développer une chambre de simulation rigide.

### ***II.4.1. Réacteur en quartz***

L'enceinte réactionnelle est un tube en quartz, de 80 cm de longueur, 42 cm de diamètre intérieur et d'épaisseur 0,5 cm soit un volume de 110 L. Le quartz a été choisi car il est transparent au rayonnement UV ( $\geq 200$  nm).

Une collerette en quartz sur chaque extrémité a été prévue pour permettre le bon positionnement du joint torique en viton de 1 cm d'épaisseur, entre le cylindre et les flancs qui ferment le réacteur. Huit tiges filetées joignant les deux flancs le long du réacteur permettent de les serrer sur les extrémités du réacteur pendant la phase de pompage. Le réacteur est positionné sur les supports en aluminium d'une table optique (Figure 15).

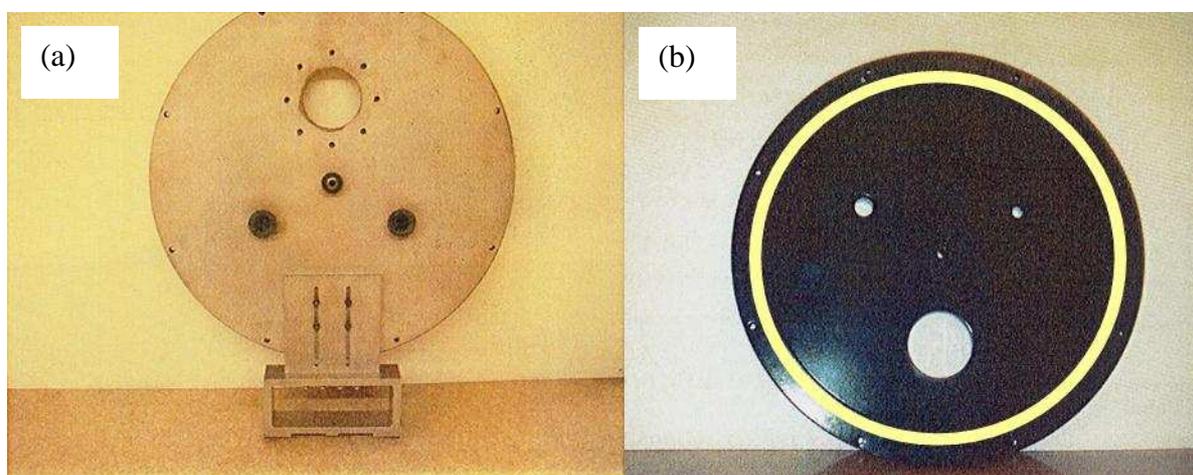


**Figure 15. Photo du réacteur en quartz**

Les deux flancs qui ferment le réacteur sont en inox (52 cm de diamètre et 1,5 cm d'épaisseur) et possèdent quatre ouvertures (Figure 16 a) :

- Une première ouverture assez grande (diamètre 100 mm) pour pouvoir introduire une carte photosensible au proche IR et faciliter les procédures d'alignement ;
- Une deuxième ouverture (diamètre 16 mm) pour positionner les supports de miroirs avec bride KF soudée ;
- Les deux dernières ouvertures (diamètre 25 mm) sont utilisées pour remplir/injecter et vider la chambre du mélange gazeux et contrôler la pression avec bride KF soudée.

Un joint en viton est logé dans une gorge sur la face intérieure de chaque flanc (Figure 16 b).



**Figure 16. Flancs en inox a) face extérieure du flanc sur un support réglable b) face intérieure du flan avec joint en couleur jaune**

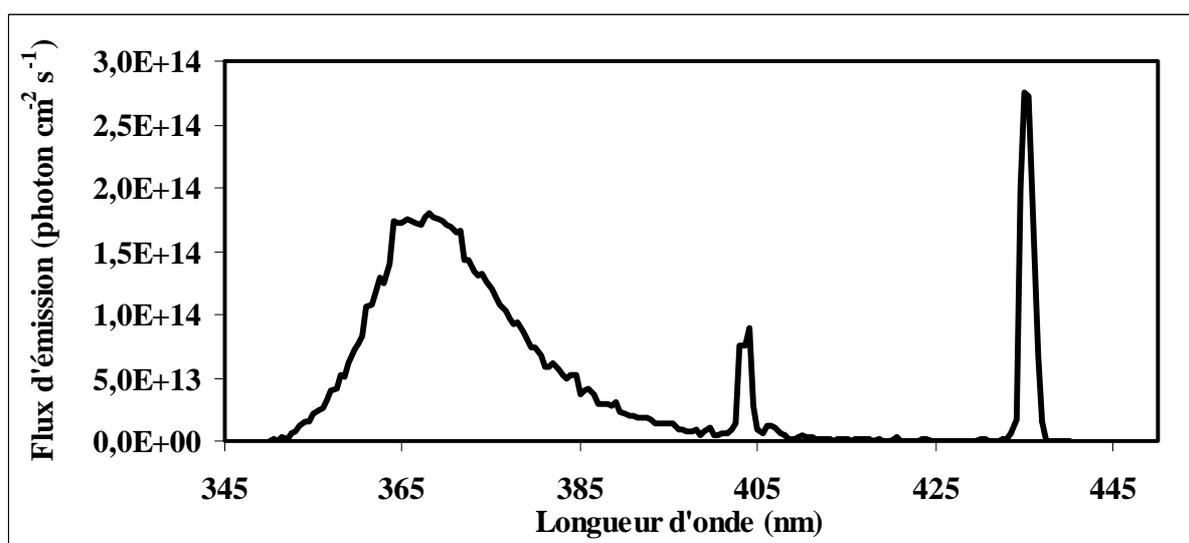
### ***II.4.2. Enceinte de protection***

Les réactions réalisées dans le réacteur sont initiées par le rayonnement UV, nous avons placé le réacteur au milieu d'une enceinte en bois (100×80×120 cm). Cette enceinte permet aussi de mettre à l'abri de la lumière naturelle les réactifs ou les produits qui absorbent dans cette région du spectre.

L'enceinte en bois est équipée de 19 lampes fluorescentes (Philips TL-K 40W/05) permettant la photolyse des composés. Nous avons choisi des lampes dont la longueur d'onde maximale d'émission est à 365 nm. Le spectre d'émission a été mesuré à l'aide d'un spectroradiomètre (Sola-check system de la société Solatel). Le flux total de photons entre 380 nm et 450 nm et

d'environ  $8,5 \times 10^{15}$  photons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> pour 19 lampes (Figure 17). La valeur de ce flux est confirmé plus tard (voir chapitre III) par la mesure du taux de photolyse du NO<sub>2</sub>.

Les lampes sont réparties autour du réacteur afin que la photolyse soit homogène. Les faces internes de l'enceinte sont tapissées d'un revêtement d'aluminium qui permet une réflexion maximale du rayonnement. Plusieurs interrupteurs sont disponibles et permettent de faire varier le nombre de lampes allumées et donc la puissance de photolyse.



**Figure 17. Spectre des lampes centrées sur 365 nm mesuré au laboratoire**

Pour limiter l'augmentation de la température de l'enceinte lorsque les lampes sont allumées, nous avons installé un système de ventilation constitué de 2 ventilateurs et 2 extracteurs raccordés au système d'extraction du laboratoire. Un thermocouple permet de contrôler la température dans l'enceinte. Le système (enceinte en bois, réacteur et optique du système) est installé sur une table optique (Figure 18), afin de donner une meilleure stabilité au système.

### ***II.4.3. Système de pompage***

- Les expériences dans le réacteur sont réalisées à basse pression (~ 30 mbar). Pour la mise en basse pression du réacteur, nous disposons d'une pompe à huile (Alcatel Vacuum Technology, série Pascal SD), permettant d'atteindre (~10<sup>-2</sup> torr). La pression dans le réacteur est contrôlée par une jauge de pression (Thyracont Vacuum Instrument VD85M) qui permet de mesurer des pressions jusqu'à 3 × 10<sup>-4</sup> torr.

- Afin de protéger la chambre des vapeurs d'huile de la pompe et de protéger la pompe des gaz agressifs tels que le dichlore, nous avons installé un piège froid (mélange éthanol/azote liquide à  $\sim -30^{\circ}\text{C}$ ) entre le réacteur et la pompe.

Le schéma de l'enceinte réactionnelle avec son équipement est représenté sur la Figure 18

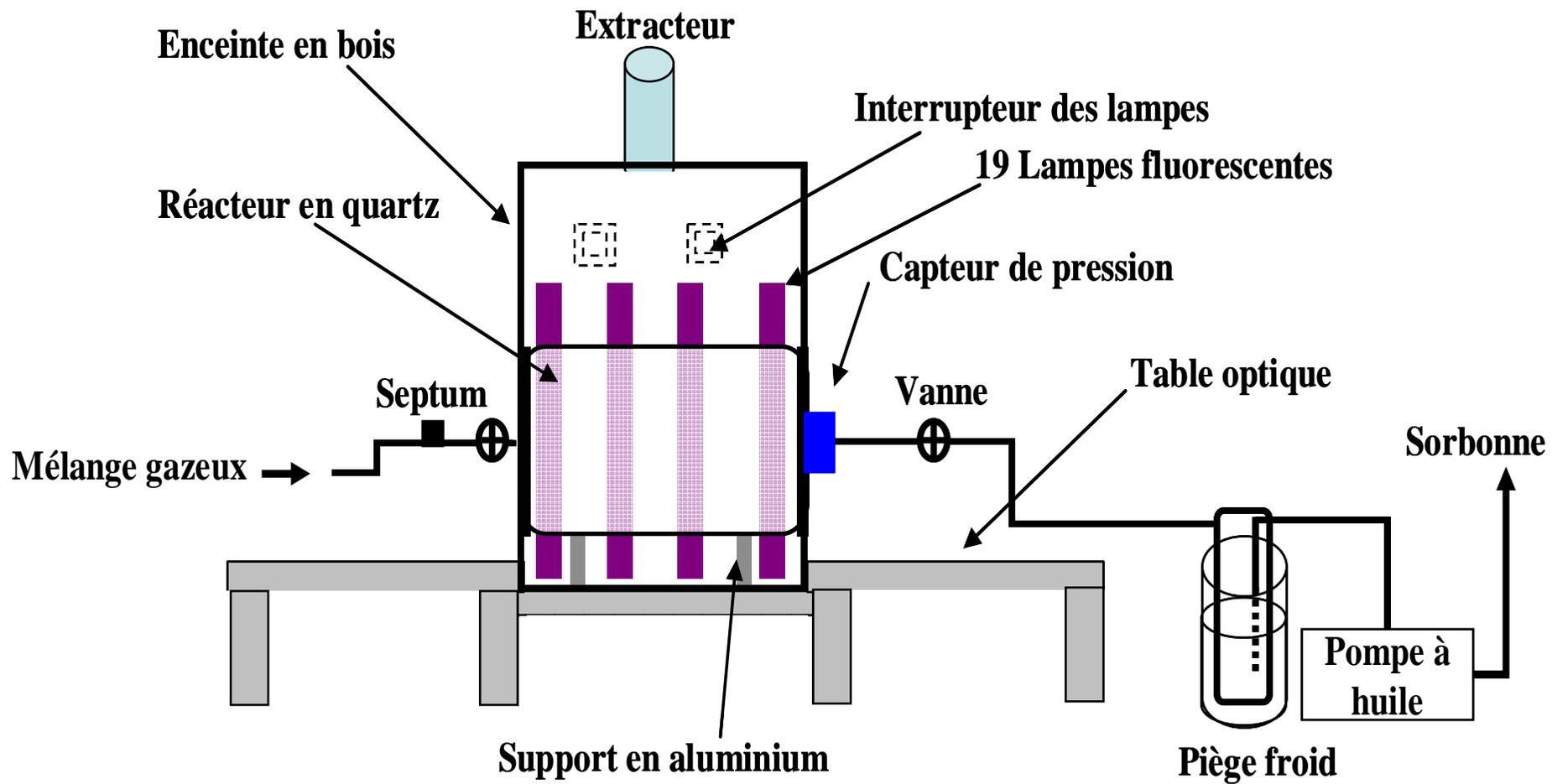


Figure18. Schéma d'implantation de la chambre de simulation atmosphérique rigide

## ***II.5. Montage du système CSA-cw-CRDS***

### ***II.5.1. Eléments technique cw-CRDS***

La technique (cw-CRDS) que nous avons mise en place est basée sur le montage de Romanini al. 1997. Elle comporte plusieurs éléments optiques et électroniques que nous allons brièvement expliciter.

#### **Diode laser**

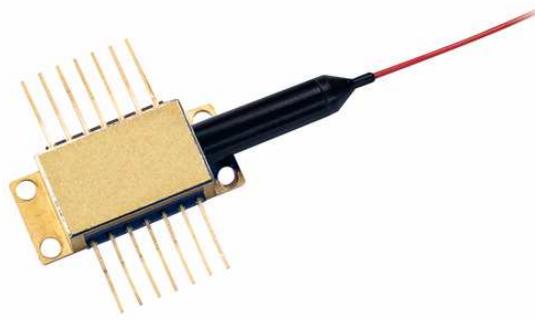
Le principe de fonctionnement d'un laser est basé sur l'émission stimulée d'un atome ou d'une molécule entre deux états ( $E_n$ ,  $E_m$ ) de type électronique, vibrationnel ou rotationnel, lorsque cet atome ou cette molécule rencontre un photon d'énergie  $h\nu$ . Le photon incident peut induire la désexcitation du niveau  $n$  vers le niveau  $m$  en produisant un deuxième photon de même caractéristique que le photon incident, ce qui induit un phénomène d'amplification.

Outre le milieu amplificateur, les lasers fonctionnent à l'aide d'une structure résonante (cavité de Fabry-Pérot par exemple) et d'un processus de pompage qui permet de favoriser l'émission stimulée par rapport à l'absorption entre les deux états énergétiques (pompage optique ou électrique). Le rayonnement laser possède quatre propriétés remarquables : la directionnalité, le monochromatisme, la luminescence et la cohérence.

Les types de lasers utilisés en spectroscopie optique sont nombreux ; parmi ceux-ci, on peut mentionner le laser Nd-YAG, le laser à excimère et le laser à diode ou à semi-conducteur.

La diode laser à semi-conducteur (Figure 19) est issue de la technologie des télécommunications et présente plusieurs avantages :

- ✓ Petite taille (quelques cm) et fibrée
- ✓ Faible consommation d'énergie (du mW au W)
- ✓ Accordabilité d'une diode sur plusieurs  $\text{cm}^{-1}$



**Figure 19. Diode laser à semi-conducteur**

Nous avons acquis trois diodes laser à semi-conducteur fibrées (fibre monomode, connecteur FC/APC) dont les propriétés sont répertoriées dans le Tableau 3.

**Tableau 3. Présentation des propriétés des diodes laser utilisées.**

Longueur d'onde d'émission	1506 nm	1510 nm	1570 nm
Type de diode	DFB Montage butterfly-14		
Référence	NLK1S5EAAA	Fitel FOL15DCWB-A81-W1508	NEL NLK15S6STB/S24909
Puissance de sortie	10 mW	>20 mW	>20 mW
Accordabilité	1505-1507 nm	1506 à 1512 nm	1568 à 1576 nm

### **Modulateur acousto-optique**

Afin d'enregistrer le signal décroissant dans la cavité optique, il est généralement recommandé d'utiliser un système d'interruption du faisceau laser très rapide. Le modulateur acousto-optique (MAO) fibré a un temps de réponse de l'ordre de la centaine de nano secondes. Son fonctionnement est basé sur l'interaction entre des ondes ultrasonores et des ondes optiques dans un milieu solide ou liquide tout en modifiant le chemin optique du faisceau laser. Nous disposons d'un modulateur acousto-optique fibré de Gooch et Housego dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 4.

**Tableau 4. Caractéristiques du MAO utilisé dans notre système**

Référence	MO40-8J-F2S
Longueur d'onde optimale (pertes les plus faibles)	1550 nm
Temps de réponse	110 ns
Connexion fibre	FC/APC
Fréquence	40 MHz

### **Lentilles et miroirs de renvoi**

Nous avons utilisé deux types de lentilles convergentes (CVI Melles Griot): la première d'une focale de 1 cm, afin d'assurer le mode matching (adaptation du mode laser au mode de la cavité) du faisceau laser à sa sortie de la fibre, la deuxième d'une focale de 5 cm à la sortie de la cavité sert à focaliser le faisceau laser sur la fenêtre active de la photodiode. Nous utiliserons aussi un jeu de 2 miroirs de renvoi d'une réflexion maximale à 1500 nm.

### **Miroirs de la cavité**

La sensibilité de la CW-CRDS dépend en grande partie de la réflectivité des miroirs. Plus le coefficient de réflectivité est grand, plus le temps de déclin sera élevé (cf. équation E10). Nous disposons au laboratoire de deux types de miroirs (Tableau 5). Le passage d'un coefficient de réflectivité de 99,995 % à 99,998 % permet de multiplier par 2,5 le temps de déclin

Les miroirs de la cavité cw-CRDS sont généralement fabriqués du dépôt d'une ou plusieurs couches minces de matériaux diélectriques sur un substrat, souvent en verre, afin d'augmenter la réflectivité des miroirs.

**Tableau 5. Caractéristiques des miroirs disponibles au laboratoire.**

Fournisseur	R (%)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Diamètre (mm)	Rayon de courbure (m)
Los Gatos research	99,995	1560	7,75	1
Advanced Thin Film	99,998	1500	7,75	1 et 2

D'autre part, le rayon de courbure des miroirs est un paramètre important dans la stabilité de la cavité : la longueur de la cavité optique doit être comprise entre 0 et 2 fois le rayon de courbure des miroirs, en évitant toutefois la situation confocale qui est instable (Kogelnik et al, 1966).

### Photodiode

La photodiode est un composant semi-conducteur qui permet la détection et la transformation d'un signal optique en un signal électrique, en apportant un minimum de bruit sur le signal mesuré. Son fonctionnement est basé sur l'effet photoélectrique. Nous avons opté pour une photodiode avalanche InGaAs (EG&G, modèle C30662E) qui possède une sensibilité maximale entre 1000 et 1600 nm. Elle a été montée par le service électronique du PC2A avec un système d'amplification du signal.

### Système de commande et d'acquisition

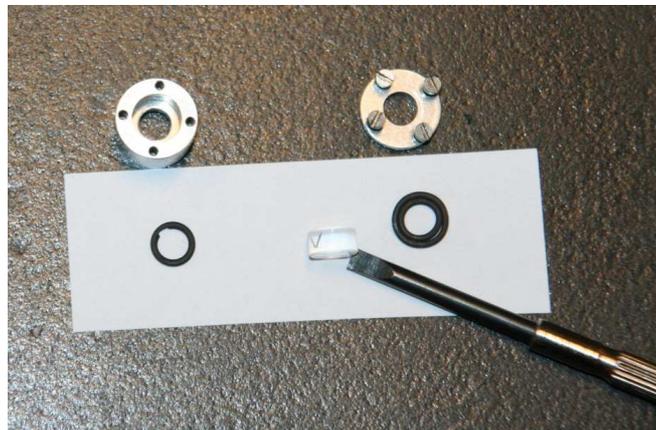
La décroissance exponentielle de l'intensité transmise par la cavité est observée lorsqu'il y a une interruption du faisceau laser par le MAO. Cette interruption est effectuée par un signal électrique envoyé par le détecteur de seuil dont le niveau de déclenchement est ajustable. Nous pouvons aussi ajuster la durée de l'interruption afin d'avoir une décroissance propre sans être influencé par une nouvelle résonance.

La tension électrique est transformée en donnée numérique au moyen d'une carte d'acquisition National Instrument (PCI-6111E, 12 bits, 5 MS/s).

## ***II.5.2. Intégration de la cavité dans le réacteur***

L'intégration de la cavité optique dans le réacteur se fait en plaçant les deux miroirs sur les flancs, ce qui transforme le milieu du réacteur en cavité optique.

Les deux miroirs qui forment la cavité optique sont logés dans des boîtes en inox. Afin d'éviter tout mouvement du miroir à basse pression, les diamètres des logements des miroirs et des miroirs sont très proches (Annexe A). Chaque miroir est protégé par deux joints d'éviter les frottements entre le miroir et la surface de la boîte (Figure 20). Les deux boîtes à miroirs sont taraudées ce qui permet de les visser sur le support et d'assurer l'étanchéité du système.

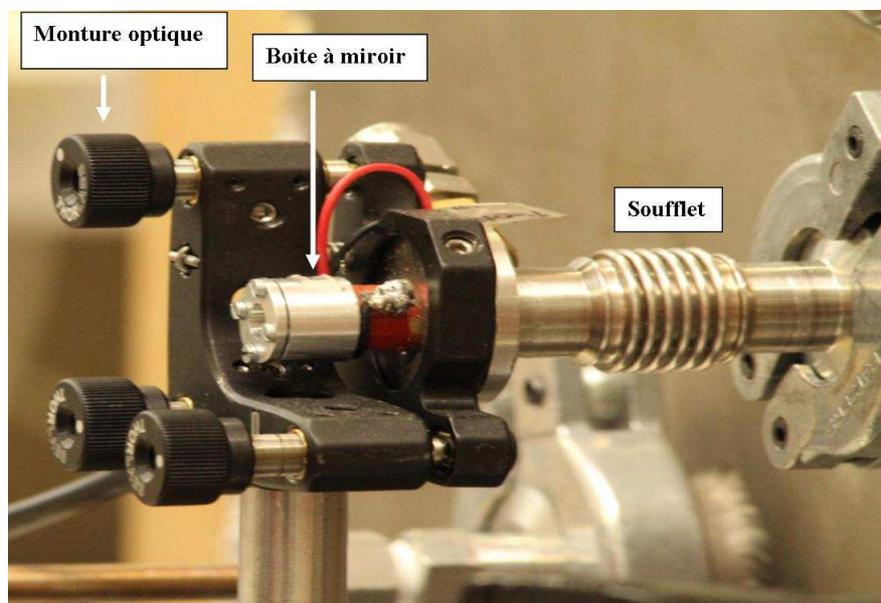


**Figure 20. Photo des éléments de la cavité optique : miroir, joints de protection et de la boîte à miroir avec son couvercle**

Comme nous allons le voir dans la suite, pour que la technique (cw-CRDS) reste efficace, il faut éviter toute vibration et déplacement de ces éléments (cavité, lentilles, sortie de fibre, photodiode). En installant les boîtes à miroir directement sur les flancs, on risquerait de désaligner la cavité, car en pompant le réacteur à basse pression, on provoque un mouvement des flancs. Pour contourner ce problème, nous avons imaginé un support en inox pour chaque miroir, fixé sur le flanc par une bride KF et des bagues de serrage, et maintenu en position dans une monture optique.

Le support est équipé d'un soufflet qui permet de contrôler l'inclinaison du miroir afin de compenser les mouvements du flanc et la chute de pression dans le réacteur. Pour garder les miroirs bien parallèles et face à face lorsque nous évacuons le réacteur, les supports en inox sont fixés à des montures (NewportU110-A-LH) permettant d'ajuster en permanence

l'alignement de la cavité (Figure 21). Enfin, le miroir d'entrée est fixé sur un Crystal piézoélectrique afin de mettre le miroir en vibration et ainsi moduler périodiquement la longueur de la cavité, à l'aide d'un générateur de tension.



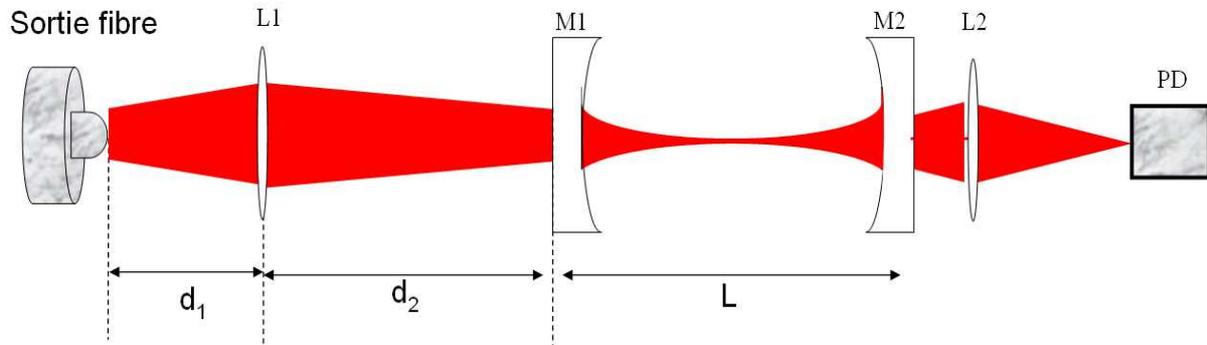
**Figure 21. Photo de l'ensemble monture optique, support, boîte à miroir et soufflet**

Par ailleurs, il est nécessaire d'ajuster la position des flancs du réacteur de façon à avoir les miroirs face à face. Ceci est réalisé en fixant les flancs sur des supports réglables en hauteur. À l'aide du faisceau laser, on ajuste la position des flancs pour que le faisceau passe exactement au centre des deux logements des miroirs. Cet ajustement en hauteur est fait par des vis placées au-dessous des supports des flancs et rentrant dans l'épaisseur des flancs (Figure 16 a).

### ***II.5.3. Fonctionnement et réglage des éléments à la source laser***

Les éléments de la cw-CRDS cités précédemment vont être positionnés sur la table optique. Comme nous l'avons vu dans la section II.2, le principe de la CW-CRDS se base sur la coïncidence des modes de la cavité et de ceux du laser et le recouvrement des faisceaux incidents et réfléchis à l'intérieur de la cavité. Cette correspondance entre les modes est réalisée en plaçant la lentille de mode matching à une distance précise par rapport à la source laser (Figure 22). Cette distance est déterminée par des calculs d'optique géométrique

effectués via un programme sous Mathcad, disponible au laboratoire PC2A. Les détails de ces calculs ne sont pas fournis ici, mais seulement les résultats (Tableau 6).



**Figure 22. Représentation du montage optique des éléments de la cw-CRDS**  
**L1, L2 : lentilles convergentes, M1, M2 : miroirs de la cavité, PD : photodiode**

**Tableau 6. Calcul sous Mathcad des distances Optiques**

Longueur de la cavité (L)	$\lambda$ émission laser	$d_1$ (mm)	$d_2$ (mm)	Focale de la lentille L1 (mm)	Focale de la lentille L2 (mm)	Rayon de courbure (m)
102 cm	1509 nm	10,43	322,8	10	50	2

Pour rendre l'explication de la procédure d'alignement plus facile, nous nous basons sur un schéma simple du système (Figure 22).

Pour aligner le faisceau laser dans la cavité et obtenir des événements ring-down, on utilise une carte de visualisation infrarouge et on procède de la façon suivante sachant que le faisceau laser doit passer au centre des deux miroirs (M1, M2) et lentilles de focalisation (L1, L2) et au centre de la fenêtre active de la photodiode :

- 1) Positionnent le miroir M2 sur son support en inox.
- 2) Ajustent de la photodiode (réglage haut-bas, latéral et avant-arrière) de façon à avoir le maximum d'intensité transmise sur l'oscilloscope.
- 3) A l'aide de la carte de visualisation, on cherche la réflexion de la lumière due au miroir M2 sur le flanc 1 et on la superpose sur le faisceau entrant à l'aide des 3 vis de réglage de la monture (côté photodiode)

- 4) Si les faisceaux entrant et réfléchi sont bien superposés, positionnent du miroir M1 sur son support en inox.
- 5) On cherche la réflexion du miroir M1 du côté de L1 et on la superpose sur le faisceau entrant à l'aide des 3 vis de la monture (côté diode laser).
- 6) Mise sous tension du piézoélectrique est: si le système est bien aligné, on doit observer périodiquement les modes TEM<sub>00</sub> sur l'oscilloscope.
- 7) Mise du réacteur à basse pression, tout en maintenant le système bien aligné en pompant à très faible débit.

#### ***II.5.4. Schéma du système CSA-CW-CRDS***

Le premier élément de la technique cw-CRDS est la diode laser, qui est alimenté par des contrôleurs de courant (ILX lightwave LDX-3525) et de température (ILX lightwave LDT-5412) permettant de faire varier la longueur d'onde d'émission du laser. L'intensité lumineuse sortant de la diode est partagée par un diviseur (AC Photonics) en deux parties 90/10%, la moins intense étant dirigé vers un lambdamètre (Burleigh WA-1100, précision 0,01 cm<sup>-1</sup>) pour mesurer la longueur d'émission de la diode laser. Cette dernière est protégée contre tout retour de rayonnement par un isolateur optique (Newport ISC-1550). Après le diviseur, la lumière est envoyée vers le modulateur acousto-optique fibré, qui est par défaut en position ouverte (il laisse passer la lumière).

La fibre optique sortant du MAO est amenée jusqu'à une monture munie de vis micrométriques qui permettent l'ajustement du faisceau laser à la sortie de fibre au centre de la première lentille. Cette vis micrométrique permet également le placement précis de la lentille à la distance d1, préalablement calculé. Après la lentille, le faisceau est aligné au centre du premier miroir cw-CRDS (monté sur un cristal piézoélectrique (Figure 23) à l'aide de deux miroirs de renvoi. Le cristal piézoélectrique reçoit un signal triangulaire (signal périodique d'une forme de dent de scie) de  $\pm 5$  V de tension et  $\sim 100$  Hz de fréquence au moyen d'une alimentation électrique et d'un générateur de fonction (fournit des signaux électriques variables dans le temps) respectivement, afin de moduler la longueur de la cavité sur un intervalle spectral libre. Le faisceau qui traverse le deuxième miroir de la cavité est focalisé sur la photodiode à l'aide de la deuxième lentille (Figure 23)

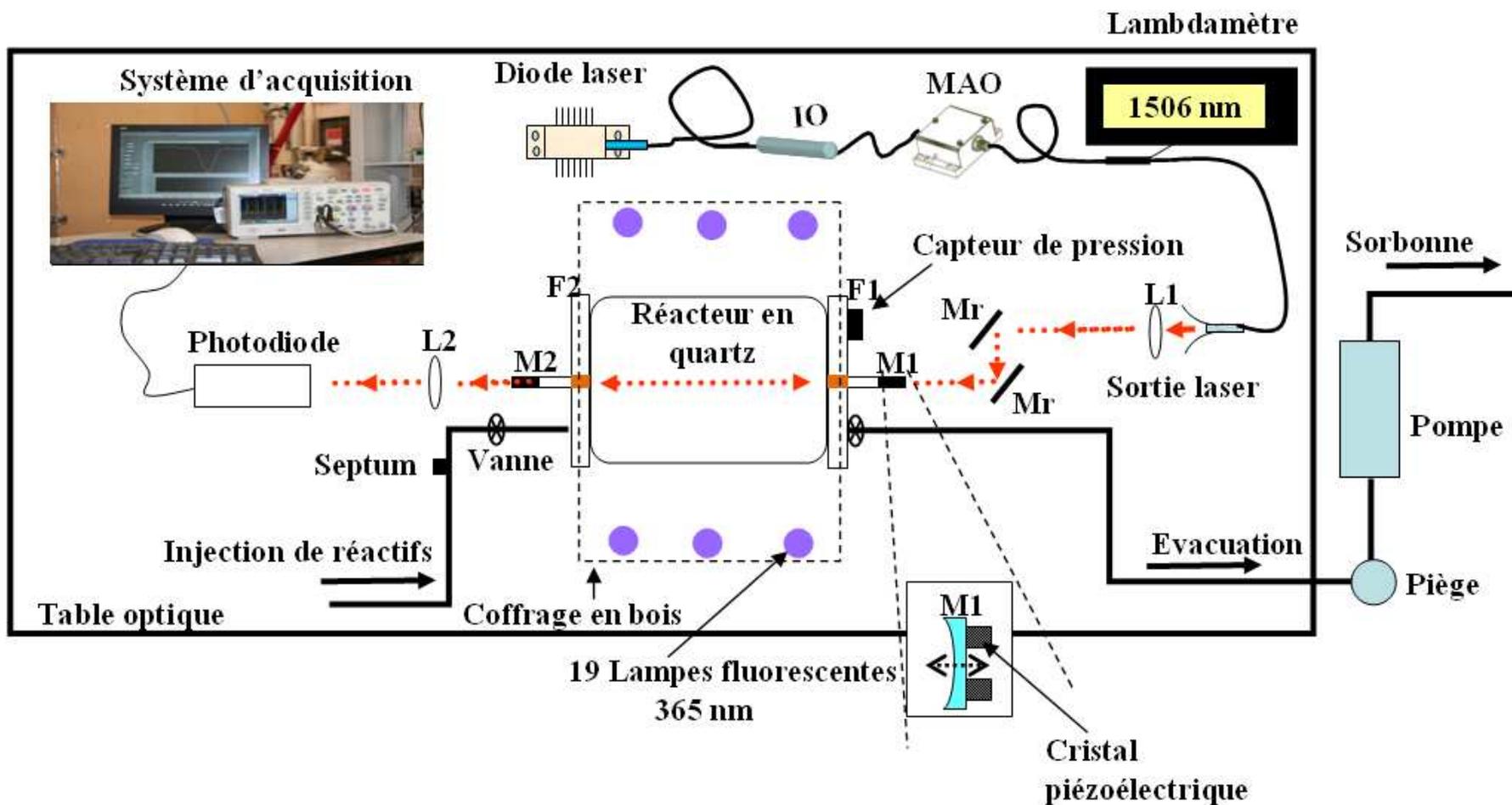


Figure 23. Schéma général du système CSA-cw-CRDS

## ***II.5.5. Préparation des expériences dans le réacteur***

### **a) Conditionnement du réacteur**

La contamination des chambres de simulation atmosphérique après chaque utilisation est un facteur qui peut être important et peut influencer les études ultérieures menées dans ce réacteur. L'adsorption des composés organiques sur les parois du réacteur peut aussi influencer les processus de photoxydation une fois les lampes allumées. Cependant, l'augmentation de la température et la baisse de la pression dans le réacteur peuvent réduire ce problème de contamination.

Pour conditionner la chambre, nous effectuerons systématiquement les tâches suivantes :

- Pompage de la chambre jusqu'à 1 torr ou moins ;
- Introduction de l'air zéro sans pompage jusqu'à 50 torr puis pompage jusqu'à 2 torr. Cette étape est répétée plusieurs fois (au minimum 3 fois).
- Simultanément toutes les lampes fluorescentes sont allumées pour augmenter la température et améliorer la désorption des composés adsorbés sur les parois de réacteur.
- Un éventuellement injection de dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) avec lampes allumées si nécessaire afin de mieux dégrader les impuretés.

### **b) Méthode d'introduction des réactifs**

La méthode d'introduction du mélange gazeux dans le réacteur dépend de la nature du composé (gaz ou liquide, réactif ou non).

- L'injection de liquide dans le réacteur se fait au travers d'un septum et à l'aide d'une micro seringue. Contrairement à la chambre souple, nous n'avons pas besoin d'une chambre d'introduction car la pression très basse du réacteur vaporise instantanément le liquide.
- L'injection des gaz non réactifs tels que l'air zéro et l'azote se fait à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM)
- Pour les gaz réactifs tel que le  $\text{Cl}_2$ , on utilise une seringue en plastique et on injecte directement via un septum.

### **c) Méthode de prélèvement**

L'analyse du milieu réactionnel de la chambre par la chromatographie en phase gazeuse nécessite un prélèvement sur cartouche d'adsorbant typiquement du carbone graphitisé.

Cependant, le prélèvement direct dans la chambre risquerait de la contaminer par l'adsorbant, le réacteur étant sous basse pression, alors que la cartouche est à pression atmosphérique. Pour pallier cette difficulté, une canne ( $V = 150 \text{ ml}$ ) en acier inox avec revêtement Silcosteel est utilisée comme moyen de prélèvement (Figure 24).

Ce système de prélèvement a été utilisé uniquement sur le méthanol. La répétabilité obtenue n'étant pas satisfaisante et par manque de temps, nous n'avons pas davantage utilisé ce système. Le système est néanmoins disponible et devra être optimisé par de futurs travaux

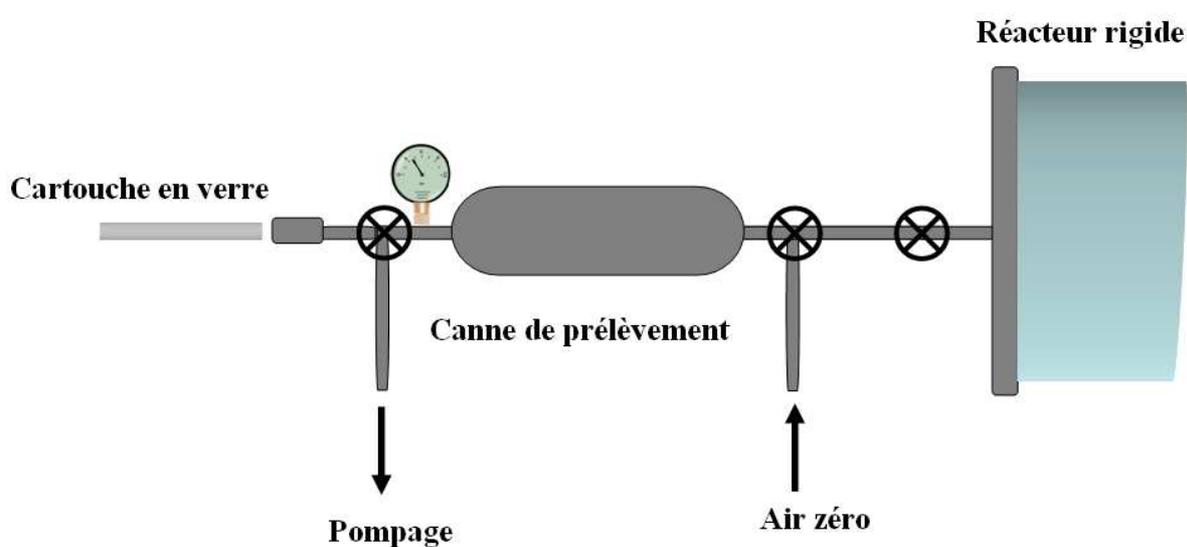


Figure 24. Représentation schématique du dispositif de prélèvement.

## II.5.6. Acquisition des spectres et mesure de concentration

### II.5.6.1. Enregistrement d'un spectre

La présence des modes  $TEM_{00}$  majoritaires sur l'oscilloscope (Figure 25) indique que le bon alignement du dans cavité. Pour enregistrer une raie d'absorption entre X et Y  $cm^{-1}$ , on ajuste le contrôleur de température et le contrôleur de courant alimentant la diode laser pour obtenir le nombre d'onde d'émission initial X  $cm^{-1}$ . Puis, on fixe la résolution spectrale (0,002  $cm^{-1}$  par exemple), le nombre de ring-down moyennés et la plage de variation du contrôleur de courant pour atteindre le nombre d'onde Y  $cm^{-1}$ .

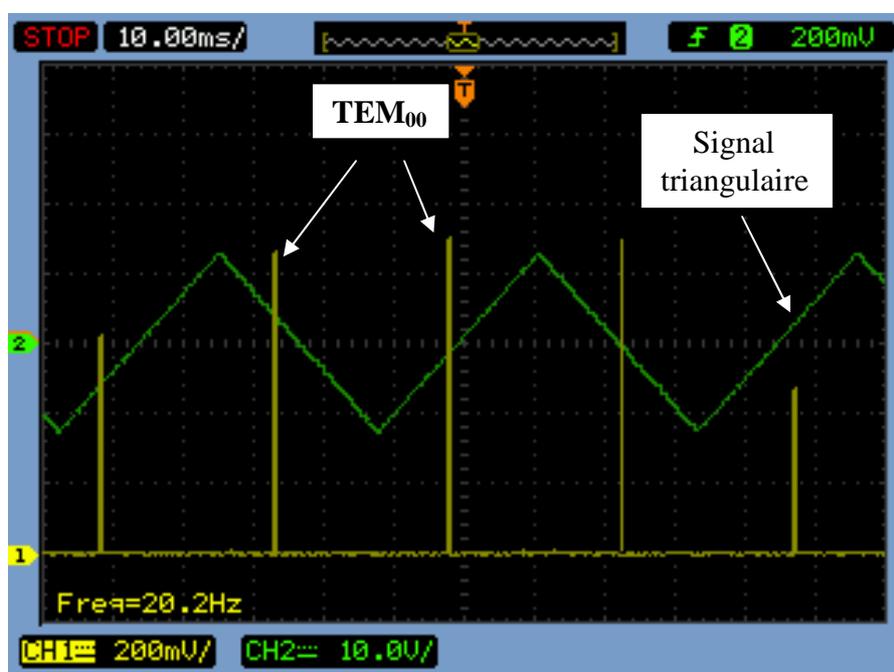
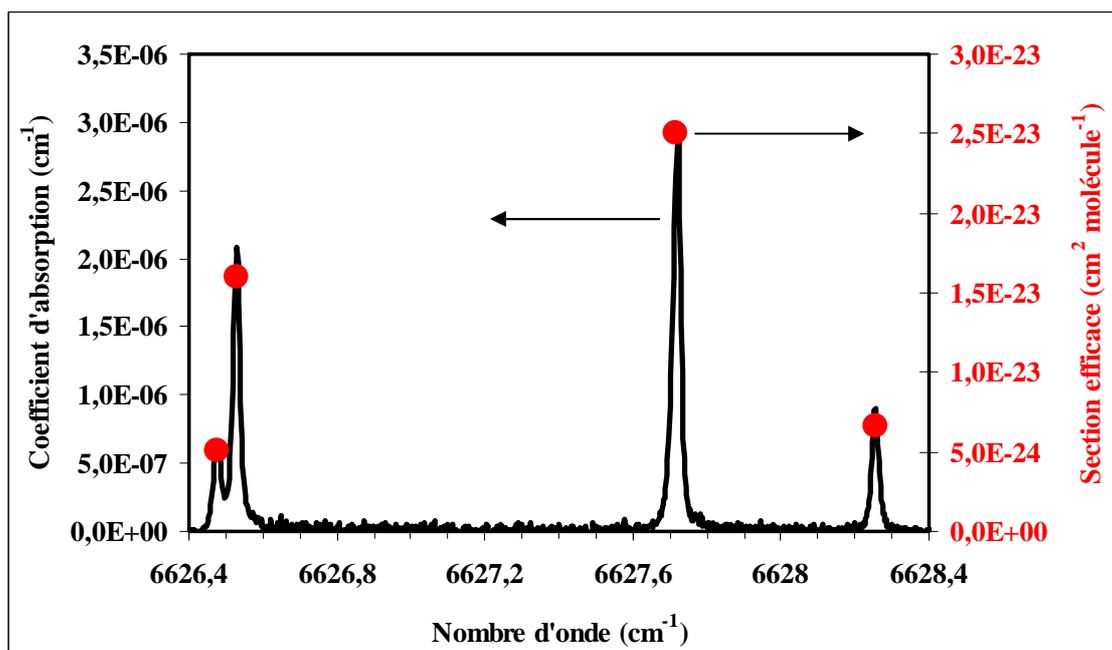


Figure 25. Modes  $TEM_{00}$  observés sur l'oscilloscope

Le premier spectre que nous avons enregistré est celui de l'eau entre 6626,3 et 6628,5  $cm^{-1}$  à 50 Torr d'air zéro (Figure 26). En le comparant avec les données HITRAN [HITRAN 2008], on constate que la position des raies est bonne et que les rapports d'intensité des raies sont conservés. On peut remarquer, pour certaines raies (6627,7  $cm^{-1}$ ), un léger décalage dans la position des raies des deux spectres (environ 0,0001  $cm^{-1}$ ), ceci vient de la procédure de conversion de la donnée (programme Labview) entre la tension envoyée à la diode laser par le contrôleur de courant et le nombre d'onde mesuré par le lambdamètre.



**Figure 26. Spectre de l'eau vers 6627 cm<sup>-1</sup> – Courbe noire : coefficient d'absorption mesurée par cw-CRDS dans le réacteur – Points rouges : section efficace maximale des raies de l'eau d'après [HITRAN 2008]**

### **II.5.6.2. Détermination de la concentration**

Pour la détermination d'une concentration par la méthode cw-CRDS, on utilise les équations E11 et E12 :

$$\alpha = \frac{L}{d} \times \frac{1}{c} \times \left( \frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (E10)$$

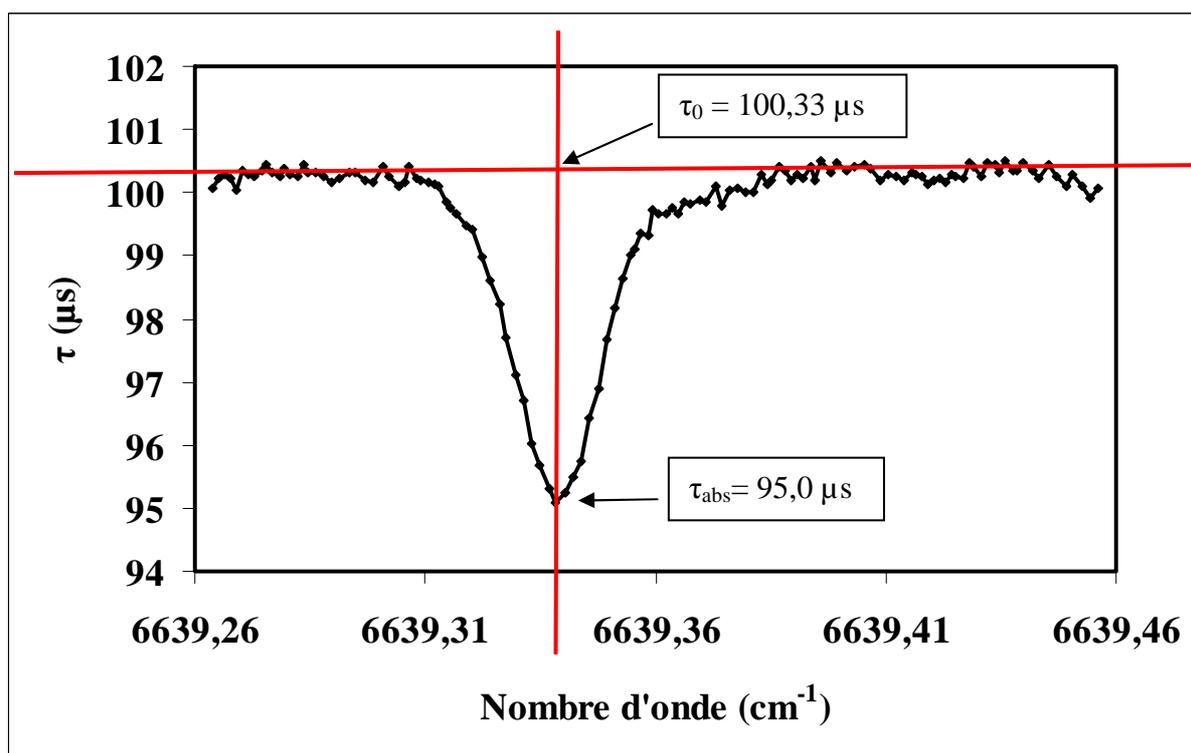
$$C = \frac{\alpha}{\sigma} \quad (E11)$$

avec :

- L : distance totale entre les deux miroirs, i.e. la longueur du réacteur et celle des deux supports de miroirs (L = 102 cm).
- d : longueur d'absorption (cm).
- C : concentration de l'espèce absorbante (molécule.cm<sup>-3</sup>).
- $\sigma$  : est la section efficace d'absorption du composé à la longueur d'onde considérée (cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>).

Pour les espèces non radicalaires, on considère le rapport  $L/d$  égal à 1, tandis que pour le radical  $\text{HO}_2$ , ce rapport est pris égal à 1,27 ( $= 102 / 80$ ). Cette différence vient du fait que le radical  $\text{HO}_2$  est formé uniquement dans la partie éclairée du réacteur (la distance entre les deux flancs de réacteur 80 cm).

En pratique, on enregistre tout d'abord la raie du composé à quantifier. On détermine le temps de déclin qui correspond au maximum d'absorption  $\tau_{\text{abs}}$  et le temps de déclin moyen au niveau de la ligne de base  $\tau_0$  (Figure 27). Avec ces données  $\alpha$  et  $C$  peuvent être déterminé



**Figure 27. Mode d'analyse d'une raie de formaldéhyde.**

L'exactitude de la section efficace d'absorption  $\sigma$  dans l'étude par la technique cw-CRDS est très importante. Les bases de données telles que HITRAN fournissent les paramètres spectroscopiques (positions des raies, intensité et coefficients d'élargissement) généralement fiables de quelques molécules mais dans des conditions expérimentales données (gaz de la matrice, pression, température) et il faut par conséquent, utiliser les données bibliographiques pour trouver d'autres conditions

### ***II.5.6.3. Absorption minimale détectable***

Lors du calcul des concentrations des composés étudiés, il est nécessaire de déterminer les limites de détection. Ces valeurs dépendent en grande partie de trois paramètres :

1. la section efficace d'absorption du composé : plus elle est grande, plus la limite de détection sera faible ;
2. la valeur du rapport  $\Delta\tau/\tau$ , où  $\Delta\tau$  représente l'incertitude sur le temps de déclin  $\tau$  (ou le bruit de fond) : plus ce rapport est faible, plus la limite de détection sera faible, il faut noter que ce rapport dépend du moyennage d'évènements ring-down effectué ;
3. la valeur du  $\tau_0$  : plus  $\tau_0$  est élevé, plus la limite de détection sera faible.

Les deux derniers facteurs dépendent beaucoup de la qualité de l'alignement, qui peut être différente d'une expérience à l'autre. A partir de l'équation (E10), on exprime un coefficient d'absorption minimum détectable [Mazurenka et al, 2005] :

$$\alpha_{\min} = \frac{L}{d} \times \frac{1}{C} \times \left( \frac{\tau_0 - \tau}{\tau \times \tau_0} \right) \approx \frac{L}{d} \times \frac{1}{C} \times \frac{\Delta\tau}{\tau_0^2} \quad (\text{E12})$$

Dans les meilleures conditions d'alignement obtenues ( $\tau_0 = 120 \mu\text{s}$ ,  $\Delta\tau = 0,2 \mu\text{s}$ ), le coefficient d'absorption minimale détectable est égal à  $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ .

### ***II.5.6.4. Détermination de la section efficace d'absorption d'un composé dans des conditions expérimentales données***

Lorsqu'on ne connaît pas la section efficace d'absorption d'un composé, on la détermine de façon classique en injectant différentes concentrations  $C$  du composé à étudier (à une pression totale donnée) et en mesurant pour chaque concentration le coefficient d'absorption  $\alpha$ . En traçant la droite  $\alpha = f(C)$ , la pente de cette droite correspond à la section efficace à la longueur d'onde de mesure et pour la pression donnée.

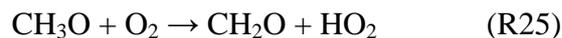
Lorsque la section efficace d'absorption d'un composé est connue dans des conditions expérimentales différentes de celles utilisées, on peut corriger cette valeur en prenant en compte la largeur Doppler ( $\Delta v_{\text{doppler}}$ ) ainsi que les coefficients d'élargissement collisionnel ( $\Delta v_{\text{coll}}$ ) du composé. Le calcul ne sera pas détaillé ici.



### ***III. Photolyse du méthyle nitrite (MN)***

### III.1. Synthèse bibliographique

Le méthyle nitrite  $\text{CH}_3\text{ONO}$  est un gaz incolore, toxique et inflammable. Ce composé n'a pas vraiment un intérêt atmosphérique particulier, contrairement à d'autres composés nitrés tels que le PAN, toutefois, il absorbe le rayonnement UV (Figure 28) et forme un radical OH :



De ce fait, le méthyle nitrite a été très largement utilisé dans les études cinétiques et mécanistiques de l'oxydation atmosphérique des COV par OH dans les chambres de simulation atmosphérique.

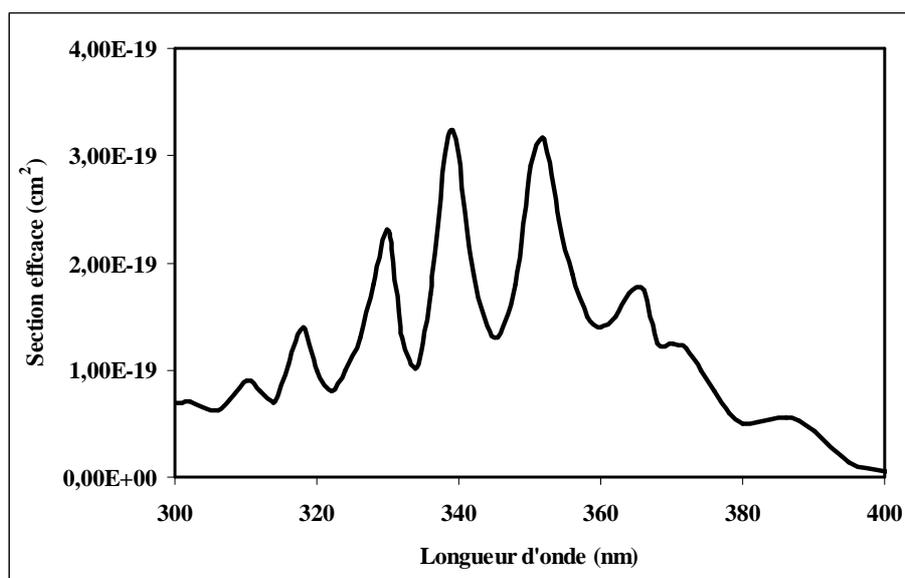


Figure 28. Spectre du méthyle nitrite dans l'UV [Taylor et al, 1980]

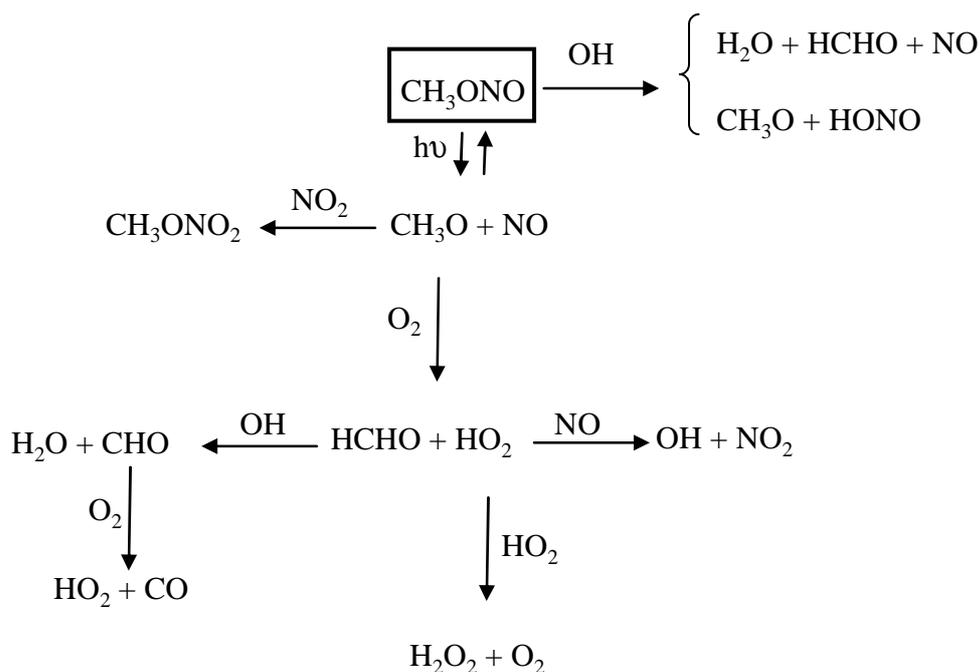
La photolyse du méthyle nitrite a fait l'objet de plusieurs publications [Cox et al, 1980 ; Taylor et al, 1980 ; Jenkin et al, 1988 ; Zhao et al, 2007]. La plupart d'entre elles ont pour objet principal d'étudier la réaction du radical méthoxy  $\text{CH}_3\text{O}$  avec l'oxygène, ce radical étant un intermédiaire atmosphérique important, notamment dans l'oxydation atmosphérique des COV (section I.3).

Notons que l'utilisation du méthyle nitrite comme source de radicaux OH est limitée par deux facteurs [Andersen et al, 2003] :

- Il réagit avec le radical OH formé ce qui limite l'utilisation du méthyle nitrite dans la détermination de constantes de vitesse OH + COV.
- Les produits formés dans l'oxydation du méthyle nitrite peuvent compliquer leurs analyses, en particulier le formaldéhyde, car il est souvent formé dans l'oxydation des COV. Pour pallier ce 'défaut', on utilise alors en substitut le HONO ou d'autres alkylnitrites.

### III.1.1. Mécanisme de photolyse de méthyle nitrite

Le mécanisme réactionnel ne s'arrête pas à la formation du radical OH (R15), mais des réactions secondaires vont complexifier le mécanisme réactionnel (Figure 29).



**Figure 29. Mécanisme initié par la photolyse de méthyle nitrite [Cox et al, 1980]**

L'identification des nombreux produits issus de la photolyse du méthyle nitrite est assez délicate car les composés formés au début de la photolyse (NO, NO<sub>2</sub> et HCHO) peuvent disparaître par des réactions secondaires en produisant d'autres composés.

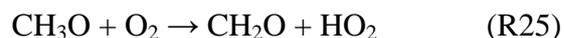
La réaction d'initiation (R35) est la voie principale de photolyse de CH<sub>3</sub>ONO, par la rupture homolytique de la liaison O-NO en produisant le monoxyde d'azote et le radical méthoxy avec un rendement quantique proche de 1 ([Cox et al, 1980], [Taylor et al, 1980]) :



Les deux produits formés, CH<sub>3</sub>O et NO, peuvent réagir ensemble par deux voies différentes (R36a et R36b) : une réaction d'association et une réaction de dismutation, les deux voies étant sensiblement équivalentes à 8 Torr [McCaulley et al, 1990 ; Caralp et al, 1998] avec un rapport de branchement  $k_{34b}/(k_{36a} + k_{36b}) = 0,45 \pm 0,1$  [Jenkin et al, 1988], l'importance de la voie (R36a) augmentant quand la pression augmente.



Cependant, dans nos conditions expérimentales, la concentration élevée en oxygène ( $\sim 1 \times 10^{18}$  molécules.cm<sup>-3</sup>) favorise la réaction CH<sub>3</sub>O + O<sub>2</sub> ( $1,9 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, [Sander et al, 2006]) qui forme le radical hydroperoxyde et le formaldéhyde :

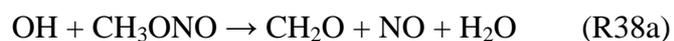


Ces deux derniers produits peuvent réagir ensemble en initiant une chaîne de réactions qui se termine par la formation de l'acide formique (Tableau 7). Il faut toutefois noter que la réaction CH<sub>2</sub>O + HO<sub>2</sub> est lente ( $7,9 \times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) et équilibrée ([Atkinson et al, 2006]) et que, dans nos conditions expérimentales, le radical HO<sub>2</sub> réagira majoritairement avec NO et avec lui-même. Cette réaction sera donc négligée dans la suite.

Le radical CH<sub>3</sub>O peut aussi réagir avec le NO<sub>2</sub> par deux voies [McCaulley et al, 1985] : une recombinaison des réactifs qui conduit à la formation du méthyle nitrate (R37a) et une abstraction d'un atome H qui conduit à la formation du formaldéhyde et HONO (R37b). Différents travaux [Frost et al, 1990 ; Biggs et al, 1993 et Martinez et al, 2000] ont suggéré qu'à basse pression, la voie (b) est très minoritaire ( $\sim 1\%$ , [Atkinson et al, 2006]).



Lorsque le méthyle nitrite est le seul COV présent initialement, le radical OH formé dans la réaction (R15) va réagir avec CH<sub>3</sub>ONO selon le mécanisme suivant :



La constante de vitesse de cette réaction ( $k_{38}$ ) donnée par [Nielsen et al, 1991] est égale à  $2,61 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 298 K. Les constantes de vitesse de ces trois réactions  $k_{38a}$ ,  $k_{38b}$  et  $k_{38c}$  varient dans des rapports 1/0,8/0,08. L'étude de [Cox et al, 1980] a montré que la voie R38a est majoritaire. Néanmoins, ces auteurs suggèrent qu'une partie importante de la réaction passe par l'addition du OH sur CH<sub>3</sub>ONO pour former le méthoxy et l'acide nitreux (voie R38b), sans avoir toutefois détecté HONO.

Suite à la formation du formaldéhyde par (R25), ce dernier va réagir avec le radical OH :



Cette réaction a été largement étudiée avec  $k_{39} = 8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ([Atkinson et al, 2006]). L'oxydation du formaldéhyde par OH est une source du radical HO<sub>2</sub> et de monoxyde de carbone (R14), qui réagit lentement avec le radical hydroxyle pour former le CO<sub>2</sub> (Tableau 7).

Dans les travaux qui ont porté sur la photolyse de MN [Cox et al en 1980 ; Jenkin et al, 1988 ; Nilsson et al, 1991 et Zhao et al, 2007], plusieurs composés ont été identifiés : NO, CH<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCOOH, O<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans l'étude de [Zhao et al, 2007] en particulier, le formaldéhyde et le dioxyde d'azote ont été identifiés par des mesures dans le proche IR (vers 6600 cm<sup>-1</sup>). Toutefois, le HONO n'a jamais été identifié.

Dans le Tableau 7, nous avons répertorié toutes les réactions qui apparaissent dans le mécanisme de photolyse de méthyle nitrite dans l'air avec leur constante de vitesse.

**Tableau 7. Mécanisme réactionnel simplifié dérivant de la photolyse du méthyle nitrite.**

Réactions chimiques impliquées dans la photolyse de méthyle nitrite	Constante de vitesse (298 K, 40 Torr d'air) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Référence
$\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	a	-
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,9 \times 10^{-15}$	[Atkinson et al, 2006]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	$1,0 \times 10^{-11}$	
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{NO}$	$2,3 \times 10^{-12}$	
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	$9,5 \times 10^{-12}$	
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$8,8 \times 10^{-12}$	
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,65 \times 10^{-12}$	[Atkinson et al, 2004]
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	$1,8 \times 10^{-13}$	
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,43 \times 10^{-13}$	[Nielsen et al, 1991], [Cox et al, 1980]
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HONO}$	$1,17 \times 10^{-13}$	[Nielsen et al, 1991], [Cox et al, 1980]
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$8,5 \times 10^{-12}$	[Atkinson et al, 2006]
$\text{NO}_2 + h\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$	a	-
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^{-14}$	[Atkinson et al, 2004]

a : dépend des conditions expérimentales

### III.1.2. Données spectroscopiques des produits de photolyse

Comme nous l'avons vu dans la section II.2, l'étude d'une espèce chimique par la technique CRDS nécessite la connaissance de la position des raies et des sections efficaces d'absorption correspondantes. D'après la littérature, les composés qui absorbent vers 1,5  $\mu\text{m}$  sont  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HONO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### III.1.2.1. Formaldéhyde

Le travail de [Staak et al, 2005] constitue les seules données spectroscopiques vers  $6620\text{ cm}^{-1}$ , données sur lesquelles on s'appuiera pour l'étude du formaldéhyde. Ces auteurs ont établi le spectre du formaldéhyde de  $6547$  à  $6804\text{ cm}^{-1}$  (voir extrait Figure 30) en utilisant la technique CEAS (cavity-enhanced absorption spectroscopy) et l'ont calibré sur quelques raies. Dans notre étude nous avons utilisé la raie à  $6625,74\text{ cm}^{-1}$  (marqué par une flèche dans la Figure 30) pour quantifier le formaldéhyde, car elle n'est pas chevauchée par d'autres raies du spectre de produits de photolyse (ce qui est le cas pour la raie  $6624,78$  et  $6625,25\text{ cm}^{-1}$ ). De plus, cette raie se trouve entre la raie de  $\text{HONO}$   $6625,69\text{ cm}^{-1}$  et la raie de  $\text{HO}_2$  à  $6625,78\text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de quantifier les trois produits en un seul scan de la diode.

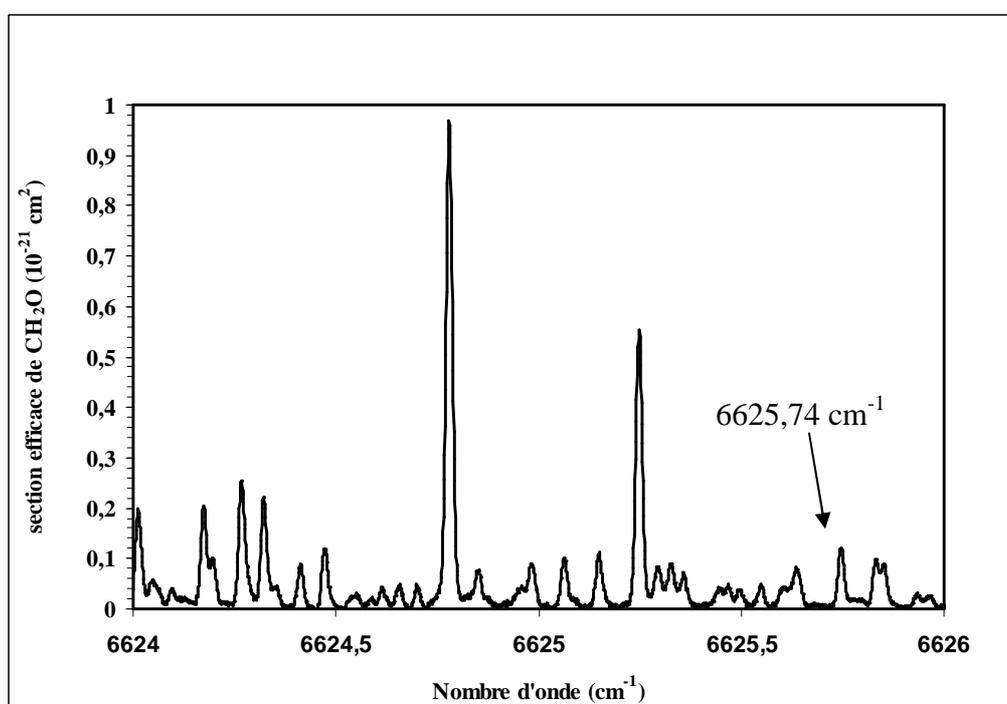
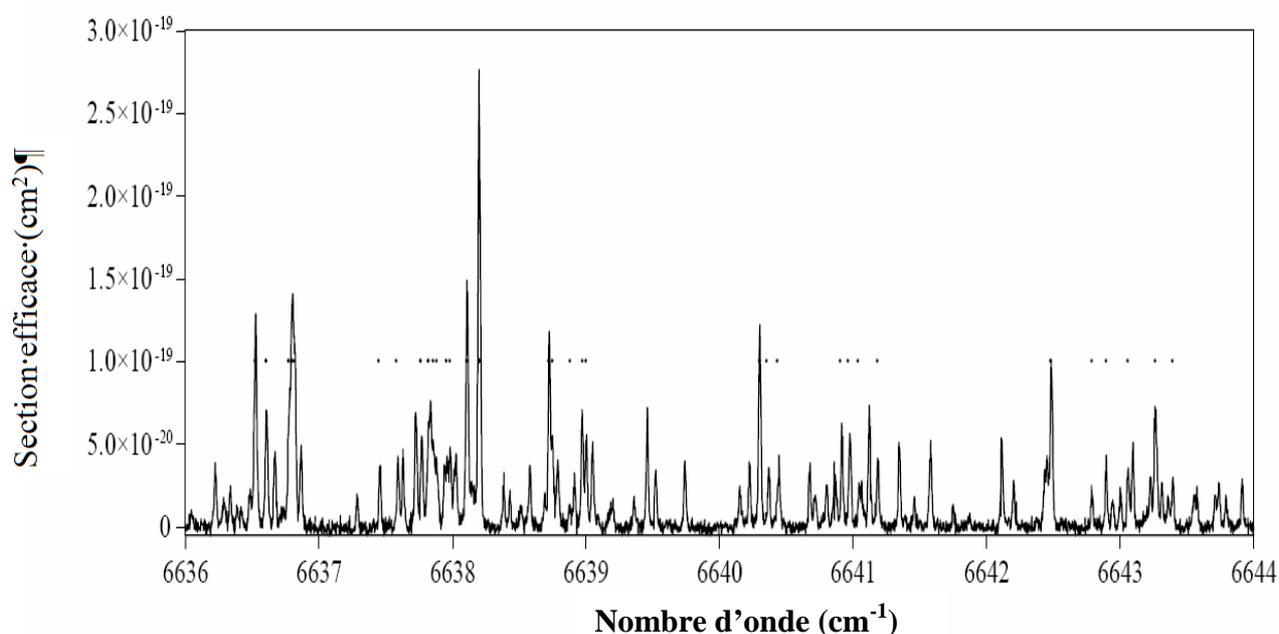


Figure 30. Extrait du spectre de  $\text{CH}_2\text{O}$  établi par [Staak et al, 2005]

Les sections efficaces fournies dans l'article de [Staak et al, 2005] ont été déterminées dans le formaldéhyde pur à une pression de 1,52 Torr. De ce fait, la section efficace de la raie à  $6625,74 \text{ cm}^{-1}$  que nous avons utilisée, a été corrigée pour tenir compte des conditions expérimentales différentes (40 Torr, air). En utilisant les valeurs de coefficients d'élargissement déterminés par [Staak et al, 2005]  $1,86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$  (somme de valeurs mesurées dans l'azote et dans l'oxygène), une valeur de  $\sigma_{6625,74} = 5,73 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  a été déterminée. Il est important à noter que la valeur de coefficient d'élargissement déterminée dans l'article de [Staak et al, 2005] concerne la raie  $6684,058 \text{ cm}^{-1}$ . Pour cette raison, en appliquant une erreur importante de 50 % sur ce coefficient, on influence notre section efficace utilisée d'une incertitude ( $2\sigma$ ) d'environ 50 %.

### III.1.2.2. Radical hydroperoxyde

Le spectre du radical hydroperoxyde a été mesuré par la technique cw-CRDS [Thiébaud et al, 2007] de  $6604$  à  $6696 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 31).



**Figure 31. Extrait du spectre du HO<sub>2</sub> mesuré par [Thiébaud et al, 2007]**

La section efficace de la raie à  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$  (cette raie est la plus grande de tout le spectre) a été déterminée dans différents travaux [Christensen et al, 2002 ; Thiébaud et al, 2007 et Tang et al, 2010], les deux plus récents étant en bon accord. Comme pour le formaldéhyde, la section efficace du HO<sub>2</sub> a été corrigée des effets de pression en utilisant les coefficients

d'élargissement de [Tang et al, 2010]. Une valeur de  $2,24 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$  a été déterminée à  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$  à 40 Torr d'air avec une incertitude ( $2\sigma$ ) d'environ 30 %.

### III.1.2.3. HONO

Le spectre du cis-HONO a été mesuré par [Guilmot et al, 1993] en utilisant la spectroscopie d'absorption FTIR dans plusieurs régions spectrales entre 600 et  $12000 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre, enregistré sur une large gamme de longueurs d'onde, est très dense ; dans la région de  $6600 \text{ cm}^{-1}$ , les positions exactes des raies ne sont malheureusement pas lisibles et les sections efficaces n'ont pas été déterminé (Figure 32). Notons que l'isomère trans, qui est approximativement deux fois plus abondant que l'isomère cis [Yamano et al, 2010], n'absorbe pas dans cette région.

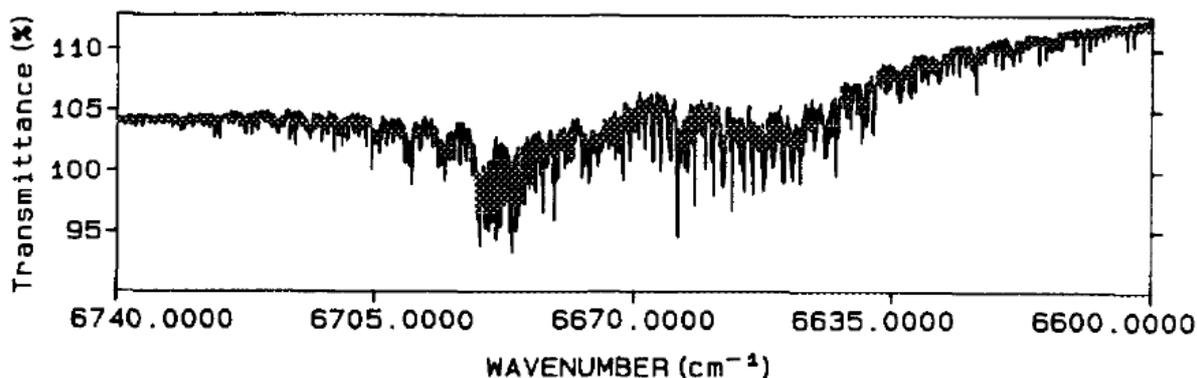


Figure 32. Spectre du cis-HONO mesuré par [Guilmot et al, 1993]

### III.1.2.4. Dioxyde d'azote

À notre connaissance, il n'existe pas de spectre du  $\text{NO}_2$  mesuré dans le proche IR. Cependant, [Zhao et al, 2007] ont indiqué avoir détecté  $\text{NO}_2$  comme produit de photolyse de  $\text{CH}_3\text{ONO}$  par une raie d'absorption vers  $6625 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agira de vérifier cette conclusion et de quantifier cette éventuelle absorption.

## III.2. Conditions expérimentales

Le méthyle nitrite (mode préparatoire en annexe D est conservé et dilué à ~10 % (selon la quantité de méthyle nitrite produite) dans un canister de 6 L initialement sous 3 à 4 bar d'azote. Pour chaque expérience, le MN est injecté dans le réacteur à l'aide d'un régulateur de débit massique. Les concentrations initiales de MN utilisées varient de 0,3 à  $4 \times 10^{16}$

molécules  $\text{cm}^{-3}$ . Ces concentrations correspondent à quelques Torr de pression du mélange à 10 % dans le réacteur ; après injection du méthyle nitrite, le réacteur est complété jusqu'à 40 Torr par de l'air zéro. L'influence de la puissance de photolyse peut être étudiée en variant le nombre de lampes (2, 4 et 6 lampes), dont le maximum d'émission est à 365 nm.

On marque un temps d'attente d'environ 30 min avant d'allumer les lampes afin de laisser le mélange réactionnel s'homogénéiser. Pendant ce temps d'homogénéisation nous mesurons généralement quelques spectre afin d'avoir une ligne de base.

Dans les études cinétiques, nous avons utilisé la région du spectre de 6625,60 à 6625,85  $\text{cm}^{-1}$  où le  $\text{NO}_2$ , le  $\text{CH}_2\text{O}$ , le cis-HONO et le  $\text{HO}_2$  possèdent des raies d'absorption. Ces études ont été effectuées avec des temps de photolyse de 90 à 180 min.

L'objectif de cette étude est d'abord d'identifier les photofragments issus de la photolyse du MN, puis d'observer leur comportement dans le temps et simuler numériquement l'évolution des concentrations, enfin de déterminer le taux de photolyse du méthyle nitrite. Les simulations numériques sont basées sur le mécanisme réactionnel détaillé dans le Tableau 6. Les équations différentielles cinétiques sont intégrées avec la méthode d'Euler sur des pas de temps de l'ordre de la ms. Les constantes de vitesse des réactions étant bien connues, seul le taux de photolyse du méthyle nitrite est ajusté dans ces simulations pour reproduire le plus fidèlement possible les données expérimentales.

### ***III.3. Résultats***

#### ***III.3.1. Identification des produits de photolyse***

Comme nous l'avons vu, le formaldéhyde et le radical  $\text{HO}_2$  présentent des données spectroscopiques (position des raies et sections efficaces) récentes et assez précises. D'autres composés sont susceptibles d'apparaître dans le mécanisme de photolyse du méthyle nitrite ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et HONO), mais les données spectroscopiques vers 6620  $\text{cm}^{-1}$  sont lacunaires, voire absentes. Pour cette raison, nous avons injecté ces composés un à un dans le réacteur et enregistré les spectres d'absorption de chaque composé. Seul le  $\text{NO}_2$  et le HONO ont présenté des raies d'absorption exploitable, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  présente également des raies d'absorption mais chevauché par des raies de l'eau. Nous avons donc procédé à

l'identification de HONO et de NO<sub>2</sub> dans le spectre des produits de photolyse de méthyle nitrite et à la détermination de leurs sections efficaces.

Remarquons dans un premier temps que le radical HO<sub>2</sub> n'a pas été observé. Ses concentrations photostationnaires sont vraisemblablement trop faibles (réaction HO<sub>2</sub> + NO rapide), ce qui sera confirmé par les simulations numériques.

### III.3.1.1. Formaldéhyde

La Figure 33 présente un exemple de spectre entre 6624,4 cm<sup>-1</sup> et 6626,1 cm<sup>-1</sup> des produits de photolyse du méthyle nitrite après 74 minutes de photolyse pour une concentration initiale de méthyle nitrite égale à  $7,5 \times 10^{15}$  molécule.cm<sup>-3</sup>. En comparant ce spectre avec les données de [Staak et al, 2005] sur le CH<sub>2</sub>O, on identifie clairement le formaldéhyde parmi les raies observées. La raie à 6624,78 cm<sup>-1</sup> servira à quantifier le formaldéhyde formé. D'après la base de données HITRAN 2008, on remarque aussi la présence de quelques raies de l'eau.

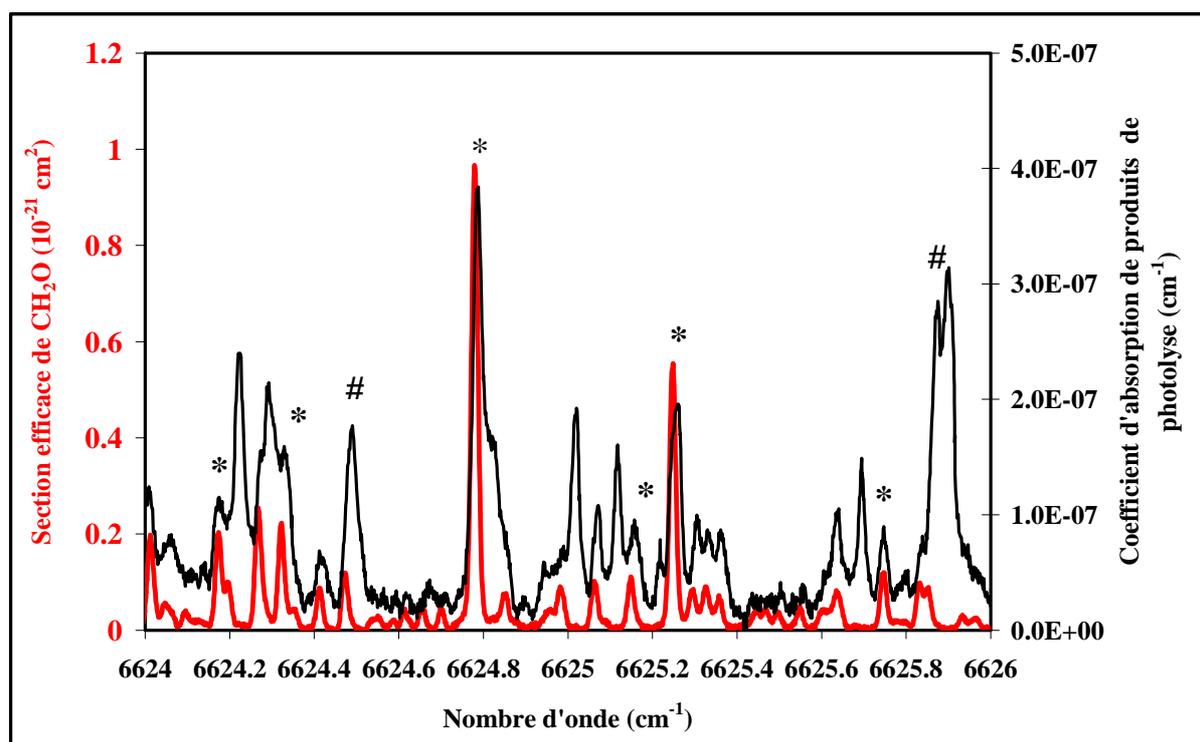


Figure 33. Spectre des produits de photolyse du méthyle nitrite (en noir) et spectre du formaldéhyde (en rouge). # : Raies de l'eau, \* : raies de formaldéhyde.

### III.3.1.2. Dioxyde d'azote

#### Spectre de NO<sub>2</sub>

D'après la littérature [Zhao et al, 2007], l'absorption du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> vers 1,5 μm serait suffisamment importante pour qu'on puisse identifier ce composé dans les produits de photolyse. Néanmoins, il n'existe pas de données précises pour le NO<sub>2</sub> dans cette région spectrale. Pour cela, nous avons réalisé la mesure du spectre de NO<sub>2</sub> entre 6614 et 6645 cm<sup>-1</sup>.

Afin d'injecter une concentration connue en NO<sub>2</sub> dans le réacteur, nous avons préparé un canister de NO<sub>2</sub> dilué dans N<sub>2</sub> sous 2 bars de pression totale, à partir d'une bouteille de NO<sub>2</sub> pur. Le canister a été rempli initialement jusqu'à (676 ± 5) Torr avec la bouteille de NO<sub>2</sub> pur puis complété jusqu'à 2 bars avec N<sub>2</sub>. Etant donné les quantités importantes de NO<sub>2</sub> injectées, le N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> va pouvoir se former via la réaction mutuelle du NO<sub>2</sub>. D'après l'équilibre bien connu NO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> = N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, on peut calculer le rapport [NO<sub>2</sub>]/[N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] dans le canister en utilisant le logiciel HSC CHEMISTRY et par le calcul en se basant sur la constante d'équilibre ( $K_{eq} = 2,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ) NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ([Sander et al, 2006]). Ces deux méthodes de calcul donnent un résultat similaire : le rapport [NO<sub>2</sub>]/[N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] est égal à 0,5 dans le canister (Figure 34), ce qui donne une concentration globale en NO<sub>2</sub> de (67 ± 1) %.

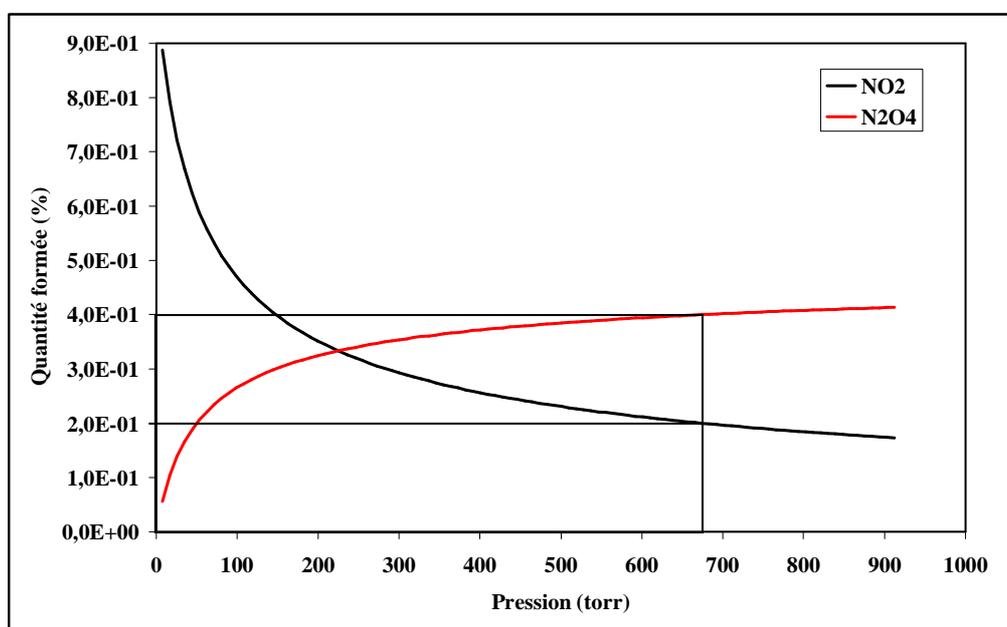
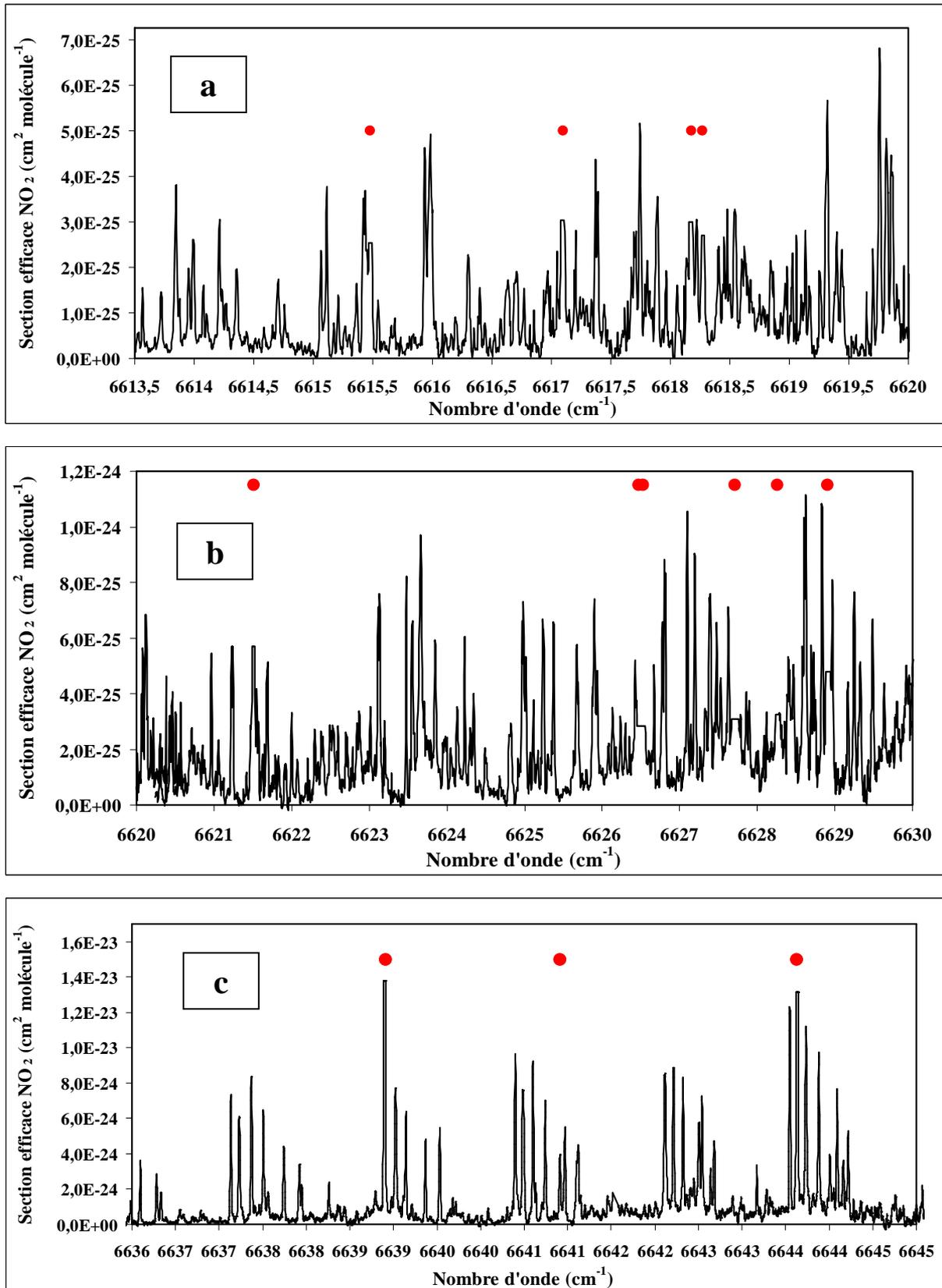


Figure 34. Courbe montre la formation de NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le même mélange en fonction de la pression : NO<sub>2</sub> (courbe noire) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (courbe rouge).

A partir de ce canister, nous avons injecté une concentration d'environ  $4,2 \times 10^{16}$  molécules.cm<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> dans le réacteur à 40 Torr d'air zéro, puis nous avons enregistré son spectre d'absorption.

Les résultats obtenus montrent qu'effectivement le NO<sub>2</sub> absorbe bien dans cette région, avec une absorption plus importante vers 6640 cm<sup>-1</sup> que vers 6620 cm<sup>-1</sup> (Figure 35). Le spectre obtenu contient quelques raies de l'eau et probablement aussi de HONO. En effet, lors de l'injection du NO<sub>2</sub> dans le réacteur et par réaction hétérogène, du HONO peut lentement se former au cours du temps comme nous l'avons observé.

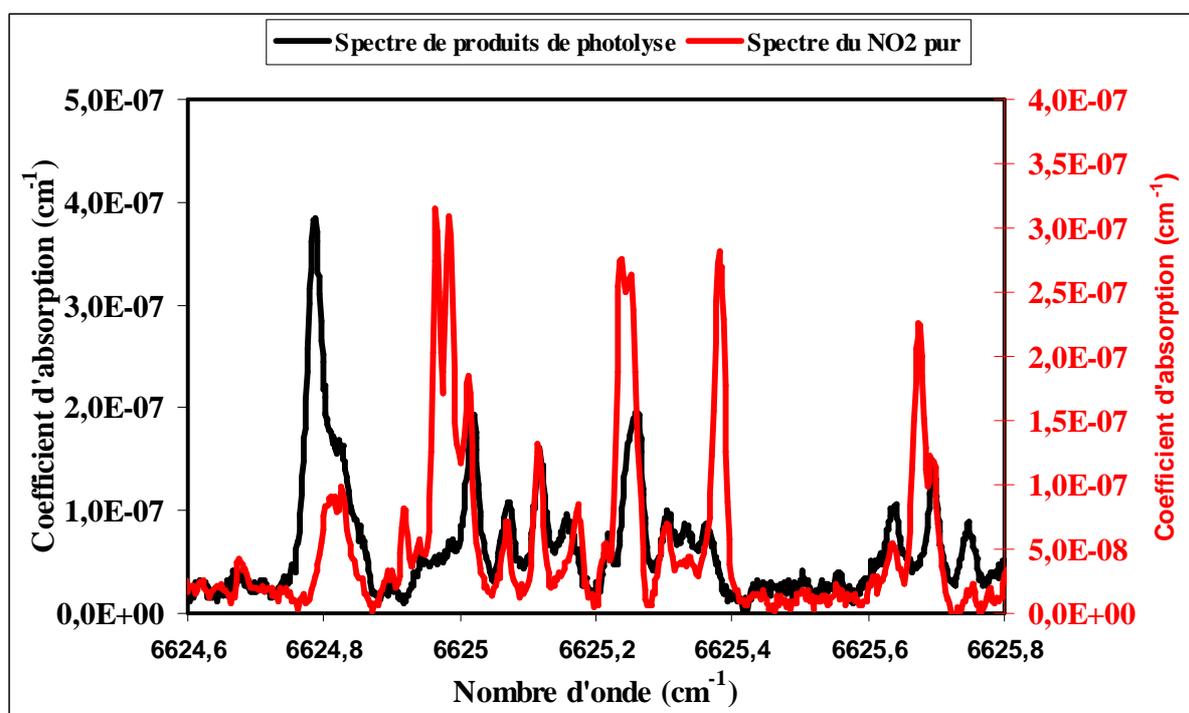
Dans nos conditions expérimentales, la formation du N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par réaction NO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> est très limitée (< 1 %) dans le réacteur, compte tenu de la constante d'équilibre à 298 K [Sander et al, 2006].



**Figure 35.** Spectre d'absorption du NO<sub>2</sub> par cw-CRDS entre 6612 et 6645 cm<sup>-1</sup> a) 6613 – 6620 cm<sup>-1</sup> b) 6620 – 6630 cm<sup>-1</sup> c) 6635 – 6645 cm<sup>-1</sup> ; les points rouges désignent les raies d'eau qui ont été écrêtées pour plus de clarté.

### Identification du NO<sub>2</sub> dans le spectre des produits de photolyse de méthyle nitrite

Le spectre de NO<sub>2</sub> enregistré a été comparé avec le spectre des produits de photolyse. L'extrait présenté sur la Figure 36 montre sans ambiguïté que le dioxyde d'azote n'est pas observé dans le spectre des produits de photolyse. L'absence de raie du NO<sub>2</sub> dans le spectre des produits de photolyse à 6625 cm<sup>-1</sup> suggère que l'absorption du NO<sub>2</sub> est trop faible pour être visible. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons mesurer la section efficace du NO<sub>2</sub> à 6625,67 cm<sup>-1</sup> et 40 Torr de pression totale.



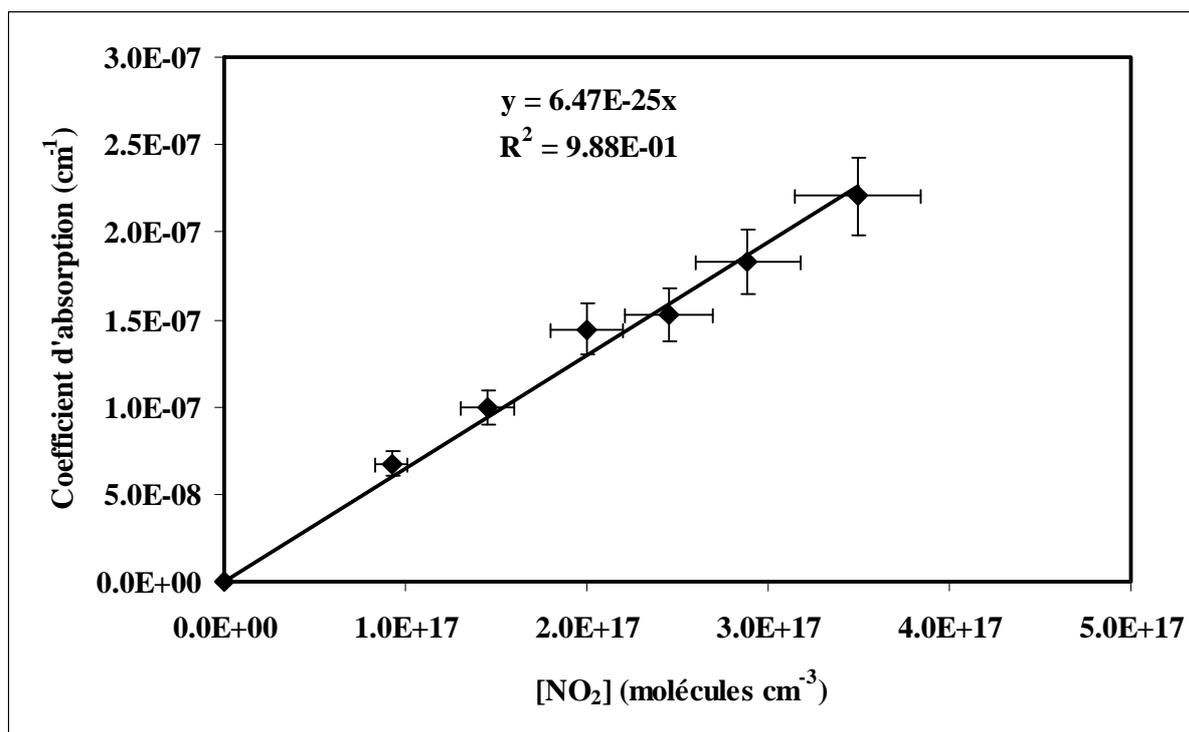
**Figure 36. Spectres d'absorption des produits de photolyse du méthyle nitrite (noir) et du NO<sub>2</sub> (rouge)**

Afin de déterminer la section efficace du NO<sub>2</sub> à 6625,67 cm<sup>-1</sup>, ses concentrations dans le réacteur ont été variées de 1 à 5 × 10<sup>17</sup> molécule.cm<sup>-3</sup> tout en mesurant le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \sigma_{\text{NO}_2(6625,67)} \times [\text{NO}_2]$$

La pente de la droite de cette courbe représente la section efficace du  $\text{NO}_2$  à  $6625,67 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 37). Une valeur de  $\sigma_{\text{NO}_2}(6625,67) = (6,5 \pm 0,4) \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  a été obtenue, où l'incertitude représente un écart-type sur la régression linéaire. Cette valeur permet de déterminer la limite de détection du  $\text{NO}_2$  par la cw-CRDS dans cette région du spectre.

L'absence de raies du  $\text{NO}_2$  dans le spectre des produits de photolyse (Figure 36) peut être expliquée par la limite de détection élevée du  $\text{NO}_2$ . Un simple calcul permet de confirmer cette hypothèse ; en supposant que la photolyse de  $7,5 \times 10^{15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$  de méthyle nitrite est complète, produit  $7,5 \times 10^{15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$  de  $\text{NO}_2$ , le coefficient d'absorption maximum  $\alpha_{\text{max}}$  du  $\text{NO}_2$  à  $6625,67 \text{ cm}^{-1}$  alors de  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ . Etant donné la limite de sensibilité du dispositif développé (voir section II.5.7.2) d'environ  $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , on constate que l'absorption du  $\text{NO}_2$  formé dans cette gamme de spectre est trop faible et les raies du  $\text{NO}_2$  ne seront pas observées. Ceci confirme notre hypothèse et suggère que la raie identifiée par [Zhao et al, 2007] concerne un autre composé.



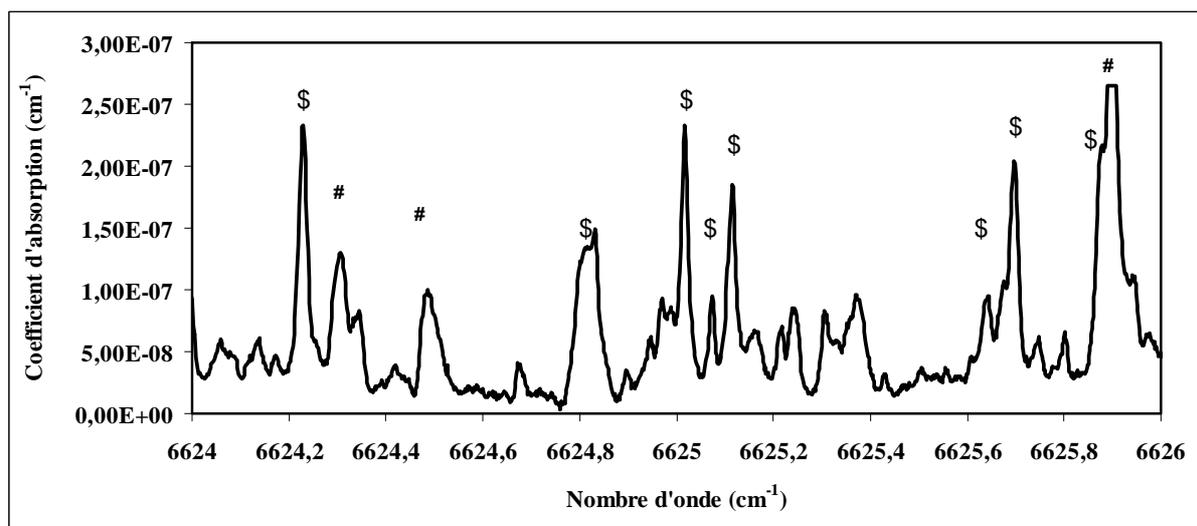
**Figure 37. Coefficient d'absorption de la raie à  $6625,67 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration en  $\text{NO}_2$ . Le coefficient directeur de la droite donne la section efficace du  $\text{NO}_2$ .**

Dans un deuxième temps, le spectre de NO<sub>2</sub> a été comparé avec les données de [Zhao et al, 2007]. Alors que le NO<sub>2</sub> absorbe à 6625,67 cm<sup>-1</sup> (Figure 36), la raie attribuée au dioxyde d'azote par [Zhao et al, 2007] est à 6625,69 cm<sup>-1</sup>. La raie observée par [Zhao et al, 2007] n'est donc probablement pas du NO<sub>2</sub> mais du HONO, comme nous le verrons plus loin.

### III.3.1.3. Acide nitreux

#### Spectre de HONO et identification

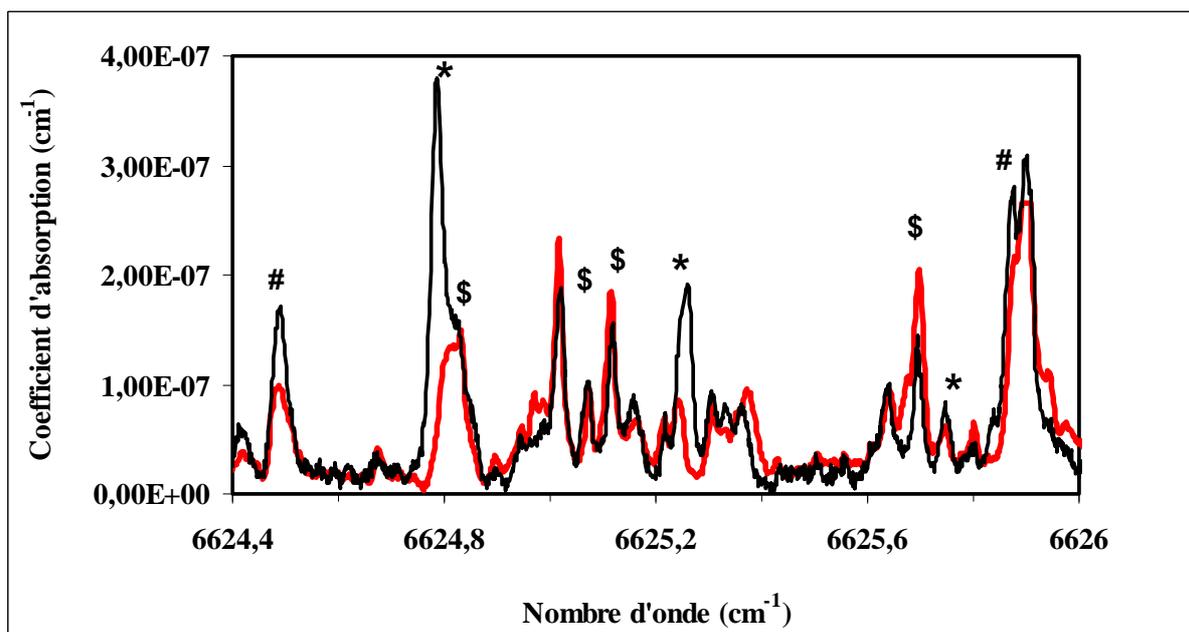
L'acide nitreux (HONO) est un composé instable à la lumière, utilisé souvent comme précurseur du radical OH. Comme pour le NO<sub>2</sub>, il n'existe pas de données précises pour le HONO vers 6625 cm<sup>-1</sup>. Nous avons donc synthétisé le HONO selon la procédure rappelée en Annexe D, collecté le HONO synthétisé dans un sac noir pour éviter sa photolyse par la lumière du jour, puis injecté directement le HONO dans le réacteur. Le spectre d'absorption du HONO a été réalisé entre 6624 et 6626 cm<sup>-1</sup> (Figure 38).



**Figure 38. Spectre d'absorption du HONO par cw-CRDS**

**\$ : Raies du HONO, # : raies de l'eau. (La raie de l'eau à 6625,89 a été écrêtée pour plus de clarté).**

La faible qualité du spectre du cis-HONO de [Guilmot et al, 1993] ne permet pas de comparer les positions des raies. En comparant le spectre du HONO au spectre des produits de photolyse (Figure 39), on constate que les raies principales du HONO sont présentes, prouvant sa formation dans le mécanisme réactionnel issu de la photolyse du méthyle nitrite.

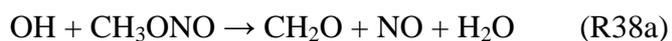


**Figure 39. Spectres d'absorption des produits de photolyse (noir) et de HONO (rouge).**

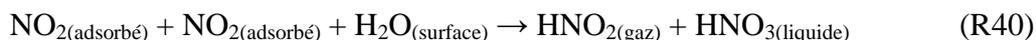
**\$ : Raies du HONO, \* : raies du CH<sub>2</sub>O, # : raies de l'eau,**

#### Origine de l'acide nitreux

D'après le mécanisme réactionnel de la photolyse de méthyle nitrite (Tableau 6), la seule voie de formation homogène du HONO est l'oxydation du méthyle nitrite par le radical OH (R38b).



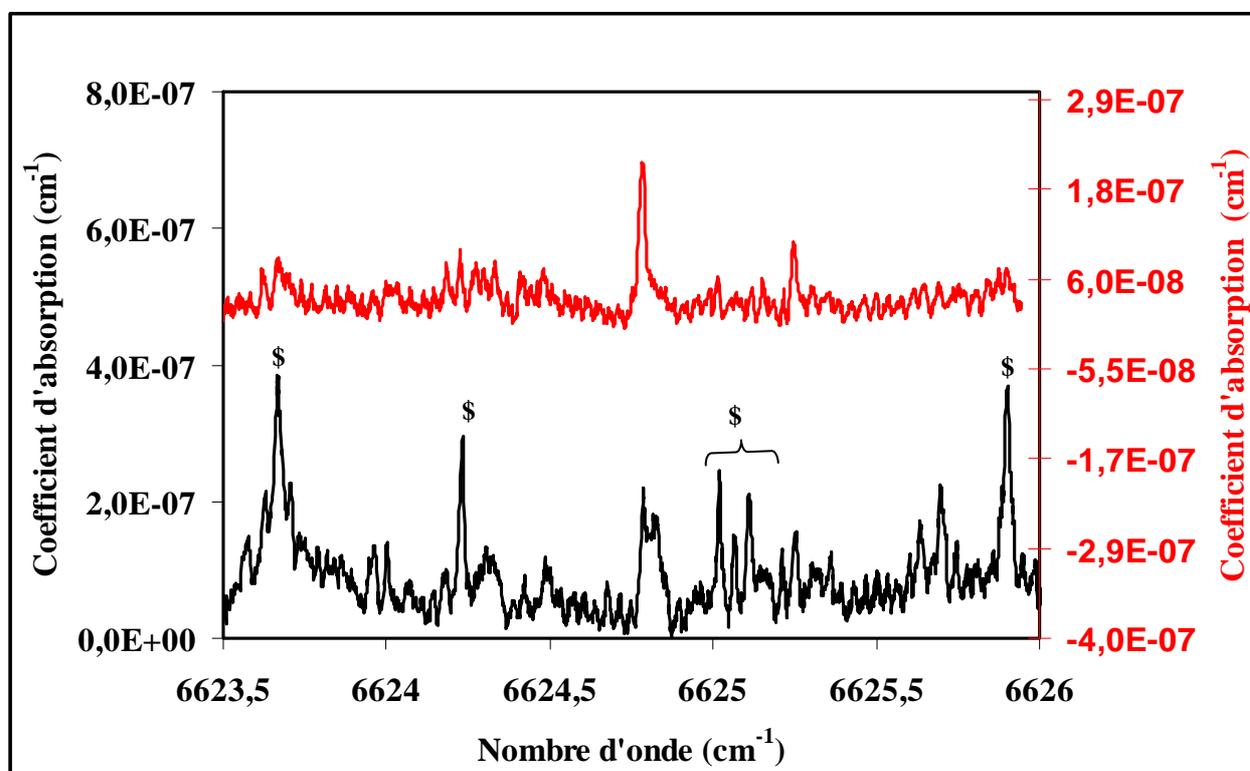
La voie hétérogène impliquant H<sub>2</sub>O et NO<sub>x</sub> adsorbé sur les parois de réacteur doit être aussi envisagée. Parmi les voies hétérogènes qui forment le HONO, la réaction (R40) a été suggérée par [Finlayson-Pitts et al, 2003] comme une voie prometteuse dans la formation hétérogène du HONO.



Pour s'assurer de l'origine du HONO, nous avons réalisé une expérience de photolyse du MN avec injection d'un composé susceptible de capter tous les radicaux OH produits, afin de bloquer l'oxydation de méthyle nitrite par le radical hydroxyle. Le composé choisi est le

2,4,4-triméthyl-2-pentène, dont la constante de vitesse de réaction avec OH peut être estimée à  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [Grosjean et al, 1992]. Les quantités de méthyle nitrite et 2,4,4-triméthyl-2-pentène injectées (respectivement  $3,9 \times 10^{15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $2,3 \times 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) sont calculées de façon à avoir une vitesse de réaction TMP + OH vingt fois plus grande que la réaction MN + OH.

Le spectre des produits de photolyse a été enregistré après environ 2 heures de photolyse et comparé à celui obtenu dans une expérience identique mais sans 2,4,4-triméthyl-2-pentène. Sur la Figure 40, on remarque la quasi-absence des raies du HONO en présence de 2,4,4-triméthyl-2-pentène.



**Figure 40. Spectres d'absorption des produits de photolyse de MN seul (en noir, échelle de gauche) et des produits de photolyse de méthyle nitrite en présence de 2,4,4-triméthyl-2-pentène (en rouge, échelle de droite). \$ : Raies significatives de HONO**

Ce travail constitue la première confirmation expérimentale de la formation de HONO dans la réaction OH + CH<sub>3</sub>ONO.

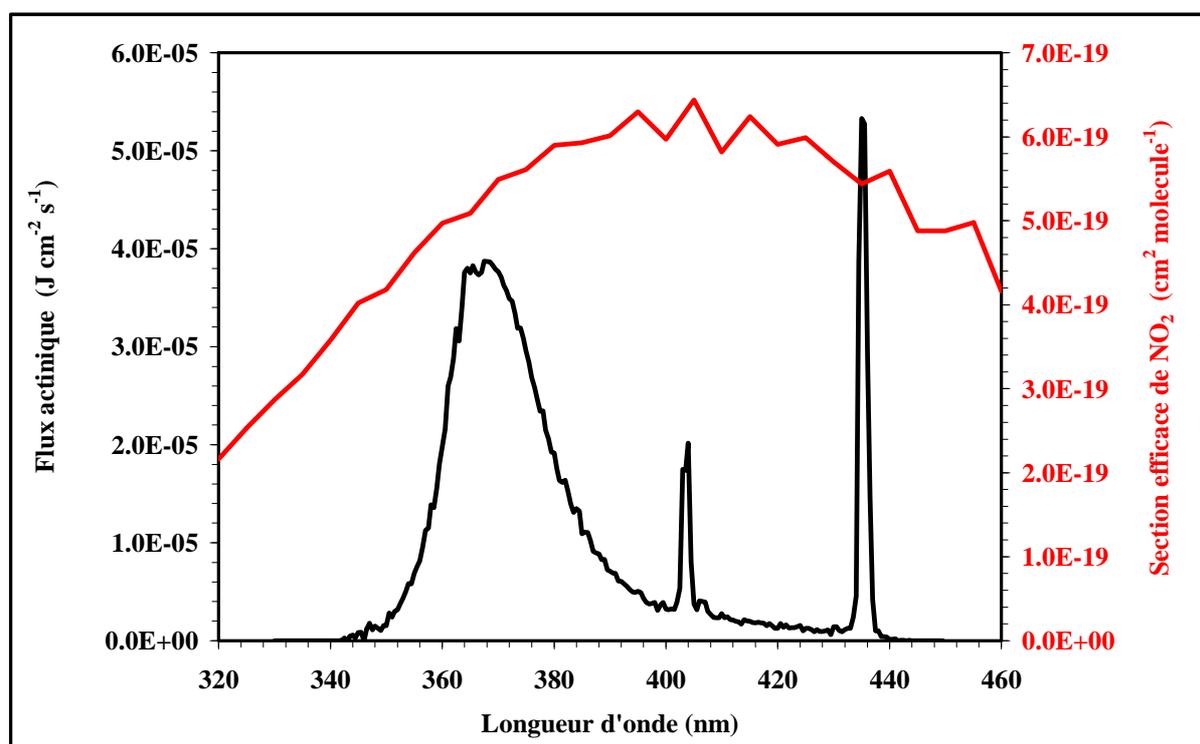
La détermination de la section efficace du HONO au laboratoire s'avère complexe, car la concentration réelle du HONO injecté dans le réacteur après sa synthèse est difficile à estimer. Nous reviendrons sur cet aspect dans la section suivante.

### ***III.3.2. Evolution temporelle des produits formés et simulations numériques***

#### ***III.3.2.1. Taux de photolyse de NO<sub>2</sub>, HONO et CH<sub>2</sub>O***

##### *Dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>*

Le taux de photolyse du NO<sub>2</sub> dans le réacteur a été calculé afin de l'intégrer dans les simulations permettant de suivre l'évolution temporelle de [CH<sub>2</sub>O] et [HONO]. Le NO<sub>2</sub> possède une large bande d'absorption dans le domaine d'émission des lampes actiniques (Figure 41).



**Figure 41. Spectre émission de huit lampes de photolyse mesuré au laboratoire (noir) et spectre d'absorption UV de NO<sub>2</sub> (rouge) [Sander et al, 2006].**

La photolyse du NO<sub>2</sub> a été réalisée dans l'azote sous différentes conditions, en faisant varier le nombre de lampes, la pression totale et les concentrations initiales du NO<sub>2</sub> (Tableau 8). La concentration du NO<sub>2</sub> a été suivie pendant la photolyse par deux méthodes : scan de la raie entière à 6625,67 cm<sup>-1</sup> ou suivi de l'absorption au sommet de la raie seulement ; les deux méthodes ont donné des résultats similaires. Les cinétiques de décroissance du NO<sub>2</sub> ont été analysées selon la procédure décrite dans [Holmes et al, 1973].

Dans le Tableau 8 sont reprises les valeurs individuelles du taux de photolyse du NO<sub>2</sub> ( $j_{\text{NO}_2}$ ) mesuré à 19 lampes en variant les paramètres de concentration et de la pression. On remarque que la pression et la concentration initiale n'influent pas sur le taux de photolyse du NO<sub>2</sub>. Une valeur moyenne de  $j_{\text{NO}_2} = (4,03 \pm 0,28) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a été obtenue, où l'incertitude représente  $1\sigma$ .

**Tableau 8. Mesure du taux photolyse du NO<sub>2</sub> à différentes concentrations en NO<sub>2</sub> et à différentes pressions totales avec 19 lampes**

<b>[NO<sub>2</sub>] (10<sup>16</sup> molécule cm<sup>-3</sup>)</b>	0,96	0,87	1,9	2,06	1,64	0,89	1,69
<b>P (torr)</b>	10	10	30	50	50	20	20
<b><math>j_{\text{NO}_2}</math> (10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	3,68	3,77	4,24	4,37	4,08	3,89	4,25
<b>Moyenne des <math>j_{\text{NO}_2}</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	$(4,03 \pm 0,28) \times 10^{-3}$						

Nous avons également mesuré le taux de photolyse de NO<sub>2</sub> dans la chambre pour 4 lampes ( $j_{\text{NO}_2} = (0,64 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) et 8 lampes ( $j_{\text{NO}_2} = (1,55 \pm 0,14) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) allumées (Figure 42).

Le taux de photolyse du NO<sub>2</sub>  $j_{\text{th}}(\text{NO}_2)$  (E3) peut aussi être calculé théoriquement à partir de sa section efficace  $\sigma(\lambda)$  (Figure 41), son rendement quantique de photolyse  $\Phi(\lambda)$  dans l'UV [Sander et al, 2006] et le flux actinique  $F(\lambda)$  mesuré avec 8 lampes (section II.4.2) :

$$j_{\text{th}}(\text{NO}_2) = \sum_i \sigma(\lambda_i) \times \Phi(\lambda_i) \times F(\lambda_i) \times \Delta\lambda \quad (\text{E3})$$

Une valeur de  $j_{th}(\text{NO}_2)$  égale à  $1,32 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a été calculée pour 8 lampes, ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale de  $1,55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

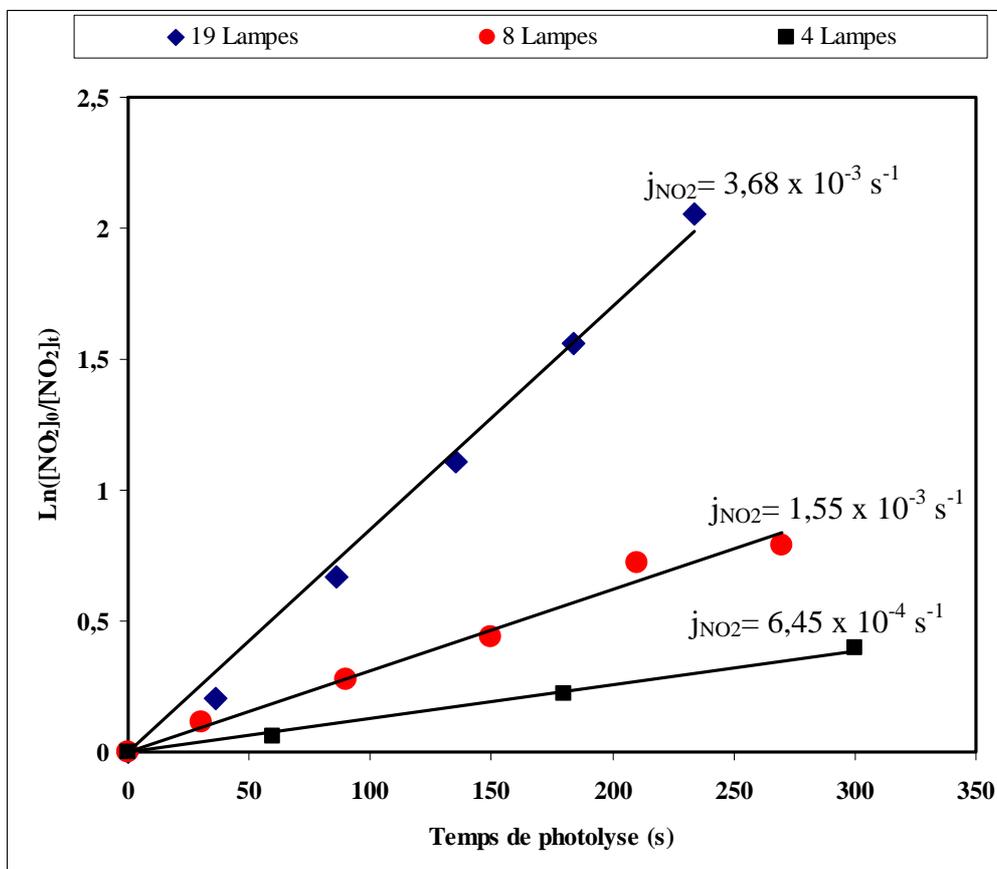


Figure 42. Exemples de cinétiques de photolyse de  $\text{NO}_2$  à 4 (■), 8 (●) et 19 (◆) lampes

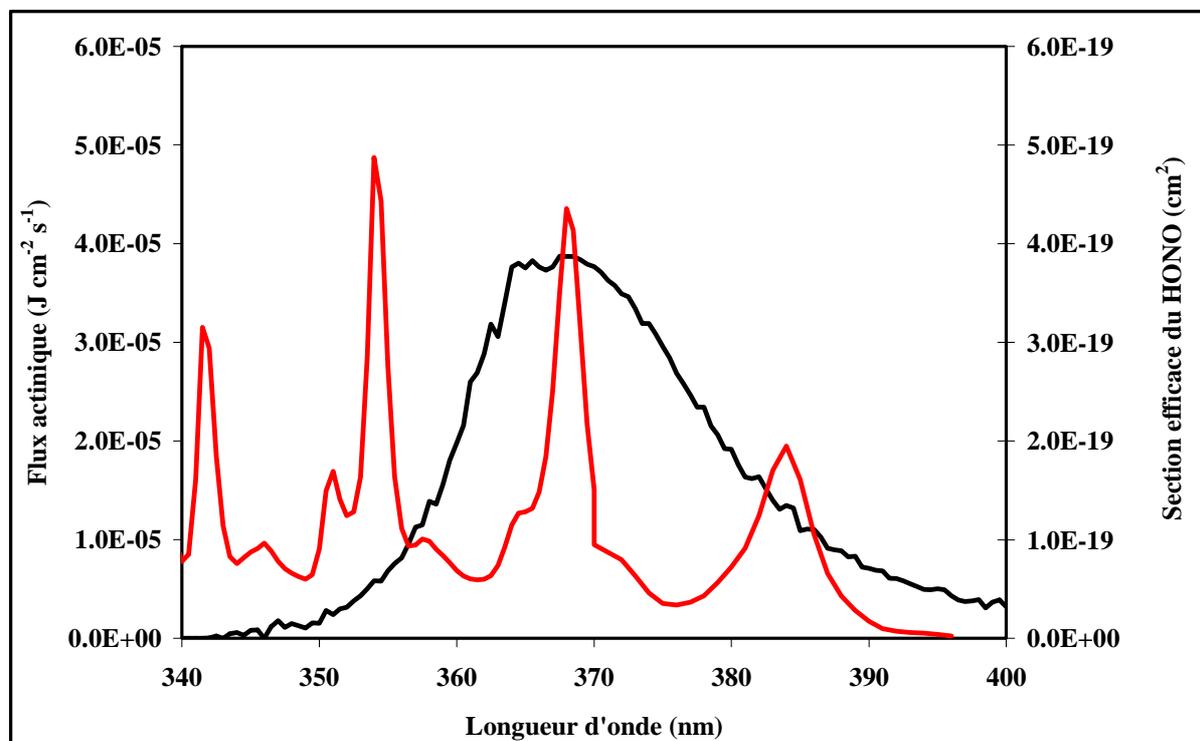
### Acide nitreux HONO

Dans le cas du HONO qui absorbe aussi dans l'UV, nous avons uniquement calculé le taux de photolyse du HONO ( $j_{\text{HONO}}$ ) à partir de la connaissance de son spectre [Sander et al, 2006] (Figure 43) et son rendement quantique dans la réaction de photolyse (R20).



Cox et Derwent, 1976 ont déterminé une valeur de  $\phi_{\text{HONO}(365 \pm 5 \text{ nm})}$  égale à  $0,92 \pm 0,16$ . Nous avons considéré que le rendement quantique est le même sur toute la gamme du spectre du HONO.

L'énergie émise par les 8 lampes de photolyse a été mesurée (voir II.4.2). En introduisant cette valeur du flux de photolyse, la valeur du rendement quantique de HONO et les valeurs du spectre d'absorption du HONO dans l'équation (E3), nous avons déterminé un taux de photolyse théorique du HONO  $j_{th}(\text{HONO})$  sous 8 lampes égal à  $1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 43. Spectre d'émission de huit lampes de photolyse mesuré au laboratoire (noir) et spectre d'absorption de HONO (rouge) [Sander et al, 2006].**

#### Formaldéhyde CH<sub>2</sub>O

Nous avons aussi calculé le taux de photolyse du formaldéhyde dans la chambre à partir de son spectre d'absorption et du spectre d'émission des lampes (Figure 44).

Le recouvrement des deux spectres étant limité, le taux de photolyse du formaldéhyde sera faible. Une valeur de  $j_{\text{CH}_2\text{O}} = 1,43 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  a été obtenue pour 8 lampes de photolyse.

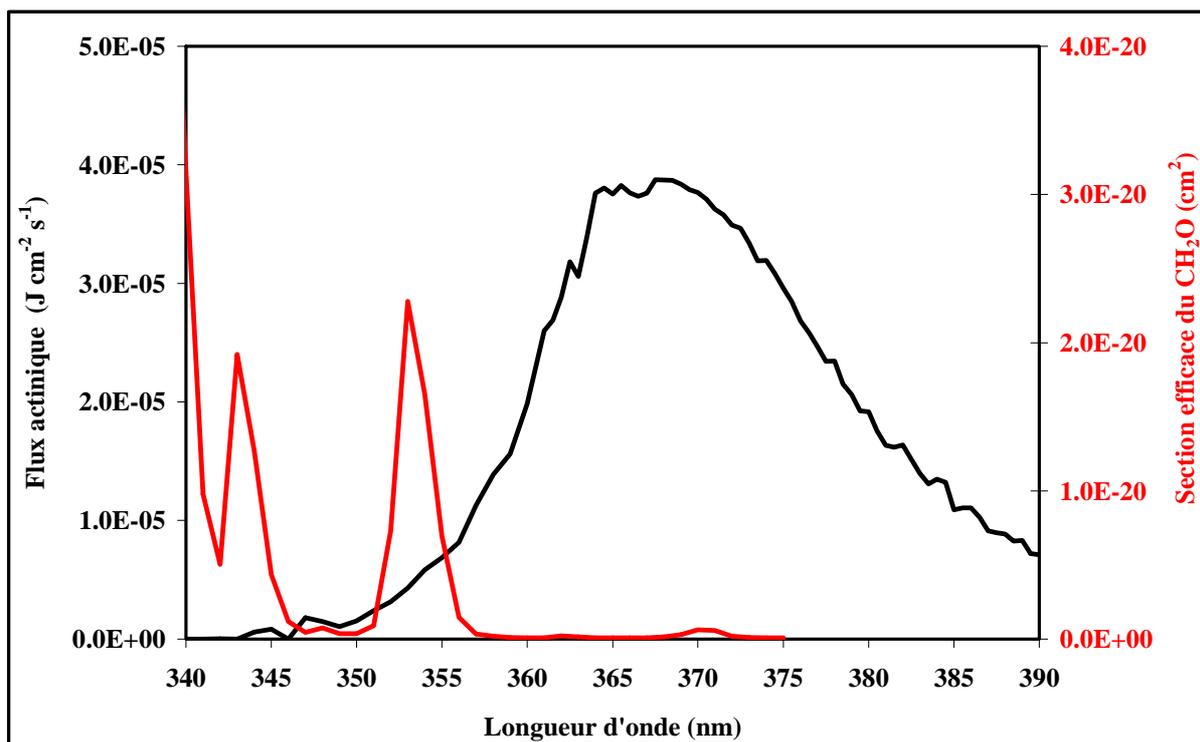


Figure 44. Spectre d'absorption du formaldéhyde (courbe rouge, [Atkinson et al, 2006]) et spectre d'émission de huit lampes de photolyse (courbe noire).

### III.3.2.2. Evolution temporelle de [HONO] et [CH<sub>2</sub>O]

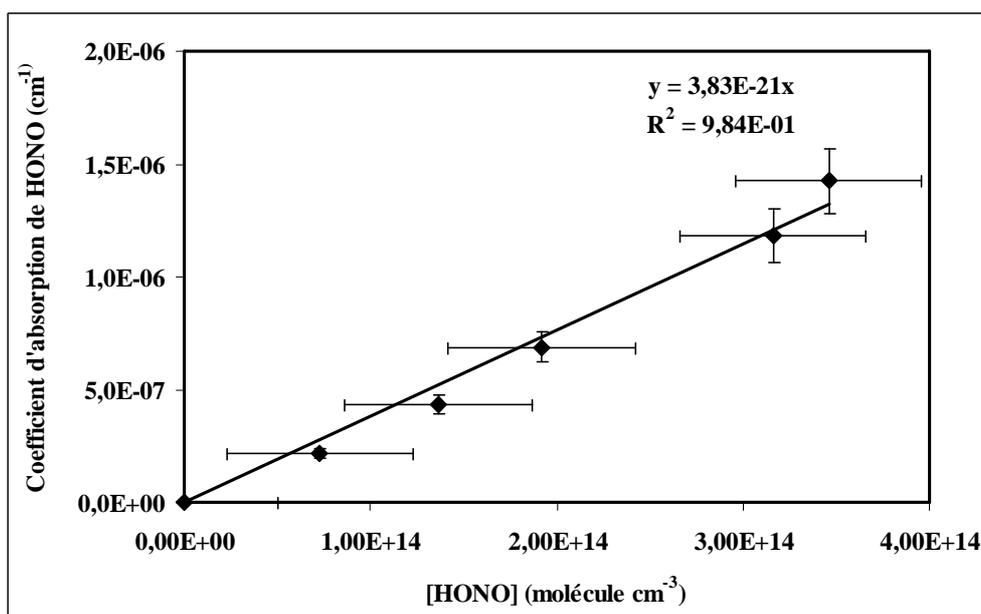
Dans cette section nous avons étudié la formation du formaldéhyde et l'acide nitreux en fonction de deux paramètres : la concentration en méthyle nitrite et la puissance de photolyse. La section efficace du HONO dans nos conditions de travail est nécessaire pour réaliser ces études, nous l'avons donc calculé théoriquement en se basant sur la formation du CH<sub>2</sub>O.

#### Estimation de la section efficace du HONO

Les concentrations en formaldéhyde ont été déterminées en scannant la raie à 6624,78 cm<sup>-1</sup>. Le mécanisme réactionnel appliqué décrit dans le Tableau 7 a ensuite été simulé en ajustant le taux de photolyse  $j_{MN}$  du méthyle nitrite et la concentration de radicaux OH produits pour simuler au mieux les valeurs de [CH<sub>2</sub>O]. En faisant l'hypothèse que le rapport de branchement de la réaction CH<sub>3</sub>ONO + OH conduisant au HONO et estimé par [Cox et al, 1980] est correct, les simulations fournissent les concentrations simulées de HONO. Notons que ces concentrations sont surtout sensibles aux concentrations photostationnaires de radicaux OH, qui sont estimées avec une incertitude statistique d'environ 20%. Cette dernière

est évaluée à partir des simulations numériques en déterminant la plage dans laquelle [OH] peut raisonnablement varier. En rapportant les valeurs des coefficients d'absorption en cis-HONO mesurées expérimentalement aux valeurs des concentrations en HONO simulées (Figure 45), on peut estimer la section efficace du HONO à  $6625,69 \text{ cm}^{-1}$ . Notons que l'isomère cis qui absorbe autour de  $6625 \text{ cm}^{-1}$  représente  $\sim 30 \%$  de la quantité de HONO formée [Yamano et al, 2010] ; les concentrations simulées en HONO sont donc divisées par 3 sur la Figure 44 afin d'estimer la section efficace du HONO.

Nous avons calculé la section efficace du HONO à  $6625,69 \text{ cm}^{-1}$  avec les données d'une seule expérience ; une valeur de  $\sigma_{\text{HONO}(6625,69 \text{ cm}^{-1})} = 3,8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  a été obtenue, cette valeur a ensuite été utilisée directement dans les autres expériences.. La combinaison des incertitudes (concentration en OH, concentration initiales en MN, rapport de branchement  $\text{CH}_3\text{ONO} + \text{OH}$ ) induit une incertitude d'au moins 50% sur  $\sigma_{\text{HONO}}$ .



**Figure 45. Variation du coefficient d'absorption de HONO en fonction de ces concentrations (à  $6625,69 \text{ cm}^{-1}$  à 40 Torr d'air).**

Récemment [Jain et al, 2011] ont déterminé la section efficace du HONO vers  $1,5 \mu\text{m}$  en utilisant la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $248 \text{ nm}$  en présence d'un excès de NO pour produire le HONO (R29 et R41) :



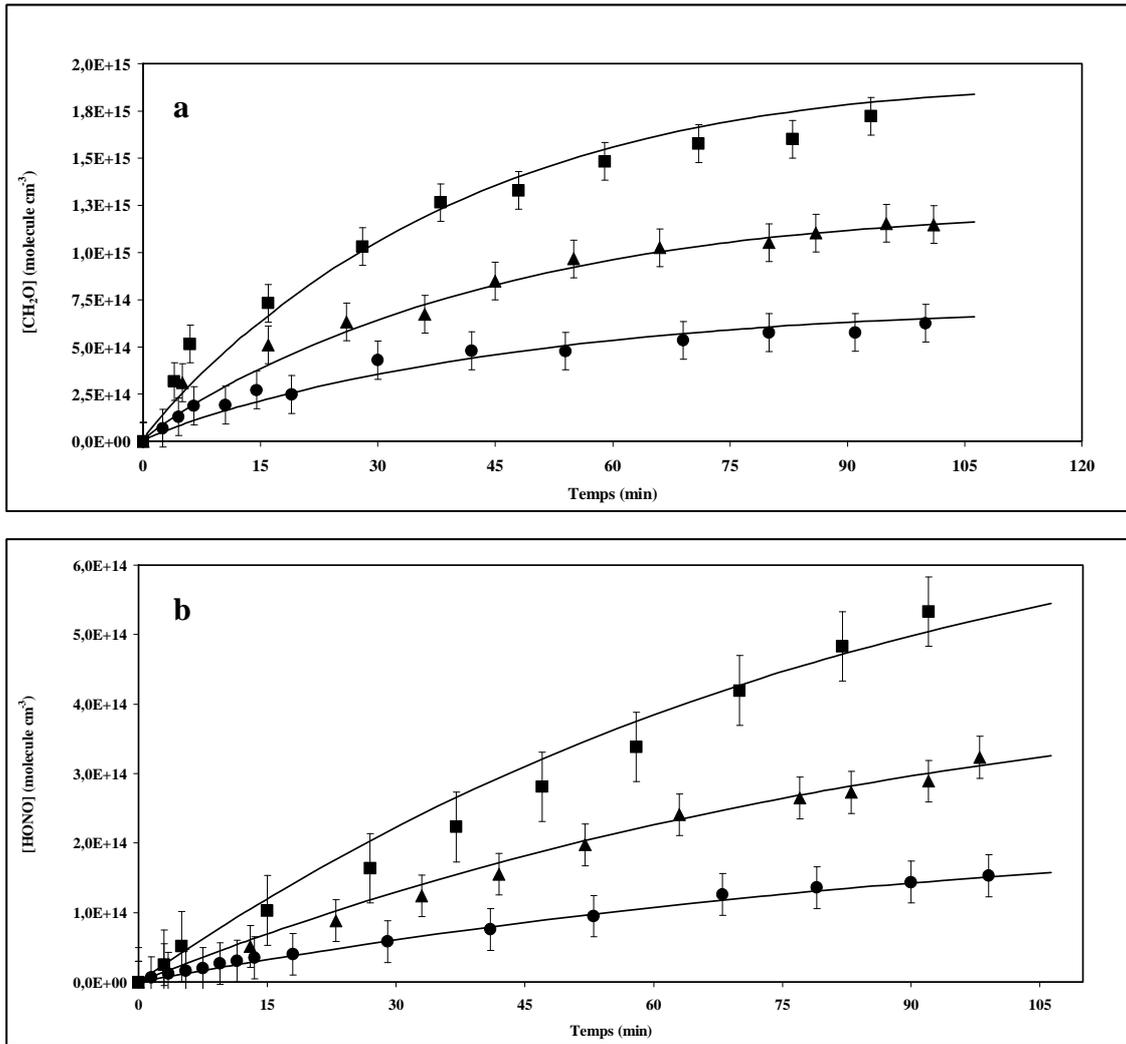
La technique LIF (fluorescence induite par laser) a été utilisée pour mesurer la concentration en radicaux OH afin de déduire la concentration en HONO. Parallèlement, la technique cw-CRDS est utilisée pour mesurer le coefficient d'absorption de HONO. Ces deux mesures simultanées (OH et HONO) permettent le calcul de la section efficace de HONO à une longueur d'onde donnée.

Le spectre de HONO a été déterminé entre 6623 et 6645  $\text{cm}^{-1}$  et les sections efficaces ont été mesurées à six longueurs d'ondes. A 6625,69  $\text{cm}^{-1}$ , une valeur de  $\sigma(\text{HONO}) = 3,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  a été déterminée, en très bon accord avec la valeur mesurée dans notre travail, compte tenu des hypothèses et des incertitudes (incertitude sur le rapport de branchement de la réaction R38 et sur la section efficace de formaldéhyde).

#### Influence de la concentration initiale de MN

Pour observer le comportement des produits de photolyse HONO et  $\text{CH}_2\text{O}$  pendant la réaction et l'influence de la concentration initiale du méthyle nitrite, nous avons effectué la photolyse de méthyle nitrite à plusieurs concentrations ( $1,2 \times 10^{16}$ ,  $2,4 \times 10^{16}$  et  $4,8 \times 10^{16}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$ ) avec 4 lampes de photolyse pendant environ 3h.

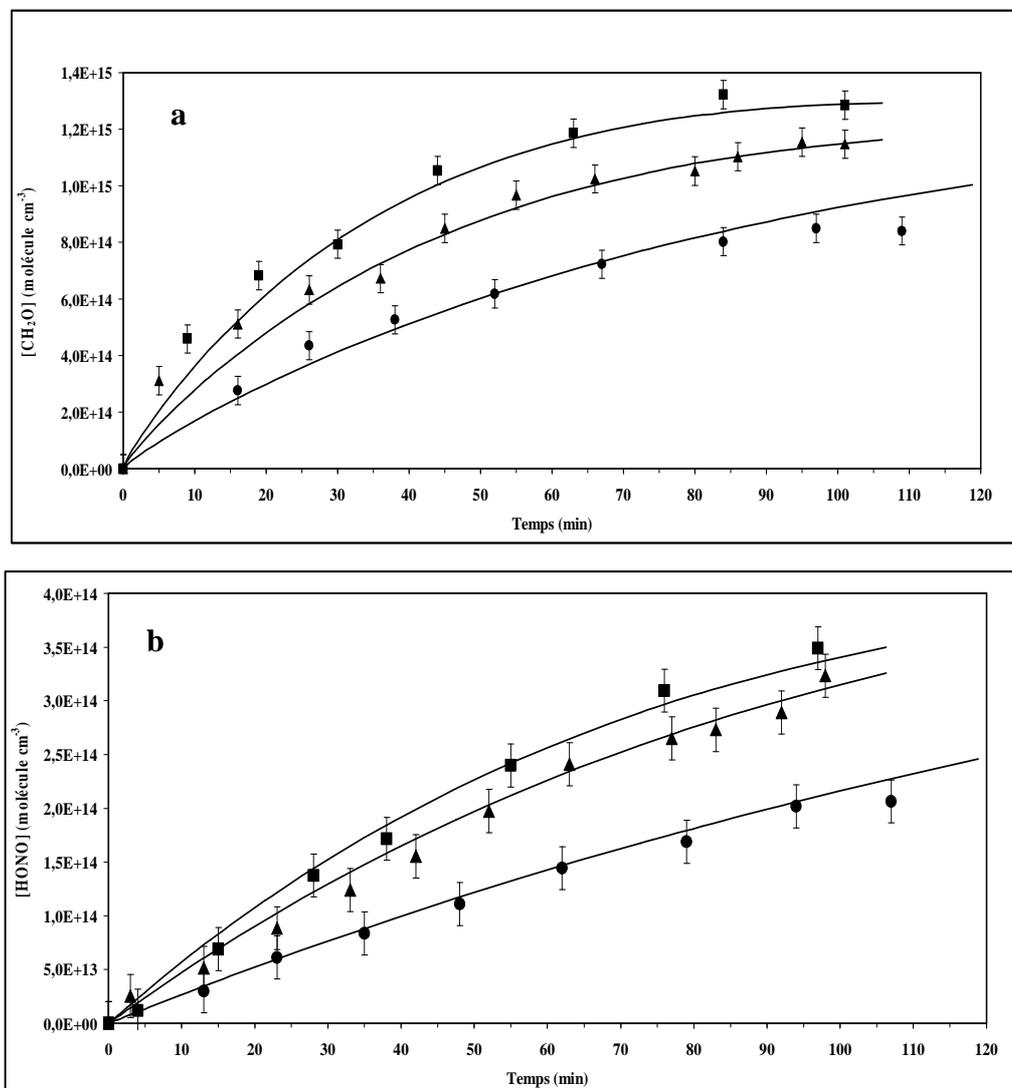
Les résultats expérimentaux et les ajustements des simulations numériques du formaldéhyde et du HONO sont présentés sur la Figure 46. Un bon accord est trouvé entre les points expérimentaux et la simulation pour les deux produits sur toute la durée de la réaction. Les  $[\text{CH}_2\text{O}]$  augmentent jusqu'à un plateau, ce qui peut s'expliquer par l'importance croissante de la réaction  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ . Plus les concentrations initiales en méthyle nitrite sont élevées, plus les concentrations en  $\text{CH}_2\text{O}$  au plateau sont importantes, ce qui est normal car la formation de ce produit est liée directement à l'oxydation du méthyle nitrite. Le HONO semble augmenter de façon quasi linéaire.



**Figure 46. Courbes cinétiques de formation (a) du formaldéhyde et (b) du HONO. ■ :  $[MN]_0 = 4,8 \times 10^{16}$  molécule cm<sup>-3</sup>, ▲ :  $[MN]_0 = 2,4 \times 10^{16}$  molécule cm<sup>-3</sup>, ● :  $[MN]_0 = 1,2 \times 10^{16}$  molécule cm<sup>-3</sup>. Les courbes représentent les résultats de la simulation numérique.**

### Influence du nombre de lampes

D'autres expériences ont été réalisées en fixant la concentration initiale de méthyle nitrite à  $2,4 \times 10^{16}$  molécule.cm<sup>-3</sup> et en faisant varier la puissance de photolyse (Figure 47).

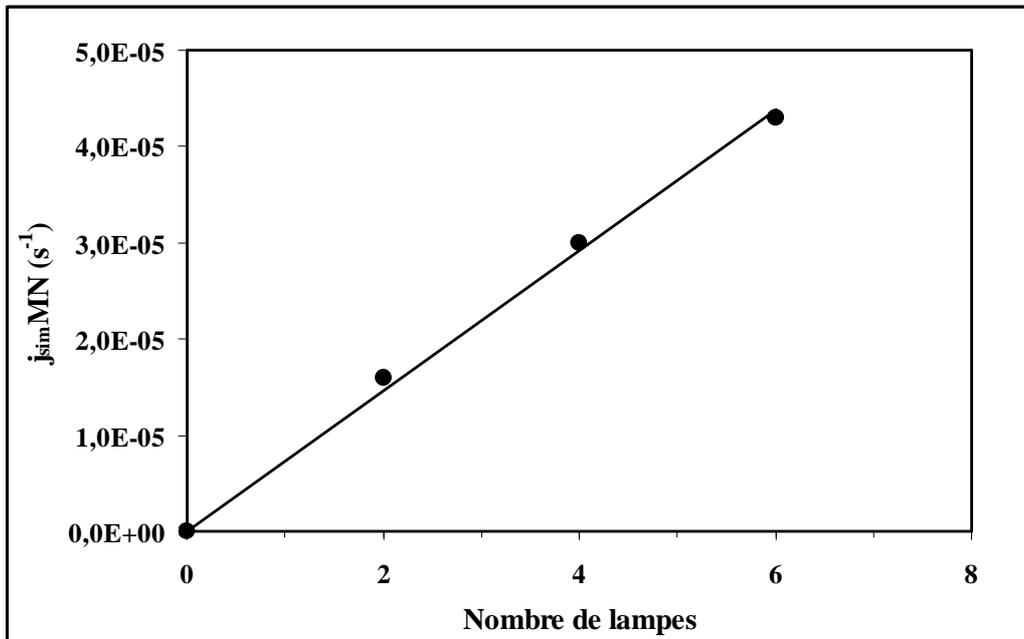


**Figure 47. Courbes cinétiques de formation (a) du formaldéhyde et (b) du HONO. ■ : 6 lampes, ▲ : 4 lampes, ● : 2 lampes. Les courbes représentent les résultats de la simulation numérique.**

A un temps de réaction donné, les concentrations en CH<sub>2</sub>O et HONO augmentent avec le nombre de lampes. Les simulations numériques reproduisent correctement les profils expérimentaux.

### Taux de photolyse du MN

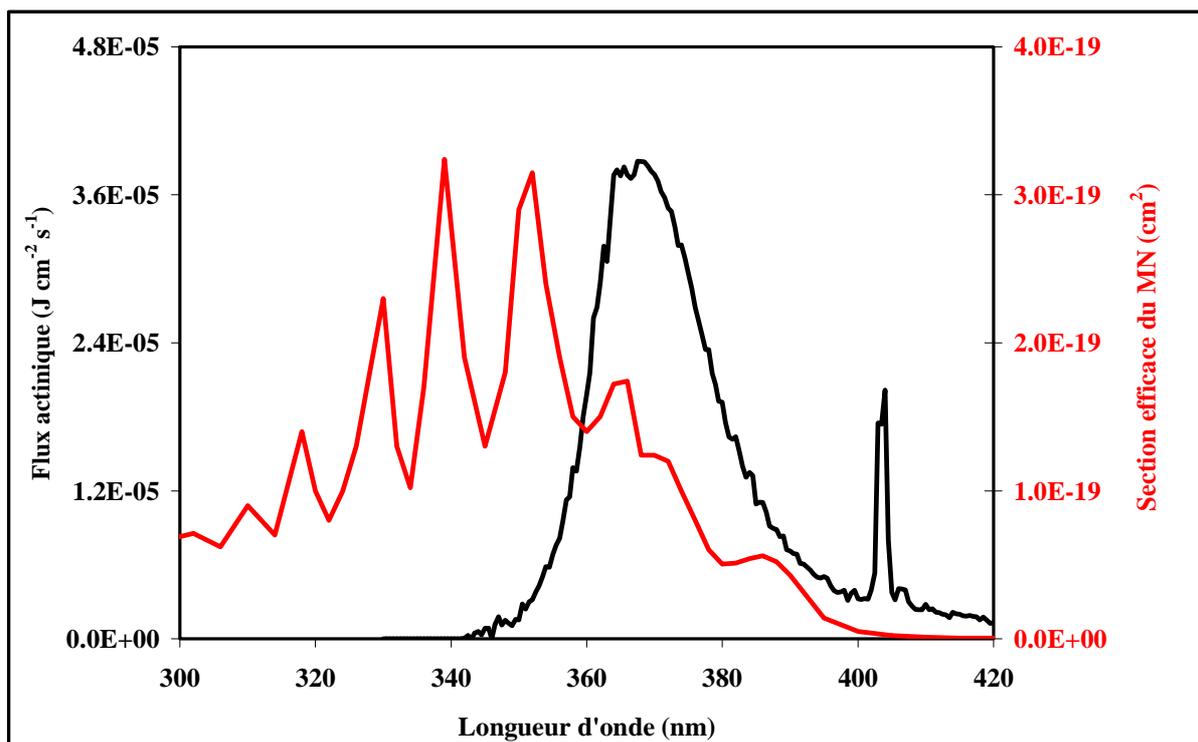
Nous avons reporté sur la Figure 48 le taux de photolyse de méthyle nitrite ajusté par la simulation  $j_{\text{sim}}(\text{MN})$  en fonction du nombre de lampes utilisées pour chaque expérience, afin d'estimer le rapport des puissances de photolyse des lampes.



**Figure 48. Taux de photolyse simulé du méthyle nitrite en fonction du nombre de lampes allumées**

On remarque que  $j_{\text{sim}}(\text{MN})$  augmente avec le nombre de lampes, ce qui est attendu car l'énergie émise par les lampes augmente.

Le taux de photolyse du MN peut aussi être calculé ( $j_{\text{th}}(\text{MN})$ ) à partir de son spectre d'absorption, de son rendement quantique ( $\phi_{\text{MN}} = 1$  [Cox et al, 1980]) et du flux d'émission des lampes dans la chambre déterminé avec 8 lampes (Figure 49). Nous avons utilisé les valeurs de  $j_{\text{NO}_2}$  mesurés à 4 et 8 lampes pour extraire  $j_{\text{th}}(\text{MN})$  à 4 lampes, à partir du rapport  $j_{\text{NO}_2}(8 \text{ lampes}) / j_{\text{NO}_2}(4 \text{ lampes})$ . Les valeurs de  $j_{\text{th}}(\text{MN})$  à 2 et 6 lampes ont été déduites de la valeur obtenue avec 4 lampes.



**Figure 49. Spectre d'émission des lampes mesuré au laboratoire (noir) et spectre d'absorption du méthyle nitrite (rouge) mesuré par [Taylor et al, 1980]**

Dans le Tableau 9, nous avons reporté les valeurs de  $j_{sim}(MN)$  déterminées par la simulation et les valeurs de  $j_{th}(MN)$  calculées à partir du flux radiatif des lampes.

**Tableau 9. Récapitulatif des  $j_{sim}(MN)$  et  $j_{th}(MN)$  à 2, 4 et 6 lampes**

Nombre de lampes	2	4	6
$j_{sim}(MN) (10^{-5} s^{-1})$	1,6	3,0	4,3
$j_{th}(MN) (10^{-5} s^{-1})$	3,0	6,1	9,1

La différence entre les valeurs  $j_{sim}(MN)$  et  $j_{th}(MN)$  est d'environ un facteur 2. Cette différence importante peut être expliquée par :

- Des incertitudes sur  $j_{sim}(MN)$  (~ 50 %), essentiellement dues à (i) l'incertitude sur la section efficace du  $CH_2O$ , qui n'a été déterminée qu'une seule fois ([Staak et al, 2005]) et qui a été corrigée des effets de pression pour tenir compte des conditions expérimentales de ce travail ; (ii) l'incertitude sur la concentration initiale de méthyle nitrite

- Des incertitudes sur  $j_{th}(MN)$  dues à l'incertitude sur le flux de photolyse (estimée à environ 20 %) et à l'incertitude sur le spectre d'absorption du  $CH_3ONO$  (~ 20 %), déterminé une seule fois [Taylor et al, 1980], à notre connaissance.

## Conclusion

L'étude de la photolyse du méthyle nitrite MN dans le nouveau réacteur développé dans le cadre de ce travail a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur le mécanisme de la réaction  $\text{CH}_3\text{ONO} + \text{OH}$ .

D'après les expériences réalisées, nous pouvons conclure que :

- ✓ Le HONO est formé dans la réaction  $\text{OH} + \text{MN}$  ; son spectre a pu être déterminé entre 6624 et 6626  $\text{cm}^{-1}$  et sa section efficace d'absorption a été estimée à 6625,69  $\text{cm}^{-1}$  à  $3,8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , en très bon accord avec la récente détermination de [Jain et al, 2011] ; ceci confirme la cohérence de la valeur du rapport de branchement suggérée par [Cox et al, 1980] pour la voie formant HONO dans  $\text{OH} + \text{MN}$ .
- ✓ Le spectre du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) a été déterminé dans la gamme spectrale 6612 – 6645  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que sa section efficace à 6625,67  $\text{cm}^{-1}$  :  $\sigma = 6,47 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ . Cette valeur de  $\sigma$  est trop faible pour pouvoir détecter le  $\text{NO}_2$  dans la photolyse de MN dans nos conditions expérimentales.
- ✓ Les raies attribuées par [Zhao et al, 2007] au  $\text{NO}_2$  sont vraisemblablement du HONO.
- ✓ Le  $\text{CH}_2\text{O}$ , le  $\text{NO}_2$ , et le HONO peuvent être mesurés dans le réacteur par cw-CRDS.
- ✓ Le taux de photolyse de MN a été déterminé à partir de l'étude cinétique du  $\text{CH}_2\text{O}$  associée aux simulations numériques et par mesure de flux radiatif ; l'accord entre les 2 méthodes est raisonnable, compte tenu des incertitudes.
- ✓ La concentration du radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2$  dans ce système est trop faible pour être détectée, à cause des concentrations élevées de NO. Ceci indique une limitation du réacteur développé à l'étude du radical  $\text{HO}_2$  dans des systèmes pauvres en  $\text{NO}_x$ .

#### *IV. Etude cinétique du mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2$*

## ***IV.1. Synthèse bibliographique***

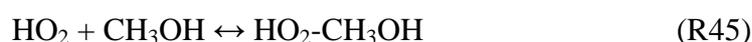
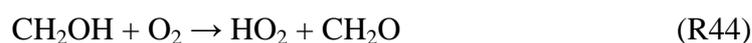
### ***IV.1.1. Introduction***

Le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> joue un rôle important dans la troposphère, car il est au cœur de la production d’ozone et de la génération du radical OH. Cette première étude de la réactivité de HO<sub>2</sub> dans la chambre de simulation nécessitait une source propre de ce radical. Différents systèmes réactionnels ont été utilisés dans la littérature comme précurseurs du radical HO<sub>2</sub>, comme par exemple la photolyse de F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [Christensen, 2002], Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ce système, en plus du radical HO<sub>2</sub>, forme le monoxyde de carbone et le glyoxal [Tang et al, 2010] et Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Nous avons opté pour ce dernier système, car le chlore est moins agressif que le fluor, le mécanisme réactionnel est très bien connu et le CH<sub>2</sub>O, produit majoritaire dans ce système, est détectable par cw-CRDS.

### ***IV.1.2. Réaction méthanol + dichlore***

#### ***IV.1.2.1. Source et puits du radical HO<sub>2</sub>***

La génération du radical HO<sub>2</sub> a lieu par photolyse du mélange gazeux Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selon le mécanisme suivant :

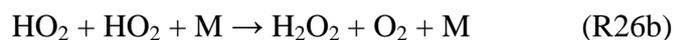


Dans ce mécanisme, deux principaux processus cinétiques concernent le radical HO<sub>2</sub> :

- 1) sa formation par la réaction (R44) ; étant donné les concentrations élevées de dioxygène et de méthanol, la réaction limitante est la photolyse de Cl<sub>2</sub> (R42) ;
- 2) la réaction de recombinaison mutuelle HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> (R26), qui représente le puits majoritaire du radical HO<sub>2</sub> dans ce système.

La réaction mutuelle HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> comporte une voie bimoléculaire indépendante de la pression et une autre voie trimoléculaire dépendante de la pression :





La formule de calcul de la constante de vitesse de cette réaction en fonction de la température et de la pression est donnée par [Atkinson et al, 2004] :

$$k_{26} = k_{26a} + k_{26b} = 2,2 \times 10^{-13} \exp(600/T) + 1,9 \times 10^{-33} \times [\text{M}] \times \exp(980/T) \quad (\text{E13})$$

Ainsi, à 296 K et 18 Torr d'air,  $k_{26} = 1,70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### ***IV.1.2.2. Formation du complexe HO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH***

La réaction (R45) peut revêtir une importance particulière quand le méthanol est utilisé comme précurseur du radical HO<sub>2</sub>. L'étude de [Andersson et al, 1988] a été la première à évoquer l'augmentation de la constante de vitesse de disparition du HO<sub>2</sub> par la formation du complexe HO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses publications, dont certaines très récentes [Andersson et al, 1988 ; Christensen et al, 2002 ; Stone et al, 2005 ; Tang et al, 2010].

Toutes les études qui ont porté sur cette réaction ont observé une augmentation de la constante de vitesse apparente de la réaction (R26) lorsque la concentration en méthanol augmente. La dépendance entre la constante de vitesse observée (E14) et la concentration en méthanol est donnée par [Tang et al, 2010], cette relation dépend de la température par (E13) qui permet la mesure de  $k_{26}$  :

$$k_{26(\text{obs})} = k_{26} + k_{26}' \times [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (\text{E14})$$

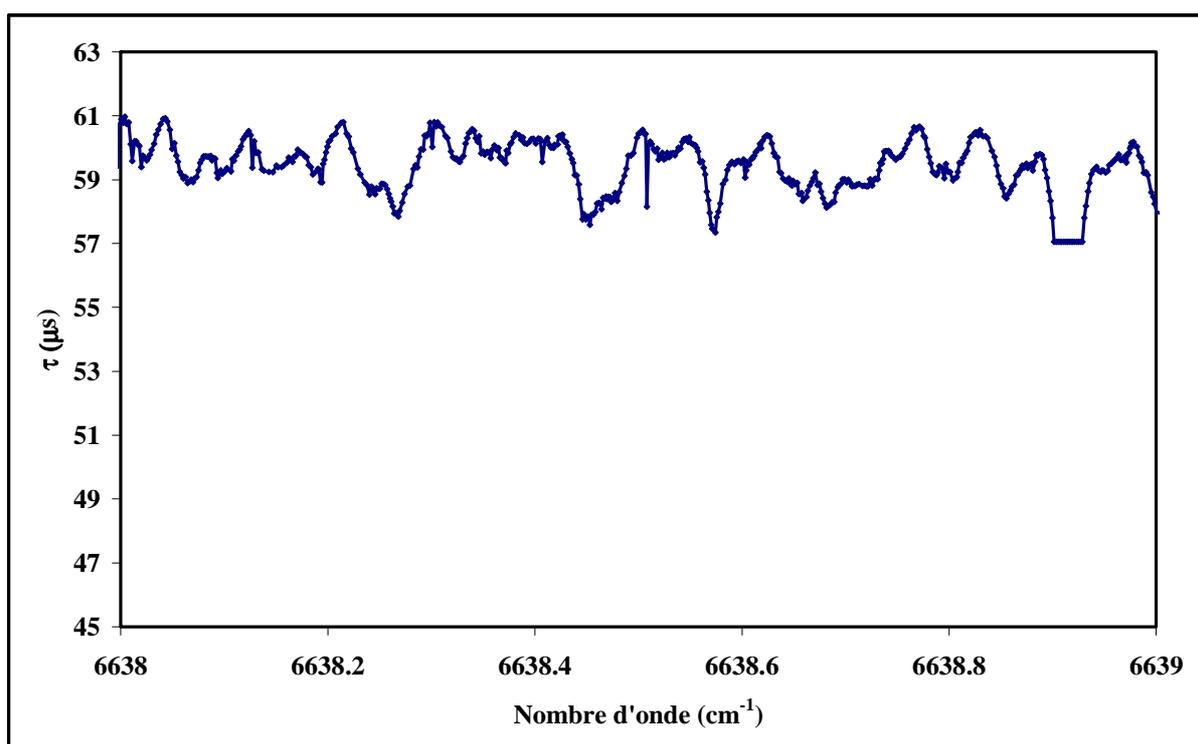
avec

$k_{26(\text{obs})}$  : constante de vitesse de la réaction (R26) observée en présence de méthanol

$k_{26}'$  : coefficient d'augmentation

[Tang et al, 2010] ont déterminé un coefficient d'augmentation  $k_{26}'$  égale à  $1,58 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$  pour des concentrations en méthanol comprise entre 0,4 et  $5,6 \times 10^{16} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dans nos conditions expérimentales, pour une concentration en méthanol utilisée maximale de  $5 \times 10^{15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $k_{26(\text{obs})} = 1,79 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 298 K, soit une augmentation de  $k_{26}$  inférieure à 5 %. L'influence du complexe HO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH sur

la constante de vitesse  $k_{23}$  sera donc négligeable dans notre gamme de concentration en méthanol ( $6,7 \times 10^{14}$  à  $1,4 \times 10^{15}$  molécule.cm<sup>-3</sup>). Ces concentrations relativement faibles permettent également de limiter la chute du temps de déclin (au niveau de la ligne de base) due à l'absorption du méthanol vers 1,5  $\mu$ m. En effet, dans cette région du spectre, le méthanol présente des raies chevauchées, qui à des concentrations élevées, peuvent influencer l'analyse des résultats surtout au début de la réaction (Figure 50). A titre d'exemple, en injectant  $1,35 \times 10^{15}$  de CH<sub>3</sub>OH on perd à peu près 13 % du signal ( $\tau_0$ ).



**Figure 50. Spectre du méthanol entre 6638  $\text{cm}^{-1}$  et 6639  $\text{cm}^{-1}$  ( $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,3 \times 10^{15}$  molécule.cm<sup>-3</sup> à 18 Torr)**

## ***IV.2. Conditions expérimentales et simulations numériques de l'étude cinétique***

### ***IV.2.1. Conditions expérimentales***

Par rapport à l'étude précédente avec le méthyle nitrite effectuée à 40 Torr, la plupart des expériences ont été réalisées à 18 Torr d'air, ce qui permet d'améliorer la ligne de base ou augmenter le  $\tau_0$  (moins de pression dans le réacteur signifie moins de vapeur d'eau et de  $\text{CO}_2$ ). Cette faible pression permet donc d'améliorer la résolution spectrale (effet de pression réduit).

Les réactifs  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Sigma Aldrich, 99 %) et  $\text{Cl}_2$  (Air Products, mélange à 10 % dans  $\text{N}_2$ ) sont injectés dans le réacteur par seringue via le septum placé juste avant l'entrée du réacteur et sous un flux d'air zéro. Le  $\text{Cl}_2$  est préalablement dilué dans un canister ( $4 \times 10^{17}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$ ) sous 6 bars de pression en  $\text{N}_2$ . La préparation se fait en injectant 1 bar de  $\text{Cl}_2$  de la bouteille à 10% dans le canister puis en diluant avec l'azote jusqu'à 6 bars. Les concentrations initiales en  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{Cl}_2$  sont dans les gammes  $(0,67 - 1,4) \times 10^{15}$  et  $(0,46 - 2,8) \times 10^{14}$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ , respectivement.

Une fois le mélange réactionnel dans le réacteur, on note la pression et la température ; les lampes de photolyse sont allumées environ 30 min plus tard.

La durée d'une expérience est comprise entre 1 et 3 heures. A la fin de chaque expérience, le réacteur est vidé et purgé avec plusieurs cycles de nettoyage afin d'éviter la présence de dichlore résiduel qui pourrait attaquer les flancs du réacteur.

## IV.2.2. Simulations numériques

Les profils de concentration expérimentaux en CH<sub>2</sub>O et HO<sub>2</sub> ont été simulés en partant des conditions expérimentales ([CH<sub>3</sub>OH]<sub>0</sub>, pression et température) et des constantes de vitesse des réactions impliquées dans le système Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Dans le Tableau 10 sont répertoriées les principales réactions qui entrent en jeu dans le mécanisme réactionnel.

**Tableau 10. Réactions chimiques impliquées dans la réaction méthanol + dichlore**

Réactions chimiques	Constante de vitesse (298 K, 18 Torr d'air) (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence
Cl <sub>2</sub> + hν → 2 Cl	a	-
CH <sub>3</sub> OH + Cl + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O + HCl	5,5 × 10 <sup>-11</sup>	[Atkinson et al, 2006]
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,7 × 10 <sup>-12</sup>	[Atkinson et al, 2004]
HO <sub>2</sub> + parois → produits	0,075 <sup>b</sup>	[Marrero et Mason, 1972]
HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O → HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 × 10 <sup>-14</sup>	[Atkinson et al, 2006]
HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	150 <sup>b</sup>	
HO <sub>2</sub> + HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HCOOH + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	4,8 × 10 <sup>-12</sup>	
CH <sub>2</sub> O + Cl + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CO + HCl	7,3 × 10 <sup>-11</sup>	
Cl + HCOOH + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + HCl + CO <sub>2</sub>	1,9 × 10 <sup>-13</sup>	

a : dépend des conditions expérimentales

b : unités : s<sup>-1</sup>

Les équations différentielles relatives aux concentrations de CH<sub>3</sub>OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, HCOOH et HOCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont intégrées pas à pas avec la méthode d'Euler. La concentration en Cl<sub>2</sub> suit la relation :

$$[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}_2]_0 \times \exp(-(j_{42} + k_{d-\text{Cl}_2}) \times t) \quad (\text{E15})$$

avec :

$j_{42}$  : taux de photolyse de Cl<sub>2</sub>, ajusté principalement sur les données expérimentales de [CH<sub>2</sub>O].

$k_{d-\text{Cl}_2}$  : constante de perte aux parois de Cl<sub>2</sub> (une valeur de  $k_{d-\text{Cl}_2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 18 Torr a été utilisée, cohérente avec un coefficient de diffusion pour des molécules similaires dans l'air estimé à  $0,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 760 Torr [Massman, 1998]).

Ce modèle nécessitant toutefois des temps de calcul très importants, nous nous sommes orientés vers une deuxième simulation numérique qui donne des résultats similaires mais pour des temps de calcul beaucoup plus courts.

Dans ce deuxième modèle, la concentration photostationnaire en Cl au cours de la réaction est représentée par une exponentielle décroissante du type

$$[\text{Cl}] = [\text{Cl}]_0 \times \exp(-j_{\text{Cl}} \times t) \quad (\text{E16})$$

avec :

$[\text{Cl}]_0$  : concentration en Cl au début de la réaction (molécule.cm<sup>-3</sup>)

$j_{\text{Cl}}$  : constante de décroissance de Cl au cours de la réaction ; ce paramètre correspond en fait à la somme du taux de photolyse de Cl<sub>2</sub> ( $j_{42}$ ) et de la constante de perte aux parois de Cl<sub>2</sub> ( $k_{d-\text{Cl}_2}$ ).

Les valeurs de  $[\text{Cl}]_0$  et de  $j_{\text{Cl}}$  sont ajustées principalement sur les données expérimentales de [CH<sub>2</sub>O] pour une expérience puis appliqués sur plusieurs expériences similaires. Par exemple, dans une étude en fonction de la pression, comme nous allons le voir, les deux paramètres ont été déterminés pour une expérience puis appliqués sur deux autres.

### ***IV.3. Résultats de l'étude du système Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>***

#### ***IV.3.1. Calcul des sections efficaces***

La plupart des expériences ont été réalisées à 18 Torr. De ce fait, les sections efficaces pour le formaldéhyde et le radical HO<sub>2</sub> ont été recalculées à partir des données de [Staak et al, 2005] et [Thiébaud et al, 2007], respectivement, en tenant compte des effets de la pression et de la matrice.

Pour le radical HO<sub>2</sub>, la raie à 6638,205 cm<sup>-1</sup> – la plus intense du spectre de [Thiébaud et al, 2007] – a été utilisée ; une section efficace à 18 Torr d'air égale à  $3,2 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup> a été déterminée. Pour le CH<sub>2</sub>O, plusieurs raies d'absorption ont été utilisées et le résultat du calcul de leurs sections efficaces est reporté dans le Tableau 11.

**Tableau 11. Sections efficaces de CH<sub>2</sub>O calculées pour trois raies d'absorption à 18 Torr d'air**

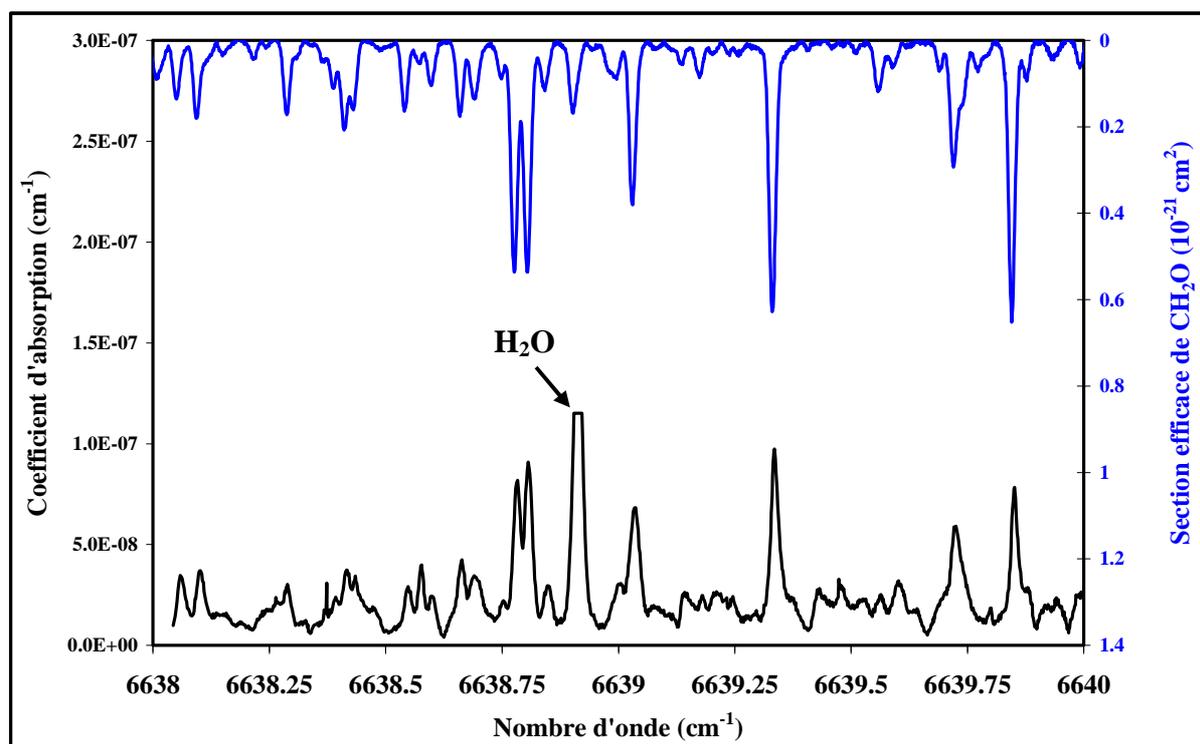
<b>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</b>	6624,78	6639,33	6644,85
<b>Section efficace (cm<sup>2</sup> molécule<sup>-1</sup>)</b>	$7,1 \times 10^{-22}$	$3,9 \times 10^{-22}$	$7,0 \times 10^{-22}$

### ***IV.3.2. Spectre des produits de réaction (CH<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>)***

La première étape de ce travail a consisté à identifier les deux produits du mécanisme d'oxydation du méthanol par le Cl : CH<sub>2</sub>O et HO<sub>2</sub>.

#### ***IV.3.2.1. Formaldéhyde***

La Figure 51 présente un exemple de spectre enregistré après 30 minutes de réaction dans les conditions expérimentales suivantes : [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =  $2,8 \times 10^{14}$  molécules.cm<sup>-3</sup> et [CH<sub>3</sub>OH]<sub>0</sub> =  $1,3 \times 10^{15}$  molécules.cm<sup>-3</sup> et 4 lampes de photolyse.



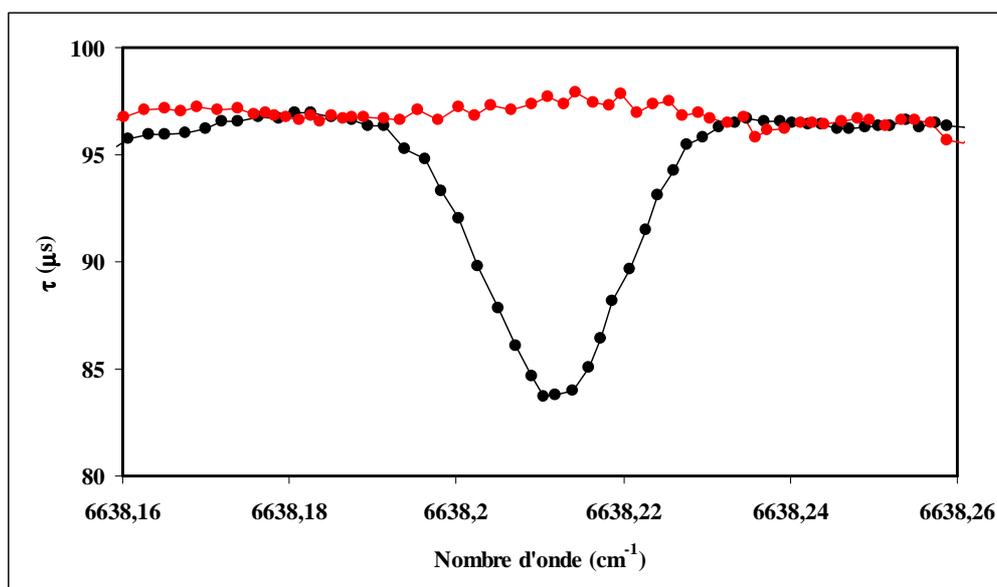
**Figure 51. Spectre du mélange réactionnel Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> après 30 minutes de photolyse à 18 Torr et 298 K (en noir – axe des y de gauche) et spectre de référence du CH<sub>2</sub>O [Staak et al, 2005] (en bleu – axe des y de droite)**

Comme on peut le remarquer, en comparant le spectre du mélange réactionnel avec celui du formaldéhyde réalisé par [Staak et al, 2005], une forte cohérence est observée, tant au niveau de la position des raies qu'au niveau des rapports des intensités des raies de formaldéhyde dans chaque spectre. Le radical HO<sub>2</sub> n'apparaît pas dans ce spectre (il possède une raie à 6638,2 cm<sup>-1</sup>), car les lampes ont été éteintes pour effectuer ce large spectre et éviter l'avancement des réactions. Le taux de photolyse de formaldéhyde a été calculé théoriquement pour 8 lampes de photolyse et sa valeur est de  $j_{\text{CH}_2\text{O}} = 1,43 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (voir section III.3.2.1) ; cette valeur très faible implique une perte négligeable du formaldéhyde par photolyse.

#### IV.3.2.2. Radical hydroperoxyle HO<sub>2</sub>

Pour mettre en évidence le radical HO<sub>2</sub>, nous avons procédé de la façon suivante :

1. scan de la raie à 6638,20 cm<sup>-1</sup> sans allumer les lampes, afin de s'assurer qu'il n'existe pas de raie d'absorption appartenant à un composé du mélange Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ;
2. scan de la raie à 6638,20 cm<sup>-1</sup> avec les lampes allumées : la raie du HO<sub>2</sub> est observée
3. arrêt des lampes et nouveau scan de la raie à 6638,20 cm<sup>-1</sup> : disparition rapide (< 1s) de la raie d'absorption confirmant l'identification du radical HO<sub>2</sub> dans le système (Figure 52).



**Figure 52. Spectre du radical HO<sub>2</sub> à 6638,20 cm<sup>-1</sup> ; (en rouge : scan avec les lampes éteintes ; en noir : scan avec les lampes allumées)**

### IV.3.3. Cinétiques de disparition du radical hydroperoxyde

Dans cette section, nous avons étudié les cinétiques de disparition du radical HO<sub>2</sub> à différentes pressions. Ces expériences ont permis de mettre en évidence l'influence de la diffusion du radical HO<sub>2</sub> sur la vitesse de disparition du HO<sub>2</sub>. En effet, la concentration photostationnaire du radical hydroperoxyde à basse pression est aussi contrôlée par la diffusion radiale suivie par la recombinaison hétérogène sur les parois de réacteur :



avec :

$k_D$  : constante de perte aux parois par diffusion radiale du radical HO<sub>2</sub> (s<sup>-1</sup>)

Cette constante est calculée à une pression et une température données à partir de l'équation de [Marrero et Mason, 1972] donnant le coefficient de diffusion de HO<sub>2</sub> dans l'hélium à 1 Torr :  $D(\text{HO}_2) = 3,3 \times 10^{-2} \times T^{1,71} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ce phénomène de diffusion modifie l'équation cinétique qui décrit la disparition du radical HO<sub>2</sub> quand on en supprime la source :

$$-\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = 2 \times k_{26} \times [\text{HO}_2]^2 + k_D \times [\text{HO}_2] \quad (\text{E17})$$

avec :

$k_{26}$  : constante de vitesse de la réaction HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>

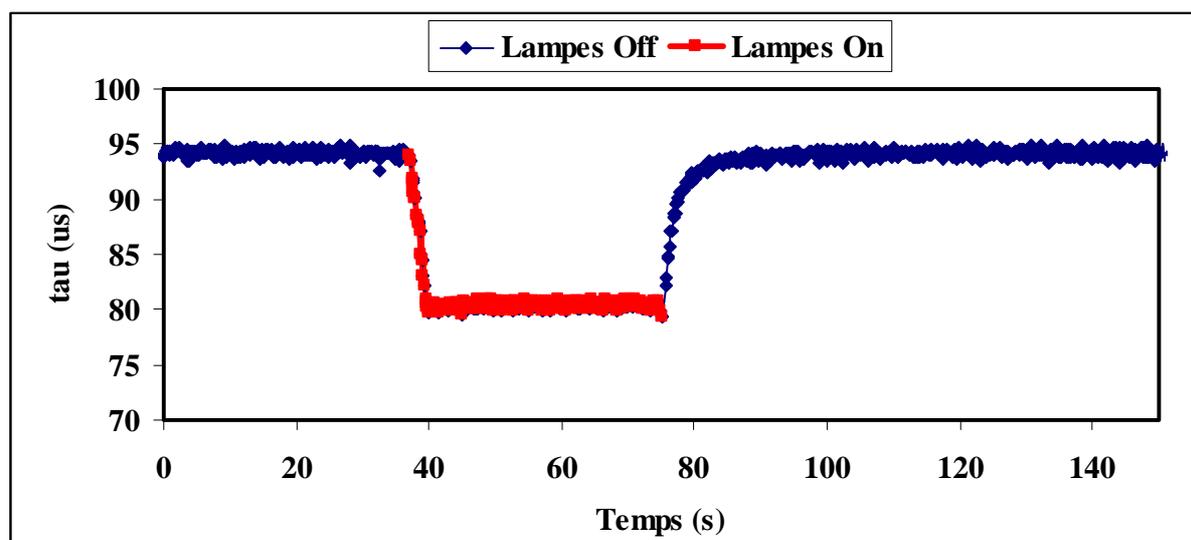
Par intégration, l'évolution temporelle de la concentration en radical HO<sub>2</sub> s'écrit

$$[\text{HO}_2] = \left[ \left( \frac{1}{[\text{HO}_2]_0} + \frac{2 \times k_{26}}{k_D} \right) \exp(k_D \times t) - \frac{2 \times k_{26}}{k_D} \right]^{-1} \quad (\text{E18})$$

Trois séries d'expériences à 5, 18 et 90 Torr de pression ont été effectuées, dans les conditions expérimentales suivantes :

Nombre de lampes allumées entre 4 et 19,  $[\text{Cl}_2]_0 = (1,8 - 2,8) \times 10^{14} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = (6,7 - 13,5) \times 10^{14} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

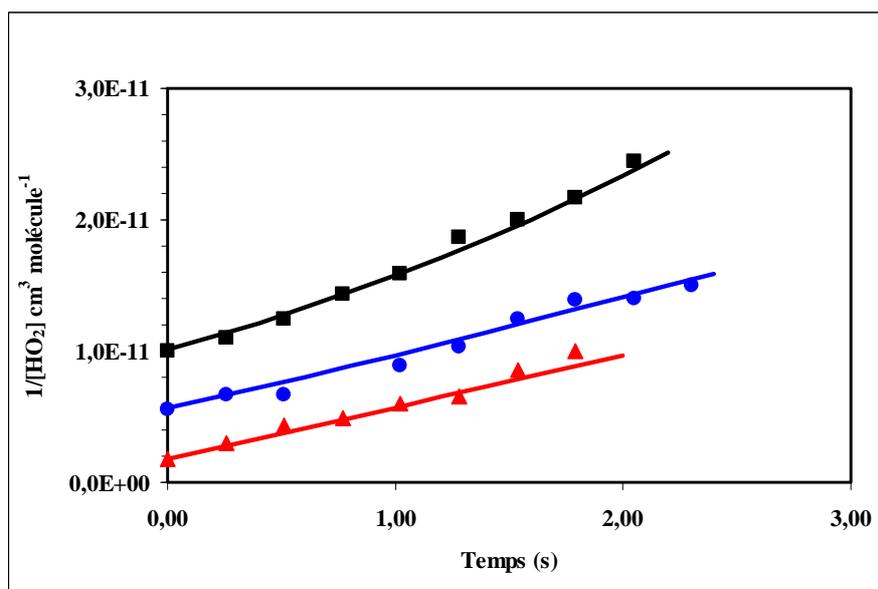
Dans ces expériences, la longueur d'onde d'émission de la diode laser est fixée sur le sommet de la raie à  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$  avec acquisition en continu. Pendant 2 à 3 minutes, on mesure le  $\tau_0$ , lampes éteintes, puis on allume les lampes. Comme observé sur la Figure 53, le  $\tau_0$  chute – indiquant la formation du  $\text{HO}_2$  – et se stabilise autour d'une nouvelle valeur correspondant à la concentration photostationnaire du  $\text{HO}_2$ . L'arrêt des lampes permet d'observer la cinétique de disparition du radical  $\text{HO}_2$  : la concentration photostationnaire en  $\text{HO}_2$  tend vers zéro et le  $\tau$  remonte vers la ligne de base.



**Figure 53. Formation et disparition du  $\text{HO}_2$  dans la réaction méthanol + chlore, (en bleu : lampes éteintes ; en rouge : lampes allumées)**

L'étude des cinétiques de disparition du radical  $\text{HO}_2$  après extinction des lampes est réalisé en utilisant l'équation (E18), où  $[\text{HO}_2]_0$  est mesurée à partir de la valeur stabilisée de  $\tau$ , lampes allumées.

La valeur de la constante de vitesse  $k_{26}$  de la réaction  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$  est légèrement ajustée pour correspondre au mieux aux points expérimentaux. La Figure 54 représente les points expérimentaux  $1/[\text{HO}_2] = f(t)$  à 5, 18 et 90 Torr et le résultat des fits de cinétique pour trois expériences individuelles.



**Figure 54. Cinétiques de disparition du radical HO<sub>2</sub> à différentes pressions. ■ : 5 Torr (décalage en y de  $+ 4 \times 10^{-12}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>) ● : 18 Torr, ▲ : 90 Torr (décalage en y de  $- 2 \times 10^{-12}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>). Les courbes correspondent aux ajustements avec E19.**

Dans le Tableau 12, nous avons reporté les constantes de perte aux parois  $k_D$  calculées, les constantes de vitesse  $k_{26}$  déterminées expérimentalement et celles de la littérature. Les valeurs moyennes de  $k_{26}$  obtenues à 5, 18 et 90 Torr sont en très bon accord avec la recommandation de [Atkinson et al, 2004], ce qui constitue une validation du couplage CSA – cw-CRDS pour la mesure du radical HO<sub>2</sub>.

**Tableau 12. Constantes de perte aux parois  $k_D$  et comparaison entre les constantes de vitesses  $k_{26}$  ( $\pm 2\sigma$ ) mesurées et recommandées dans la littérature.**

<b>P (Torr)</b>	5	18	90
<b><math>k_D</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	0,275	0,075	0,0175
<b><math>k_{26} \pm 2\sigma</math> (ce travail) (cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	$(1,65 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	$(1,75 \pm 0,3) \times 10^{-12}$	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
<b><math>k_{26}</math> [Atkinson et al, 2004] (cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	$1,65 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^{-12}$

#### ***IV.3.4. Influence de la pression sur les profils temporels de HO<sub>2</sub> et de CH<sub>2</sub>O***

L'influence de la pression sur les profils temporels du radical HO<sub>2</sub> et du formaldéhyde a été étudiée en réalisant trois expériences à 5, 18 et 70 Torr. Des concentrations initiales en dichlore et en méthanol de  $9,3 \times 10^{13}$  et  $6,7 \times 10^{14}$  molécule.cm<sup>-3</sup>, respectivement, identiques dans les trois expériences, ont été employées, pour 8 lampes de photolyse. Dans cette partie, les concentrations en formaldéhyde et en HO<sub>2</sub> sont mesurées sur des temps longs (> 1 h) et simulées à l'aide du mécanisme réactionnel décrit au paragraphe IV.2.2. Les résultats sont présentés sur les Figures 55a (HO<sub>2</sub>) et 55b (CH<sub>2</sub>O).

On observe une décroissance des concentrations photostationnaires en HO<sub>2</sub> au cours du temps, liée à la consommation progressive des réactifs. Bien que les concentrations initiales en CH<sub>3</sub>OH et Cl<sub>2</sub> et le nombre de lampes allumées soient identiques entre les 3 expériences, les concentrations photostationnaires de HO<sub>2</sub> observées sont significativement différentes d'une pression à l'autre. On observe en effet une augmentation des concentrations initiales de HO<sub>2</sub> avec la pression d'environ 40 % entre 5 Torr et 70 Torr, augmentation qualitativement cohérente avec une diffusion plus rapide du radical HO<sub>2</sub> à basse pression et donc une perte de HO<sub>2</sub> plus importante dans le réacteur à basse pression.

En ce qui concerne le formaldéhyde, on s'attend à avoir une concentration finale proche de  $1,8 \times 10^{14}$  molécule.cm<sup>-3</sup>, étant donné que Cl<sub>2</sub> est le réactif limitant et que chaque atome de Cl formé produit une molécule de formaldéhyde. Les puits de CH<sub>2</sub>O dans le réacteur sont sa photolyse, négligeable dans les conditions expérimentales, et sa réaction avec Cl, qui représente une perte de 10 à 15% en fin de réaction (estimé d'après les simulations numériques). Or, on constate sur la Figure 55 (b) qu'il manque plus de 50 % de la quantité de formaldéhyde prévue, phénomène observé dans toutes les expériences réalisées. Une erreur sur la section efficace du formaldéhyde ne semble pas suffisante pour expliquer ce défaut de concentration. L'hypothèse envisagée serait une incertitude sur les concentrations initiales en Cl<sub>2</sub>, due à une perte dans la bouteille ou sur le manodétendeur et/ou sur les parois du réacteur ; des expériences de confirmation seront réalisées prochainement.

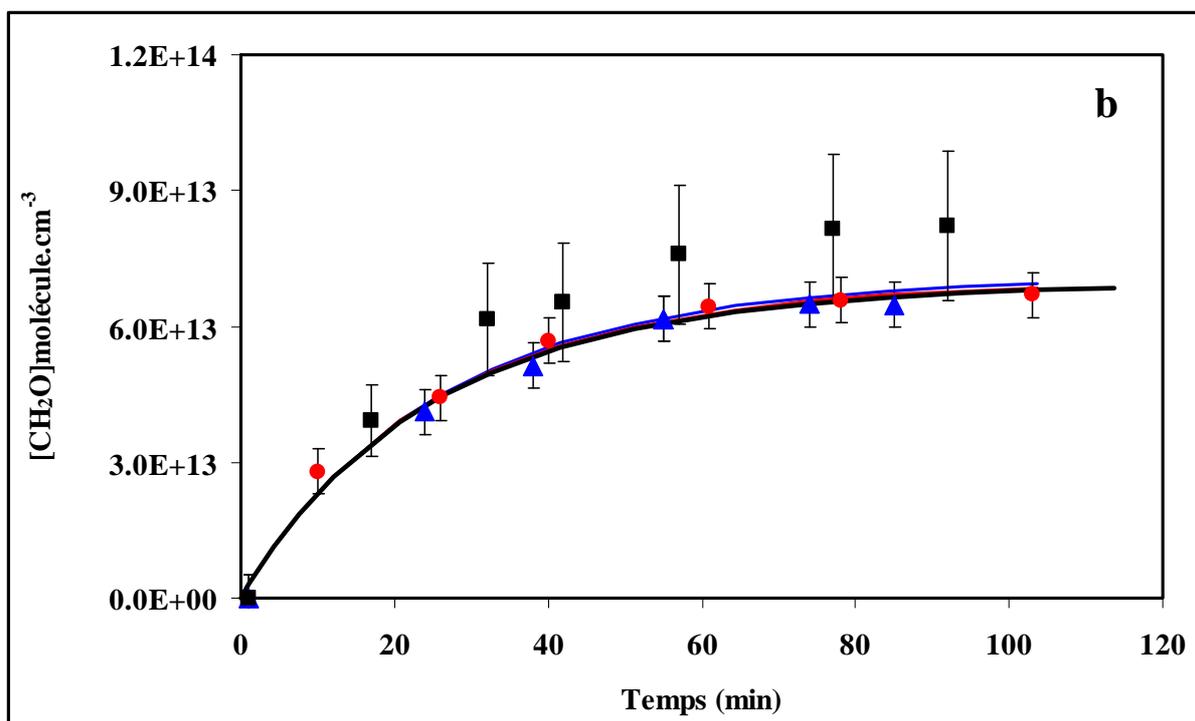
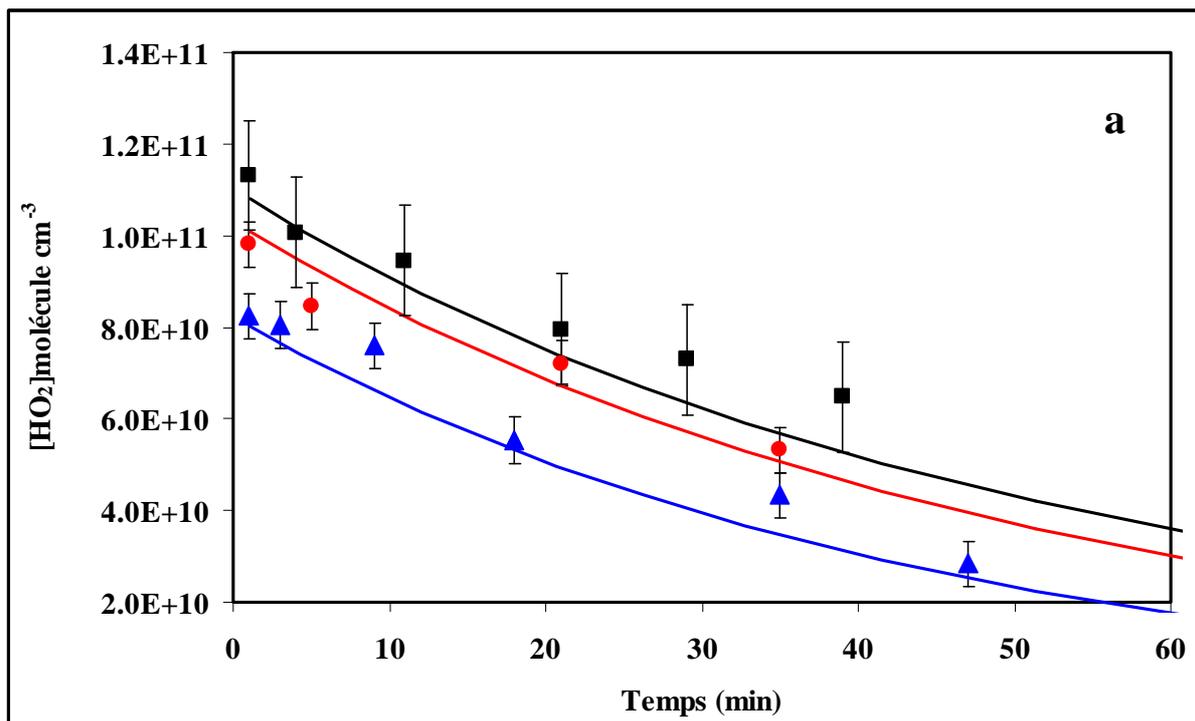
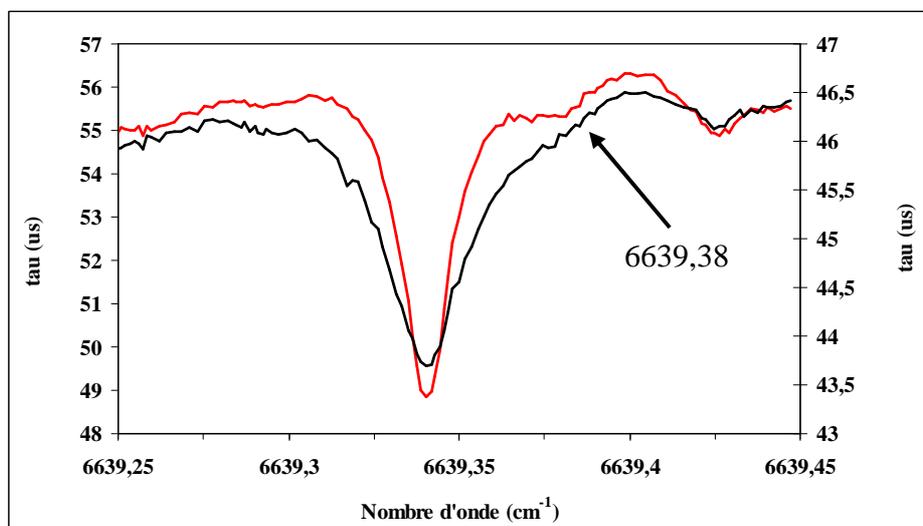


Figure 55. Variation temporelle des concentrations en  $\text{HO}_2$  (a) et  $\text{CH}_2\text{O}$  (b) en fonction de la pression :  $[\text{Cl}_2]_0 : 9,3 \times 10^{13}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 : 6,7 \times 10^{14}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$ .

■ : 70 Torr ● : 18 Torr ▲ : 5 Torr. Les courbes correspondent aux simulations numériques.

Sur la Figure 55 (b), on constate que les concentrations en formaldéhyde pour l'expérience à 70 Torr sont supérieures de ~20% aux concentrations à 5 et 18 Torr, alors que les simulations indiquent des profils identiques aux 3 pressions. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet de pression sur les raies spectrales, raies qui s'élargissent lorsque la pression augmente. Ceci est bien visible sur la Figure 56 dans le cas de l'expérience à 70 Torr, où la raie de formaldéhyde est plus aplatie. La détermination du  $\tau_0$  (ligne de base) sera donc plus délicate. D'autre part, l'incertitude sur la section efficace de  $\text{CH}_2\text{O}$  à 70 Torr est plus importante qu'à 5 et 18 Torr et estimée à environ 50 %.



**Figure 56. Comparaison des raies de formaldéhyde à deux pressions : (raie rouge à 18 Torr de pression, raie noire à 70 Torr de pression)**

Les paramètres utilisés dans les simulations pour chacune des 3 expériences sont repris dans le Tableau 13.

**Tableau 13 : Valeurs des paramètres de la simulation  $[\text{Cl}]_0$  et  $j_{\text{Cl}}$  ajustés dans la simulation pour les 3 expériences**

Expérience	$[\text{Cl}]_0$ (molécule. $\text{cm}^{-3}$ )	$j_{\text{Cl}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$J_{42}=j_{\text{Cl}} - k_{\text{d-Cl}_2}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
1, 2, 3	$1,3 \times 10^6$	$5,8 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$

### ***IV.3.5. Influence de $[Cl_2]_0$ sur les profils temporels de $HO_2$ et de $CH_2O$***

Afin de connaître l'influence de la concentration initiale de  $Cl_2$  sur la formation des produits de réaction, nous avons réalisé trois expériences à 18 Torr en injectant 0,46, 0,93 et  $2,8 \times 10^{14}$  molécules. $cm^{-3}$  de  $Cl_2$ , et en gardant la même concentration initiale en  $CH_3OH$  ( $1,35 \times 10^{15}$  molécule. $cm^{-3}$ ) et 4 lampes de photolyse pour chaque expérience. Le rapport de concentration  $[CH_3OH]_0/[Cl_2]_0$  est maintenu à des valeurs  $> 5$  afin de favoriser la réaction méthanol + Cl dans le système et de limiter les réactions secondaires impliquant Cl.

Comme dans les expériences décrites dans le paragraphe précédent, les concentrations en formaldéhyde et en radicaux hydroperoxydes ont été suivies expérimentalement en fonction du temps puis comparées avec les simulations numériques. Dans l'expérience avec la concentration en  $Cl_2$  la plus faible, la raie de  $HO_2$  était trop faible pour être exploitée ; la simulation numérique correspondante est présentée en se basant sur le profil expérimental de  $CH_2O$ .

Comme précédemment, après une formation très rapide non visible (moins d'une seconde), la concentration photostationnaire en  $HO_2$  diminue lentement au cours du temps, à cause de la disparition progressive du réactif limitant ( $Cl_2$ ) et de la consommation du  $HO_2$  par réaction mutuelle (Figure 57). Par ailleurs, sur la courbe (b), on observe une formation continue de  $CH_2O$  qui tend vers un plateau (source consommée mais quasiment pas de puits). La concentration au plateau augmente avec la concentration initiale en  $Cl_2$  et (comme dans la section précédente) représente moins de 50 % de la quantité prévue de formaldéhyde.

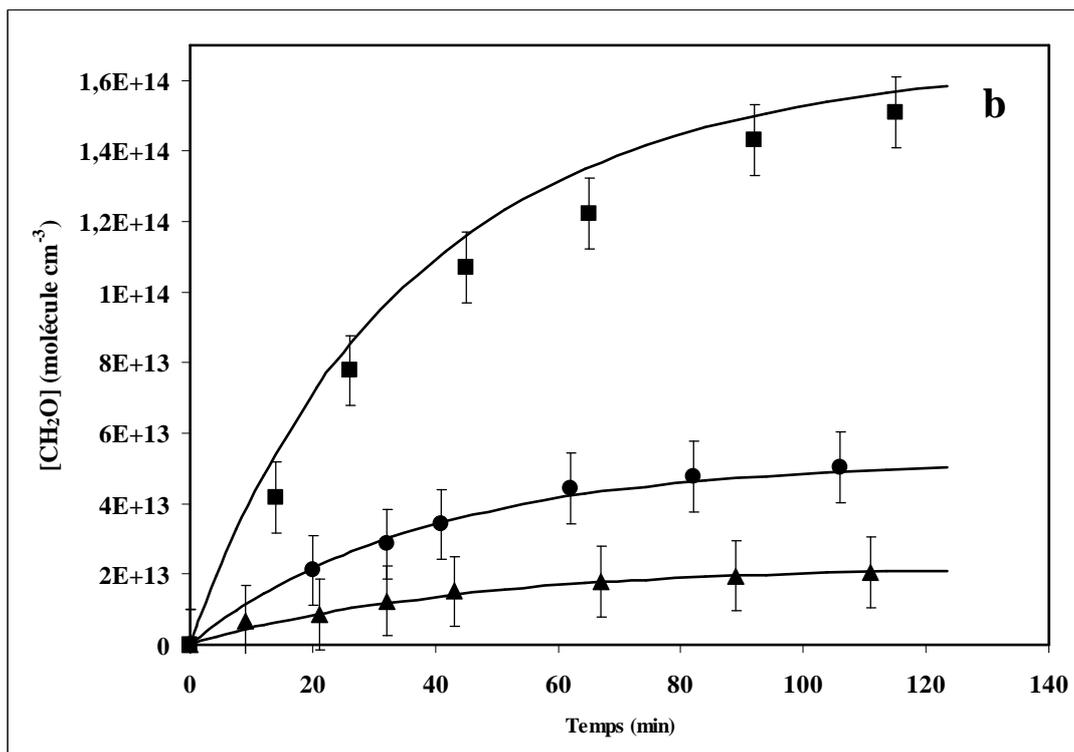
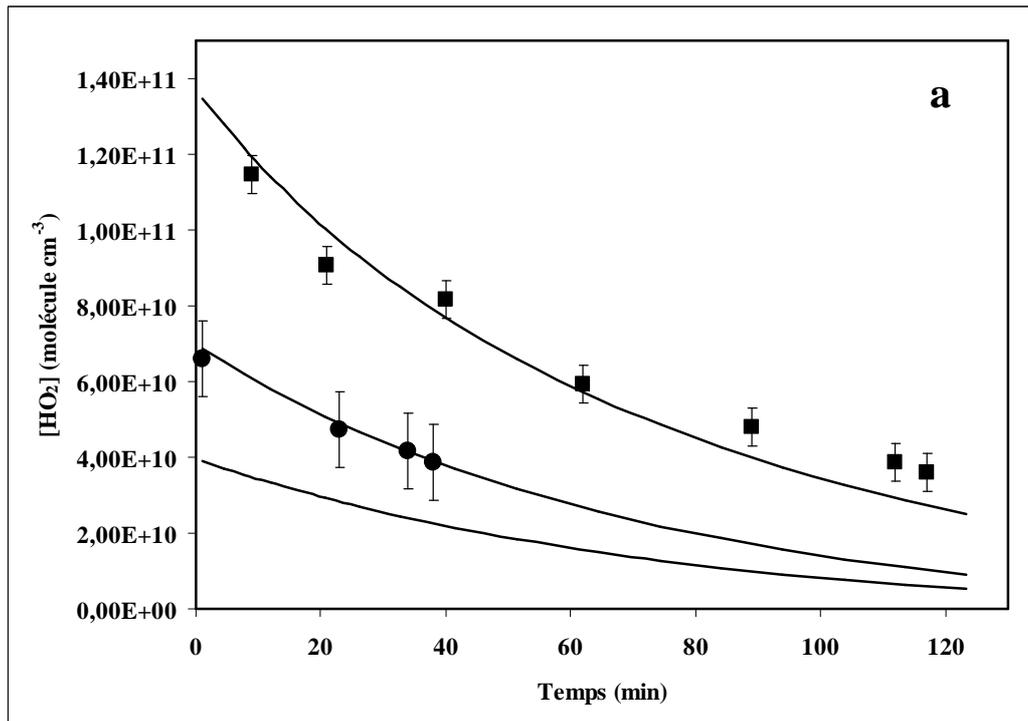


Figure 57. Evolution temporelle des concentrations en HO<sub>2</sub> (a) et CH<sub>2</sub>O (b) en fonction de [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> (molécule cm<sup>-3</sup>) : ■ : 2,8 × 10<sup>14</sup> ; ● : 0,93 × 10<sup>14</sup> ; ▲ : 0,46 × 10<sup>14</sup>. Les courbes correspondent aux simulations numériques [CH<sub>3</sub>OH]<sub>0</sub> : 1,35 × 10<sup>15</sup> molécule.cm<sup>-3</sup>, 4 lampes.

Les simulations numériques réalisées reproduisent très bien les points expérimentaux, à la fois pour HO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>O. Les paramètres utilisés dans les simulations pour chacune des 3 expériences sont repris dans le Tableau 14.

**Tableau 14 : Valeurs des paramètres de la simulation [Cl]<sub>0</sub> et j<sub>Cl</sub> ajustés dans la simulation pour les 3 expériences**

Expérience	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (molécule.cm <sup>-3</sup> )	[Cl] <sub>0</sub> (molécule.cm <sup>-3</sup> )	j <sub>Cl</sub> (s <sup>-1</sup> )	J <sub>42</sub> =j <sub>Cl</sub> - k <sub>d-Cl2</sub> (s <sup>-1</sup> )
1	0,46 × 10 <sup>14</sup>	1,2 × 10 <sup>5</sup>	3,9 × 10 <sup>-4</sup>	1,4 × 10 <sup>-4</sup>
2	0,9 × 10 <sup>14</sup>	3,2 × 10 <sup>5</sup>	4,2 × 10 <sup>-4</sup>	1,7 × 10 <sup>-4</sup>
3	2,8 × 10 <sup>14</sup>	1,1 × 10 <sup>6</sup>	3,8 × 10 <sup>-4</sup>	1,3 × 10 <sup>-4</sup>

#### ***IV.3.6. Influence de la puissance de photolyse sur les profils temporels de HO<sub>2</sub> et de CH<sub>2</sub>O***

Dans cette partie, trois expériences ont été réalisées en faisant varier la puissance de photolyse (4, 8 et 12 lampes) et en gardant les concentrations initiales en Cl<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>OH constantes à 2,8 × 10<sup>14</sup> et 1,3 × 10<sup>15</sup> molécule.cm<sup>-3</sup> respectivement. Les concentrations en HO<sub>2</sub> et en CH<sub>2</sub>O sont enregistrées au cours du temps dans chaque expérience (Figure 58).

Sur la courbe (a) de la Figure 58, on remarque que les concentrations initiales du radical HO<sub>2</sub> dépendent directement de la puissance de photolyse : plus on augmente le nombre de lampes, plus les concentrations de HO<sub>2</sub> dans le réacteur sont élevées. Comme précédemment, le formaldéhyde tend vers un plateau (courbe (b)). Sa vitesse de formation initiale augmente avec le nombre de lampes, en accord avec l'équation cinétique.

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = k_{43} \times [Cl] \times [CH_3OH]_0 \approx 2j_{42} \times [Cl_2]_0 \quad (E19)$$

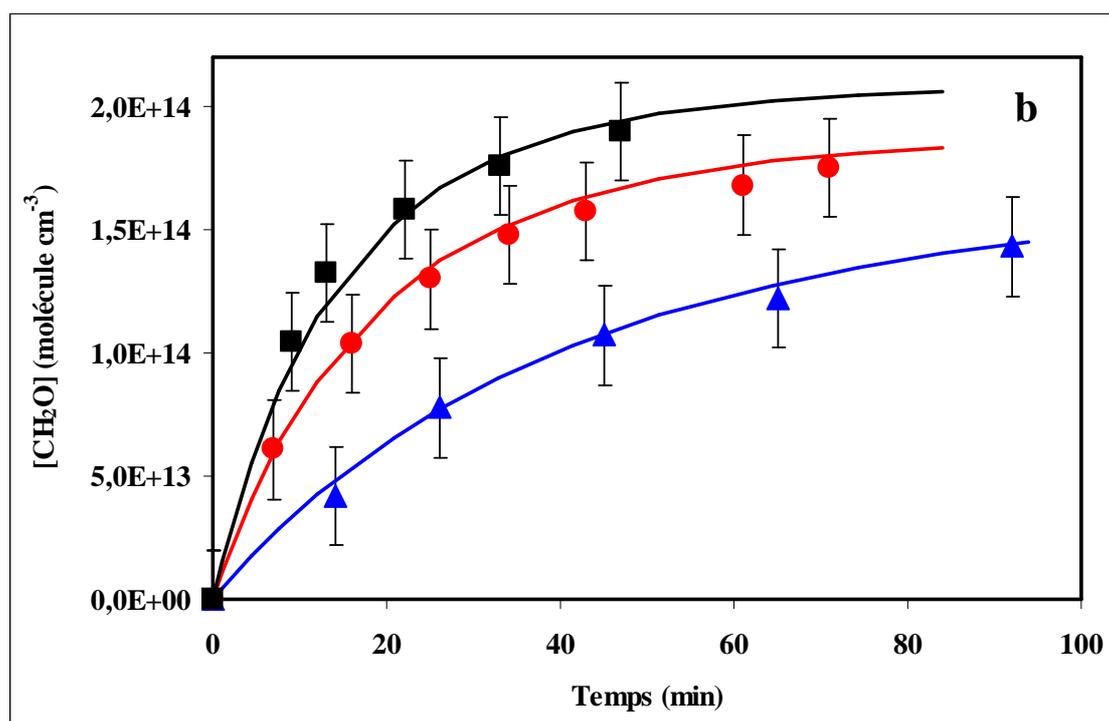
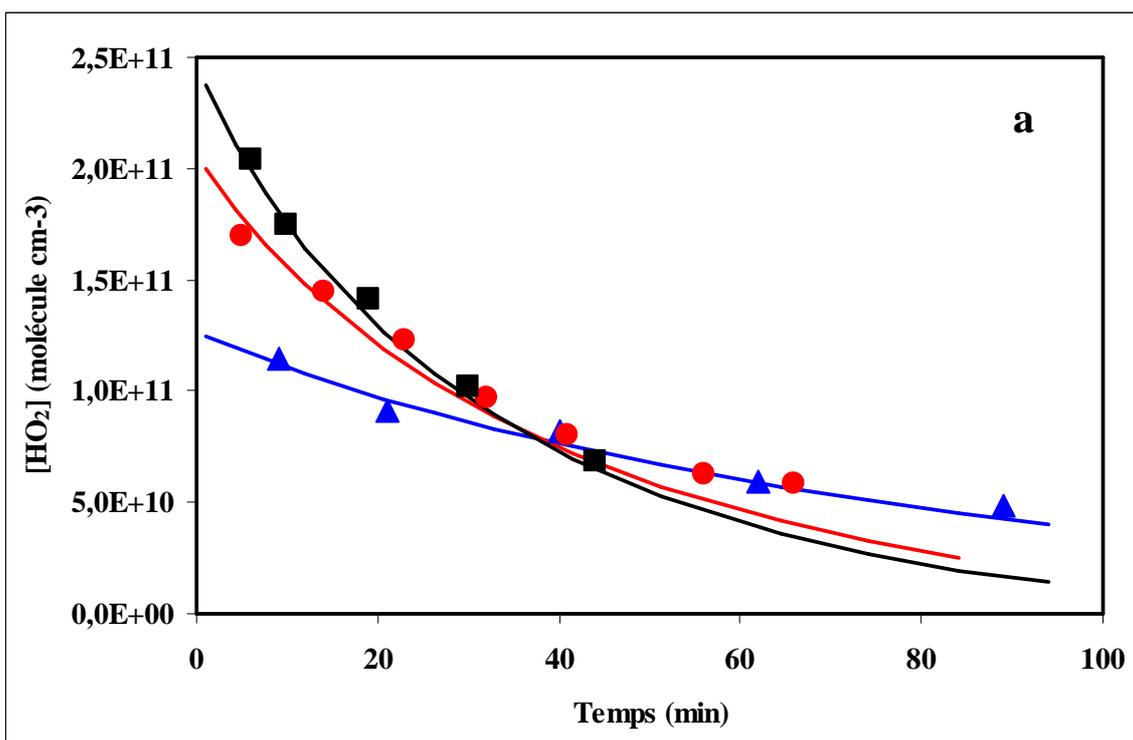


Figure 58. Evolution temporelle des concentrations en  $\text{HO}_2$  (a) et  $\text{CH}_2\text{O}$  (b) en fonction de la puissance de photolyse ;  $\blacksquare$  : 12 lampes,  $\bullet$  : 8 lampes,  $\blacktriangle$  : 4 lampes. Les courbes correspondent aux simulations numériques  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 : 1,35 \times 10^{15} \text{ molécule.cm}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}_2]_0 : 2,8 \times 10^{14} \text{ molécule.cm}^{-3}$ .

Les simulations numériques réalisées reproduisent très bien les points expérimentaux, à la fois pour HO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>O. Les paramètres utilisés dans les simulations pour chacune des 3 expériences sont repris dans le Tableau 15.

**Tableau 15 : Valeurs des paramètres de la simulation [Cl]<sub>0</sub> et j<sub>Cl</sub> ajustés dans la simulation pour les 3 expériences**

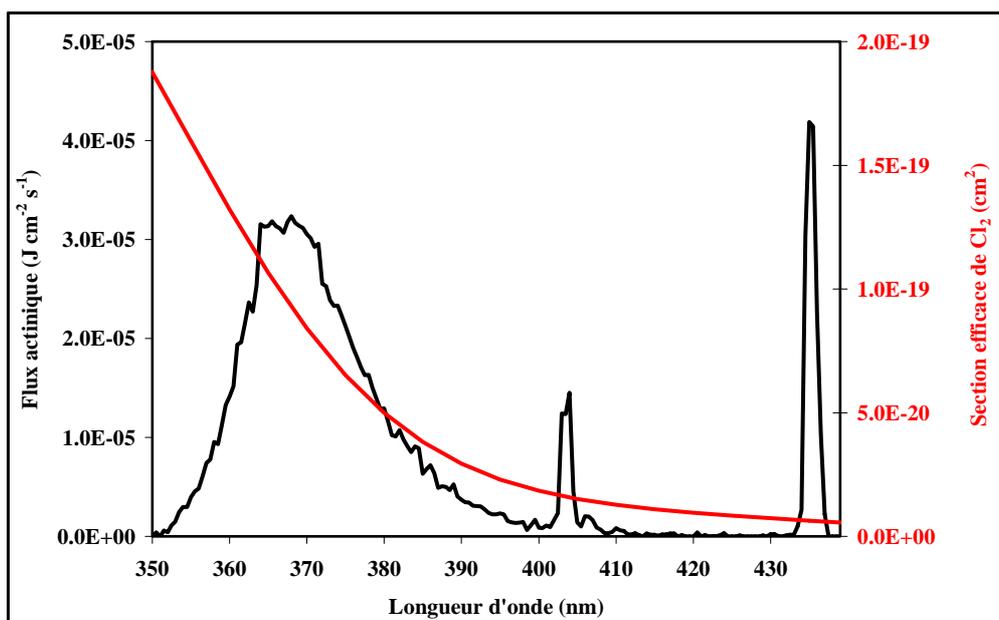
Expérience	Nombre de lampes	[Cl] <sub>0</sub> (molécule.cm <sup>-3</sup> )	j <sub>Cl</sub> (s <sup>-1</sup> )	J <sub>42</sub> =j <sub>Cl</sub> - k <sub>d-Cl2</sub> (s <sup>-1</sup> )
1	4	1,1 × 10 <sup>6</sup>	3,8 × 10 <sup>-4</sup>	1,3 × 10 <sup>-4</sup>
2	8	2,2 × 10 <sup>6</sup>	5,9 × 10 <sup>-4</sup>	3,4 × 10 <sup>-4</sup>
3	12	3,4 × 10 <sup>6</sup>	8,5 × 10 <sup>-4</sup>	6 × 10 <sup>-4</sup>

### ***IV.3.7. Détermination du taux de photolyse de Cl<sub>2</sub>***

Le taux de photolyse de Cl<sub>2</sub> peut être déterminé de plusieurs manières : (i) à partir du flux radiatif pour 8 lampes mesuré dans la chambre de simulation et des sections efficaces d'absorption de Cl<sub>2</sub> ; (ii) à partir des concentrations en HO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>O mesurées expérimentalement ; (iii) à partir des simulations numériques précédentes. Ces trois méthodes de détermination et leurs résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

#### ***IV.3.7.1. A partir du flux radiatif***

Le flux de photolyse mesuré dans la chambre pour 8 lampes et le spectre d'absorption du Cl<sub>2</sub> entre 350 nm et 440 nm [Atkinson et al, 2004] sont présentés sur la Figure 59.



**Figure 59. Spectre d'émission des lampes de la CSA mesuré au laboratoire (en noir) et spectre d'absorption de  $\text{Cl}_2$  (en rouge).**

En se basant sur l'équation E3, nous avons déterminé un taux de photolyse de  $\text{Cl}_2$  ( $j_{42}$ ) pour 8 lampes fluorescentes à  $2,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

#### ***IV.3.7.2. A partir des concentrations en $\text{HO}_2$ et $\text{CH}_2\text{O}$***

1) En utilisant l'approximation de l'état quasi stationnaire appliquée sur  $\text{HO}_2$  et  $\text{Cl}$ , on peut écrire :

$$\left( \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} \right) = 0 = k_{43} \times [\text{Cl}] \times [\text{CH}_3\text{OH}] - 2 \times k_{26} \times [\text{HO}_2]^2 - k_D \times [\text{HO}_2] \quad (\text{E20})$$

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 = j_{42} \times 2 \times [\text{Cl}_2] - k_{43} \times [\text{Cl}] \times [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (\text{E21})$$

La réaction du  $\text{Cl}$  avec le formaldéhyde et sa diffusion aux parois ont été négligées devant la réaction  $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH}$ , beaucoup plus rapides.

L'égalité des deux équations appliquée à  $t = 0$  donne l'équation permettant de déterminer  $j_{42}$  :

$$j_{42} = \frac{2 \times k_{26} \times [\text{HO}_2]_0^2 + k_D \times [\text{HO}_2]_0}{2 \times [\text{Cl}_2]_0} \quad (\text{E22})$$

Nous avons appliqué l'équation E22 sur les expériences réalisées à 8 lampes de photolyse et une valeur moyenne de  $j_{42} = (2,56 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a ainsi été obtenue.

2) En écrivant l'équation cinétique de formation initiale de formaldéhyde et l'approximation de l'état quasi stationnaire appliquée sur  $\text{HO}_2$ , on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} \right)_0 = k_{43} \times [\text{Cl}] \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0 \\ \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 = j_{42} \times 2 \times [\text{Cl}_2] - k_{43} \times [\text{Cl}] \times [\text{CH}_3\text{OH}] \end{array} \right. \quad (\text{E19})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} \right)_0 = k_{43} \times [\text{Cl}] \times [\text{CH}_3\text{OH}]_0 \\ \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 = j_{42} \times 2 \times [\text{Cl}_2] - k_{43} \times [\text{Cl}] \times [\text{CH}_3\text{OH}] \end{array} \right. \quad (\text{E21})$$

Ce qui conduit à écrire l'équation reliant la formation initiale de formaldéhyde au taux de photolyse de  $\text{Cl}_2$   $j_{42}$  :

$$\left( \frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} \right)_0 = j_{42} \times 2 \times [\text{Cl}_2]_0 \quad (\text{E23})$$

Le taux de photolyse  $j_{42}$  est déterminé en utilisant l'équation (E23) pour les expériences à 8 lampes. Une valeur de  $j_{42} = (2,20 \pm 0,42) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a été obtenue, cette valeur est proche de celle déterminée en utilisant l'équation E20

### ***IV.3.7.3. A partir des simulations numériques***

Dans les simulations numériques, le taux de décroissance exponentielle du Cl ( $j_{\text{Cl}} = j_{42} + k_{\text{d-Cl}_2}$ ) est ajusté sur la forme de la courbe de formation du  $\text{CH}_2\text{O}$ . Pour 8 lampes, la moyenne des  $j_{39}$  obtenus à partir des simulations fournit une valeur de :  $j_{42} = (3,35 \pm 0,21) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , significativement supérieure à celles calculées précédemment.

#### ***IV.3.7.4. Comparaison des résultats***

L'ensemble des valeurs de taux de photolyse déterminées par les différentes méthodes est reporté dans le Tableau 16.

**Tableau 16. Valeurs des taux de photolyse de Cl<sub>2</sub> déterminées par différentes méthodes pour 8 lampes**

Méthode de détermination	Flux radiatif	Expérimentale		Simulation
J <sub>42</sub> (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )	2,01	(E22)	(E23)	3,35
		2,56	2,20	

On remarque sur le Tableau 16 que les valeurs déterminées à partir du flux radiatif et à partir des concentrations mesurées sont très proches. Le taux de photolyse de Cl<sub>2</sub> déterminée par la simulation est plus grand par rapport aux valeurs de taux déterminées par le flux radiatif et les valeurs expérimentales. La constante de perte de Cl<sub>2</sub> sur les parois utilisée ( $k_{d-Cl_2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) peut être à l'origine de cet écart car elle est estimée à partir de la constante de diffusion des gaz.

## Conclusion

L'étude du système chimique initié par la réaction  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}$  a permis de valider le nouveau réacteur développé pour la mesure in situ du radical  $\text{HO}_2$ . L'ensemble des résultats expérimentaux permet de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le radical  $\text{HO}_2$  a été observé pour la première fois par cw-CRDS in situ dans une chambre de simulation atmosphérique. La limite de détection du  $\text{HO}_2$  est d'environ  $1 \times 10^{10}$  molécule. $\text{cm}^{-3}$  pour la raie à  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ L'étude des cinétiques rapides de disparition du radical  $\text{HO}_2$  a confirmé les capacités de résolution temporelle de la cw-CRDS ; la constante de vitesse de la réaction  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$  déterminée à 18 Torr est en très bon accord avec la littérature, ce qui confirme notamment la valeur de la section efficace de la raie à  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$  déterminée par [Thiébaud et al, 2007].
- ✓ La diffusion du radical  $\text{HO}_2$  aux parois du réacteur est significative, notamment pour des pressions de moins de 30 Torr environ. Elle engendre des concentrations photostationnaires de  $\text{HO}_2$  dans le réacteur plus faibles à basse pression, ce qui pourrait avoir un impact sur le mécanisme réactionnel.
- ✓ Le taux de photolyse de  $\text{Cl}_2$  a pu être déterminé par quatre méthodes : (i) en utilisant la cinétique de formation de  $\text{CH}_2\text{O}$ , (ii) en utilisant les concentrations photostationnaires de  $\text{HO}_2$ , (iii) à partir du flux radiatif et du spectre d'absorption du  $\text{Cl}_2$  et (iv) via les simulations numériques. Les trois méthodes expérimentales sont en bon accord et fournissent une valeur moyenne du taux de photolyse de  $\text{Cl}_2$  à 8 lampes égale à  $(2,25 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .
- ✓ Les simulations numériques reproduisent fidèlement les profils temporels en  $\text{HO}_2$  et  $\text{CH}_2\text{O}$ , mais les concentrations observées en formaldéhyde apparaissent significativement plus faibles que les valeurs attendues. De nouvelles expériences sont nécessaires pour comprendre ce désaccord.

## *Conclusion générale et perspectives*

Le développement d'une nouvelle chambre de simulation pour des mesures in situ d'espèces d'intérêt atmosphérique a fait l'objet de cette thèse. Les espèces traces jouent un rôle majeur dans l'équilibre atmosphérique, les réactions impliquant ces espèces traces étant à l'origine de plusieurs problématiques environnementales telles que la pollution photochimique et l'effet de serre additionnel. Nous avons vu que les processus atmosphériques initiés par le rayonnement solaire produisent des radicaux libres capables de prolonger les cycles des espèces radicalaires dans l'atmosphère, ainsi que la capacité oxydante de cette dernière. Or, ces processus de photolyse ne sont pas toujours bien connus, notamment à cause du manque d'outils permettant de mesurer les radicaux. Le radical HO<sub>2</sub> en particulier, est une espèce clé dans la compréhension des processus atmosphériques, car il est présent dans la plupart des processus atmosphériques de dégradation des composés organiques volatils. Les chambres de simulation atmosphérique, largement utilisées pour étudier les mécanismes d'oxydation des COV, utilise toutefois très peu de techniques de mesure d'espèces radicalaires, malgré tout l'intérêt qu'il y en aurait.

Il existe un certain nombre de techniques permettant de mesurer le radical HO<sub>2</sub>, sur le terrain et au laboratoire, avec des avantages, des inconvénients et des limites de détection propres. La cw-CRDS est une technique récente et prometteuse pour la mesure de HO<sub>2</sub> au laboratoire, grâce à sa résolution spectrale, sa bonne sensibilité et sa rapidité. Les objectifs de cette thèse était donc : de développer un nouvel outil basé sur le couplage entre une chambre de simulation atmosphérique et un spectromètre cw-CRDS et de démontrer les performances et l'intérêt d'un tel dispositif en étudiant deux système réactionnels relativement connus : la photolyse de méthyle nitrite CH<sub>3</sub>ONO et la réaction Cl + CH<sub>3</sub>OH.

Nous avons rappelé dans un premier temps quelques exemples de chambres de simulation atmosphérique parmi les plus connues, puis décrit brièvement la chambre de simulation atmosphérique souple en Téflon™ présente à l'Ecole des Mines de Douai. Malgré son couplage à une cellule cw-CRDS, ce dispositif ne permet pas de mesurer des espèces radicalaires. Nous avons alors présenté la démarche scientifique adoptée pour réaliser les objectifs de ce projet de recherche.

Le développement du système CSA-CRDS a fait l'objet du chapitre 2 : les choix techniques dans la construction du réacteur rigide ont été exposés, ainsi que l'intégration de la technique CRDS dans le réacteur et la procédure d'alignement du montage optique, qui a été l'étape la plus délicate dans le développement du système CSA-CRDS et a demandé quelques mois de travail à elle seule.

Les résultats obtenus dans l'étude du mécanisme de photolyse du MN ont été présentés dans le chapitre 3. L'apport majeur de cette étude est la première détection du HONO dans la réaction  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONO}$ , confirmant ainsi les hypothèses de [Cox et al, 1980]. La section efficace du HONO estimée par des simulations numériques du mécanisme réactionnel est en très bon accord avec la très récente détermination de [Jain et al, 2011]. Nous avons aussi souligné la confusion entre les raies de HONO et de  $\text{NO}_2$  dans l'article de [Zhao et al, 2007] et avons réalisé le spectre de  $\text{NO}_2$  vers  $1,5 \mu\text{m}$ . La détermination du taux de photolyse du méthyle nitrite a permis de caractériser le système d'irradiation du dispositif développé.

Il est clair maintenant que la technique cw-CRDS permet l'identification et la quantification de plusieurs composés en même temps, ce qui offre une caractérisation plus approfondie des mécanismes réactionnels. Cette étude a donné lieu à un article dans une revue internationale :

**M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen and P. Coddeville**

First direct detection of HONO in the reaction of methylnitrite ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) with OH radicals  
Environmental Science and Technology, 45 (2011) pp. 608

Le quatrième chapitre a été dédié aux résultats obtenus dans l'étude de la réaction  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}$ . Cette étude a été choisie car la réaction est très bien connue et est une source simple de radical  $\text{HO}_2$ . Pour la première fois à notre connaissance, le radical  $\text{HO}_2$  a été détecté dans une CSA par la technique cw-CRDS. Les capacités de résolution temporelle de la cw-CRDS nous ont permis de déterminer la constante de vitesse de la réaction mutuelle  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$  en très bon accord avec la littérature, ce qui confirme notamment la valeur de la section efficace de la raie à  $6638,20 \text{ cm}^{-1}$  déterminée par [Thiébaud et al, 2007]. L'importance de la diffusion du radical  $\text{HO}_2$  sur les parois du réacteur a également été soulignée.

La simulation des cinétiques de formation du  $\text{HO}_2$  et du formaldéhyde a permis la détermination du taux de photolyse de  $\text{Cl}_2$ , en bon accord avec la valeur théorique calculée à

partir du flux radiatif et du spectre d'absorption du Cl<sub>2</sub>. Un article a été soumis dans une revue internationale :

**M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen and P. Coddeville**

First cavity ring-down spectroscopy HO<sub>2</sub> measurements in a large photoreactor  
Zeitschrift für Physikalische Chemie, 225 (2011), pp. 983

Au début de ma thèse, j'ai également participé à l'étude de la réactivité de la 2,3-pentanedione dans la chambre de simulation souple en utilisant la CPG comme moyen analytique. Dans cette étude, les cinétiques de disparition de la 2,3-pentanedione par les voies de photolyse, de l'oxydation par le radical OH et de l'oxydation par l'atome de chlore ont été étudiées. Une partie des résultats de ce travail a donné lieu à un article dans une revue internationale :

**E. Szabó, M. Djehiche, M. Riva, C. Fittschen, P. Coddeville, D. Sarzyński, A. Tomas and S Dóbé**

Atmospheric Chemistry of 2,3-Pentanedione: Photolysis and Reaction with OH Radicals  
Journal of Physical Chemistry A, 115 (2011), pp. 9160

Le couplage réalisé dans ce travail entre la technique cw-CRDS et une chambre de simulation atmosphérique rigide a permis d'apporter de nouvelles connaissances dans la réactivité atmosphérique. Cependant, ce système pourrait être amélioré en intégrant un outil supplémentaire permettant l'identification et la quantification des composés organiques volatils dans le réacteur. Le dispositif comprenant la canne de prélèvement présenté au point II.5.6 sera testé dans la prochaine thèse. D'autres outils, comme la spectroscopie IRTF in situ ou la spectrométrie de masse à ionisation chimique pourraient être envisagés dans le futur.

D'autre part, nous avons vu que le radical HO<sub>2</sub> est notamment produit dans les processus de photolyse des composés carbonylés. Ainsi, il est prévu d'utiliser le couplage développé à l'étude de la photochimie atmosphérique de composés carbonylés, en particulier les  $\alpha$ -dicarbonylés ( $\geq 5C$ ). Nous avons récemment montré que ces composés se photolysent facilement dans la troposphère, mais leur photochimie reste mal connue dans la littérature.



## Références bibliographiques

### A

**H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda.**

Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical chamber  
*Environmental Science & Technology*, 13 (1979), pp. 471.

**B.Y. Andersson, R.A. Cox, M.E. Jenkin.**

The effect of methanol on the self reaction of HO<sub>2</sub> radicals  
*International Journal of Chemical Kinetics*, 20 (1988), pp. 283.

**M.P.S. Andersen, M.D. Hurley, J.C. Ball, W.F. Schneider, T.J. Wallington, O.J. Nielsen.**  
CF<sub>3</sub>CH(ONO)CF<sub>3</sub>: Synthesis, IR spectrum, and use as OH radical source for kinetic and mechanistic studies

*International Journal of Chemical Kinetics*, 35 (2003), pp. 159.

**R. Atkinson.**

Atmospheric Chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>  
*Atmospheric Environment*, 34 (2000), pp. 2063.

**R. Atkinson.**

Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds.  
*Atmospheric Environment*, 41 (2007), pp. 200.

**R. Atkinson and J. Arey.**

Atmospheric degradation of volatile organic compounds  
*Chemical Reviews*, 103 (2003), pp. 4605.

**R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe.**

Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O-x, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species.

*Atmospheric Chemistry & Physics*, 4 (2004), pp. 1461.

**R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe.**

Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II –reactions of organic species

*Atmospheric Chemistry & Physics*, 6 (2006), pp. 3625.

## B

**M.R. De Backer-Barilly, A. Barbe, V.I.G. Tyuterev, D. Romanini, B. Moeskops, A. Campargue.**

Fourier transform and high sensitivity cw-cavity ringdown absorption spectroscopies of ozone in the 6030-6130  $\text{cm}^{-1}$  region. First observation and analysis of the  $3\nu_1+3\nu_3$  and  $2\nu_2+5\nu_3$  bands.

*Journal of Molecular Structure*, 780 (2006), pp. 225.

**B. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Jr.**

Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere

London, Academic Press (2000), 969 p.

**I. Barnes and K.J. Rudzinski**

Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes

*NATO Science Series, IV. Earth and Environmental Sciences – Vol. 62, Springer, Dordrecht, NL, (2004), 457 p.*

**P. Biggs, C.E. Canosa-Mas, J.M. Fracheboud.**

Investigation into the pressure-dependence between 1 and 10 Torr of the reactions of  $\text{NO}_2$  with  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{O}$

*Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993), pp. 4163.

**W.J. Bloss, J.D. Lee, D.E. Heard, R.A. Salmon, S.J.B. Bauguitte, H.K. Roscoe, A.E. Jones**

Observations of OH and  $\text{HO}_2$  radicals in coastal Antarctica

*Atmospheric Chemistry & Physics*, 7 (2007), pp. 2893.

**W.H. Brune, P.S. Stevens, J.H. Mather.**

Measuring OH and  $\text{HO}_2$  in the troposphere by laser-induced fluorescence at low pressure

*Journal of Atmospheric Sciences*, 52 (1995), pp. 3328.

## C

**B. Calpini, F. Jeanneret, M. Bourqui, A. Clappier, R. Vajtai, H.v.d. Bergh.**

Direct measurement of the total reaction rate of OH in the atmosphere

*EDP sciences*, 27 (1999), pp. 328.

**C.A. Cantrell, R.E. Shetter, J.G. Calvert, F.L. Eisele, E. Williams, K. Baumann, W.H. Brune, P.S. Stevens, and J.H. Mather.**

Peroxy Radicals from photostationary state deviations and steady state calculations during the tropospheric OH photochemistry

*Geophysical Research Letters*, 102 (1997), pp. 6369.

**C.A. Cantrell and D.H. Stedman.**

A possible technique for the measurement of atmospheric peroxy radicals

*Geophysical Research Letters*. 9 (1982), pp. 846.

**C.A. Cantrell, D.H. Stedman, G.J. Wendell.**

Measurement of atmospheric peroxy radicals by chemical amplification  
*Analytical Chemistry*, 56 (1984), pp. 1496.

**F. Caralp, M.T. Rayez, W. Forst, N. Gomez, B. Delcroix, C. Fittschen, P. Devolder.**

Kinetic and mechanistic study of the pressure and temperature dependence of the reaction  
 $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$   
*Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 94 (1998), pp. 3321.

**L.E. Christensen, M. Okumura, S.P. Sander, R.J. Salawitch, G.C. Toon, B. Sen, J.F. Blavier, K.W. Jucks.**

Kinetics of  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ : Implications for stratospheric  $\text{H}_2\text{O}_2$   
*Geophysical Research Letters*, 29 (2002), pp. 1299.

**A. Colette, G. Ancellet, F. Borchi.**

Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. P1.  
*Atmospheric Environment* 39 (2005), pp. 5409.

**R.A. Cox and J.P. Burrows.**

Kinetics and mechanism of the disproportionation of  $\text{HO}_2$  in the gas phase  
*Journal of Physical Chemistry*, 83 (1979), pp. 2560.

**R.A. Cox, R.G. Derwent and S.V. Kearsley, L. Batt and K.G. Patrick.**

Photolysis of methyl nitrite: kinetics of the reaction of the methoxy radical with  $\text{O}_2$   
*Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 13 (1980), pp. 149.

**R.A. Cox and R. G. Derwent.**

The chemistry of nitrous acid, HONO  
*Journal of Photochemistry*, 52 (1976), pp. 23.

**R.A. Cox and G. S. Tyndall.**

Rate constants for the reactions of  $\text{CH}_3\text{O}_2$  with  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  using molecular modulation spectroscopy  
*Journal of Chemical Society*, 76 (1980), pp. 153.

**M.A. Crawford, T.J. Wallington, J.J. Szente, M.M. Maricq, J.S. Francisco.**

Kinetics and mechanism of the Acetylperoxy +  $\text{HO}_2$  reaction  
*Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999), pp. 365.

**S. Crunaire, J. Tarmoul, C. Fittschen, A. Tomas, B. Lemoine, P. Coddeville.**

Use of cw-CRDS for studying the atmospheric oxidation of acetic acid in a simulation chamber  
*Applied Physics B Lasers and Optics*, 85 (2006), pp: 467.

## D-F

**M.R. De Backer-Barilly, A. Barbe, V.I.G. Tyuterev, D. Romanini, B. Moeskops, A. Campargue.**

Fourier transform and high sensitivity cw-cavity ringdown absorption spectroscopies of ozone in the 6030-6130  $\text{cm}^{-1}$  region. First observation and analysis of the  $3\nu_1+3\nu_3$  and  $2\nu_2+5\nu_3$  bands.

*Journal of Molecular Structure*, 780 (2006), pp. 225.

**R. Delmas, G. Mégie, V. H. Peuch**

Physique et chimie de l'atmosphère

*Edition Belin*, (2005), 639 p.

**H. Fuchs, T. Brauers, R. Häsel, F. Holland, D. Mihelcic, P. Müsgen, F. Rohrer, R. Wegener, A. Hofzumahaus.**

Intercomparison of peroxy radical measurements obtained at atmospheric conditions by laser-induced fluorescence and electron spin resonance spectroscopy

*Atmospheric Measurement Techniques*, 2 (2009), pp. 55.

**H. Fuchs, T. Brauers, H. P. Dorn, H. Harder, R. Häsel, A. Hofzumahaus, F. Holland, Y. Kanaya, Y. Kajii, D. Kubistin, S. Lou, M. Martinez, K. Miyamoto, S. Nishida, M. Rudolf, E. Schlosser, A. Wahner, A. Yoshino, U. Schurath.**

Technical Note: Formal blind intercomparison of  $\text{HO}_2$  measurements in the atmosphere simulation chamber SAPHIR during the HOxComp campaign

*Atmospheric Chemistry & Physics*, 10 (2010), pp. 12233.

**B.J. Finlayson-Pitts, L.M. Wingen, A.L. Sumner, D. Syomin, K. A. Ramazan**

The Heterogeneous hydrolysis of  $\text{NO}_2$  in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: an integrated mechanism

*Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003), pp. 223.

**M.J. Frost and I.W.M. Smith**

Rate constants for the reactions of  $\text{CH}_3\text{O}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  with  $\text{NO}$  over a range of temperature and total pressure

*Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990), pp. 1757.

## G-H

**D. Grosjean, E.L. Williams.**

Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics

*Atmospheric Environment, Part A*, 26 (1992), pp. 1395.

**J.M. Guilmot, F. Melen, M. Herman.**

Rovibrational parameters for cis-nitrous acid

*Journal of Molecular Spectroscopy*, 160 (1993), pp. 401.

**A.J. Haagen-Smit.**

Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog.  
*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, (1952), pp. 1342.

**T.M. Hard, R.J. O'Brian, C.Y. Chan, A.A. Mehrabzadeh.**

Tropospheric free radical determination by FAGE,  
*Environmental Science & Technology*, 18 (1984), pp. 768.

**A.S. Hasson, G.S. Tyndall, J.J. Orlando.**

A product yield study of the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with ethyl peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), Acetyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and Acetonyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Radicals  
*Journal of Physical Chemistry A*, 108 (2004), pp. 5979.

**E.D. Heard and M.J. Pilling.**

Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Troposphere  
*Chemical Reviews*, 103 (2003), pp. 5163.

**J.R. Holmes, R.J. O'Brien, J.H. Crabtree, T.A. Hecht, J.H. Seinfeld.**

Measurement of ultraviolet radiation intensity in photochemical smog studies  
*Environmental Science & Technology*, 7 (1973), pp. 519.

## **I-J-K**

**J.D. Ingle and S.R. Crouch.**

Spectrochemical analysis  
*Spectrochimica Acta*, 43(1988), pp. 1509.

**C. Jain, P. Morajkar, C. Schoemeacker, B. Viskolcz, C. Fittschen.**

Measurement of absolute absorption cross sections for HONO in the near infrared region by cw-CRDS technique coupled to laser photolysis  
*Journal of Physical Chemistry A*, DOI: 10.1021/jp203001y (2011)

**M.E. Jenkin and K.C. Clemitshaw.**

Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer.  
*Atmospheric Environment*, 34 (2000), pp. 2499.

**M.E. Jenkin, G.D. Hayman, R.A. Cox.**

The chemistry of CH<sub>3</sub>O during the photolysis of methyl nitrite  
*Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 42 (1988), pp. 187.

**M.E. Jenkin, M.D. Hurley, T.J. Wallington.**

Investigation of the radical product channel of the CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction in the gas phase  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007), pp. 3149.

**H. Kogelnik and T. Li.**

Laser Beams and Resonators  
*Applied Optics*, 5 (1966), pp. 1312.

## L-M-N

**G. Lammel and J.N. Cape.**

Nitrous acid and nitrite in the atmosphere.  
*Chemical Society Review*, 25 (1996), pp. 361.

**H. Levy II.**

Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted.  
*Science*, 173 (1971), pp. 141.

**Y. Liu, R. Morales-Cueto, J. Hargrove, D. Medina, J. Zhang.**

Measurements of peroxy radicals using chemical amplification-cavity ring down spectroscopy  
*Environmental Science & Technology*, 43 (2009), pp. 7791.

**T.R. Marrero, E.A. Mason.**

Gaseous diffusion coefficient  
*Journal of Physical Chemistry*, 1 (1972), pp. 116.

**E. Martinez, J. Albaladejo, E. Jimenez.**

Temperature dependence of the limiting low- and high-pressure rate constants for the  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{He}$  reaction over the 250-390 K temperature range  
*Chemical Physics Letters*, 329 (2000), pp. 191.

**W.J. Massman.**

A review of the molecular diffusivities of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ , and  $\text{NO}_2$  in air,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  near STP.  
*Atmospheric Environment*, 32 (1998), pp. 1111.

**Mazurenka, M.; Orr-Ewing, A. J.; Peverall, R.; Ritchie, G. A. D.,**

Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers.  
*Annual Reports Chemistry*, 101 (2005), pp. 100.

**J.A. McCaulley, S.M. Anderson, J.B. Jeffries.**

Kinetics of the reaction of  $\text{CH}_3\text{O}$  with  $\text{NO}_2$   
*Chemical Physics Letters*, 115 (1985), pp. 180.

**J.A. McCaulley, A.M. Moyle, M.F. Golde, S.M. Anderson and F. Kaufman.**

Kinetics of the reactions of  $\text{CH}_3\text{O}$  and  $\text{CD}_3\text{O}$  with  $\text{NO}$   
*Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990), pp. 4001.

**D. Mihelcic, D.H. Ehhalt, G. Kulessa, J. Klomfass, M. Trainer, U. Schmidt.**

Measurements of free radicals in the atmosphere by matrix isolation and electron paramagnetic resonance  
*Pure and Applied Geophysics*, 116 (1978), pp. 5360.

**D. Mihelcic, F. Holland, A. Hofzumahaus, L. Hoppe, P. M'usgen, H.W. P'atz, and G.K. Moortgat.**

Peroxy radicals during BERLIOZ at Pabstthum: Measurements, radical budgets and ozone production  
*Journal of Geophysical Research*, 108 (2003), pp. 8254.

**S. Miyano and K. Tonokura.**

Measurements of nitrogen-broadening coefficients in the  $\nu_3$  band of the hydroperoxyl radical using a continuous wave quantum cascade laser  
*Journal of Molecular Spectroscopy*, 265 (2011), pp. 47.

**I. Mudway, F. Kelly.**

An investigation of inhaled ozone dose and the magnitude of Airway inflammation in healthy adults  
*American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 169 (2004), pp. 1089.

## P

**A.E. Parker, D. Amédro, C. Schoemaeker, C. Fittschen.**

OH radical reactivity measurements by FAGE  
*Environmental Engineering and Management*, 10 (2011), pp. 107.

**D. Perner, D. H Ehhalt, H. W. Peatz, U. Platt, E. P. Roeth.**

OH Radicals in the lower troposphere  
*Geophysical Research Letters*, 3 (1976), pp. 466.

**S. Pinceloup, G. Laverdet, F. Maguin, J.F. Doussin, P. Carlier and G. Le Bras.**

Laboratory investigation of the photooxidation of formaldehyde combining FTIR analysis of stable species and HO<sub>2</sub> detection by the chemical amplifier technique  
*Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 157 (2003), pp. 275.

**U. Platt, B. Alicke, R. Dubois, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, M. Martinez and J. Stutz.**

Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ  
*Journal of Atmospheric Chemistry*, 42 (2002), pp. 359.

## Q-R-S

**B. Qi, B. Yang, Z. Wang, H. Yang and L. Liu.**

Production of radicals in the ozonolysis of propene in air  
*Science in China Series b Chemistry*, 52(2009), pp. 356.

**D. Romanini, A.A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel.**

CW-Cavity Ring Down Spectroscopy.  
*Chemical Physics letters*, 264 (1997b), pp. 316.

**S. P. Sander, R. R. Friedl, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo M. J. Molina, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, B. J. Finlayson-Pitts, P. H. Wine, R. E. Huie, V. L. Orkin.**

Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation  
*JPL Publication 06-2, Pasadena, Jet Propulsion Laboratory*, (2006)

**E. Schlosser, B. Bohn, T. Brauers, H.P. Dorn, H. Fuchs, R. Häseler, A. Hofzumahaus, F. Holland, F. Rohrer, L.O. Rupp, M. Siese, R. Tillmann and A. Wahner.**

Intercomparison of two hydroxyl radical measurement techniques at the atmosphere simulation chamber SAPHIR.

*Atmospheric Chemistry & Physics*, 56 (2007), pp. 187.

**E. Schlosser, T. Brauers, H.P. Dorn, H. Fuchs, R. H'aseler, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, Y. Kanaya, Y. Kajii, K. Miyamoto, S. Nishida, K. Watanabe, A. Yoshino, D. Kubistin, M. Martinez, M. Rudolf, H. Harder, H. Berresheim, T. Elste, C. Plass-D'ulmer, G. Stange and U. Schurath.**

Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp.

*Atmospheric Chemistry & Physics*, 9 (2009), pp. 7923.

**J.H. Seinfeld and S.P. Pandis.**

Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change

*John Wiley and Sons, inc., New York*, (1998).

**H.B. Singh and P.L. Hanst.**

Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere

*Journal of Geophysical Research*, 8 (1981), pp. 941.

**M. Staak, E.W. Gash, D.S. Venables, A.A. Ruth.**

The rotationally-resolved absorption spectrum of formaldehyde from 6547 to 6804  $\text{cm}^{-1}$

*Journal of Molecular Spectroscopy*, 229 (2005), pp. 115.

**D. Stone and D.M. Rowley.**

Kinetics of the gas phase  $\text{HO}_2$  self-reaction: effects of temperature, pressure, water and methanol vapours

*Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005), pp. 2156.

## T

**Y. Tang, S.G. Tyndall, and J.J. Orlando.**

Spectroscopic and Kinetic Properties of  $\text{HO}_2$  Radicals and the Enhancement of the  $\text{HO}_2$  Self Reaction by  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{O}$

*Journal of Physical Chemistry A*, 114 (2010), pp. 369.

**W.D. Taylor, T.D. Allston, M.J. Moscato, G.B. Fazekas, R.Koslowski, and G.A. Takacs.**

Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate

*International Journal of Chemical Kinetics*, 12 (1980), pp. 231.

**J. Thiebaud, S. Crunaire, C. Fittschen.**

Measurements of line strengths in the  $2\nu_1$  band of the  $\text{HO}_2$  radical using laser photolysis/continuous wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS)

*Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007), pp. 959.

**H.G. Tremmel, W. Junkermann, F. Slemr, U. Platt.**

On the distribution of hydrogen peroxide in the lower troposphere over the Northeast United States during late summer 1988

*Geophysical Research Letters*, 98, (1993), pp. 1083.

**G.S. Tyndall, R.A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G.K. Moortgat, M.J. Pilling, A.R. Ravishankara, T.J. Wallington.**

The atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals  
*Geophysical Research Letters*, 106 (2001), pp. 12157.

## **W-Y-Z**

**T.J. Wallington, P. Dagaut, and M.J. Kurylo.**

Ultraviolet absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase

*Chemical Reviews*, 92 (1992), pp. 667.

**J. William. y Bloss. M. David. Z. R Rowley, Anthony Cox and. Roderic. Jones.**

Rate coefficient for the BrO +HO<sub>2</sub> reaction at 298 K

*Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002), pp. 3639.

**D. Yamano, A. Yabushita, M. Kawasaki, A. Perrin.**

Absorption spectrum of nitrous acid for the n<sub>1</sub>+2v<sub>3</sub> band studied with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations

*Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 111 (2010), pp. 45.

**W. Zhao, X. Gao, L. Hao, M. Huang, T. Huang, T. Wu, W. Zhang and W. Chen.**

Use of integrated cavity output spectroscopy for studying gas phase chemistry in a smog chamber: Characterizing the photolysis of methyl nitrite (CH<sub>3</sub>ONO)

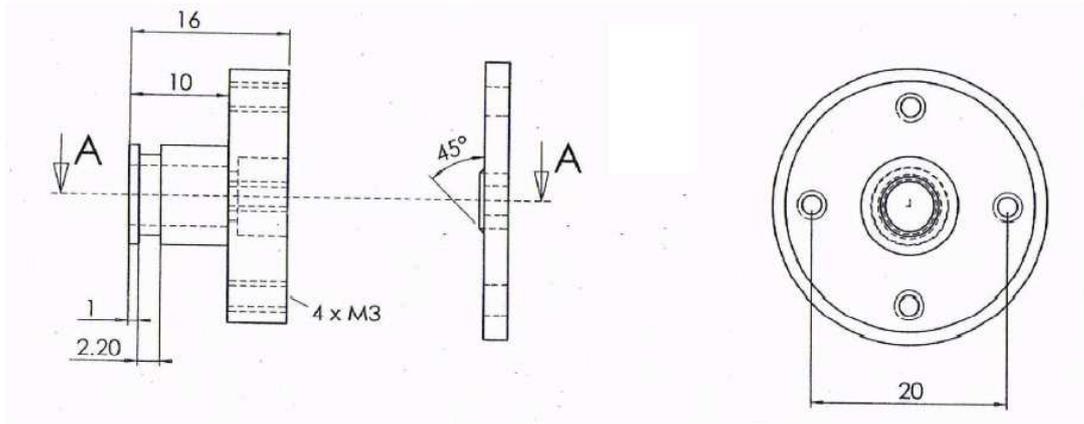
*Journal of Vibrational Spectroscopy*, 44 (2007), pp. 388.



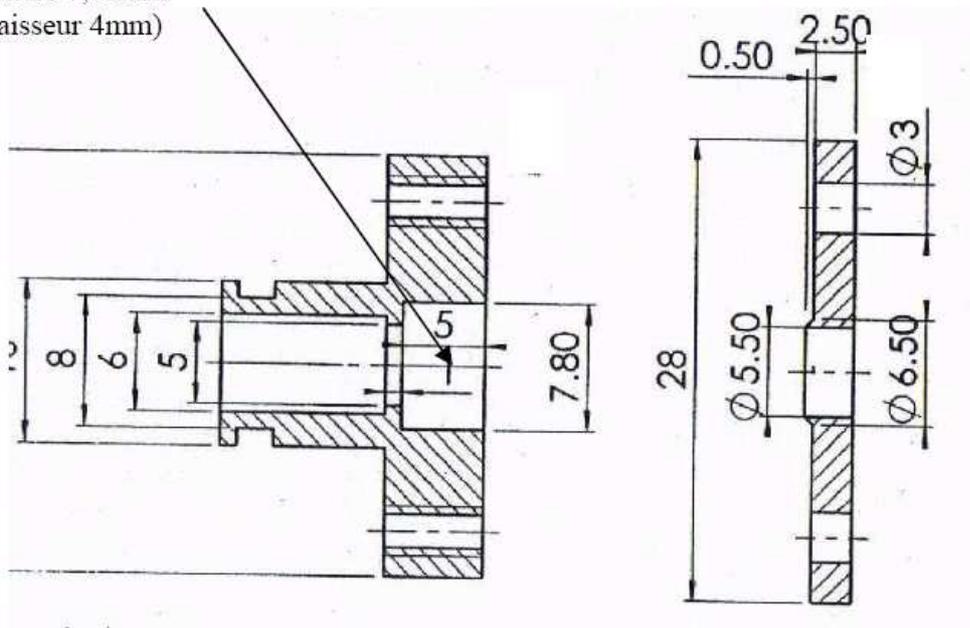
## *Annexes*

<b>A) Plan des logements pour les miroirs de la cavité</b>	<b>166</b>
<b>B) Photos du système monté</b>	<b>168</b>
<b>C) Synthèse de méthyle nitrite</b>	<b>171</b>
<b>D) Synthèse de l'acide nitreux</b>	<b>172</b>
<b>E) Publications</b>	<b>173</b>

***A. Plan des logements pour les miroirs de la cavité (d'après Romanini) et pièces de stabilisation de la cavity.***

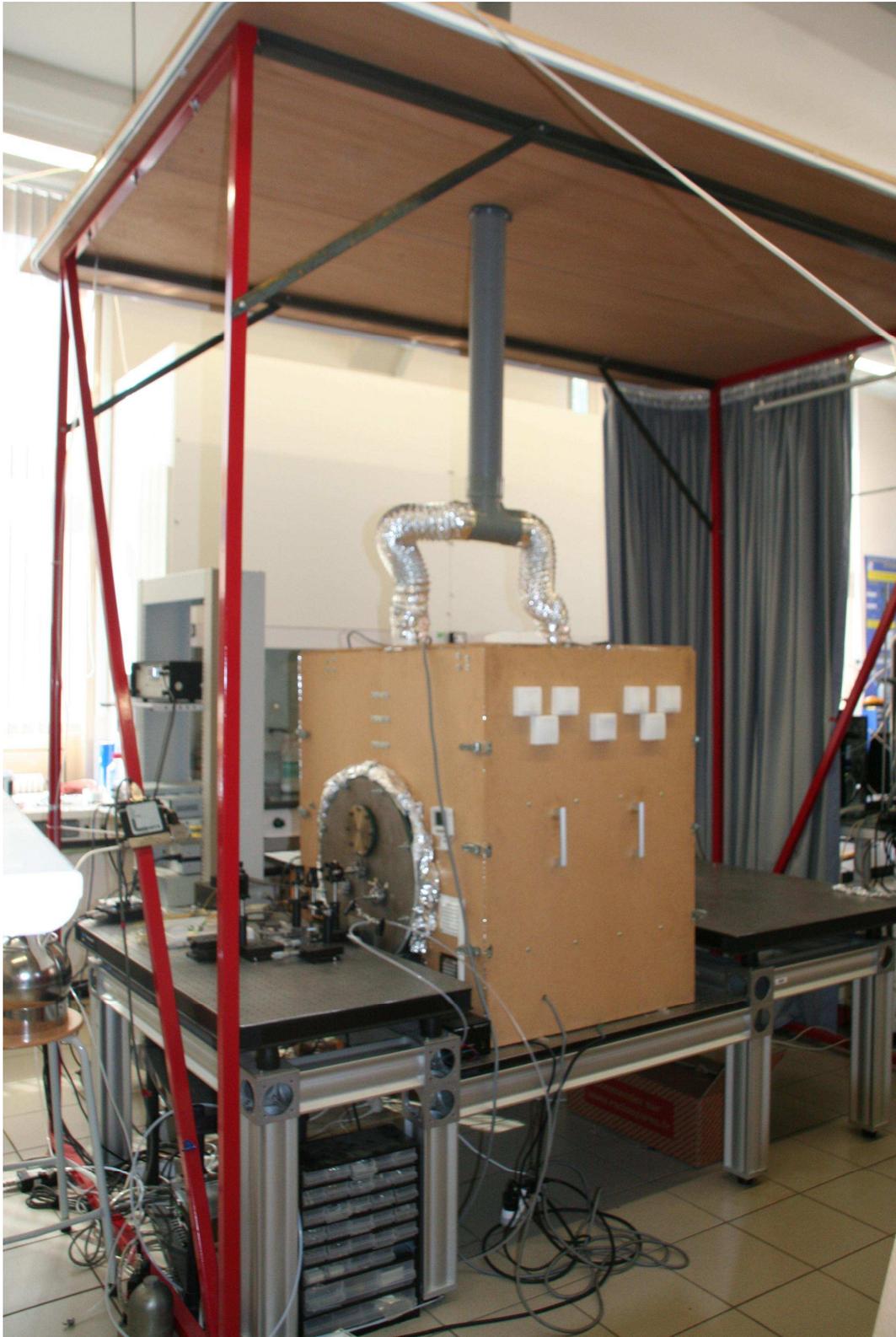


Logement pour miroir  
(diamètre 7,75mm –  
épaisseur 4mm)

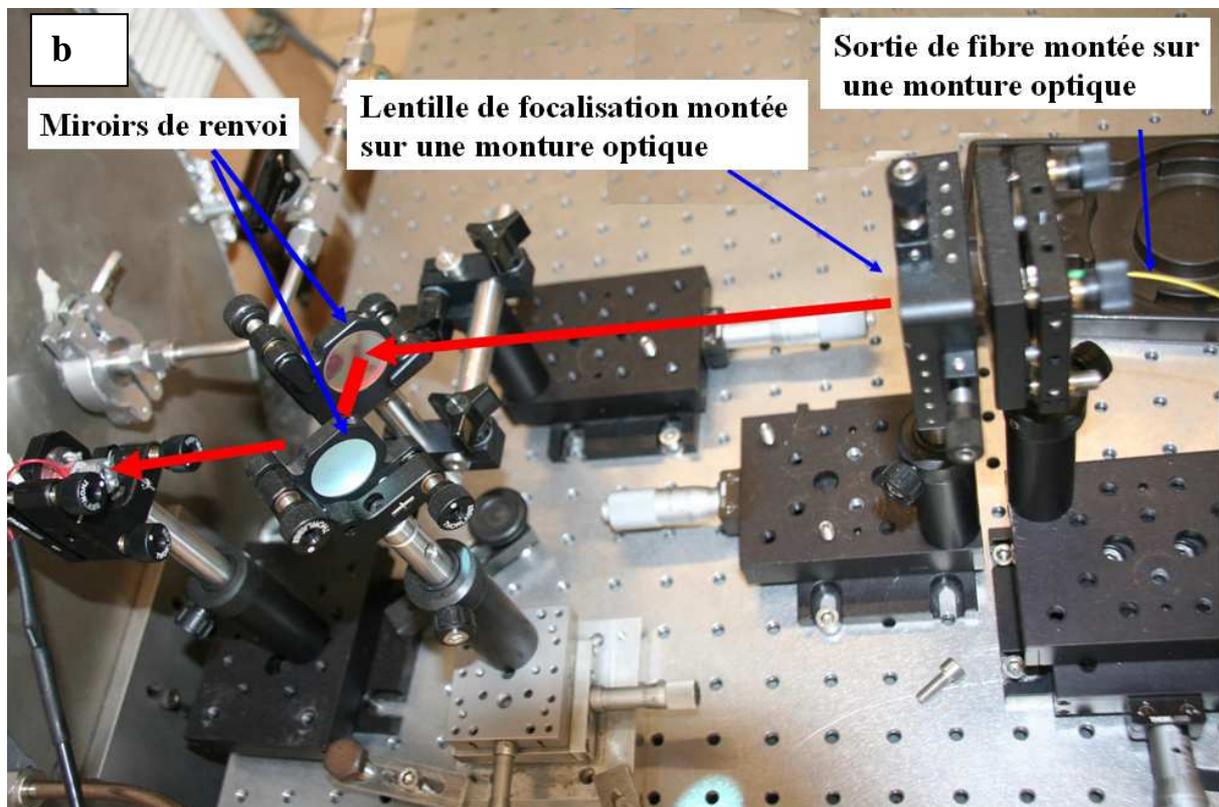
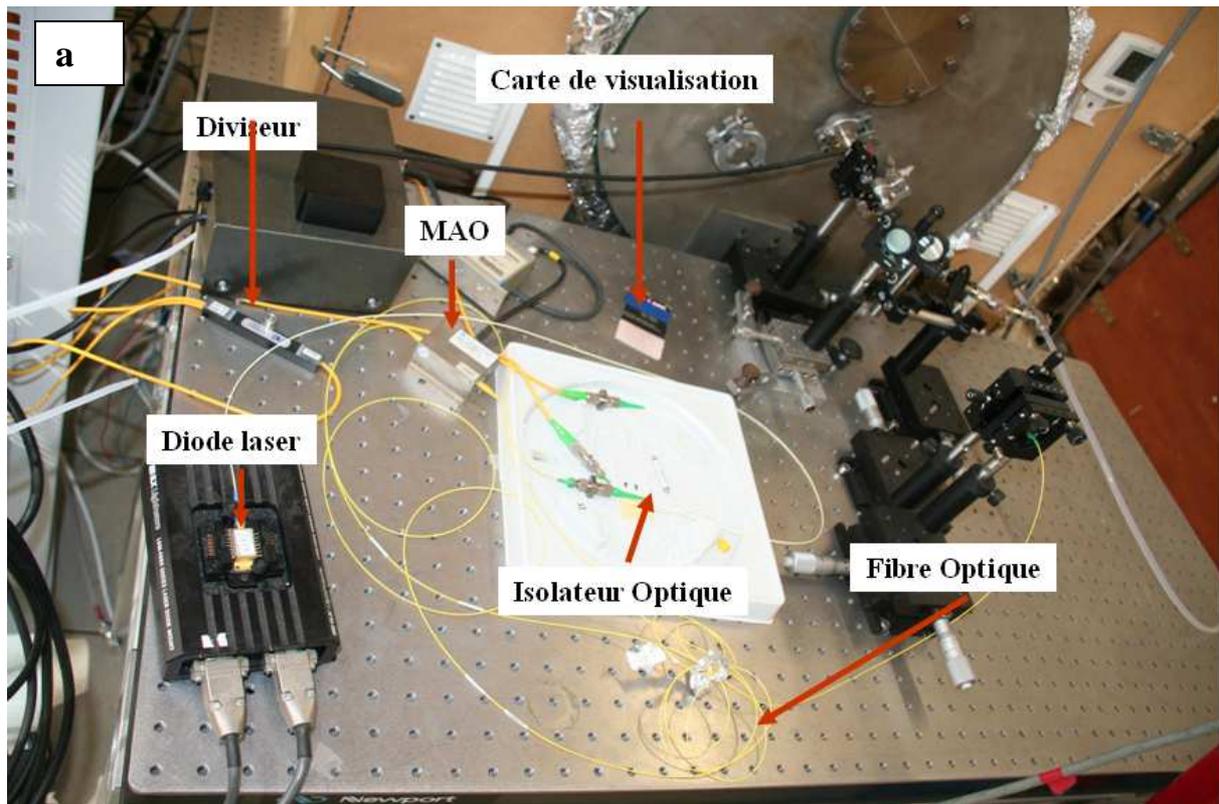


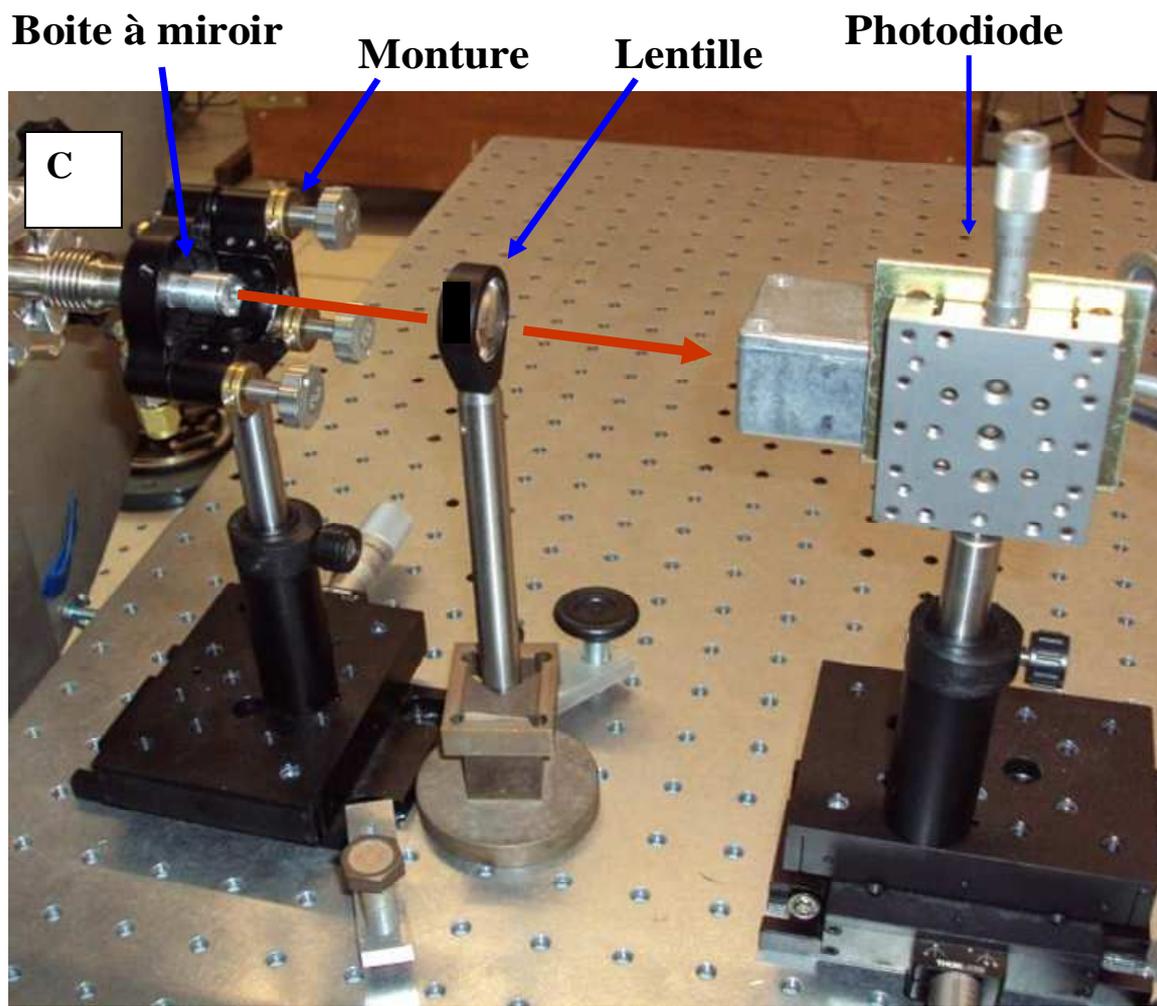


## *B. Photos du système monté*



**Figure A2.** Ensemble CSA/éléments de la cw-CRDS et tables optiques





**Figure A3.** Eléments cw-CRDS a) côté injection (vue de haut) b) zoom sur la sortie laser, lentilles et miroirs c) côté détection

### C. Synthèse du méthyle nitrite

La synthèse de méthyle nitrite est réalisée d'après [Taylor et al, 1980] en utilisant le montage décrit sur la Figure A4. Dans un ballon tricol en verre contenant 40 ml d'un mélange eau/méthanol (1:1) sont dissouts 14 g de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ). En parallèle, nous préparons 20 ml d'une solution diluée d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 50 % ; cette dernière solution est versée goutte à goutte dans le ballon. La réaction étant exothermique, le ballon doit être refroidi par un bain de glace ; le ballon est aussi protégé de la lumière pour éviter la photolyse du méthyle nitrite produit.

Le méthyle nitrite produit est transporté par un flux gazeux ( $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ , ...) d'un débit faible (30 ml/min) qui traverse le ballon, vers un piège à vapeur d'eau ( $\text{CaCl}_2$ ). Le méthyle nitrite est recueilli dans un tube en verre plongé dans un piège froid ( $-50^\circ\text{C}$ ) qui contient un mélange d'azote liquide et d'éthanol.

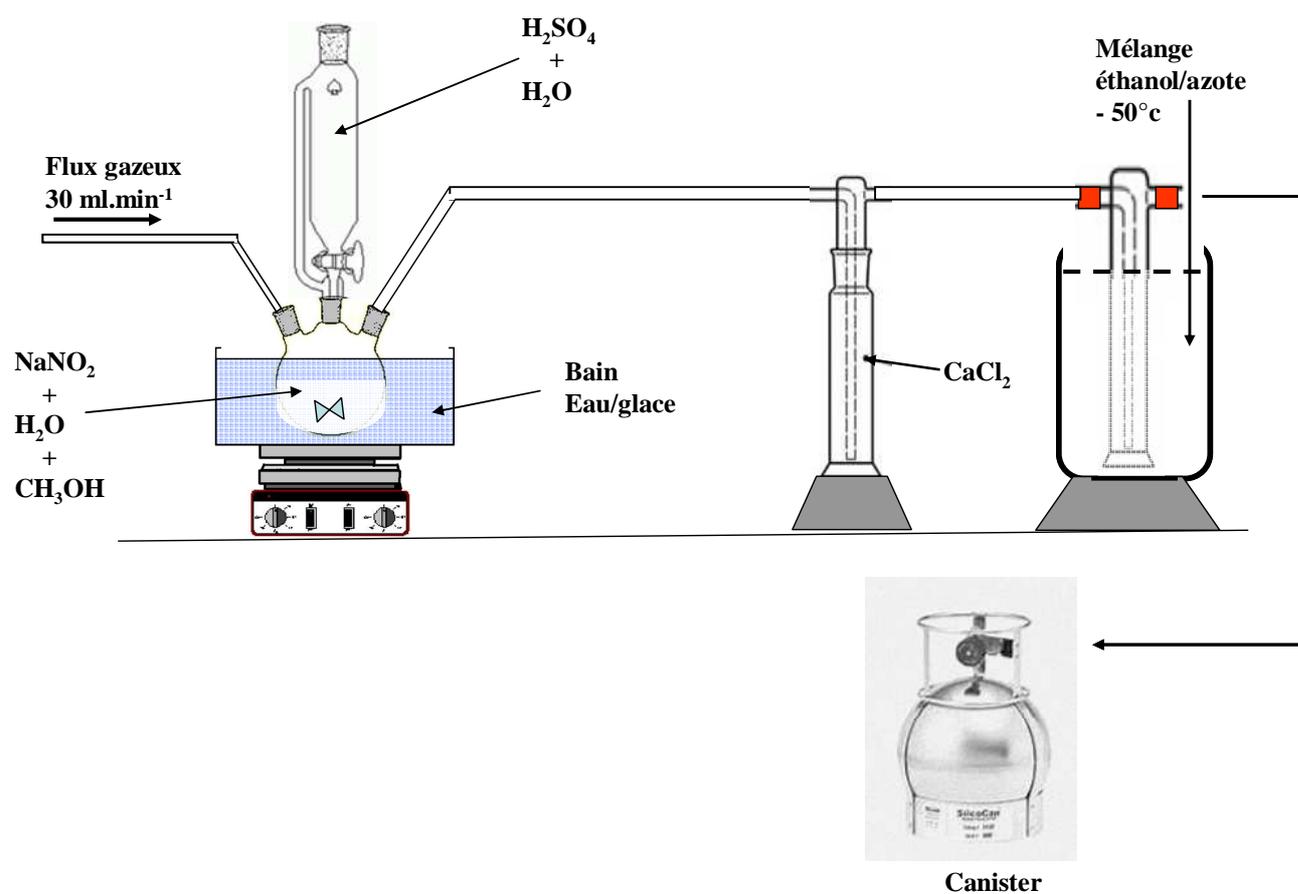


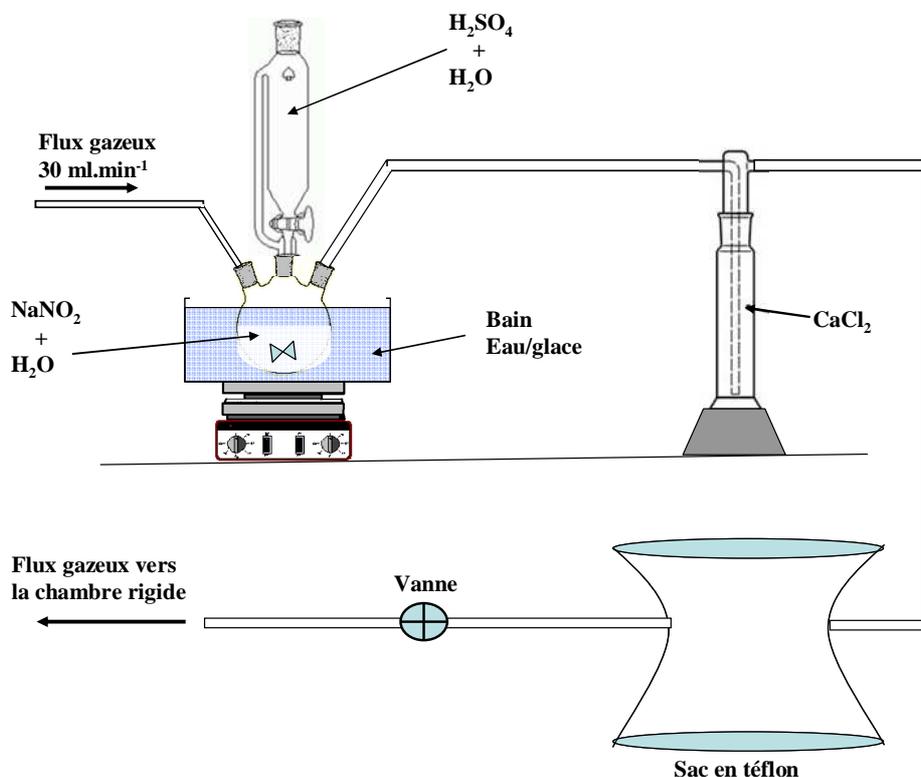
Figure A4. Schéma du montage pour la synthèse de méthyle nitrite

Le méthyle nitrite dans le tube est dégazé à température ambiante afin d'éliminer la fraction la plus volatile qui peut contenir des impuretés. L'échantillon synthétisé est ensuite transféré dans un canister sous vide puis dilué à l'azote en remplissant le canister jusqu'à 3-4 bar de pression totale. Un résidu (environ 10% de l'échantillon) est laissé dans le tube et est éliminé.

### ***D. Synthèse de l'acide nitreux (HONO)***

La synthèse de l'acide nitreux est réalisée d'après [Brink et al, 1998] en utilisant le montage décrit sur la Figure A5. Dans un ballon tricol en verre contenant 10 ml d'eau est dissout 1 g de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ). En parallèle, nous préparons 20 ml d'une solution diluée d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10 % ; cette dernière solution est versée goutte à goutte dans le ballon. La réaction étant exothermique, le ballon doit être refroidi par un bain de glace ; le ballon est aussi protégé de la lumière pour éviter la photolyse de l'acide nitreux produit.

Le HONO produit est transporté par un flux gazeux ( $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ , ...) d'un débit faible (30 ml/min) qui traverse le ballon, vers un piège à vapeur d'eau ( $\text{CaCl}_2$ ), puis est directement transféré dans un sac en Téflon™ dans l'obscurité. Ce sac est enfin connecté au réacteur à basse pression pour l'étape d'introduction du HONO.



**Figure A5.** Schéma du montage pour la synthèse de l'acide nitreux

## E. Publications

### 1. First direct detection of HONO in the reaction of methylnitrite (CH<sub>3</sub>ONO) with OH radicals

M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville.

Environ. Sci. Technol 45 (2011), pp. 608

Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 608-614

#### First Direct Detection of HONO in the Reaction of Methylnitrite (CH<sub>3</sub>ONO) with OH Radicals

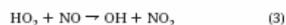
M. DJEHICHE,<sup>†,‡</sup> A. TOMAS,<sup>\*,†,‡</sup> C. FITTSCHEN,<sup>†,§</sup> AND P. CODDEVILLE<sup>†,‡</sup>  
Université Lille Nord de France, F-59500 Lille, France, École des Mines de Douai, Département Chimie-Environnement, F-59508 Douai, France, and Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère - CNRS UMR 8522, Université des Sciences et Technologies de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

Received September 8, 2010. Revised manuscript received November 16, 2010. Accepted November 17, 2010.

We report on the development of a new environmental simulation chamber coupled with an in situ continuous wave cavity ring-down spectrometer operating in the near IR (~1.5 μm). The first application reported in this paper dealt with the chemical mechanism of UV photolysis of methylnitrite (CH<sub>3</sub>ONO) in air. HONO has been detected for the first time and shown to be formed in the OH + CH<sub>3</sub>ONO reaction. A dense spectrum of *cis*-HONO absorption lines has been observed near 1.5 μm, in agreement with a previous study (Guillot et al.). CH<sub>2</sub>O has been measured as primary product with good sensitivity and time resolution. In contrast to Zhao et al., we did not detect any NO<sub>2</sub> absorption features in this wavelength range. Calibration experiments provided very low NO<sub>2</sub> absorption cross sections in this region (~10<sup>-22</sup> cm<sup>2</sup>), leading to conclude that NO<sub>2</sub> cannot be observed in this wavelength range in the presence of equal amounts of CH<sub>2</sub>O.

#### Introduction

Methylnitrite (CH<sub>3</sub>ONO), hereafter noted MN, is an organic compound largely used in environmental simulation chamber experiments to investigate the OH reaction kinetics of atmospheric interest. It is well known that the OH radical controls the removal of organics from the troposphere. Because of strong absorption features of CH<sub>3</sub>ONO in the UV region and especially in the near-UV (300–450 nm) range (1), methylnitrite photodissociates easily giving rise to OH radicals following the well-known reaction chain (2):



This process has allowed the study of many OH reaction kinetics of atmospheric interest in the past 30 years (2–4). The photolysis of methylnitrite in the near-UV range has also been used as a convenient source of methoxy radicals

\* Corresponding author phone: 00.33.3.27.71.26.51; fax: 00.33.3.27.71.29.14; e-mail: alexandre.tomas@mines-douai.fr.

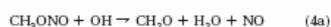
<sup>†</sup> Université Lille Nord de France.

<sup>‡</sup> École des Mines de Douai.

<sup>§</sup> Université des Sciences et Technologies de Lille.

CH<sub>3</sub>O, one of the most important intermediates in atmospheric chemistry (5, 6).

Although the first steps in the photolysis of methylnitrite are quite well known, this is not the case for the subsequent chemistry. The reaction of the OH radicals, produced in reaction (3), with CH<sub>3</sub>ONO is assumed to be governed through two channels:



with a fairly low rate constant of  $k_4 = 2.8 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at ambient temperature (7).

Channel (4a) corresponds to the direct H-abstraction by OH from the methyl group, whereas channel (4b) is thought to proceed via OH addition forming the CH<sub>3</sub>ON(OH)O adduct followed by decomposition yielding CH<sub>3</sub>O and HONO (8). A branching ratio  $k_{4a}/k_{4b} = 1.25$  has been suggested based on the NO time profiles in the initial stages of the photolysis reaction, yet without detecting HONO formation (8). In a more recent study, Zhao et al. (9) investigated the photolysis of CH<sub>3</sub>ONO using an experimental set up, similar to the one presented in this work: an atmospheric simulation chamber coupled to integrated cavity output spectroscopy near 1.5 μm. They interpreted the observed time-resolved absorption features as the formation of NO<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>O. However, no quantification of the observed absorption signals was presented. Also, they observed a rapid decay of NO<sub>2</sub> concentration after turning off the lamps, while the CH<sub>2</sub>O concentration was stable. Such a time evolution of the two products is difficult to reconcile.

#### Experimental Section

Cavity ring-down spectroscopy with continuous wave light (cw-CRDS) is a fairly new technique. It has been implemented by many groups in various research fields and the reader is invited to refer to good reviews (10–12) for more details on the fundamentals of the technique.

The experimental setup is schematically reproduced on Figure 1. The photoreactor consists of a quartz cylindrical cell of 110 L (80 cm length, 44 cm internal diameter) closed by two stainless steel flanges. The quartz material was chosen because of its high transparency level allowing photolysis experiments up to the UV–C range to be done. The reactor is placed inside a wooden box equipped with an irradiation system and a temperature regulation device, the latter consisting of fans fixed at the bottom of the box and flushing air-conditioned laboratory air through it. The internal walls of the box are covered with aluminum sheets to homogenize direct and reflected light emitted by the 8 fluorescent tubes (Philips TL-K 40W/05). The emission of the lamps covers the range 300–460 nm with a maximum at 365 nm. Standard vacuum KF connections have been welded on the flanges to allow easy handling of gases and to ensure that a good vacuum can be maintained inside the reaction chamber (~40 Torr with leak rate <0.5 Torr per hour). The reactor was designed to serve as spectroscopic cell for the CRDS apparatus in order to measure in situ the target species. From this point of view, the high reflectivity mirrors (Los Gatos Research, 1 m radius of curvature, ~0.9998 reflectivity) were inserted into home-made stainless steel supports fixed in the middle of the flanges through KF connections, thus forming the CRDS cavity (101 cm). The alignment of the CRDS spectrometer is carried out at atmospheric pressure; the reactor is then slowly pumped down to about 40 Torr with a frequently slight realignment.

## 2. Atmospheric Chemistry of 2,3-Pentanedione: Photolysis and Reactions with OH Radicals

E. Szabó, M. Djehiche, M. Riva, C. Fittschen, P. Coddeville, D. Sarzyński, A. Tomas and S Dóbé

Journal of Physical Chemistry A 115 (2011), pp. 9160

### Atmospheric Chemistry of 2,3-Pentanedione: Photolysis and Reaction with OH Radicals

Emese Szabó,<sup>1,†,§,||</sup> Mokhtar Djehiche,<sup>1,†</sup> Matthieu Riva,<sup>1,†</sup> Christa Fittschen,<sup>1,||</sup> Patrice Coddeville,<sup>1,†</sup> Dariusz Sarzyński,<sup>1</sup> Alexandre Tomas,<sup>\*,†,†</sup> and Sándor Dóbé<sup>§,§</sup>

<sup>†</sup>Université de Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

<sup>§</sup>École des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, 59500 Douai, France

<sup>§</sup>Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center of the Hungarian Academy of Sciences, Pusztaszeri út 59-67, H-1025 Budapest, Hungary

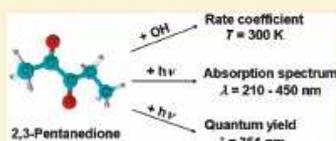
<sup>||</sup>PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère PC2A, UMR CNRS 8522, University of Lille 1, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>†</sup>Department of Physical Chemistry, Wrocław Medical University, 50-140 Wrocław, pl. Nankiera 1, Poland

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** The kinetics of the overall reaction between OH radicals and 2,3-pentanedione (1) were studied using both direct and relative kinetic methods at laboratory temperature. The low pressure fast discharge flow experiments coupled with resonance fluorescence detection of OH provided the direct rate coefficient of  $(2.25 \pm 0.44) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The relative-rate experiments were carried out both in a collapsible Teflon chamber and a Pyrex reactor in two laboratories using different reference reactions to provide the rate coefficients of  $1.95 \pm 0.27$ ,  $1.95 \pm 0.34$ , and  $2.06 \pm 0.34$ , all given in  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

The recommended value is the nonweighted average of the four determinations:  $k_1(300 \text{ K}) = (2.09 \pm 0.38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , given with  $2\sigma$  accuracy. Absorption cross sections for 2,3-pentanedione were determined: the spectrum is characterized by two wide absorption bands between 220 and 450 nm. Pulsed laser photolysis at 351 nm was used and the depletion of 2,3-pentanedione (2) was measured by GC to determine the photolysis quantum yield of  $\Phi_2 = 0.11 \pm 0.02(2\sigma)$  at 300 K and 1000 mbar synthetic air. An upper limit was estimated for the effective quantum yield of 2,3-pentanedione applying fluorescent lamps with peak wavelength of 312 nm. Relationships between molecular structure and OH reactivity, as well as the atmospheric fate of 2,3-pentanedione, have been discussed.

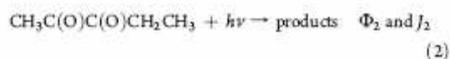


#### 1. INTRODUCTION

2,3-Pentanedione ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 2,3PD) is a constituent of natural fragrances and synthetic flavoring agents, a selective polar solvent, and a starting material for the manufacture of dyes and pharmaceuticals.<sup>1</sup> It is volatile enough to escape into the atmosphere where it is expected to react primarily with OH radicals and to undergo photolysis. 2,3PD belongs to the family of  $\alpha$ -dicarbonyls, several of which are of great importance for the chemistry of the troposphere, including glyoxal,  $\text{C}(\text{O})(\text{H})\text{C}(\text{O})(\text{H})$ , methyl-glyoxal,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$ , and biacetyl,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ . While these latter oxygenates have been the subjects of numerous reaction kinetic and photochemical studies, see, for example, refs 2–4 and refs 5–7, respectively, no such studies have been reported for 2,3PD in the homogeneous gas phase.

We have performed reaction kinetic and photochemical investigations of 2,3-pentanedione. The objectives of the present study were to improve our understanding of the effect of vicinal carbonyl groups on the reactivity with OH radicals and to assess the atmospheric fate of the potentially important volatile organic

compound (OVOC), 2,3PD. In this paper we present rate coefficients for the overall reaction of 2,3PD with OH radicals,  $k_1$ , absorption cross sections as a function of wavelength,  $\sigma_{2,3PD}(\lambda)$ , photolysis rate coefficients,  $J_2$ , and quantum yield,  $\Phi_2$ , at selected wavelengths, all of them determined at laboratory temperature ( $T \approx 300 \text{ K}$ ).



Experiments were carried out both in the Chemical Research Center, Budapest (CRC, Budapest), and the École des Mines de Douai (EMD, Douai) by employing the complementary experimental techniques that are available at the two research sites.

Received: April 30, 2011

Revised: July 21, 2011

Published: July 25, 2011

### 3. First cavity ring-down spectroscopy HO<sub>2</sub> measurements in a large photoreactor

M. Djehiche, A. Tomas, C. Fittschen and P. Coddeville

Zeitschrift für Physikalische Chemie 225 (2011), pp. 983

Z. Phys. Chem. 225 (2011) 983–992 / DOI 10.1524/zpch.2011.0143  
© by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München

## First Cavity Ring-Down Spectroscopy HO<sub>2</sub> Measurements in a Large Photoreactor

By Mokhtar Djehiche<sup>1,2</sup>, Alexandre Tomas<sup>1,2,\*</sup>, Christa Fittschen<sup>1,3</sup>, and Patrice Coddeville<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Lille Nord de France, 59500 Lille, France

<sup>2</sup> EMDouai, CE, 941 rue Bourseul, 59500 Douai, France

<sup>3</sup> USTL, PC2A, UMR CNRS 8522, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

*Dedicated to Prof. Horst Hippler on the occasion of his 65<sup>th</sup> birthday*

(Received July 4, 2011; accepted in revised form September 16, 2011)

### HO<sub>2</sub> Radical / CRDS / Kinetics / Atmospheric Simulation Chamber

The HO<sub>2</sub> radical is one of the most important intermediate species in atmospheric chemistry. We report on the development of a new photoreactor with first *in-situ* measurement of HO<sub>2</sub> radical photostationary concentrations using continuous wave cavity ring-down spectrometry (cw-CRDS). Characterization of the actinic photon flux was carried out by NO<sub>2</sub> actinometry. Photolysis of Cl<sub>2</sub>/methanol mixtures in air under UV light allowed the measurement of HO<sub>2</sub> photostationary concentrations of a few 10<sup>16</sup> molecules cm<sup>-3</sup> with an HO<sub>2</sub> detection limit of 1.5 × 10<sup>19</sup> molecules cm<sup>-3</sup> at 6638.207 cm<sup>-1</sup>. The feasibility of HO<sub>2</sub> direct measurement in a reaction chamber is demonstrated through the measurement of the HO<sub>2</sub> overall loss at different pressures showing the importance of HO<sub>2</sub> diffusion and wall loss in such low pressure quartz reactor. The rate coefficient for the HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction has been measured at 6.6, 24 and 118 mbar and found to be in good agreement with the recommended value.

## 1. Introduction

For a long time, the hydroperoxy radical HO<sub>2</sub> has been recognized to play a central role in the chemistry of the atmosphere. In particular, the RO<sub>x</sub> + NO reactions, where RO<sub>x</sub> represents peroxy radicals (HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub>), are thought to explain the photochemical formation of ozone in the troposphere [1]. In addition, though fairly low HO<sub>2</sub> concentrations are detected in the lower troposphere (around 10<sup>8</sup> molecules cm<sup>-3</sup>) [1–3], the HO<sub>2</sub> radical strongly influences the oxidizing capacity of the atmosphere acting as chain propagating radical and regenerating the OH radical through the NO + HO<sub>2</sub> reaction.

Environmental simulation chambers have been developed to investigate the kinetics of atmospheric-relevant reactions as well as the chemical mechanisms involved in the atmospheric chemistry of organic species. Chromatographic techniques have been

\* Corresponding author. E-mail: alexandre.tomas@mines-douai.fr





## **Développement d'un couplage cw-CRDS – chambre de simulation pour la mesure in situ du radical HO<sub>2</sub> et d'espèces d'intérêt atmosphérique**

La spectroscopie cw-CRDS (continuous wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy) est une technique d'absorption très sensible utilisée pour identifier et quantifier des espèces en phase gazeuse à des concentrations faibles et avec un temps de réponse très court.

Nous avons développé une chambre de simulation atmosphérique (110 L) équipée d'un spectromètre cw-CRDS dans le proche IR (~ 1,5 µm), permettant la détection in situ du radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub>, et d'autres espèces d'intérêt atmosphérique. Nous avons démontré les performances de ce dispositif original en étudiant deux systèmes réactionnels.

Le premier système étudié est la photolyse du méthyle nitrite (CH<sub>3</sub>ONO), qui génère des radicaux OH. Le HONO issu de la réaction OH + CH<sub>3</sub>ONO a été identifié et quantifié pour la première fois, ce qui constitue une avancée importante dans la connaissance de cette réaction. La formation du HONO et du CH<sub>2</sub>O, produit majoritaire de la photolyse, a été étudiée dans différentes conditions expérimentales.

Dans un deuxième temps, l'oxydation du méthanol dans l'air par les atomes de chlore Cl a été étudiée. Le radical HO<sub>2</sub> a été observé pour la première fois par cw-CRDS in situ dans une chambre de simulation atmosphérique. La cinétique de disparition de HO<sub>2</sub> a été étudiée, confirmant la valeur de la constante de vitesse de la réaction mutuelle ; une perte significative sur les parois de réacteur a été observée à très basse pression.

La mesure des taux de photolyse du NO<sub>2</sub>, du CH<sub>3</sub>ONO et du Cl<sub>2</sub> par différentes méthodes a permis de caractériser le dispositif expérimental développé dans ce travail.

Mots-clés : cw-CRDS, HO<sub>2</sub>, cinétique, méthanol, chlore, méthyle nitrite

## **Development of a cw-CRDS-environmental chamber setup for the in situ measurement of HO<sub>2</sub> radicals and species of atmospheric interest**

The continuous wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) is a very sensitive absorption technique used to selectively identify and quantify gaseous species at low concentrations and with a short acquisition time.

We have developed an environmental chamber (110L) coupled with a near-IR cw-CRDS spectrometer for the detection of HO<sub>2</sub> and other gaseous species. In order to demonstrate the performance of this setup, we have investigated two reaction systems.

The first study concerns the methyl nitrite (CH<sub>3</sub>ONO) photolysis, which is known to generate OH radicals. The HONO product in the OH + CH<sub>3</sub>ONO reaction has been identified and quantified for the first time, which represents a very important step in the comprehension of this reaction. The formation of HONO and CH<sub>2</sub>O (a major product in the CH<sub>3</sub>ONO photolysis) has been studied under different experimental conditions.

Secondly, the oxidation of methanol in air by chlorine atoms has been investigated. The HO<sub>2</sub> radical has been observed for the first time by in-situ cw-CRDS in an environmental chamber. The kinetics of HO<sub>2</sub> disappearance has been studied and the results confirm the rate constant value of the HO<sub>2</sub> self reaction. A rather significant loss of HO<sub>2</sub> on the walls of reactor has been observed at low pressure.

Finally, the measurement of the photolysis frequencies of NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>ONO and Cl<sub>2</sub> by various methods has allowed characterizing the experimental device developed in this work.

Keywords: cw-CRDS, HO<sub>2</sub>, kinetic, methanol, chlorine, methyl nitrite.