

THÈSE

Présentée à

L'Université de Lille

Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et
de l'Atmosphère

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille

École Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

Par

Florent Kravtchenko

*Développement et validation d'un nouveau
dispositif expérimental pour l'étude des
réactions $RO_2 + HOx$*

Thèse préparée et soutenue publiquement le 13 décembre 2019 devant la commission
d'examen composée de :

Véronique Daële	Chargée de Recherche CNRS – ICARE Orléans	Rapporteuse
Jean-Christophe Loison	Directeur de Recherche CNRS – ISM Bordeaux	Rapporteur
Abdelkhaleq Chakir	Professeur – GSMA Reims	Président de jury
Alexandre Tomas	Professeur – IMT Lille-Douai	Examineur
Laure Pillier	Chargée de Recherche CNRS – PC2A Lille	Directrice de thèse
Christa Fittschen	Directrice de Recherche CNRS – PC2A Lille	Co-directrice de thèse

Sommaire

Sommaire	1
Liste des figures	4
Liste des tableaux	11
Nomenclature	12
Remerciements	15
Introduction.....	18
Chapitre 1. Etude bibliographique et dispositifs expérimentaux pour l'étude des réactions radicalaires.....	22
1.1 Chimie radicalaire dans la troposphère	22
1.1.1. Structure de l'atmosphère	22
1.1.2. Chimie radicalaire dans la troposphère	24
1.1.3. Réactions $RO_2 + RO_2$	28
1.1.4. Réactions $RO_2 + HO_2$	30
1.1.5. Réactions $RO_2 + OH$	38
1.2 Dispositifs expérimentaux pour l'étude des réactions radical + radical.....	45
1.2.1. Cellule de photolyse laser	45
1.2.2. Chambre de simulation atmosphérique.....	47
1.2.3. Réacteur à écoulement rapide.....	48
1.2.4. Conclusion	50
Chapitre 2. Dispositif expérimental	53
2.1 Réacteur à écoulement rapide	53
2.1.1. Description	53
2.1.2. Conditions d'écoulement.....	56
2.1.3. Génération des radicaux.....	63
2.1.4. Mesure de la constante de vitesse d'une réaction	69
2.1.5. Pureté des réactifs	71
2.2 Continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS)	72
2.2.1. Principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy.....	73
2.2.2. Mise en œuvre expérimentale de la cw-CRDS	76
2.3 Fluorescence Induite par Laser (FIL).....	80
2.3.1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser	80
2.3.2. Mise en œuvre expérimentale de la FIL.....	85

2.3.3.	Quenching du radical OH.....	87
2.4	Spectrométrie de Masse avec prélèvement par Faisceau Moléculaire (SM/FM)	88
2.4.1.	Principe de la SM/FM	88
2.4.2.	Mise en œuvre expérimentale de la SM/FM.....	89
2.5	Conclusion.....	92
Chapitre 3.	Validation des différentes techniques expérimentales	94
3.1	Validation de la cw-CRDS.....	94
3.1.1.	Détermination de la longueur d'absorption.....	94
3.1.2.	Mesure de H ₂ O/D ₂ O par cw-CRDS.....	98
3.1.3.	Mesure du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ et du radical HO ₂	101
3.1.4.	Limites de détection de la cw-CRDS	108
3.2	Validation de la FIL sur OH et OD	109
3.2.1.	Spectres d'excitation des radicaux OH et OD	109
3.2.2.	Définition du régime d'excitation de la FIL.....	111
3.2.3.	Signal LIF en fonction des précurseurs	111
3.2.4.	Signal LIF en fonction de la position de l'injecteur	118
3.3	Mesures préliminaires par SM/FM.....	122
3.3.1.	Espèces mesurées par SM/FM et limites de détection	122
3.3.2.	Détermination du taux de dissociation de F ₂	124
3.3.3.	Etude de la réaction CH ₄ + F par spectrométrie de masse.....	125
3.3.4.	Mesure du radical CH ₃ O ₂ par SM/FM	127
3.4	Conclusion.....	128
Chapitre 4.	Etude des réactions entre OH et des espèces stables	130
4.1	Etude de la réaction propane + OH.....	130
4.1.1.	Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement	130
4.1.2.	Mesure de la constante de vitesse de la réaction C ₃ H ₈ + OH	131
4.2	Etude de la réaction éthane + OH	140
4.2.1.	Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement	140
4.2.2.	Mesure de la constante de vitesse de la réaction C ₂ H ₆ + OH	141
4.3	Etude de la réaction méthanol + OH.....	143
4.3.1.	Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement	143
4.3.2.	Mesure de la constante de vitesse de la réaction CH ₃ OH + OH.....	145
4.3.3.	Suivi des profils des radicaux OH et HO ₂	147

4.4	Etude de la réaction monoxyde de carbone + OH	151
4.4.1.	Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement	151
4.4.2.	Mesure de la constante de vitesse de la réaction CO+ OH	151
4.5	Conclusion.....	155
Chapitre 5. Tests pour comprendre le phénomène de reformation des radicaux OH		
	158	
5.1	Interférences d'une autre espèce sur la mesure de OH par FIL ?.....	158
5.2	Formation de OH à partir de la photolyse du laser ?	161
5.3	Problèmes de mélange dans le réacteur ?	163
5.4	Réactions avec des homologues deutérés.....	165
5.4.1.	Etude de la réaction C ₃ H ₈ + OD	166
5.4.2.	Etude de la réaction CH ₃ OH + OD.....	171
5.4.3.	Etude de la réaction CD ₃ OD + OH	177
5.4.4.	Etude de la réaction CD ₃ OD + OD	180
5.5	Réactions hétérogènes	182
5.5.1.	Recombinaisons hétérogènes dans la cellule optique	183
5.5.2.	Recombinaisons hétérogènes dans le réacteur	186
5.6	Autres précurseurs pour la génération de OH	187
5.6.1.	Etude de la réaction C ₃ H ₈ + OH.....	188
5.6.2.	Etude de la réaction CH ₃ OH + OH	189
5.7	Conclusion.....	190
Conclusions et perspectives.....		193
Références bibliographiques		197
Liste de réactions		208
Annexes.....		213
Annexe 1.....		213
Annexe 2		218
Annexe 3		220
Annexe 4		222

Liste des figures

Figure 1 : Schéma représentatif des différentes couches de l'atmosphère (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999)	23
Figure 2: Cycle de réactivité des radicaux dans l'atmosphère	25
Figure 3 : Résumé des connaissances sur les produits de la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ (Fittschen, 2019).....	41
Figure 4 : Schéma de principe du réacteur à écoulement.....	54
Figure 5: Représentation 3D du dispositif expérimental.....	55
Figure 6 : Représentation 3D de la cellule optique du réacteur	55
Figure 7 : Distribution radiale de la vitesse dans un réacteur à écoulement de type visqueux et laminaire – avec z la longueur de la zone réactionnelle et r le rayon.....	59
Figure 8 : Schéma du réacteur dans la configuration double injecteur.....	65
Figure 9 : Décroissance logarithmique de l'espèce A en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations x de l'espèce en excès B	70
Figure 10 : Détermination de la constante de vitesse k	71
Figure 11 : Représentation schématique de la largeur spectrale de la raie d'un laser impulsif (A) et d'un laser continu (B) par rapport aux modes de la cavité	74
Figure 12 : Schéma de principe de la technique CRDS	75
Figure 13 : Schéma du dispositif expérimental de la cw-CRDS.....	78
Figure 14 : Vue 2D de la cavité CRDS.....	79
Figure 15 : Diagramme énergétique de Jablonsky	81
Figure 16 : Représentation 2D du dispositif de FIL.....	86
Figure 17 : Intégration du signal de fluorescence, moyenné sur 100 impulsions du laser d'excitation.....	87
Figure 18 : Représentation du dispositif de SM/FM	90
Figure 19 : Temps de décroissance τ en fonction de la longueur d'onde en présence (τ_{CH_4}) et sans (τ_0) méthane	95
Figure 20 : Représentation schématique du réacteur avec et sans ajout d'hélium devant les miroirs de la cavité	96
Figure 21 : Evolution de la longueur d'absorption de la cavité en fonction du débit d'hélium sur les miroirs (avec $[\text{CH}_4] = 2,30 \times 10^{16}$ molécules.cm ⁻³).....	97
Figure 22 : Spectre CRDS de l'H ₂ O entre 1508,78 et 1508,87 nm.....	98

Figure 23 : Schéma du réacteur et des « bras » de la cavité CRDS avec et sans ajout d'H ₂ O.....	99
Figure 24 : Spectre CRDS de l'H ₂ O avec et sans ajout d'eau dans le réacteur	100
Figure 25 : Spectre CRDS de D ₂ O.....	101
Figure 26 : Temps de décroissance τ en fonction de la longueur d'onde avec [H ₂ O ₂] = 2,6 × 10 ¹⁴ molécules.cm ⁻³ (en bleu) et sans H ₂ O ₂ (en noir)	102
Figure 27 : Spectre CRDS du radical HO ₂ avec [HO ₂] = 2.1 × 10 ¹² molécules.cm ⁻³ ..	103
Figure 28 : Superposition de 4 spectres CRDS successifs de HO ₂ avec [HO ₂] = 7,5 × 10 ¹¹ molécules.cm ⁻³	104
Figure 29 : Evolution de la concentration en HO ₂ en fonction de la température du bain thermostaté contenant H ₂ O ₂	105
Figure 30 : Evolution de la concentration en HO ₂ en fonction de la concentration en atomes de fluor F	105
Figure 31 : Comparaison des concentrations de HO ₂ entre le modèle de simulation (en vert) et les données expérimentales (en noir) à t _{réaction} = 30 ms	107
Figure 32 : Variation de la concentration en HO ₂ en fonction du temps de contact aux parois du réacteur	108
Figure 33 : Spectres d'excitation expérimental et théorique du radical OH	110
Figure 34 : Spectres d'excitation expérimental et théorique du radical OD	110
Figure 35 : Evolution du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser.....	111
Figure 36 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de la concentration en H ₂ O à différentes concentrations de F	112
Figure 37 : Comparaison du signal expérimental de OH avec la concentration obtenue par simulation pour [F] = 2 × 10 ¹² molécules.cm ⁻³ en fonction de [H ₂ O].....	113
Figure 38 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de [F]	114
Figure 39 : Temps de décroissance du signal de fluorescence de OH en fonction de [H ₂ O].....	115
Figure 40 : Evolution de la pente de la décroissance de fluorescence de OH en fonction de [H ₂ O]	115
Figure 41 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de [NO ₂]	117
Figure 42 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de [H].....	118
Figure 43 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) généré dans l'injecteur en fonction du temps de contact aux parois du réacteur.....	119

Figure 44 : Evolution de la constante de recombinaison des radicaux OH aux parois k_{parois} en fonction de la concentration en [F]	120
Figure 45 : Signal de fluorescence de OD (échelle logarithmique) générés dans l'injecteur en fonction du temps de contact aux parois dans le réacteur	121
Figure 46 : Signal de l'H ₂ O à la masse 18 par spectrométrie de masse en fonction de [H ₂ O] mesurée par cw-CRDS	123
Figure 47 : Signal du spectromètre de masse à la masse 38 avec et sans décharge ..	124
Figure 48 : Suivi de la réaction entre le méthane CH ₄ et les atomes de fluor F par spectrométrie de masse aux masses 15, 20 et 38	126
Figure 49 : Suivi du signal à la masse 47 en fonction de différentes conditions initiales	127
Figure 50 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour [C ₃ H ₈] = 0.8×10^{13} molécules.cm ⁻³	132
Figure 51 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de [C ₃ H ₈] (0.8×10^{13} molécules.cm ⁻³)	132
Figure 52 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction, pour [C ₃ H ₈] = 0.20×10^{13} molécules.cm ⁻³	133
Figure 53 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction, pour [C ₃ H ₈] = 0.20×10^{13} molécules.cm ⁻³	134
Figure 54 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de [C ₃ H ₈] (0.20×10^{13} molécules.cm ⁻³)	134
Figure 55 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour trois concentrations en F avec [C ₃ H ₈] = 4×10^{13} molécules.cm ⁻³	135
Figure 56 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour trois concentrations en F avec [C ₃ H ₈] = $1,2 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³	136
Figure 57 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour [C ₃ H ₈] = $0.5,18 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³ (Morin et al., 2015)	137
Figure 58 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de [C ₃ H ₈] ($0.5,18 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³) (Morin et al., 2015)	137
Figure 59 : Signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction pour [C ₃ H ₈] = 0.20×10^{13} molécules.cm ⁻³	138

Figure 60 : Décroissances exponentielles expérimentales (trait plein) et théoriques (pointillés) à différentes $[C_3H_8]$	139
Figure 61 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[C_2H_6] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	141
Figure 62 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[C_2H_6]$ ($0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³).....	142
Figure 63 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[C_2H_6] = 0-100 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	143
Figure 64 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CH_3OH] = 0-6 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	145
Figure 65 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[CH_3OH]$ ($0-6 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³).....	146
Figure 66 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction avec $[F] = 5 \times 10^{12}$ molécules.cm ⁻³ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	147
Figure 67 : Profils des radicaux OH/HO ₂ expérimentaux (trait plein) et théoriques (pointillés) à $[H_2O] = 2,2 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³	148
Figure 68 : Profil expérimental (trait plein) et théorique (pointillés) des radicaux OH/HO ₂ à $[F] = 1 \times 10^{12}$ molécules.cm ⁻³	149
Figure 69 : Profil expérimental (trait plein) et théorique (pointillés) des radicaux OH/HO ₂ à $[F] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm ⁻³	149
Figure 70 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CO] = 0-8 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³	152
Figure 71 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[CO]$ ($0-8 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³).....	153
Figure 72 : Signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction pour $[CO] = 0-8 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³	153
Figure 73 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[F] = 5 \times 10^{12}$ molécules.cm ⁻³ et $[CO] = 0-15 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³	154
Figure 74 : Spectres autour de la raie Q ₁₍₁₎ de OH pour $[CH_3OH] = 0$ molécules.cm ⁻³ (A) et $[CH_3OH] = 1 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³ (B)	159

Figure 75 : A : Spectres autour de la raie $Q_{1(1)}$ de OH à différents temps de réaction pour $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻³ ; B : Signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction	160
Figure 76 : A : Temps de décroissance du signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction, B : ln du signal de fluorescence en fonction du temps de décroissance pour différents temps de réaction	161
Figure 77 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction de l'énergie laser LIF	162
Figure 78 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour deux valeurs de la fréquence laser : 1 Hz et 10 Hz.....	163
Figure 79 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour différentes vitesses d'écoulement	164
Figure 80 : Schéma simplifié de notre réacteur à écoulement	164
Figure 81 : Représentation des différentes arrivées de gaz dans le réacteur dans le cas où le propane arrive en un point (A) ou en 4 points (B).....	165
Figure 82 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{F}] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm ⁻³ et $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0-20 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	166
Figure 83 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[\text{C}_3\text{H}_8]$ lors de l'étude de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$	167
Figure 84 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{F}] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm ⁻³ et $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0-20 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	168
Figure 85 : Signal de fluorescence du radical OH et du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$ pour différentes $[\text{C}_3\text{H}_8]$ ($\times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³) : 0 (en noir), 2 (en rouge), 4 (en bleu), 8 (en vert), 12 (en gris) et 20 (en violet)	169
Figure 86 : Profils théoriques obtenus en modélisant la reformation de OH lors de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$	171
Figure 87 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{F}] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm ⁻³ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	172
Figure 88 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[\text{CH}_3\text{OH}]$ lors de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$	173

Figure 89 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[F] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm ⁻³ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	174
Figure 90 : Signal de fluorescence du radical OH et du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OD$ pour différentes $[CH_3OH]$ ($\times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³) : 0 (en noir), 1 (en rouge), 2 (en bleu), 4 (en orange), 6 (en vert) et 10 (en violet)	175
Figure 91 : Profils théoriques obtenus en modélisant la reformation de OH lors de la réaction $CH_3OH + OD$	176
Figure 92 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CD_3OD] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	178
Figure 93 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[CD_3OD]$ lors de l'étude de la réaction $CD_3OD + OH$	179
Figure 94 : Signal de fluorescence du radical OD en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $CD_3OD + OH$	180
Figure 95 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CD_3OD] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	181
Figure 96 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[CD_3OD]$ lors de l'étude de la réaction $CD_3OD + OD$	182
Figure 97 : Représentation 2D (A) et schématique (B) d'une coupe de la cellule optique	183
Figure 98 : Signal de fluorescence du radical OD en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $CD_3OD + OH$ pour différents débits d'hélium dans les bras CRDS	184
Figure 99 : Signal de fluorescence du radical OH en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OD$ pour différents débits d'hélium dans les bras LIF	185
Figure 100 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OH$ avec ou sans tube en Téflon dans le réacteur	186
Figure 101 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[C_3H_8] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	188
Figure 102 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CH_3OH] = 0-30 \times 10^{13}$ molécules.cm ⁻³	189

Figure 103 : Exemple de profils spatiaux des modes de résonance transverses électromagnétiques (TEM).....	214
Figure 104 : Représentation schématique du mode fondamental TEM ₀₀ dans une cavité optique linéaire	215
Figure 105 : Structure des modes à l'intérieur de la cavité.....	216
Figure 106 : Diagramme de stabilité des cavités optiques.....	217
Figure 107 : Mesure du signal de spectrométrie de masse à la masse m/z 15 en fonction de la [CH ₄] injectée dans le réacteur	220
Figure 108 : Evolution du signal de spectrométrie de masse à la masse m/z 16 en fonction de la concentration en [CH ₄]	220

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé des rapports de branchement menant à la formation du radical HO ₂ lors des réactions impliquant les radicaux peroxydes simples de C ₁ à C ₄ avec les radicaux OH (Fittschen, 2019)	44
Tableau 2 : Volumes de diffusion atomique (Poling et al., 2004)	61
Tableau 3 : Coefficients de diffusion de différentes espèces étudiées dans l'hélium ..	62
Tableau 4 : Pureté et provenance des espèces utilisées lors des expériences	72
Tableau 5 : Réactions utilisées pour simuler la formation des radicaux HO ₂	106
Tableau 6 : Limites de détection des différentes espèces mesurées par cw-CRDS ...	109
Tableau 7 : Réactions utilisées pour simuler la formation des radicaux OH à partir de la réaction H + NO ₂	116
Tableau 8 : Résumé des limites de détection de trois espèces par SM/FM	123
Tableau 9 : Etudes sur la réaction C ₃ H ₈ + OH dans un réacteur à écoulement	131
Tableau 10 : Etudes sur la réaction C ₂ H ₆ + OH dans un réacteur à écoulement	140
Tableau 11 : Etudes sur la réaction CH ₃ OH + OH dans un réacteur à écoulement...	144
Tableau 12 : Etudes de la réaction CO + OH en réacteur à écoulement	151
Tableau 13 : Réactions prises en compte pour la simulation de la formation de OH lors de la réaction C ₃ H ₈ + OD.....	170
Tableau 14 : Réactions prises en compte pour la simulation de la formation de OH lors de la réaction CH ₃ OH + OD	176
Tableau 15 : Etudes de la réaction CD ₃ OD + OH	178

Nomenclature

Liste des symboles

[A]	Concentration de l'espèce A	molécules.cm ⁻³
<c>	Vitesse moyenne de déplacement dû à l'agitation thermique	m.s ⁻¹
Σv	Volume de diffusion molaire	cm ³ .mol ⁻¹
μ	Viscosité dynamique	g.cm ⁻¹ .s ⁻¹
μ _{coll}	Masse réduite de collision	g
A _{xy}	Coefficient d'Einstein d'émission spontanée	s ⁻¹
B _{xy}	Coefficient d'Einstein	m ³ .J ⁻¹ .s ⁻²
c	Vitesse de la lumière	cm.s ⁻¹
D	Coefficient de diffusion	cm ² .s ⁻¹
d	Distance entre l'extrémité de l'injecteur et le point de mesure	cm
I _{λ(L)}	Intensité du faisceau lumineux après absorption	-
I _{λ(O)}	Intensité du faisceau incident	-
k	Constante de vitesse	cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹
k'	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	s ⁻¹
K _B	Constante de Boltzmann	J.K ⁻¹
K _n	Nombre de Knudsen	-
k _{parois}	Constante de vitesse de recombinaisons aux parois	s ⁻¹
L	Distance entre les deux miroirs de la cavité	cm
l	Longueur du milieu absorbant	cm
L _m	Libre parcours moyen d'une molécule	cm
M	Masse molaire	g.mol ⁻¹
N _{xy}	Population d'un niveau d'énergie	-
P	Pression	Pa ou Torr
Q _{xy}	Taux de relaxation collisionnelle	s ⁻¹
r	Rayon du réacteur	cm
R	Constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Re	Nombre de Reynolds	-
R _l	Rapport entre la distance entre les deux miroirs L et la longueur du milieu absorbant l	-
R _{miroir}	Coefficient de réflectivité des miroirs	-
R _z	Distance entre un point du réacteur et l'axe du tube	cm
T	Température	K
U _v	Densité spectrale d'énergie du laser	J.m ⁻³ .s
U _v ^S	Densité spectrale d'énergie de saturation du laser	J.m ⁻³ .s
v _e	Vitesse d'écoulement	cm.s ⁻¹
Z	Fréquence de collision	s ⁻¹
α(λ)	Coefficient d'absorption	cm ⁻¹
ρ	Masse volumique	g.cm ⁻³
σ(λ)	Section efficace d'absorption	cm ²
σ _{He}	Diamètre efficace de collision de l'hélium	m
σ _Q	Section efficace de quenching	cm ²
τ	Temps de vie de l'impulsion laser dans une cavité CRDS	s ou μs
τ _{eff}	Temps de vie de la fluorescence	s
v _{collision}	Vitesse moyenne de collision entre deux espèces	cm.s ⁻¹

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à ma directrice de thèse, Laure Pillier, pour avoir dirigé mes travaux de recherche. Tout d'abord merci de m'avoir donné ma chance lors de mon année de Master pour rejoindre l'équipe, en tant que stagiaire. Merci également pour le temps qu'elle a consacré à nos recherches durant ma thèse, sa patience, son écoute et sa confiance, en prenant toujours soin d'écouter et de prendre en considération mon avis. Bien évidemment, cette thèse n'a pas été de tout repos, allant de déception en déception mais ce fut toujours un plaisir de travailler à ses côtés, d'échanger et de plaisanter. Un grand merci encore une fois de me permettre de continuer en post-doc avec toi. Je souhaite également remercier ma co-directrice, Christa Fittschen. Je suis très reconnaissant de tous les enseignements et les opportunités dont j'ai pu bénéficier. Grâce à vous, j'ai compris les exigences mais également le plaisir de travailler dans la recherche scientifique au travers de longs échanges toujours plaisants. Un grand merci à Coralie pour sa bienveillance et ses nombreux conseils, toujours les bienvenus, tout au long de ma thèse.

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci à Abdelkhaleq Chakir d'avoir présidé le jury. Merci à Véronique Daële et Jean-Christophe Loison d'avoir rapporté ces travaux difficiles à juger, merci pour vos nombreux commentaires et conseils constructifs, permettant de mettre davantage en avant mon travail. Merci également à Alexandre Tomas, qui a examiné mon travail lors de ma thèse mais également présidé mon comité de suivi de thèse, ainsi que suivi mes travaux durant ces trois années.

Je voulais remercier Laurent Gasnot, qui fut le directeur du laboratoire PC2A lors de ma thèse, ainsi que l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire, sans qui cette thèse n'aurait pas pu se dérouler aussi convenablement. Un énorme merci à Sébastien pour tout son travail sur la manip, allant de la construction de celle-ci, au développement de divers outils indispensables et toutes les discussions autour des travaux. Merci pour ta disponibilité et ton dévouement. Un grand merci à Pascal, qui a dû intervenir de nombreuses fois sur la manip, à sa pédagogie et sa bonne humeur.

Je souhaite aussi remercier les membres du CERLA, tout particulièrement Bénédicte sans qui rien de tout ça n'aurait été possible, merci pour ta générosité, ta patience et pour tous les moments où tu nous es venu en aide avec cette maîtrise que l'on connaît. Merci également à Marc ainsi qu'à Nathalie.

Je voudrais par la suite remercier tous les collègues et amis avec qui j'ai pu évoluer et me sentir épanoui lors de cette thèse. Mes pensées se tournent tout d'abord vers Manu, merci pour ton amitié, ta franchise et ton talent, j'ai vraiment découvert une personne admirable, tu as ta part de réussite dans cette thèse, sur l'aspect scientifique mais aussi moral, merci d'avoir fait de moi un témoin de mariage dévoué. Merci également à Marion, Mohamad, Eliane, Lise, Mohamed, Nicolas, Sonia, Christopher et à ceux que j'ai oublié pour tous les moments passés ensemble, les sorties, les repas, les pauses cafés et tout ce qui s'en suit.

Plus personnellement, cette réussite n'aurait pas pu être possible sans le soutien infailible de ma famille, tout particulièrement mes parents, pour leur éducation, leur dévouement et leur aide, même lorsque je me suis exilé à l'autre bout de la France mais aussi ma sœur, qui m'a ouvert la voie sur de nombreux aspects. Je ne saurais que trop vous remercier. Merci également à tous les autres membres de ma famille mais aussi à mes amis, qui m'ont soutenu tout au long de cette thèse, et m'ont permis de m'évader, notamment pendant la période de rédaction.

Pour terminer, je souhaite remercier Céline, qui m'accompagne au quotidien depuis le début de cette thèse, qui m'a suivi et soutenu durant ces trois années mais qui a également dû s'adapter à cette situation. L'avenir nous dira où cette aventure se prolongera.

Encore merci à tous.

Florent

Introduction

L'intérêt porté à la pollution de l'atmosphère s'accroît d'année en année, bien qu'elle peine à devenir un enjeu majeur dans la politique mondiale. Cependant, des espèces polluantes sont constamment émises dans l'atmosphère. Ces dernières entraînent divers problèmes, comme notamment le réchauffement climatique par l'émission de gaz à effet de serre, la diminution de l'ozone stratosphérique, l'acidification des océans mais aussi l'apparition de smog photochimique dans de nombreuses métropoles mondiales. Les conséquences sont immenses pour l'environnement et affectent directement la santé humaine. Dans le cadre des accords de Paris de 2015, visant à limiter le réchauffement climatique, les experts ont exercés une pression sur les dirigeants afin de respecter ces accords et s'appuient sur des modèles climatiques complexes visant à prédire l'avenir du climat. Ces modèles reposent sur divers processus physiques et chimiques se déroulant dans l'atmosphère. Une compréhension détaillée des espèces oxydantes et des réactions dans l'atmosphère est importante afin d'améliorer ces modèles et de développer des stratégies optimales pour faire face à ces défis mondiaux.

L'espèce déterminante dans la chimie de l'atmosphère diurne est sans conteste le radical hydroxyle, dont le temps de vie est de l'ordre de la seconde. C'est ce radical qui va permettre d'initier les réactions d'oxydation atmosphérique en journée et qui va réagir avec la quasi-totalité des composés organiques volatils (COV) présents dans l'atmosphère, conduisant à la formation de polluants secondaires. Ce radical permet ainsi de contrôler les temps de vie et les concentrations des COV dans l'atmosphère. Le radical OH conduit notamment à la formation d'autres espèces radicalaires importantes, à savoir les radicaux peroxy RO_2 et hydroperoxy HO_2 . Ces espèces radicalaires possèdent un temps de vie très court (de l'ordre de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de s) et influencent très fortement le milieu local dans lequel ils sont générés. Si la chimie des radicaux est relativement bien connue en milieu urbain, où la concentration en oxydes d'azote (NO_x), un marqueur de la pollution, est élevée, elle est nettement moins comprise dans des régions éloignées des activités humaines (forêts tropicales ou couche limite marine, par exemple). Cependant, dans ces régions dites « propres », les radicaux réagissent entre eux mais les constantes de vitesse de ces réactions ne sont pas encore bien connues. Preuve que la connaissance n'est pas totale sur ces réactions, très peu d'études existent pour les réactions $RO_2 + OH$ et les

produits de réactions ne sont pas correctement quantifiés. De plus, jusqu'à récemment, ces réactions n'étaient pas incluses dans les modèles de chimie atmosphérique. Ainsi, les concentrations de certaines espèces de l'atmosphère ne sont pas correctement prédites par les modèles en raison du manque de connaissance des réactions radicalaires.

Par l'apport de données expérimentales sur de telles réactions, la compréhension de la chimie radicalaire atmosphérique sera améliorée et les modèles de prédiction du climat se feront d'autant plus précis et justes. Ces motivations nous ont conduits à développer un nouveau dispositif expérimental, dans le but d'étudier les réactions impliquant les radicaux RO_2 , HO_2 et OH dans un environnement peu pollué, où la concentration en NO_x est faible. Le dispositif expérimental développé est innovant car, pour la première fois, un réacteur à écoulement rapide a été couplé à trois techniques complémentaires permettant la mesure d'espèces radicalaires : la continuous wave-Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) pour la mesure du radical HO_2 , la Fluorescence Induite par Laser (FIL) pour la mesure du radical OH et la Spectrométrie de Masse avec prélèvement par Faisceau Moléculaire (SM/FM) pour la mesure d'espèces stables et radicalaires.

Les objectifs de ma thèse sont les suivants :

- Il s'agit tout d'abord de développer entièrement le dispositif expérimental ainsi que les trois techniques associées.
- La validation de chaque technique constitue la seconde étape.
- Pour valider le système complet, des mesures de cinétiques de réactions connues, impliquant une espèce radicalaire et une espèce stable seront menées.
- Et enfin, lorsque toutes ces étapes auront été réalisées, l'étude des réactions radical + radical pourra débiter.

Nous avons essayé d'atteindre les objectifs dans ce manuscrit de thèse, comprenant cinq chapitres.

Le Chapitre 1 présente plus en détails la chimie atmosphérique et notamment le rôle des radicaux puis recense les études bibliographiques des réactions $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$, $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ et $\text{RO}_2 + \text{OH}$. Une liste non exhaustive des dispositifs expérimentaux existants permettant l'étude de telles réactions est également présentée.

Le Chapitre 2 décrit en détails le réacteur à écoulement rapide ainsi que les différentes techniques du dispositif expérimental : la cw-CRDS, la FIL et la SM/FM. Le principe de chacune des trois techniques sera développé.

Le Chapitre 3 est consacré à la validation de chacune des techniques expérimentales. Pour la cw-CRDS, il s'agit de déterminer un paramètre clé : la longueur d'absorption mais également de la mesure de plusieurs espèces d'intérêt comme H_2O , H_2O_2 et surtout le radical HO_2 . Pour la FIL, les mesures des radicaux OH et OD sont présentées ainsi que l'évolution de ces espèces en fonction des précurseurs. Enfin, pour la SM/FM, les limites de détection de plusieurs espèces seront déterminées, et les taux de dissociation de F_2 et de H_2 seront mesurés.

Dans le Chapitre 4, la validation du dispositif expérimental dans son ensemble sera réalisée, en mesurant notamment les premières constantes de vitesse pour des réactions de type espèce stable + OH. Ainsi, les réactions suivantes y sont étudiées : $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ et $\text{CO} + \text{OH}$. Cependant, la mesure de ces constantes de vitesse ne s'avère pas si aisée, et un phénomène de non-linéarité sur la décroissance logarithmique du signal de fluorescence du radical OH sera mis en évidence pour toutes les réactions (hormis celle avec CO).

Enfin, le Chapitre 5 recense les différents tests effectués pour nous permettre de comprendre le problème de non-linéarité. Après plusieurs tests mettant en cause des problèmes d'interférence sur la mesure de OH par FIL, de photolyse des produits ou de mélange de gaz ou de réactions aux parois, nous avons étudié les mêmes réactions que dans le Chapitre 4, mais avec des espèces deutérées. Ces résultats mettent en évidence la reformation de radicaux lors de l'étude d'une réaction entre une espèce stable + radical (OH ou OD). Ainsi, une nouvelle méthode de génération des radicaux OH a été mise en place afin d'observer un éventuel changement sur les cinétiques des réactions espèce stable + radical.

Chapitre 1. Etude bibliographique et dispositifs expérimentaux pour l'étude des réactions radicalaires

Le premier chapitre de ma thèse aborde les enjeux et les motivations qui nous ont menés à développer un nouveau dispositif expérimental. Une synthèse bibliographique non-exhaustive est apportée sur les réactions qui vont nous concerner : les réactions radicalaires. Pour comprendre cette chimie particulière, nous allons nous intéresser tout d'abord à l'atmosphère en général et les mécanismes qui dirigent la chimie atmosphérique. Puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux réactions faisant intervenir les radicaux peroxy et la connaissance que nous en avons jusqu'à présent.

1.1 Chimie radicalaire dans la troposphère

1.1.1. Structure de l'atmosphère

L'atmosphère est l'enveloppe gazeuse qui entoure la Terre. Elle est constituée principalement de 78,1% de diazote N_2 , de 20,9% de dioxygène O_2 , de 0,93% d'Argon et de 0,04% de dioxyde de carbone CO_2 . La vapeur d'eau, qui est le composé le plus abondant après ceux cités précédemment, peut atteindre jusqu'à 3% de la composition de l'atmosphère.

L'atmosphère est composée de différentes couches de tailles variables divisées en fonction des variations de température : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'exosphère (Seinfeld and Pandis, 2016). Cette découpe des différentes couches de l'atmosphère est représentée sur la Figure 1.

La troposphère est la couche la plus basse de l'atmosphère située entre la surface de la Terre et une altitude de 15 km à l'équateur et 8 km aux pôles, et par conséquent celle où nous vivons. Dans cette couche, la température décroît avec l'altitude (environ $6,5^\circ C/km$) jusqu'à la tropopause, couche limite entre la troposphère et la stratosphère, où la température se stabilise. La troposphère représente environ 80% de la masse de l'atmosphère. Mes travaux de thèse s'inscrivent dans les problématiques environnementales liées à cette couche de l'atmosphère.

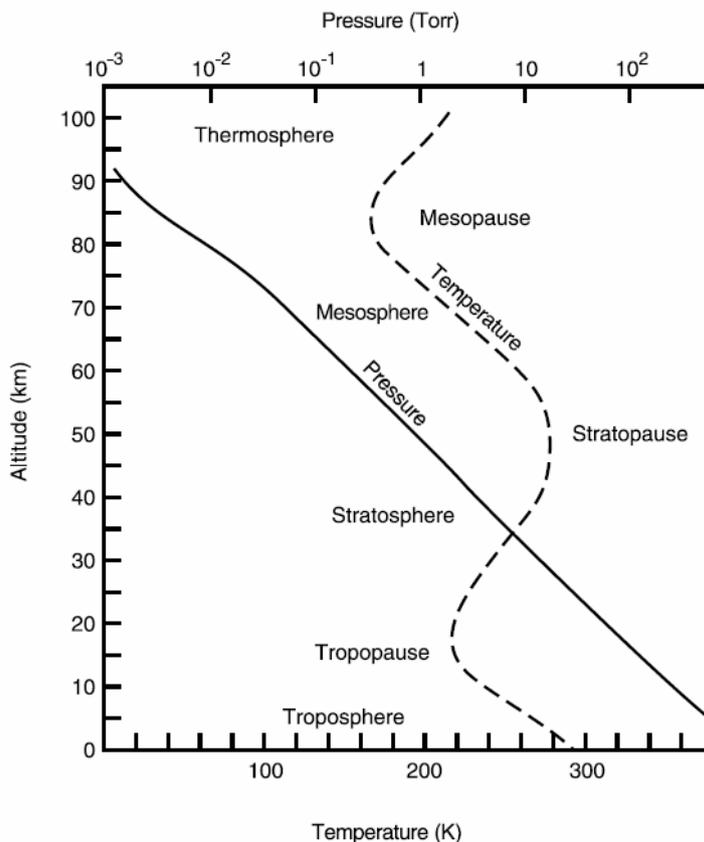


Figure 1 : Schéma représentatif des différentes couches de l'atmosphère (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999)

La stratosphère s'étend de la tropopause jusqu'à environ 50 km et contient la majeure partie de la couche d'ozone. Dans cette partie, la température augmente avec l'altitude en raison de l'absorption des rayonnements UV solaires par l'ozone stratosphérique. La stratopause constitue la limite entre la stratosphère et la couche suivante : la mésosphère.

La mésosphère s'étend de 50 km à 80-85 km. La température y décroît de nouveau, atteignant une température de -100°C dans la haute mésosphère et marquant le début de la mésopause, limite entre la mésosphère et la thermosphère, et point le plus froid de l'atmosphère.

La thermosphère est la couche allant jusqu'à 640 km d'altitude. Elle est caractérisée par de fortes températures dues au dioxygène O_2 et au diazote N_2 qui absorbent les rayonnements UV solaires. La température peut atteindre jusqu'à 1600°C au niveau de la thermopause, couche limite entre la thermosphère et l'exosphère.

L'exosphère est la couche la plus externe de l'atmosphère terrestre et s'étend jusqu'à plusieurs milliers de kilomètres. Dans cette couche, les gaz avec une énergie suffisante peuvent s'échapper de l'attraction gravitationnelle de la Terre et se retrouvent libres dans l'espace.

En plus des constituants majeurs précédemment cités, l'atmosphère contient des espèces minoritaires, appelés gaz traces, dont la concentration est inférieure à 0,1%. Ces gaz à l'état de traces sont soit d'origine biogénique et émis par des sources telles que les forêts et les océans, soit d'origine anthropogénique et répandus par les activités humaines, que ce soit l'agriculture ou les industries. Après avoir été émis dans l'atmosphère, ces gaz traces peuvent être transformés ou éliminés par différents procédés : dépôt humide ou sec, transport ou transformation chimique. Par exemple, la durée de vie dans l'atmosphère de certains gaz à effet de serre, en particulier le méthane, est contrôlée par oxydation chimique. La transformation chimique des particules et des gaz par oxydation et photolyse peut augmenter la production d'aérosols et de produits toxiques. Il est donc important de connaître les espèces oxydantes de l'atmosphère et les réactions les impliquant afin d'améliorer la modélisation de la chimie atmosphérique et de mieux prévoir l'évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère.

1.1.2. Chimie radicalaire dans la troposphère

Les radicaux HO_x (OH et HO₂) sont à l'origine de la plupart des processus chimiques dans la troposphère. La connaissance des processus de formation et de consommation de ces espèces radicalaires est primordiale afin de comprendre les phénomènes de pollution actuels.

Les radicaux peroxy RO₂ (avec R = H, CH₃, C₂H₅, etc...) jouent un rôle prépondérant dans la chimie troposphérique. Ce sont des espèces intermédiaires, formées à partir de l'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV). Les COV biogéniques et anthropogéniques peuvent être consommés dans l'atmosphère par photolyse ou par des réactions chimiques avec d'autres composés comme les radicaux hydroxyles OH, mais également par d'autres espèces chimiques telles que les atomes de chlore Cl, l'O₃ ou encore NO₃.

Le radical OH joue alors un rôle très important dans la troposphère en raison de sa forte réactivité. La concentration en OH définit la capacité oxydante de l'atmosphère

ainsi que la capacité à contrôler les niveaux des espèces contribuant au réchauffement climatique ou à la formation de polluants photochimiques. Le radical OH va réagir avec la plupart des composés organiques possédant au moins un atome d'hydrogène (mais également avec des espèces fluorées telles que C₂F₄), pour former un radical alkyl R, qui en présence d'oxygène va former les radicaux peroxyles RO₂.



Le mécanisme d'oxydation le plus simple conduisant à la formation du radical peroxy le plus petit, c'est-à-dire HO₂, est la réaction des radicaux OH avec le monoxyde de carbone CO en présence d'O₂.



Le cycle de transformation simplifié impliquant les radicaux OH, HO₂ et RO₂ en présence d'oxydes d'azote (NO_x), est représenté sur la Figure 2. La réactivité de ces radicaux contrôle la capacité oxydante de l'atmosphère, la formation d'ozone troposphérique et de polluants secondaires (acides nitriques et sulfuriques, peroxyacétyle nitrate (PAN), particules, aérosols organiques secondaires, etc...).

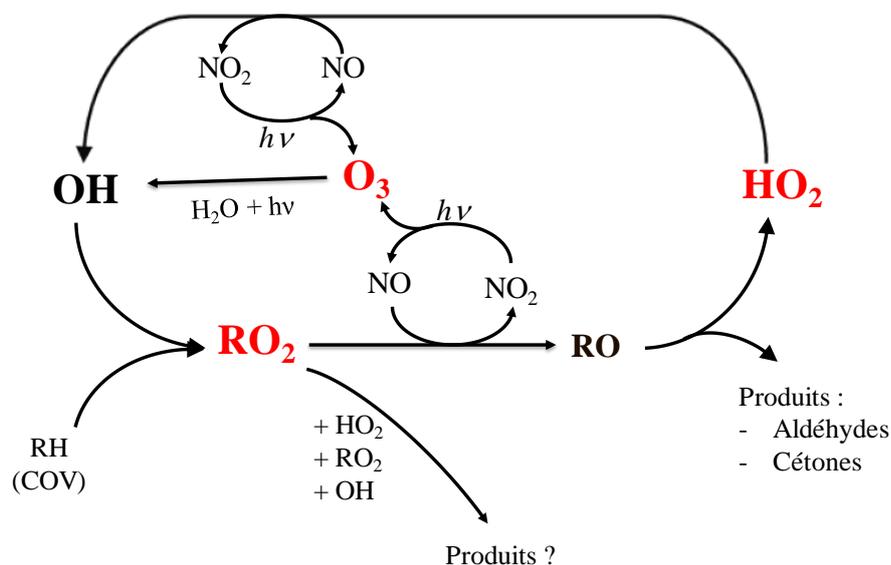


Figure 2: Cycle de réactivité des radicaux dans l'atmosphère

Les réactions entre OH, HO₂ et RO₂ ont été décrites très largement dans la littérature, notamment dans plusieurs articles de synthèse (« *review* ») (Jenkin et al., 2019; Orlando and Tyndall, 2012). Le radical OH est décrit comme l'oxydant majeur de l'atmosphère. Le principal processus de formation de ce radical dans la troposphère est la photolyse de l'ozone O₃ (λ < 310 nm) pour former un atome d'oxygène excité O(¹D) qui va réagir avec la vapeur d'eau pour former OH :



Par collision avec une autre molécule M (le plus souvent M = N₂ ou O₂), la plupart des atomes d'oxygène O(¹D) vont mener à la formation d'O(³P) stables :



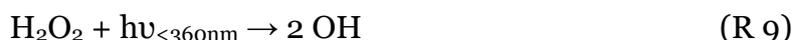
Cette dernière voie de désactivation est en compétition directe avec la réaction chimique de O(¹D) avec l'eau. En effet, dans la couche basse de la troposphère, en présence d'eau sous forme gazeuse de 1,5% (Showman and Dowling, 2014), environ 10% des O(¹D) produits vont réagir avec H₂O pour former deux radicaux OH, alors que O(³P) réagira avec O₂ pour former O₃ (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999) :



D'autres voies existent pour la formation du radical OH dans l'atmosphère, comme la photolyse de l'acide nitreux HONO, notamment le matin :



De même, la photolyse du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, lui-même formé à partir de HO₂, conduit à la formation du radical OH.



En environnement pollué, le principal puits du radical OH vient de la réaction avec NO₂.



La réactivité élevée des radicaux OH et HO₂ conduit à une valeur courte de leur durée de vie dans l'atmosphère avec respectivement ~ 1 s et ~ 100 s. Leur chimie n'implique pas de transport et leurs concentrations dépendent de la composition chimique et de l'équilibre entre les sources et les puits du milieu local. Ainsi, les concentrations des radicaux OH et HO₂ dans la troposphère varient en fonction de l'emplacement et des conditions météorologiques. Les concentrations d'OH varient entre 10⁵ à 10⁷ molécules.cm⁻³, tandis que celles d'HO₂ vont de 10⁷ à 10⁸ molécules.cm⁻³. Le rapport [HO₂]/[OH] est un paramètre important pour quantifier la capacité oxydante de l'atmosphère, c'est-à-dire la quantité d'OH disponible pour initier les réactions d'oxydation avec de nombreux COV (Wennberg, 2013).

Le radical RO₂ peut être consommé principalement par plusieurs schémas réactionnels très différents, dépendants de la concentration en NO_x (NO et NO₂).

Dans les zones à forte concentration en NO_x (zones urbaines, industrialisées), généralement où [NO] > 2 × 10¹⁰ molécules.cm⁻³ (Wennberg, 2013), le radical RO₂ va réagir prioritairement avec NO pour former NO₂, ce qui, par photolyse de NO₂, va mener à la formation d'O₃. Ainsi, la concentration en NO domine la chimie des radicaux peroxydes RO₂.



Le radical alkoxyde RO créé va pouvoir s'oxyder pour former le radical R_{-H}=O (où R_{-H} est le radical R avec un H en moins), et le radical hydroperoxyde HO₂, qui en présence de NO reforme le radical OH.



Cependant un autre cas existe pour la consommation du radical RO₂, lorsque les concentrations en NO_x sont faibles, en atmosphère dite « propre ». Les régions concernées par une atmosphère « propre » sont des zones éloignées de toutes

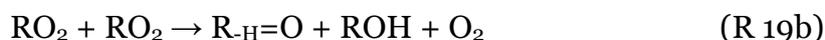
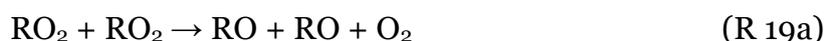
activités humaines comme les forêts tropicales, ou la couche limite marine. En milieu pauvre en NO_x, les radicaux RO₂ vont réagir préférentiellement avec d'autres radicaux : les radicaux peroxy (en incluant HO₂) et hydroxyles OH mais ils peuvent aussi subir d'autres phénomènes comme l'isomérisation, la photolyse ou encore des réactions hétérogènes. La fraction de radicaux RO₂ qui va suivre chacune des voies va dépendre des conditions atmosphériques, où bien évidemment, la concentration en NO_x n'est jamais égale à zéro. Les réactions en atmosphère « propre » ne dépendront pas uniquement de la concentration en NO_x, mais du rapport entre la concentration en NO_x et celle en RO₂. On peut considérer que les conditions en atmosphère propre sont respectées lorsque les NO_x ne sont plus les seules espèces à dominer la chimie des radicaux RO₂.

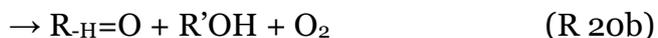
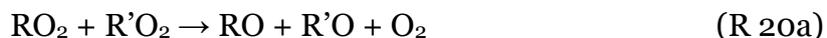
En atmosphère propre, les radicaux RO₂ et HO₂ vont pouvoir suivre des réactions de terminaison, conduisant à de produits stables comme l'alkylhydroperoxyde ROOH et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ou alors le radical alkoxy RO.



1.1.3. Réactions RO₂ + RO₂

Les réactions entre les radicaux RO₂ peuvent se présenter sous plusieurs formes, appelés réactions de permutation. Ces réactions regroupent les « auto-réactions » entre RO₂ identiques (R 19) (« self-reaction » en anglais) et les réactions « croisées » entre RO₂ différents, RO₂ et R'O₂ (R 20), (« cross-reaction » en anglais). Les différentes voies réactionnelles possibles pour ces deux réactions sont présentées ci-dessous (Jenkin et al., 2019) :

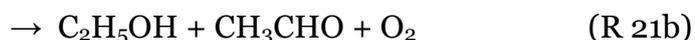




Cependant, de nombreux radicaux RO_2 existent et il est très difficile de fournir une revue exhaustive de toutes les réactions existantes ainsi que leurs produits.

De manière générale, les « auto-réactions » entre RO_2 identiques pour les peroxydes les plus simples sont bien connues (Atkinson et al., 2004; Orlando and Tyndall, 2012; Tyndall et al., 2001).

Prenons pour exemple : la réaction du radical éthylperoxyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ avec lui-même, qui peut donner 2 voies réactionnelles (Orlando and Tyndall, 2012) :



De plus, le radical éthoxyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ va réagir avec O_2 pour former HO_2 :



Le radical HO_2 formé va pouvoir réagir avec le radical éthylperoxyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ce qui va compliquer la détermination de la cinétique de la réaction (R 21) (Noell et al., 2010). Cependant les rapports de branchement des deux voies réactionnelles (R 21a) et (R 21b) ont été mesurés pour les RO_2 les plus simples (CH_3O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) par FTIR, chromatographie gazeuse ou absorption UV, conduisant majoritairement à la formation d'espèces relativement stables par la voie (R 21a) pour CH_3O_2 (Tyndall et al., 1998) et au radical alkoxy RO par la voie (R 21b) pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ (Anastasi et al., 1983; Wallington et al., 1989). Les constantes de vitesse de ces réactions ont également été déterminées. Ces réactions sont plus lentes que celles entre RO_2 et HO_2 pour les radicaux peroxydes simples (de l'ordre de $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),

respectivement $3,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $7,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour CH_3O_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ à 298K (Cox and Tyndall, 1980; Lightfoot et al., 1990; Noell et al., 2010; Wallington et al., 1988a). Ce sont donc les réactions entre RO_2 et HO_2 qui vont gouverner la chimie des radicaux RO_2 simples en atmosphère propre. Pour les radicaux peroxydes carbonylés (de type $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$), les constantes de vitesse des « auto-réactions » sont beaucoup plus rapides, de l'ordre de $10^{-11}/10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Bridier et al., 1993; Maricq and Szente, 1996). Cependant ces réactions restent peu connues. Enfin, les réactions entre RO_2 différents, les réactions « croisées », impliquant pour la plupart le radical CH_3O_2 et un autre radical, ont été étudiées. Pour la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, la constante de vitesse est de $k(298\text{K}) = 2,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Villenave and Lesclaux, 1996), et reste de l'ordre de grandeur de la constante de la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$. Pour les réactions $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{radical carbonylé}$, là encore ces réactions sont plus rapides qu'avec des radicaux peroxydes simples, de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et $10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (Bridier et al., 1993; Villenave and Lesclaux, 1996). Ces réactions « croisées » conduisent généralement à la formation d'espèces stables.

1.1.4. Réactions $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$

Les réactions entre les radicaux RO_2 et HO_2 sont généralement considérées comme des réactions de terminaison (puits de radicaux), en raison de la formation de l'hydroperoxyde ROOH , considéré comme une espèce stable dans la troposphère (Jackson and Hewitt, 1999). Cependant, des études théoriques et expérimentales récentes montrent que ces réactions peuvent mener à trois voies réactionnelles différentes (Hasson et al., 2012) :



Si la réaction (R 17a) constitue un processus de terminaison, la réaction (R 17c) crée directement le radical OH, permettant d'initier de nouvelles réactions radicalaires (processus de propagation). Dans ce cas, la connaissance des rapports de

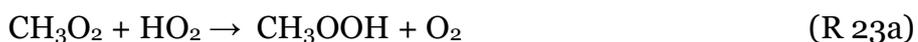
branchement entre les différentes voies est indispensable pour la compréhension du mécanisme d'oxydation des COV présents dans l'atmosphère. Ces différentes réactions sont intégrées dans les mécanismes chimiques des modèles atmosphériques et les incertitudes ou le manque de données sur les rapports de branchement peuvent mener à des erreurs importantes sur les concentrations en ozone et en radicaux dans l'atmosphère (Raventós-Duran et al., 2007b).

L'oxydation du méthane CH_4 troposphérique entraîne la formation du radical RO_2 le plus simple, le méthylperoxy CH_3O_2 . Pour la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$, les données de la littérature sont en accord sur la constante de vitesse, mais également les rapports de branchements.

La première mesure de la constante de vitesse entre CH_3O_2 et HO_2 (Cox and Tyndall, 1980) a été réalisée par spectroscopie d'absorption à modulation moléculaire dans une cellule de photolyse. Les radicaux CH_3O_2 sont formés par photolyse de Cl_2 en présence de CH_4 et d' O_2 , et les radicaux HO_2 par la réaction entre $\text{H}_2 + \text{Cl}$, en présence d' O_2 . Les concentrations de ces radicaux sont évaluées à partir des mesures d'absorption dans l'UV, à 210 nm pour HO_2 et à 250 nm pour CH_3O_2 . En traçant le signal d'absorption en fonction de la période de photolyse, pour un rapport $[\text{H}_2]/[\text{CH}_4]$ et en intégrant ces résultats à un modèle de simulation, la constante de vitesse a pu être déterminée : $k(298\text{K}) = 6,5 \pm 1,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La constante de vitesse de cette réaction est dépendante de la température, et augmente lorsque la température diminue. D'autres mesures ont été effectuées dans des cellules de photolyse par spectroscopie d'absorption, avec des résultats en accord avec la mesure de Cox & Tyndall (Boyd et al., 2003; Jenkin et al., 1988; Lightfoot et al., 1990). Cependant, Dagaut *et al.* (Dagaut et al., 1988) ont obtenus une valeur de la constante de vitesse inférieure d'un facteur 2 : $k(298\text{K}) = 2,9 \pm 0,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La différence vient des valeurs des sections efficaces d'absorption de CH_3O_2 et HO_2 utilisées par les différents auteurs, ce qui va avoir pour effet une influence directe sur le calcul de la constante de vitesse. Une autre mesure de la constante de vitesse a été réalisée dans un réacteur à écoulement turbulent (Raventós-Duran et al., 2007b), avec une mesure du radical méthylperoxy par CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometry). Dans ce cas, les radicaux sont formés par décharge micro-ondes : H provenant de la dissociation de H_2 réagit avec O_2 pour former HO_2 , alors que F_2 est dissocié en F qui réagit avec CH_4 en présence

d'O₂ pour former CH₃O₂. Lors de l'étude de réactions impliquant des radicaux, la chimie secondaire peut entrer en jeu et influencer la cinétique. Cependant, en choisissant des conditions expérimentales favorables, avec HO₂ en excès, la réaction entre CH₃O₂ et CH₃O₂ est limitée, étant donné que la constante de vitesse est inférieure d'un ordre de grandeur à la réaction CH₃O₂ + HO₂.

Pour la réaction CH₃O₂ + HO₂, les trois voies réactionnelles proposées sont les suivantes :

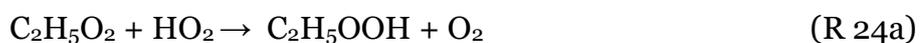


La voie (R 23c) conduit à la formation de OH, permettant d'initier à nouveau de nouvelles réactions radicalaires. Il est alors important de déterminer les rapports de branchements de cette réaction. Les données de la littérature s'accordent sur la prépondérance de la voie (R 23a) comme voie de réaction majoritaire. Le rendement de la voie (R 23a) est de 92% ± 8%, avec des valeurs inférieures à 2% et 4% pour les voies (R 23b) et (R 23c) respectivement (Raventós-Duran et al., 2007b; Wallington and Japar, 1990a). La formation de CH₃OOH par la réaction (R 23a) est mise en évidence par le rapport de la concentration en CH₃OOH mesurée et la concentration de CH₄, précurseurs du radical CH₃O₂ (Wallington and Japar, 1990a).

L'oxydation de l'éthane, mène à la formation du radical éthylperoxy C₂H₅O₂. La réaction entre C₂H₅O₂ + HO₂ est également bien connue. La première mesure a été accomplie dans une cellule de photolyse (Cattell et al., 1986). La formation des radicaux est assurée par la photolyse d'un mélange Cl₂/C₂H₆/CH₃OH/O₂/N₂. Le radical éthylperoxy est mesuré par absorption UV à 260 nm, alors que HO₂ est mesuré à 210nm, ou dans le proche infrarouge à 1117 cm⁻¹ (soit 8952,5 nm). Ainsi, une constante de vitesse a été déterminée, k(298K)= 6,3 ± 0,9 × 10⁻¹² cm³.molécule⁻¹.s⁻¹. D'autres mesures en cellule de photolyse par absorption sont en accord avec la valeur précédemment citée, et en utilisant les mêmes précurseurs : k(298K)= 5,3 ± 1,0 × 10⁻¹² cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ (Dagaut et al., 1988b), k(298K)= 5,1 × 10⁻¹² cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ (Noell et al., 2010) et k(298K)= 8,1 × 10⁻¹² cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ (Boyd et al., 2003). Cependant, une valeur plus élevée, d'un facteur 2 est répertoriée dans la

littérature : $k(298K) = 1,10 \pm 0,21 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Fenter et al., 1993). L'écart entre ces valeurs peut également être dû à la différence sur la valeur de la section efficace d'absorption dans l'UV utilisée pour la mesure de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. La constante de vitesse de la réaction entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2$ a également été mesurée par Raventós-Duran *et al.* (Raventós-Duran et al., 2007a) dans un réacteur à écoulement turbulent, avec un accord sur la mesure de k avec les précédentes données de la littérature : $k(298K) = 4,0 \pm 0,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La mesure par CIMS permet de s'abstenir du problème de section efficace d'absorption, et donc de valider la valeur de la constante de vitesse.

La réaction entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ et HO_2 peut mener à trois voies réactionnelles :



Comme pour la réaction (R 23), les données de la littérature s'accordent sur la prépondérance de la voie (R 24a) menant à la formation de l'éthylhydroperoxyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$. La mesure directe des produits par FTIR permet de déterminer les rapports de branchement des différentes voies. C'est par cette méthode que le rendement de la voie (R 24a) a été déterminé pour la première fois avec une valeur de $102 \pm 6 \%$ (Wallington and Japar, 1990b). Cette valeur a été validée par la suite à deux reprises grâce à la même méthode (Hasson et al., 2004; Spittler et al., 2000). De plus, une précision a été apportée sur le rendement des deux autres voies (Raventós-Duran et al., 2007a), la voie (R 24b) est inférieure à 2,0% et la voie (R 24c) inférieure à 10,3%. Ces rapports de branchement ont été déterminés de manière indirecte par modélisation.

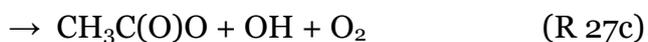
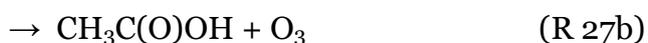
Pour les réactions impliquant les radicaux alkyles contenant plus de deux atomes de carbone : $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$, seules deux études théoriques existent (Hou et al., 2005; Johnson et al., 2004) :



Cependant ces études ne permettent pas de déterminer les produits de réaction. Deux constantes de vitesse sont proposées à température ambiante (Johnson et al., 2004) : $k = 1,72 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour (R 25) et $k = 1,63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour (R 26). Ces valeurs semblent très élevées et sont à confirmer pour ces deux radicaux.

Ainsi, pour les radicaux RO_2 simples, où R est une chaîne alkyle, les valeurs disponibles dans la littérature montrent une harmonie sur la mesure de la constante de vitesse. De plus, la réaction des radicaux RO_2 simples avec le radical HO_2 conduit majoritairement à la formation de l'hydroperoxyde ROOH associé.

Intéressons-nous désormais aux radicaux RO_2 plus complexes, notamment les radicaux carbonylés, présentant une double liaison $\text{C}=\text{O}$. Prenons le cas du radical RO_2 carbonylé le plus simple, à savoir le radical acétylperoxyde $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Il s'agit d'une espèce importante, provenant de la dégradation et l'oxydation de plusieurs COV importants. Dans l'atmosphère ce radical peut être formé par la photolyse de composés carbonylés comme l'acétone (Singh et al., 1995), dicarbonylés tel que le méthylglyoxal ou encore par l'oxydation de la méthyl vinyle cétone (MVK – un produit d'oxydation majeur de l'isoprène) par le radical OH (Tuazon and Atkinson, 1989). Le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ peut également être formé par la décomposition thermique du peroxyacétyl nitrate (PAN) (Groß et al., 2014). Il s'agit donc d'un composé important dans l'atmosphère. Dans un environnement propre, la réaction entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 est importante, et conduit à trois voies réactionnelles :



La voie (R 27a) conduit à la formation du radical OH, pouvant initier l'oxydation des COV. La voie (R 27b) forme également $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ qui peut rapidement se décomposer en CH_3 et CO_2 , CH_3 qui en réagissant avec O_2 peut mener à la formation d'un nouveau radical méthylperoxyde CH_3O_2 (Groß et al., 2014). La voie (R 27c) peut ainsi conduire à la formation de deux radicaux CH_3O_2 . Il est alors important de connaître la constante de vitesse globale de la réaction (R 27), ainsi que les rapports de branchement.

Pendant longtemps, la réaction (R 27) a été considérée comme menant uniquement aux deux premières voies réactionnelles : (R 27a) et (R 27b) (Crawford et al., 1999; Horie and Moortgat, 1992; Moortgat et al., 1989; Niki et al., 1985; Orlando et al., 2000).

Cependant en 2004, des études expérimentales et théoriques ont démontré l'importance de la voie réactionnelle (R 27c) conduisant à la formation de OH (Hasson et al., 2005, 2004). Pour l'étude expérimentale de Hasson *et al.* (Hasson et al., 2004), les espèces radicalaires sont créées par la photolyse des précurseurs appropriés à 800 Torr et 298K dans une chambre de simulation. La FTIR et la HPLC sont utilisées pour mesurer les espèces stables ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$, CH_3OOH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CO_2) formées pendant la réaction. Par comparaison des résultats expérimentaux avec un modèle cinétique, les auteurs déterminent un rapport de branchement pour la voie (R 27c) de $0,40 \pm 0,16$ en prenant en compte une constante de vitesse $k(298\text{K}) = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cependant, les données expérimentales sont également reproduites avec un rapport de branchement de 0,3, avec $k(298\text{K}) = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette méthode a été améliorée, en ajoutant du benzène C_6H_6 dans le milieu réactionnel afin de consommer rapidement les radicaux OH formés, et ainsi détecter le phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ comme traceur du radical OH (Jenkin et al., 2007). De cette façon, un rapport de branchement de la voie (R 27c) est déterminé : $0,43 \pm 0,10$, en considérant $k(298\text{K}) = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. De la même façon, une valeur bien inférieure du rapport de branchement menant à la formation de OH ($< 0,10$) a été mesurée par Le Crâne *et al.* (Le Crâne et al., 2006). La différence peut s'expliquer par le fait que la cinétique du radical HOC_6H_6 formé à partir de la réaction entre le benzène et OH ne soit pas correctement prise en compte dans les travaux de Le Crâne *et al.*, comme mentionné dans la publication de Jenkin *et al.* La première mesure directe de OH en tant que produit de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ a été réalisée par photolyse laser pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-LIF) (Dillon and Crowley, 2008). A 298K et indépendamment de la pression (dans une gamme entre 75 et 565 Torr), une valeur du rapport de branchement de (R 27c) est déterminée : $0,50 \pm 0,20$, ainsi qu'une valeur de la constante de vitesse $k(298\text{K}) = 1,4 \pm 0,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Groß *et al.* (Groß et al., 2014) ont étudié deux des trois voies de réaction (R 27b) et (R 27c), par fluorescence induite par laser (LIF) pour la formation de OH et par spectroscopie d'absorption transitoire (TAS) pour la

mesure de O_3 . Les rapports de branchement sont obtenus après le traitement des données par un modèle de simulation. Ainsi à 298K, le rapport de branchement de la voie (R 27c) est de $0,61 \pm 0,09$ et indépendant de la pression. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue dans le même laboratoire (Dillon and Crowley, 2008). Une mesure du rapport de branchement de la voie formant OH a été effectuée dans la chambre de simulation HIRAC de Leeds (Winiberg et al., 2016). Lors de cette étude à 750 Torr et 293K, et pour la première fois, les trois voies réactionnelles ont été mesurées directement et simultanément en combinant les techniques FAGE (*Fluorescence Assay by Gas Expansion*), FTIR et un analyseur d'ozone. Les résultats conduisent aux rapports de branchement suivants : (R 27a) = $0,37 \pm 0,10$, (R 27b) = $0,12 \pm 0,04$ et (R 27c) = $0,51 \pm 0,12$. De plus, très récemment, une étude dans une cellule de photolyse à 100 Torr, entre 230 et 298K, a permis d'ajouter une donnée sur le rapport de branchement menant à la formation de OH (Hui et al., 2019). La spectroscopie d'absorption IR et UV est employée pour mesurer de façon directe les trois radicaux HO_2 , OH et CH_3O_2 . D'après cette étude, le rendement de la voie menant à la formation de OH est de $0,48 \pm 0,09$ à 294K.

En résumé, les valeurs du rapport de branchement de la voie (R 27c) sont très différentes selon les auteurs (entre 0,1 et 0,6). Cependant, si l'on considère les quatre dernières études en date (Dillon and Crowley, 2008; Groß et al., 2014; Hui et al., 2019; Winiberg et al., 2016), pour lesquelles une mesure directe de OH a été réalisée, les valeurs semblent s'accorder aux incertitudes près (entre 0,4 et 0,6).

Concernant la constante de vitesse de la réaction (R 27), les auteurs s'accordent sur une valeur comprise entre $1,4 \pm 0,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $2,4 \pm 0,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette réaction est dépendante de la température. En prenant en compte cette réaction dans un modèle de chimie global (avec $k = 2,4 \pm 0,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$), il a été estimé qu'elle pouvait induire une augmentation de la concentration en radicaux OH dans les régions forestières tropicales, jusqu'à 11% (Winiberg et al., 2016).

Enfin, prenons le cas du radical acétonyle peroxy $CH_3C(O)CH_2O_2$ qui est généré par la dégradation d'un grand nombre de COV émis dans la troposphère. Il est formé directement à partir de l'oxydation de l'acétone, qui est à la fois un COV émis et un produit de dégradation de nombreux hydrocarbures, dont plusieurs monoterpènes importants (Jenkin et al., 2008). La réaction du radical $CH_3C(O)CH_2O_2$ avec HO_2 a

été mesurée pour la première fois dans une cellule de photolyse où la mesure des radicaux est assurée par absorption UV (Bridier et al., 1993). En suivant le profil temporel des deux radicaux, la constante de vitesse déterminée est la suivante : $k(298K) = 9,0 \pm 1,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant l'étude de cette réaction ne mettait en avant qu'une seule voie réactionnelle, menant à la formation de l'hydroperoxyde associé :



La formation de $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OOH}$ a depuis été confirmée par l'étude des produits de réaction par FTIR/HPLC (Hasson et al., 2004). Cette étude met également en évidence la voie de propagation:



L'apparition de cette voie réactionnelle a été mise en évidence par l'observation de la formation de produits tels que l'acide paracétique (PAA) $\text{CH}_3\text{C(O)OOH}$, le méthylhydroperoxyde CH_3OOH et le dioxyde de carbone CO_2 . En effet, si la voie (R 28a) était la seule voie réactionnelle possible, ces composés ne devraient pas être visibles (Hasson et al., 2012, 2004). A partir d'un mécanisme détaillé, les auteurs parviennent aux résultats suivants : la voie (R 28a) possède un rendement de $0,33 \pm 0,10$ alors que celui de la voie (R 28b) est de $0,67 \pm 0,20$. Cela suggère que la réaction entre $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$ conduit majoritairement à une voie de propagation. De cette façon, les deux travaux s'interrogeant sur cette réaction sont en désaccord. C'est ainsi que de nouvelles études sont apparues pour cette réaction. Dans une chambre de simulation, à 296K et 700 Torr, et par la mesure du phénol par FTIR (par ajout de benzène en présence de OH), la mesure du rapport de branchement de la voie réactionnelle formant OH est possible (Jenkin et al., 2008). Grâce à un modèle de simulation complexe, le rendement de la voie (R 28b) a été estimé à $0,15 \pm 0,08$. La formation de OH a été mesurée directement dans une cellule de photolyse par Fluorescence Induite par Laser (Dillon and Crowley, 2008). Cette étude conduit à un rendement en parfait accord avec la valeur de Jenkin *et al.*, et équivaut à $0,15 \pm 0,10$. En 2012, une correction a été apportée aux travaux d'Hasson *et al.* (Hasson et al., 2004), menant à une nouvelle valeur du rendement de la voie (R 28b) égale à $0,25 \pm 0,13$ (Hasson et al., 2012). Les valeurs disponibles dans la littérature pour le

rendement de la voie (R 28b) menant à la formation de OH sont donc assez proches, bien que trop peu d'études existent. De plus, une seule valeur de la constante de vitesse est pour l'heure disponible (Bridier et al., 1993). D'autres valeurs sont nécessaires pour comprendre l'implication atmosphérique de cette réaction.

De façon générale, les réactions entre les radicaux RO₂ simples (R= CH₃, C₂H₅) et HO₂ conduisent à la formation d'espèces relativement stables, les hydroperoxydes ROOH associés. Cela a été démontré dans la littérature. Cependant, de nombreuses réactions entre des RO₂ plus complexes et HO₂ restent à étudier et à approfondir, pour une meilleure compréhension de la chimie en atmosphère propre.

1.1.5. Réactions RO₂ + OH

Très récemment, une nouvelle réaction a été mise en avant comme possible voie d'oxydation du radical RO₂ dans les environnements propres: la réaction du radical RO₂ avec le radical OH. Cependant, peu d'études traitent de ces réactions, qui ne sont pas encore incluses dans les modèles de chimie atmosphérique.

En 2009, un modèle de simulation a été développé afin d'étudier l'impact de la réaction entre RO₂ + OH sur la composition des gaz traces dans la couche limite marine (Archibald et al., 2009). Dans cette étude, plusieurs réactions entre OH et les radicaux RO₂ (allant jusqu'aux radicaux comportant 4 atomes de carbone) ont été prises en compte, et les concentrations en gaz traces ont été comparées au cas où ces réactions n'étaient pas prises en compte. Trois voies réactionnelles ont été simulées, menant aux produits suivants pour le plus simple des radicaux RO₂, à savoir le méthylperoxyde CH₃O₂ :



Pour ce modèle de simulation, trois scénarios sont proposés en faisant varier la valeur de la constante de vitesse de toutes les réactions RO₂ + OH prises en compte : 0,5, 1,0 ou $1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les résultats de la simulation montrent un effet négligeable sur les concentrations en O₃, NO_x et OH au niveau de la couche limite marine. Cependant un effet important est observé sur les concentrations de deux

espèces, l'acide formique HCOOH dans le cas où la voie majoritaire est la voie (R 29a) et le méthanol CH₃OH dans le cas où la voie (R 29c) domine. De plus, un effet modéré est observé sur les concentrations des radicaux RO₂ et HO₂. Bien que cette étude révèle un impact non négligeable des réactions entre RO₂ et OH sur la composition chimique de l'air en atmosphère propre, la première mesure d'une constante de vitesse entre un radical RO₂ et OH n'a été effectuée qu'en 2014 (Bossolasco et al., 2014). Dans une cellule de photolyse couplée à la cw-CRDS, pour la mesure des radicaux CH₃O₂ et la Fluorescence Induite par Laser à haute cadence pour la détection des radicaux OH, l'étude de la réaction entre le méthylperoxy CH₃O₂ et OH a été menée :



Le radical CH₃O₂ a été généré à partir de la photolyse de CH₃I en présence d'O₂. Pour la génération du radical OH, la photolyse de H₂O₂ est employée (Thiebaud et al., 2007a). La constante de vitesse mesurée est très élevée, $k(298\text{K}) = 2,8 \pm 1,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Avec une constante de vitesse aussi élevée, cette réaction est largement compétitive comparée aux autres voies de consommation du radical CH₃O₂. En effet, cette espèce est très importante au-dessus des océans et provient de la réaction entre le radical OH et le méthane, largement émis dans la troposphère. Ainsi cette voie réactionnelle peut avoir un impact important sur les concentrations en HO_x, le temps de vie de CH₄ ainsi que sur la chimie de l'ozone. Ainsi, en incluant cette réaction, et en prenant la valeur de la constante de vitesse mesurée par Bossolasco *et al.*, dans le modèle « Master Chemical Mechanism (MCM) » de l'Université de Leeds (Saunders et al., 2003; Whalley et al., 2010) utilisé lors d'une campagne menée au Cap Vert (région représentative pour le milieu océanique tropical), il a été montré que la réaction CH₃O₂ + OH représente plus de 25% de la consommation du radical CH₃O₂ (Fittschen et al., 2014).

La constante de vitesse de la réaction CH₃O₂ + OH a été mesurée par un autre groupe dans une cellule de photolyse, couplée à la spectroscopie d'absorption UV (Yan et al., 2016). Les radicaux CH₃O₂ sont formés à partir de la photolyse de l'acétone CH₃COCH₃ et les radicaux OH sont eux générés grâce à la photolyse de N₂O et H₂O. En comparant la décroissance temporelle des radicaux avec un modèle de simulation complexe, la constante de vitesse suivante a été mesurée $k(298\text{K}) = 8,7 \pm 1,7 \times 10^{-11}$

$\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit une valeur 3 fois inférieure à celle mesurée par Bossolasco *et al.* La constante de vitesse a ensuite été remesurée par Assaf *et al.* (Assaf *et al.*, 2016) dans le même dispositif expérimental que Bossolasco *et al.* mais en utilisant une méthode de génération des radicaux différente. La photolyse de XeF_2 est employée en présence de CH_4 , de O_2 et de H_2O pour générer simultanément CH_3O_2 et OH . Une valeur de la constante de vitesse est mesurée : $k(298\text{K}) = 1,6 \pm 0,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est quasiment deux fois plus faible que celle mesurée par Bossolasco *et al.*, mais également deux fois plus haute que celle mesurée par Yan *et al.* Une étude a permis de comprendre la valeur élevée obtenue par Bossolasco *et al.* (Assaf *et al.*, 2017b). Dans cette étude, les constantes de vitesse de OH avec des radicaux RO_2 plus grands (de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ à $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$) sont mesurées en utilisant différents précurseurs ($\text{Cl} + \text{C}_x\text{H}_{(y+1)}$ ou $\text{C}_x\text{H}_y\text{I}$). Les résultats montrent une constante de vitesse plus élevée lorsque les précurseurs employés contiennent de l'iode. Une réactivité importante entre les atomes d'iode I (ou les molécules de I_2 accumulées) et les radicaux OH est soupçonnée d'être à l'origine de cette constante de vitesse plus élevée. Cependant, la différence entre les deux autres valeurs (Assaf *et al.*, 2016; Yan *et al.*, 2016) n'est pas expliquée. Les constantes de vitesse obtenues dans ces deux études reposent directement sur la valeur de la section efficace d'absorption des radicaux CH_3O_2 utilisée pour le calcul de la concentration absolue de CH_3O_2 . Toute erreur sur la section efficace d'absorption se traduit directement par une erreur proportionnelle sur la constante de vitesse. Yan *et al.* utilisent la spectroscopie d'absorption UV, dans une gamme de longueur d'onde où la section efficace d'absorption des radicaux peroxy est supposée bien connue. Assaf *et al.* utilisent la cw-CRDS dans la gamme du proche infrarouge, moins connue. En effet, la valeur de la section efficace d'absorption de CH_3O_2 dans le proche IR est controversée dans la littérature. La valeur utilisée par Assaf *et al.* issue des travaux de Faragó *et al.* (Faragó *et al.*, 2013) est 2 à 3 fois supérieure aux deux seules autres valeurs disponibles (Atkinson and Spillman, 2002; Pushkarsky *et al.*, 2000). Ainsi, une section efficace d'absorption plus grande, conduit à une concentration en CH_3O_2 plus faible et donc à une constante de vitesse plus élevée.

Récemment (Fittschen, 2019), la valeur de la section efficace d'absorption de CH_3O_2 mesurée par Faragó *et al.* (Faragó *et al.*, 2013) et Assaf *et al.* (Assaf *et al.*, 2016) a été recalculée en prenant en compte deux réactions rapides pouvant interférer sur la

mesure de la section efficace d'absorption de CH_3O_2 : $\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$ et $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ (Assaf et al., 2018a). La nouvelle valeur est $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2} = 2,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (contre $3,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ déterminée auparavant (Faragó et al., 2013)). Comme la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ dépend directement de la section efficace d'absorption, une nouvelle valeur est déterminée : $k(298\text{K}) = 1,0 \pm 0,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celle de Yan *et al.*

La réaction étant rapide il est important de déterminer les produits pour connaître son impact sur la composition de l'atmosphère. La Figure 3 résume l'état actuel des connaissances sur les produits de cette réaction.

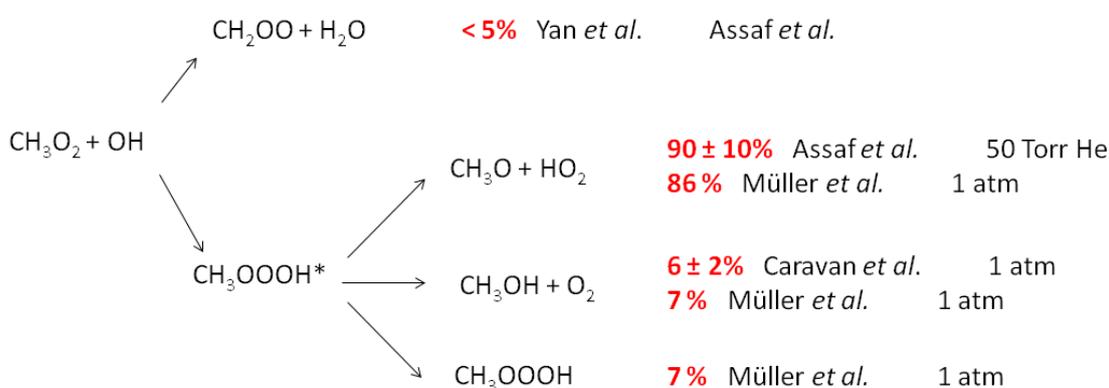


Figure 3 : Résumé des connaissances sur les produits de la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ (Fittschen, 2019)

Une étude théorique (Müller et al., 2016) a montré que le produit majoritaire de cette réaction est le trioxyde à l'état singulet CH_3OOOH .



Cette espèce intermédiaire peut se stabiliser ou mener à la formation d'un complexe ($\text{CH}_3\text{O} \dots \text{OOH}$) qui se décompose en CH_3O et HO_2 (R 29b), avec une faible contribution de la voie formant $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$ (R 29c). La formation d'un intermédiaire de Criegee par la voie (R 29a) reste minoritaire (Assaf et al., 2017a; Yan et al., 2016). Assaf *et al.* (Assaf et al., 2018b) ont confirmé expérimentalement l'importance de la voie menant au radical HO_2 avec un rapport de branchement de $90 \pm 10\%$. Des travaux récents ont permis la mesure directe de la voie (R 29c) conduisant à la formation du méthanol CH_3OH (Caravan et al., 2018). Dans cette

étude, trois dispositifs expérimentaux sont utilisés : une cellule de photolyse à basse pression, à 30 Torr, et à haute pression, à 740 Torr, couplés à la spectrométrie de masse par photo-ionisation, et une chambre de simulation atmosphérique couplée à un PTR-ToF-MS pour la détection des produits de réaction. A partir des études menées en cellule de photolyse, et par simulation, un rendement de la voie (R 29c) a été déterminé : $9 \pm 5\%$ à basse pression, et $6 \pm 2\%$ à haute pression. De plus, l'étude menée à haute pression a permis de déterminer un rendement non négligeable pour la voie formant le trioxyde (R 29d), alors qu'aucun signal n'a été détecté lors des mesures à basse pression. Ces valeurs sont en accord avec les calculs de Müller *et al.* qui prédisent un rendement de 7% à 760 Torr, et de 0,02% à 30 Torr. Cependant les mesures menées en chambre de simulation atmosphérique conduisent à un rendement pour la voie (R 29c) de $17 \pm 3\%$, et donc en désaccord avec les valeurs obtenues avec la cellule de photolyse. Il a été supposé que le trioxyde CH_3OOOH est détecté par le PTR-ToF-MS à la masse du méthanol CH_3OH . Ainsi, si l'on considère que le rendement de la voie menant à la formation de CH_3OH mesuré dans la chambre de simulation correspond à la somme des rendements de CH_3OH et CH_3OOOH , les calculs théoriques et les mesures dans la cellule de photolyse et la chambre de simulation sont en accord. Le faible rendement de CH_3OH semble maintenant être confirmé.

La réaction impliquant les radicaux éthylperoxyde et OH a également été étudiée (Faragó *et al.*, 2015) :



Cette étude a été réalisée avec le même dispositif expérimental que Bossolasco *et al.*, (Bossolasco *et al.*, 2014) et les radicaux OH sont générés de la même façon, à partir de la photolyse de H_2O_2 . Les radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ sont eux créés à partir de la photolyse de $(\text{COCl})_2$ en présence d'éthane C_2H_6 . Dans cette étude, la mesure directe de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ n'a pas été possible par cw-CRDS car les sections efficaces d'absorption de ce radical dans le proche IR ne sont pas bien connues. Ainsi, la concentration initiale des atomes de chlore a été déterminée en mesurant HO_2 par cw-CRDS, comme produit de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} (+ \text{O}_2)$. Ensuite, CH_3OH est remplacé par C_2H_6 et la concentration en $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ est considérée comme équivalente à celle de HO_2 , précédemment mesurée. Après avoir comparé les données expérimentales à un

modèle de simulation, la constante de vitesse obtenue est : $k(298K) = 1,2 \pm 0,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans la continuité de ces travaux, et avec le même dispositif expérimental, la valeur de la constante $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$ a été validée et les réactions impliquant les radicaux $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ avec OH ont également été étudiées (Assaf et al., 2017b).



Les radicaux sont générés avec la même méthode que précédemment, par la photolyse de $(\text{COCl})_2$ avec l'alcane correspondant, où la concentration du radical peroxyde est calibrée par la mesure de HO_2 lors de la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} (+ \text{O}_2)$. Ainsi, pour la réaction entre $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{OH}$, $k(298K) = 1,4 \pm 0,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{OH}$, $k(298K) = 1,5 \pm 0,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats montrent que la valeur de la constante de vitesse augmente légèrement avec la longueur de la chaîne alkyle.

Ces réactions vont avoir plusieurs voies réactionnelles possibles, et de la même façon que pour la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ (voir Figure 3), le trioxyde associé va être l'espèce intermédiaire qui peut se stabiliser où se décomposer en trois autres voies réactionnelles. Une seule étude expérimentale existe concernant les rapports de branchement des réactions $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{OH}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{OH}$ (Assaf et al., 2018b) où le rapport de branchement de la voie menant à la formation de HO_2 est mesuré de la même façon que pour la réaction entre CH_3O_2 et OH. Ainsi, il a été montré à 50 Torr que le rendement de la voie formant HO_2 diminue quand la taille du peroxyde augmente. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 1.

Réaction étudiée	Rendement de la voie formant HO ₂
CH ₃ O ₂ + OH	90 ± 10%
C ₂ H ₅ O ₂ + OH	75 ± 15 %
C ₃ H ₇ O ₂ + OH	41 ± 8 %
C ₄ H ₉ O ₂ + OH	15 ± 3 %

Tableau 1 : Résumé des rapports de branchement menant à la formation du radical HO₂ lors des réactions impliquant les radicaux peroxyes simples de C₁ à C₄ avec les radicaux OH (Fittschen, 2019)

Le modèle de chimie théorique RRKM a permis d'expliquer la diminution du rendement de la voie formant le radical HO₂ lorsque la taille du groupe alkyle augmente, par l'augmentation de la stabilisation du trioxyde associé. Ainsi, le trioxyde semble être le produit majoritaire des réactions RO₂ + OH lorsque le radical peroxyde possède plus de 3 atomes de carbone, telle que la majorité des radicaux peroxyes issus de l'oxydation des composés hydrocarbonés d'origine biogénique.

La chimie impliquant les radicaux RO₂ et OH apparaît comme très complexe et n'est étudiée que depuis peu. Cependant, grâce aux travaux effectués sur ces réactions, elles sont désormais incluses dans les modèles de chimie atmosphérique (Jenkin et al., 2019). Le rôle de la réaction CH₃O₂ + OH a été étudié, et cette réaction mène principalement à la formation de CH₃O et HO₂. De cette façon, la formation de méthanol (R 29c) en milieu propre reste très peu influencée par cette réaction (Caravan et al., 2018). Désormais, les réactions impliquant des radicaux alkyle peroxyes possédant plus de 2 atomes de carbone et OH sont à étudier. Le produit majoritaire de ces réactions semble être le trioxyde ROOOH, une espèce pouvant s'accumuler en atmosphère propre. La chimie de cette espèce sera sans aucun doute largement étudiée dans le futur.

L'étude approfondie de la chimie radicalaire s'avère difficile et requiert de nombreux outils. Les campagnes de mesures sur le terrain permettent de comparer les résultats avec les modèles de simulation. Cependant, les résultats expérimentaux et modélisés sont souvent en désaccord, notamment concernant la chimie des radicaux peroxyes en environnement propre. C'est dans ce cadre que les études en laboratoire, de cinétique des réactions élémentaires faisant intervenir des radicaux, sont importantes.

1.2 Dispositifs expérimentaux pour l'étude des réactions radical + radical

La mesure des radicaux est difficile à mettre en place en raison de leur forte réactivité avec différentes espèces gazeuses mais également aux surfaces. La détection de telles espèces requiert une très grande sensibilité instrumentale. Dans la partie qui suit, les dispositifs expérimentaux permettant de mesurer les constantes de vitesse et les rapports de branchement des réactions faisant intervenir des radicaux (HOx et RO₂) seront présentés, avec les techniques pouvant y être associées. Les avantages et inconvénients seront également discutés.

1.2.1. Cellule de photolyse laser

- Principe du dispositif

Le réactif et les précurseurs sont mélangés et introduits dans la cellule de photolyse à une pression appropriée en fonction des techniques de détection. Les radicaux sont formés dans la cellule à partir des précurseurs par une impulsion de photolyse, soit par un laser pulsé, soit par une lampe flash pulsée. L'évolution de leur concentration peut ensuite être suivie par des techniques de détection à résolution temporelle. L'échelle de temps de la réaction à étudier est déterminée par la durée de l'impulsion de photolyse qui doit être courte par rapport au temps de réaction. Elle peut être de l'ordre de la nanoseconde dans le cas d'une impulsion laser ou de la milliseconde dans le cas de lampes UV. L'utilisation d'une cellule de photolyse laser permet de couvrir une large gamme de température, tant que la mécanique le permet, à des pressions allant de quelques dizaines de Torr jusqu'à quelques centaines de bars. Ce dispositif présente de nombreux avantages. Tout d'abord les espèces sont produites à partir d'un pré-mélange de précurseurs, ainsi le problème de temps de mélange ne se pose pas. Le temps zéro de la réaction est facile à déterminer et correspond à l'impulsion laser. De plus, les réactifs sont générés au centre de la cellule par le laser et ainsi les réactions de recombinaison aux parois sont minimisées. Cependant quelques inconvénients existent. Le choix des précurseurs est complexe, et les produits de co-photolyse peuvent entraîner des réactions de chimie secondaire difficiles à prendre en compte. De plus, il faut s'assurer de l'homogénéité du mélange et du volume de mesure.

La cellule de photolyse laser est largement utilisée dans la littérature pour l'étude des réactions entre radicaux (Assaf et al., 2016; Lightfoot et al., 1990; Noell et al., 2010). Plusieurs techniques de mesures des radicaux peuvent être couplées à la cellule de photolyse laser.

- Techniques couplées

L'une des techniques les plus couramment utilisées est la Fluorescence Induite par Laser (FIL), qui permet la mesure d'espèces radicalaires telles que le radical OH. Cette technique repose sur l'émission spontanée de photons par le radical, après absorption d'un rayonnement laser accordé sur un état de transition. Cette technique sera plus largement décrite dans le Chapitre 2 partie 2.3. La FIL peut être également utilisée pour mesurer indirectement les radicaux HO₂ et RO₂ par la technique FAGE (*Fluorescence Assay by Gas Expansion*). Avec cette technique les radicaux OH sont directement mesurés par FIL, tandis que les radicaux HO₂ sont convertis en radicaux OH dans une seconde cellule contenant NO en excès, selon la réaction (R 8) HO₂ + NO → H₂O₂ + O₂. Il est alors possible de détecter les deux radicaux simultanément. Il est également possible de mesurer les radicaux RO₂ à partir de la réaction avec NO, qui va former HO₂ et qui va être ensuite converti en OH (Amedro et al., 2012; Chao et al., 2019).

Plusieurs techniques de spectroscopie d'absorption sont également utilisées pour mesurer les radicaux dans les cellules de photolyse. Le principe repose sur une source optique, un trajet optique sur lequel s'effectue l'absorption et un détecteur. L'absorption est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\lambda(L)} = I_{\lambda(0)} \cdot \exp(-\alpha(\lambda) \cdot L) \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

$I_{\lambda(L)}$ l'intensité du faisceau lumineux après absorption

$I_{\lambda(0)}$ l'intensité du faisceau incident

$\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption (en cm⁻¹), produit de la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ par la concentration de l'espèce mesurée

L la longueur de la cavité (en m)

Ainsi grâce à la connaissance de la section efficace d'absorption, il est possible d'obtenir directement la concentration de l'espèce mesurée.

La mesure des radicaux HO₂ et RO₂ par absorption est possible dans la région UV du spectre lumineux. Les spectres d'absorption sont relativement bien connus, en témoignent les études de cinétique de réactions entre RO₂ et HO₂ mesurés dans cette gamme de longueur d'onde, présentées dans la partie 1.1 (Boyd et al., 2003; Dagaut et al., 1988; Tomas et al., 2001). Il est important de noter que cette méthode manque de sélectivité à cause du chevauchement des larges bandes d'absorption des différentes espèces mesurées (Raventós-Duran et al., 2007a).

Des lasers émettant dans le proche et moyen IR sont également utilisés pour mesurer les radicaux HO₂ en cellule de photolyse laser. Ces techniques de mesure d'absorption possèdent une sensibilité très importante. 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 plusieurs centaines de fois la longueur physique de la cellule) (Cattell et al., 1986), et pouvant être combinées à des spectromètres à transformée de Fourier (Crawford et al., 1999). Puis le développement de cavités résonnantes, grâce aux miroirs diélectriques hautement réfléchissants, a permis d'augmenter le chemin optique de plusieurs kilomètres. Parmi les techniques qui se basent sur l'augmentation du chemin effectif parcouru dans les cavités optiques résonnantes, la cw-CRDS (continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy) est la technique qui va nous intéresser. C'est une technique de mesure d'absorption directe. Elle est basée sur la mesure du temps de vie des photons dans une cavité optique. Cette technique sera plus amplement détaillée dans le Chapitre 2 (partie 2.2). Elle permet la mesure directe des radicaux HO₂, OH et CH₃O₂ (Assaf et al., 2016) dans la région du proche IR. L'utilisation de cette technique permet d'atteindre une limite de détection basse de l'ordre de 10¹⁰ molécules.cm⁻³ pour HO₂ par exemple (Thiebaud et al., 2007b).

1.2.2. Chambre de simulation atmosphérique

- Principe du dispositif

Les réacteurs de type chambre de simulation atmosphérique sont construits afin d'étudier des réactions d'intérêt atmosphérique et permettent de travailler dans des

conditions contrôlées et proches des conditions atmosphériques réelles (température, pression, irradiation).

Les chambres de simulation atmosphérique sont nombreuses et diffèrent selon plusieurs critères. Tout d'abord la forme (cylindrique, demi-sphère, ...), le volume (de quelques litres à plusieurs centaines de m³) ainsi que les matériaux utilisés, ce qui constitue la caractéristique principale de la chambre de simulation. Ensuite les gammes de température et de pression employées peuvent être différentes. Les autres aspects seront d'ordres expérimentaux avec la méthode de génération des espèces ou la source d'irradiation (naturelle ou artificielle) dans la chambre. Les méthodes d'analyse des différentes espèces et notamment des radicaux sont également très différents d'une chambre à l'autre.

De façon générale, les grandes chambres sont en Téflon (transparent aux rayonnements $\lambda > 250$ nm) et sont irradiées naturellement par le flux solaire (ex : HELIOS (Ren et al., 2017), SAPHIR (Rohrer et al., 2005), EUPHORE (Zádor et al., 2006)). Les plus petites chambres (d'un volume de l'ordre du m³) sont généralement en Quartz ou en Pyrex et utilisent des sources de lumière artificielles (SESAME (Doussin et al., 1997)). Enfin, certaines chambres construites en acier ou en aluminium ont l'avantage de pouvoir faire varier assez aisément la température (HIRAC (Glowacki et al., 2007)). Dans ces cas-là, des fenêtres de quartz ou des lampes UV situées dans la chambre de simulation sont utilisées pour permettre la photolyse des espèces d'intérêt. La chambre de simulation idéale n'existe pas, et des concessions sont à faire lors de la construction de celle-ci pour obtenir les meilleures conditions d'utilisation. Cependant, la large variété de chambres de simulation permet d'avoir un panel très complémentaire.

- Techniques couplées

Différentes techniques peuvent être déployées pour mesurer les espèces radicalaires dans une chambre de simulation atmosphérique. Dans les techniques évoquées précédemment, la FIL, le FAGE, l'IRTF ou encore la cw-CRDS sont utilisées dans les chambres de simulation pour les mesures des différentes espèces radicalaires (Djehiche et al., 2011; Malkin et al., 2010; Winiberg et al., 2016).

1.2.3. Réacteur à écoulement rapide

- Principe du dispositif

Dans ce dispositif, les espèces radicalaires sont générées grâce à une (ou des) décharge(s) micro-ondes ou électriques. Le dispositif est constitué d'un injecteur mobile, et de la partie réacteur en elle-même. De cette façon, deux radicaux peuvent être générés indépendamment dans chacune des deux parties. En faisant varier la position de l'injecteur mobile par rapport au réacteur, il est possible de faire varier le temps de réaction entre les deux radicaux. Les radicaux sont fortement dilués dans un gaz neutre, le plus souvent de l'azote ou de l'hélium. Les vitesses d'écoulement sont de l'ordre de la dizaine de m.s^{-1} . Dans ce dispositif, la gamme de température va être largement balayée entre 200 et 900K (Morin et al., 2017). Pour la pression, elle peut varier entre 0,5 et plusieurs dizaines de Torr. Deux régimes d'écoulement peuvent être utilisés, l'écoulement laminaire ou turbulent. Le réacteur à écoulement sera décrit beaucoup plus largement dans la partie 2.1 du Chapitre 2.

Le réacteur à écoulement rapide possède deux avantages majeurs. Le premier est la grande variété de méthodes qui peuvent être utilisées pour détecter les réactifs et les produits. Cet avantage découle de la nature stable du système d'écoulement (flux continu) dans lequel la progression de la réaction est gelée à tout point d'observation fixe le long du tube. Comme les concentrations des réactifs sont constantes à ce point, il n'y a aucune contrainte sur la vitesse du détecteur et les signaux peuvent être moyennés pour avoir une meilleure précision sur la mesure, contrairement aux mesures dans une cellule de photolyse qui nécessitent une technique résolue en temps (Howard, 1979). Le second avantage est la grande polyvalence offerte par ce dispositif pour travailler avec une grande variété d'espèces. De plus, le travail à basse pression permet une meilleure résolution spectroscopique et la plupart des constantes de vitesse des réactions radical + radical sont indépendantes de la pression. La génération indépendante des radicaux est relativement aisée et permet de contrôler les précurseurs et donc de réduire la chimie secondaire. Cependant, il est nécessaire de bien déterminer le temps zéro de la réaction (qui correspond au moment où la réaction débute, c'est-à-dire à la fin du temps de mélange) entre les espèces provenant du réacteur et de l'injecteur afin de ne pas fausser la mesure. De plus, les réactions hétérogènes aux parois peuvent être importantes, et doivent également être mesurées. Cet effet peut être minimisé en recouvrant le réacteur d'une surface inerte, ou en agrandissant le diamètre du réacteur.

- Techniques couplées

Comme dit précédemment, le réacteur à écoulement rapide peut être couplé à de nombreuses techniques de détection des radicaux. Outre la FIL (Bourmada et al., 1987), les nombreuses techniques de spectrométrie de masse peuvent être couplées au réacteur à écoulement, généralement accompagnées d'un faisceau moléculaire (Morin et al., 2016; Raventós-Duran et al., 2007b).

La spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire consiste à ioniser les espèces par impact électronique afin de les détecter, le plus souvent avec un filtre de masse quadripolaire (Morin et al., 2015). Cependant, cette technique est énergétiquement et peut entraîner la fragmentation des espèces. Plus de détails seront apportés à la spectrométrie de masse par impact électronique dans la partie 2.4 du Chapitre 2. Cependant des méthodes d'ionisation plus douces ont été développées, comme la technique CIMS (*Chemical Ionization Mass Spectrometry*). Cette technique est utilisée pour détecter les radicaux OH, HO₂ ou RO₂ (Elrod et al., 2001). Le principe consiste à faire réagir le radical à mesurer avec une espèce chargée (négative ou positive). Lors de la réaction, l'espèce radicalaire va devenir une espèce chargée et détectable par spectrométrie de masse. Cependant l'espèce radicalaire ne sera pas mesurée directement. Prenons pour exemple la détection du radical CH₃O₂, la réaction est la suivante :



Et en détectant CH₃OOH⁺(H₂O)₃ par spectrométrie de masse il est alors possible de suivre l'évolution de CH₃O₂. Pour OH et HO₂ d'autres espèces sont utilisées. La détection de OH se fait avec SO₂ et NO₃⁻ (Heard, 2008), alors que pour HO₂, SF₆⁻ est utilisé (Elrod et al., 2001).

1.2.4. Conclusion

Les dispositifs expérimentaux tels que le réacteur à écoulement, la cellule de photolyse laser et les chambres de simulation atmosphérique sont des approches expérimentales couramment adoptées pour réaliser des études de cinétique en laboratoire. Dans ce travail, nous avons développé un nouveau réacteur à écoulement laminaire, couplé à trois techniques expérimentales : la cw-CRDS pour la mesure du radical HO₂, la FIL pour la détection du radical OH et la spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire (SM/FM) pour la détection des produits de

réaction et de certaines espèces radicalaires. Le couplage de ces trois techniques à un réacteur à écoulement est, à notre connaissance unique et bénéficie de tous les atouts pour étudier les réactions de type radical + radical. En plus de déterminer les constantes de vitesse, il va également être possible de compléter l'étude par la détermination des rapports de branchement. De plus, notre équipe possède déjà une cellule de photolyse, couplée aux techniques cw-CRDS et FIL pour étudier ce type de réactions. La complémentarité des deux dispositifs peut être d'un grand intérêt pour faire avancer la compréhension de ces réactions en atmosphère propre.

Chapitre 2. Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, le dispositif expérimental développé sera présenté en détails. Le réacteur à écoulement rapide sera tout d'abord décrit, ainsi que les conditions d'écoulement et la génération des radicaux. Puis chacune des techniques expérimentales associées au réacteur sera présentée : la Fluorescence Induite par Laser (FIL), la continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) et la spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire (SM/FM).

2.1 Réacteur à écoulement rapide

2.1.1. Description

L'utilisation du réacteur à écoulement rapide (vitesse de plusieurs m.s^{-1}) est particulièrement adaptée à l'étude de la cinétique des réactions élémentaires et notamment aux réactions radical + radical. En effet, grâce à ce dispositif, il est possible de mettre en place deux décharges micro-ondes afin de générer les deux radicaux à étudier séparément. Les constantes de vitesse sont mesurables dans la gamme $10^{-14} - 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour un domaine de température généralement compris entre 200 et 900 K (Morin et al., 2017). Ce dispositif est utilisé à basse pression (0,5-10 Torr). La détermination des paramètres cinétiques se fait généralement en appliquant la méthode de dégénérescence de l'ordre (approximation de pseudo-premier ordre) en utilisant l'un des réactifs en excès par rapport à l'autre de telle sorte que la concentration de l'espèce en excès puisse être considérée comme constante au cours de la réaction. Cette méthode est décrite dans la partie 2.1.4.

Le réacteur, représenté de façon schématique sur la Figure 4 et la Figure 5, est constitué de deux tubes cylindriques en inox, maintenus par une bride. La longueur totale du tube fixe est de 75 cm avec un diamètre interne de 2,5 cm. Dans le réacteur coulisse un tube central en verre : l'injecteur, d'une longueur de 83 cm et d'un diamètre interne de 0,8 cm (diamètre externe de 1,2 cm). Les radicaux sont générés à deux endroits différents, soit dans l'injecteur, soit dans le tube fixe. L'injecteur mobile permet de faire varier le temps de réaction entre les deux réactifs. A noter qu'il est possible, selon l'espèce radicalaire à générer, d'opter pour une configuration avec un double injecteur. Dans ce cas, un injecteur interne, également en verre, d'une longueur allant de 65 à 75 cm et d'un diamètre interne de 0,4 cm (diamètre externe

de 0,6 cm) est introduit dans l'injecteur principal. Ainsi, la distance entre la sortie de l'injecteur interne et l'injecteur principal peut varier entre 8 et 18 cm. Cette configuration de double injecteur est notamment utilisée pour la formation des radicaux OH dans l'injecteur, en ajoutant de l'H₂O dans l'injecteur interne, et la décharge de fluor dans l'injecteur principal afin d'avoir un temps de réaction entre les atomes F et H₂O assez court pour ne pas perdre les radicaux OH sur les parois de l'injecteur (voir partie 2.1.3.1).

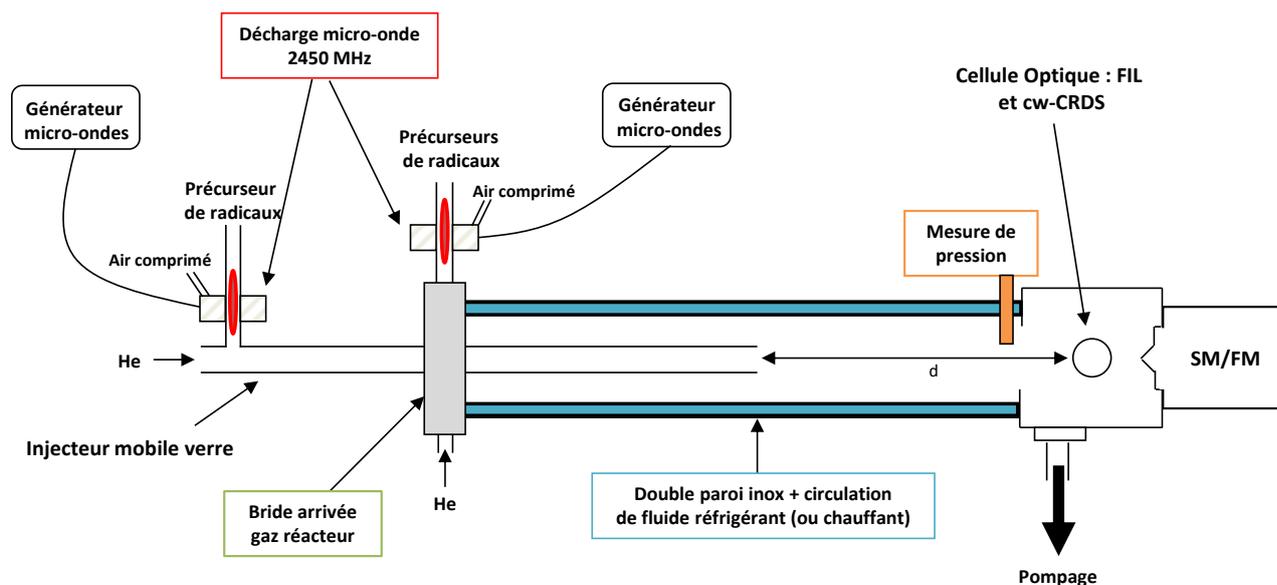


Figure 4 : Schéma de principe du réacteur à écoulement

Des décharges micro-ondes (2450 MHz – 200W max, Sairem GMS200W) sont utilisées pour produire les espèces atomiques et radicalaires. Les tubes sont revêtus de cire halogénée (polymère de chlorotrifluoroéthylène–Halocarbon Wax) sur les parties susceptibles d'être en contact avec les composés, dans le but de réduire les pertes aux parois des atomes et des radicaux (sauf sur la partie externe de l'injecteur mobile). Le réacteur est pompé en continu à l'aide d'une pompe à huile de 120m³.h⁻¹ (Pfeiffer Vacuum, UNO 120 A). Le pompage s'effectue en fin de réacteur, après la cellule optique et l'écoulement passe au travers d'une pièce spécialement conçue pour éviter le retour du flux gazeux dans le réacteur. Cette pièce est représentée sur la Figure 6A (vue de l'avant) et Figure 6B (vue de l'arrière), où l'arrivée du pompage est également visible, perpendiculairement au tube fixe du réacteur (Figure 6A). Le flux gazeux est piégé grâce à des pièges à azote liquide situés entre le réacteur et la pompe afin de protéger celle-ci des espèces corrosives (comme F₂).

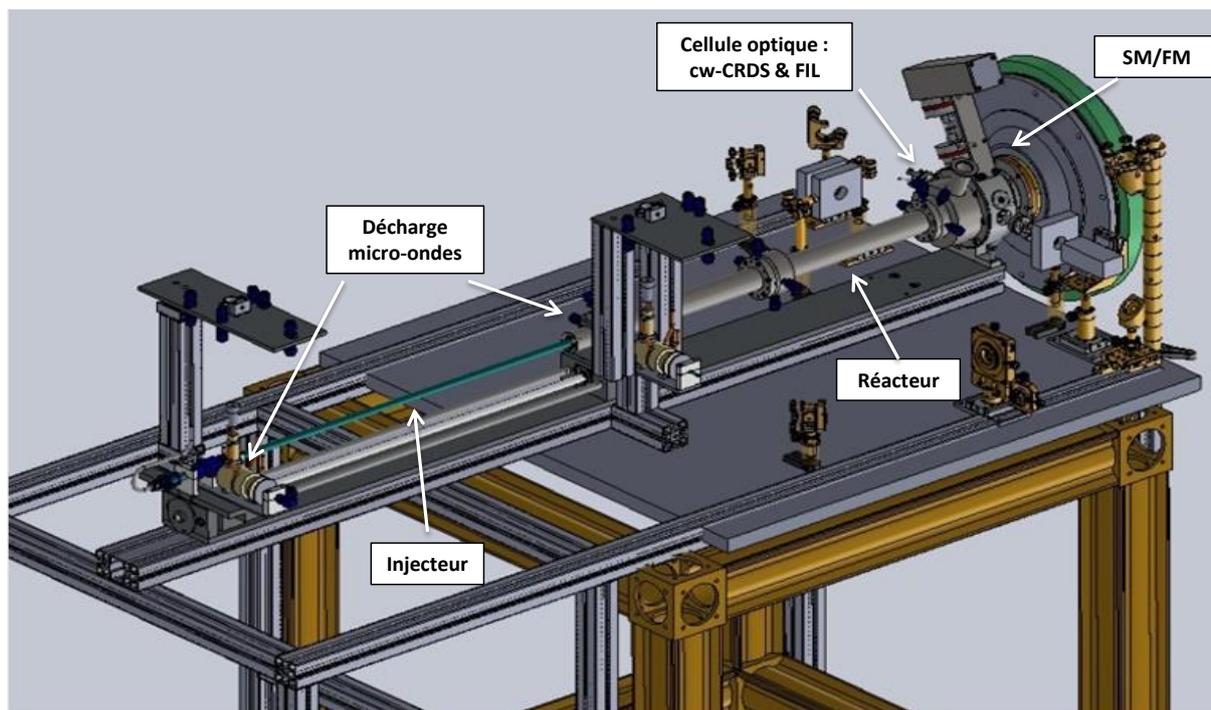


Figure 5: Représentation 3D du dispositif expérimental

La mesure de pression dans le réacteur se fait à l'aide d'une jauge de pression de type Baratron® 0-10 Torr (capteur de pression capacitif MKS type 122 A). A noter que les réactifs sont fortement dilués dans un gaz neutre, l'hélium dans notre cas. Les différents gaz introduits dans le réacteur (partie fixe + injecteur) sont contrôlés par des régulateurs de débit massique (Tylan ou Bronkhorst) préalablement étalonnés. Le débit total dans le réacteur est de l'ordre de $1,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans l'injecteur, $1,24 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le réacteur).

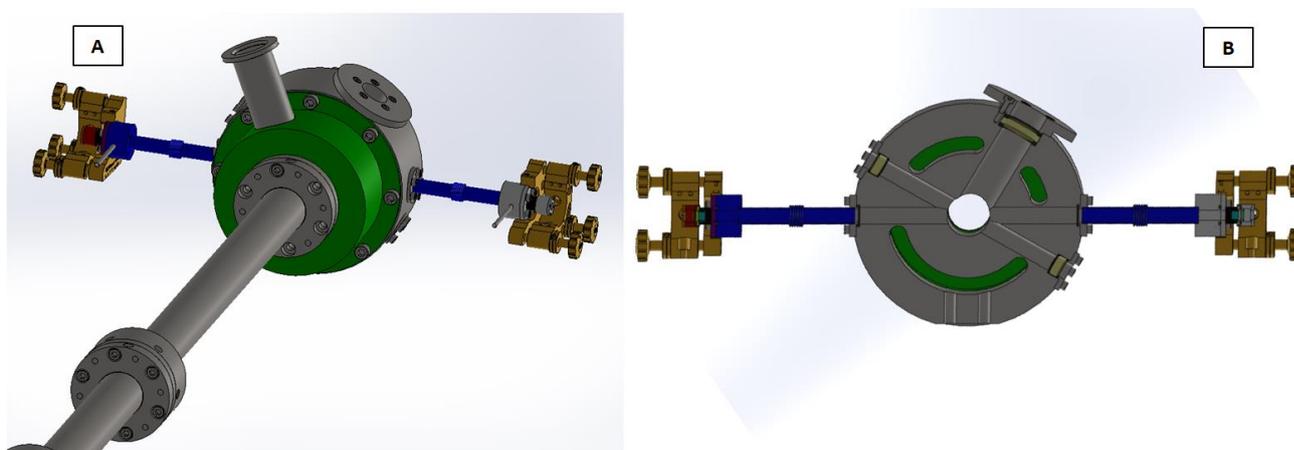


Figure 6 : Représentation 3D de la cellule optique du réacteur

Le réacteur est muni d'une double paroi permettant la circulation d'un fluide réfrigérant (ou chauffant) à l'aide d'un cryothermostat (Lauda Proline RP 855). L'extrémité du réacteur comporte une cellule optique constituée de 5 accès optiques (Figure 6) pour permettre les mesures par techniques laser : la cw-CRDS et la Fluorescence Induite par Laser (FIL) et d'un cône de prélèvement pour la spectrométrie de masse. Chacune des techniques sera décrite dans la 2^{ème} partie de ce chapitre.

2.1.2. Conditions d'écoulement

Il est nécessaire de caractériser les propriétés d'écoulement dans notre réacteur afin de se placer dans les conditions d'un écoulement piston.

2.1.2.1. *Nombre de Knudsen et nombre de Reynolds*

Un écoulement peut être caractérisé par deux nombres adimensionnels : le nombre de Knudsen et le nombre de Reynolds. Le premier définit le type d'écoulement, visqueux ou moléculaire. Le second, dans le cas d'un écoulement visqueux, permet de déterminer s'il est laminaire ou turbulent.

Nombre de Knudsen :

Il est défini comme :

$$Kn = \frac{L_m}{r} \quad \text{Équation 2}$$

Avec :

L_m le libre parcours moyen d'une molécule (en cm)

r le rayon du réacteur ; ici $r = 1,25$ cm

En fonction de la valeur de Kn , l'écoulement dans le réacteur peut être de trois types différents :

Si $Kn < 10^{-2}$, l'écoulement est visqueux.

Si $Kn > 10^2$, l'écoulement est moléculaire.

Si Kn est compris entre 10^{-2} et 10^2 l'écoulement est dit de transition.

Le libre parcours moyen L_m est défini par :

$$L_m = \frac{\langle c \rangle}{Z} \quad \text{Équation 3}$$

Avec :

$\langle c \rangle$ la vitesse moyenne de déplacement dû à l'agitation thermique (en m.s⁻¹)

Z la fréquence de collisions (en s⁻¹).

La fréquence de collisions est définie par :

$$Z = \frac{\sqrt{2} \pi \sigma_{He}^2 \langle c \rangle P}{k_B T} \quad \text{Équation 4}$$

Et ainsi :

$$L_m = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma_{He}^2 P} \quad \text{Équation 5}$$

Avec :

σ_{He} le diamètre efficace de collision (en m) : $\sigma_{He} = 2,57 \times 10^{-10}$ m (Ciuraru, 2010)

P la pression (en Pa)

k_B la constante de Boltzmann en (J.K⁻¹) : $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹

T la température (en K)

Dans nos conditions expérimentales, la pression dans le réacteur est de l'ordre de 2 Torr, soit 266,6 Pa et la température est de 293K. Ainsi, $Kn \approx 2 \times 10^{-3}$, valeur inférieure à 10^{-2} . L'écoulement dans notre réacteur est de type visqueux, et le gaz peut être assimilé à un milieu continu où prédominent les interactions intermoléculaires.

Nombre de Reynolds :

Le nombre de Reynolds est utilisé afin de distinguer un régime turbulent d'un régime laminaire. Pour le calculer, l'équation suivante est utilisée :

$$Re = \frac{2 \rho v_e r}{\mu} \quad \text{Équation 6}$$

Avec :

ρ la masse volumique du gaz vecteur (en g.cm^{-3}), dans notre cas le gaz vecteur est l'hélium : $\rho_{\text{He}} = 2,18 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-3}$ à 298K et 1 Torr.

r le rayon du réacteur (en cm), ici $r=1,25 \text{ cm}$

v_e la vitesse d'écoulement (en cm.s^{-1}).

μ la viscosité dynamique du gaz vecteur (en $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$), pour l'hélium $\mu_{\text{He}} = 1,94 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 298K.

Si $Re < 2000$, l'écoulement est laminaire, avec une diffusion lente due à l'agitation moléculaire.

Si $Re > 2000$, l'écoulement est turbulent, caractérisé par une diffusion rapide, conduisant à un mouvement désordonné des molécules.

Prenons comme valeurs limites basse $v_e = 1000 \text{ cm.s}^{-1}$ et haute $v_e = 3000 \text{ cm.s}^{-1}$, ces valeurs correspondent aux conditions que l'on utilise. Dans le cas où $v_e = 1000 \text{ cm.s}^{-1}$ le nombre de Reynolds $Re = 2,81$. Lorsque $v_e = 3000 \text{ cm.s}^{-1}$, $Re = 8,43$. Ces valeurs sont très en dessous de la valeur seuil de 2000, l'écoulement dans le réacteur est donc laminaire.

2.1.2.2. *Loi de distribution des vitesses*

Pour un écoulement de type visqueux et laminaire, la distribution radiale de la vitesse est parabolique. En effet la vitesse d'écoulement n'est pas constante en tout point. Plus on s'approche des parois, plus les forces de frottement sont élevées et la vitesse est faible. La vitesse est déterminée par l'expression suivante :

$$v = 2 v_e \left(1 - \frac{R_z^2}{r^2} \right) \quad \text{Équation 7}$$

Avec :

R_z la distance qui sépare le point considéré de l'axe du tube (en cm).

Ainsi, la vitesse est nulle aux parois et maximale au centre du réacteur, comme représenté schématiquement sur la Figure 7.

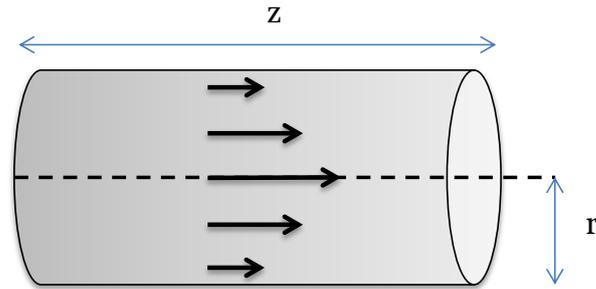


Figure 7 : Distribution radiale de la vitesse dans un réacteur à écoulement de type visqueux et laminaire – avec z la longueur de la zone réactionnelle et r le rayon

Cette relation est établie lorsque les gaz ont parcouru une certaine distance à l'entrée du réacteur, soit en régime permanent. Cette distance est également appelée longueur d'entrée et va permettre de déterminer le moment où les conditions d'écoulement sont parfaitement respectées. Elle est définie par la formule de Langhaar (Langhaar, 1942) :

$$l_e = 0,116 \cdot r \cdot Re \quad \text{Équation 8}$$

A titre d'exemple, dans nos conditions expérimentales, avec $r = 1,25$ cm et Re compris entre 2 et 8, la longueur d'entrée est comprise entre 0,25 et 1,25 cm, correspondant à un temps d'homogénéisation inférieure à 1 ms.

2.1.2.3. Approximation de l'écoulement piston

L'écoulement est dit piston lorsque la concentration des espèces mises en jeu dans une tranche de volume dV quelconque de l'écoulement est uniforme le long du rayon. L'obtention d'un gradient radial de concentration nul ou très faible est possible, dans le cas où les espèces possèdent une grande diffusion radiale. Cela est dû à l'apport de réactif du centre vers la paroi. Cette hypothèse est vérifiée si l'inégalité suivante est vraie (Chee-Gen and Ziegler, 1970) :

$$\frac{k' r^2}{D_{coeff}} \leq 2 \quad \text{Équation 9}$$

Avec :

k' la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (en s^{-1})

D_{coeff} le coefficient de diffusion de l'espèce mesurée dans l'hélium (en $cm^2 \cdot s^{-1}$).

Si l'on considère le radical OH, le coefficient de diffusion de OH dans l'hélium $D_{\text{coeff/OH}}$ à 2 Torr vaut $380 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir Tableau 3). En prenant une valeur de $k' = 250 \text{ s}^{-1}$, le rapport vaut 1,027, soit inférieur à 2 et ainsi l'inégalité est respectée. L'écoulement peut être assimilé à l'écoulement de type piston. Ainsi chaque tranche de gaz entre deux sections droites du réacteur s'écoule de manière uniforme à une vitesse d'écoulement v_e .

De cette façon, le temps de réaction t peut se définir par la relation suivante :

$$t = \frac{d}{v_e} \quad \text{Équation 10}$$

Avec :

d la distance entre l'extrémité de l'injecteur et le point de mesure ; c'est-à-dire le centre de la cellule optique du réacteur (en cm).

En raison du pompage, la diffusion axiale se produit dans le sens de l'écoulement. Cela implique une légère surestimation du temps de séjour des molécules (ou des radicaux) dans la zone réactionnelle. Ainsi, cette condition entraîne une sous-estimation de la constante de vitesse apparente k' qui est mesurée.

2.1.2.4. *Loi de Poiseuille*

Dans ce type de réacteur, la loi de Poiseuille permet de déterminer le gradient de pression pour un écoulement laminaire à faible pression et en absence de frottement aux parois. Cette loi est la suivante :

$$\frac{\Delta P}{z} = \frac{8 v_e \mu}{r^2} \quad \text{Équation 11}$$

Dans nos conditions expérimentales, nous déterminons une chute de pression maximale (lorsque $v_e = 3000 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) de l'ordre de 2 millitorr.cm⁻¹. Ce gradient de pression a donc été négligé pour nos mesures.

2.1.2.5. *Coefficient de diffusion*

- Calcul du coefficient de diffusion

Pour déterminer le coefficient de diffusion binaire d'une espèce gazeuse A dans une espèce gazeuse B ($D_{A/B}$), une approche théorique est possible grâce à la méthode de Fuller (Poling et al., 2004). Le coefficient de diffusion standard est déterminé par la relation suivante :

$$D_{A/B}^0 = \frac{0,00143 \cdot T^{1.75}}{P \cdot M_{AB}^{1/2} \cdot \left[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]^2} \quad \text{Équation 12}$$

Où

$$M_{AB} = 2 \left[\left(\frac{1}{M_A} \right) + \left(\frac{1}{M_B} \right) \right]^{-1} \quad \text{Équation 13}$$

Avec :

M_A et M_B les masses molaires des espèces A et B (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

P la pression (en bar)

$\sum v_A$ et $\sum v_B$ les volumes de diffusion molaires (somme des volumes de diffusion atomique) (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Nous allons déterminer les coefficients de diffusion pour 5 espèces dans l'hélium : OH, HO₂, F, F₂ et C₃H₈. Le Tableau 2 représente les valeurs des volumes de diffusion des atomes d'oxygène, d'hydrogène, de fluor, de carbone et d'hélium.

Atome	Volume de diffusion atomique à 298K et 1 bar (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
O	6,11
H	2,31
F	14,70
C	15,90
He	2,67

Tableau 2 : Volumes de diffusion atomique (Poling et al., 2004)

Ainsi, pour l'espèce OH, le volume de diffusion à 1 bar et 298K est égal à $v_O + v_H = 8,42 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Toujours dans le cas du radical OH dans l'He :

$$D_{OH/He}^0 = 1,03 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$$

La dépendance du coefficient de diffusion en température et en pression est donnée par la relation suivante :

$$D_{A/B} = D_{A/B}^0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75} \quad \text{Équation 14}$$

Avec :

T et T_0 respectivement les températures de travail et standard (en K) ($T_0=298\text{K}$)

P et P_0 respectivement les pressions de travail et standard (en bar) ($P_0=1 \text{ bar}$)

Ainsi pour OH à 293K et 1.33 mbar (1 Torr) : $D_{OH/He} = 747 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Les valeurs des coefficients de diffusion théoriques pour les autres espèces ainsi que les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature sont données dans le Tableau 3.

Espèces	D_{théorique} à 296K (en cm².s⁻¹)	D_{expérimental} à 1 Torr et 296K (en cm².s⁻¹)
OH	760 à 1 Torr 380 à 2 Torr	665 ± 35 (Bertram et al., 2001) 662 ± 33 (Ivanov et al., 2007) 615 ± 80 (Bedjanian et al., 2010)
HO₂	578 à 1 Torr 289 à 2 Torr	405 ± 50 (Bedjanian et al., 2005) 430 ± 30 (Ivanov et al., 2007)
F	299 à 2 Torr	-
F₂	210 à 2 Torr	-
C₃H₈	141 à 2 Torr	-

Tableau 3 : Coefficients de diffusion de différentes espèces étudiées dans l'hélium

Pour OH et HO₂, les coefficients déterminés par les calculs sont plus élevés que ceux obtenus expérimentalement. Nous utiliserons pour notre part les valeurs théoriques.

- Correction de la diffusion

Nous appliquons un facteur de correction à la constante de pseudo-premier ordre k' mesurée, selon la relation suivante (Kaufman, 1984) :

$$k'_{\text{corrigé}} = k'_{\text{mesuré}} \cdot \left[1 + k'_{\text{mesuré}} \cdot \left(\frac{D_{\text{coeff}}}{v_e^2} + \frac{r^2}{48D_{\text{coeff}}} \right) \right] \quad \text{Équation 15}$$

Avec :

D_{coeff} le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée

Les diffusions axiale et radiale sont prises en compte dans cette équation. Elles peuvent engendrer des gradients de concentration non négligeables dans le réacteur (notamment pour les espèces minoritaires).

A titre d'exemple, en prenant une valeur limite de $k'_{\text{mesuré}}(\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8) = 300 \text{ s}^{-1}$, dans nos conditions à 2 Torr, pour $v_e = 2200 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ avec $r = 1,25 \text{ cm}$ et $D_{\text{OH/He}} = 380 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$: $k'_{\text{corrigé}} = 315 \text{ s}^{-1}$.

Ainsi, pour la valeur de k' la plus élevée la correction est de l'ordre de 5%.

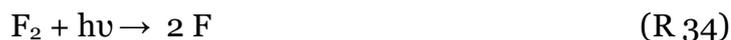
2.1.3. Génération des radicaux

Comme énoncé précédemment, les radicaux sont générés par dissociation de molécules gazeuses dans la décharge micro-ondes. Dans ce paragraphe seront présentées les différentes méthodes pour générer les radicaux OH, OD, HO₂ et CH₃O₂.

2.1.3.1. Génération des radicaux OH

Deux méthodes ont été utilisées pour générer les radicaux OH dans notre réacteur à écoulement.

La première méthode consiste à utiliser un système chimique composé d'atomes de fluor et d'H₂O. La première étape est la création d'un plasma de F₂ dans la décharge micro-ondes, à partir d'un mélange de 1% de F₂ dans l'hélium :



Pour connaître la concentration d'atomes de fluor F, le taux de dissociation du fluor moléculaire est estimé entre 70 et 90% (Bedjanian et al., 2013), valeur que nous avons-nous-mêmes confirmée (voir Chapitre 3 partie 3.3).

Cependant cette méthode de génération de OH par F₂ peut créer différentes impuretés telles que O(³P), O₂ et SiF₄ provenant de l'attaque de la silice du tube de décharge par le fluor (Bone et al., 1979). En utilisant un tube d'alumine pour créer la décharge, les impuretés de la silice peuvent être éliminées.

D'autres précurseurs peuvent également être utilisés pour générer les atomes F, tels que SF₆ ou CF₄ (Bone et al., 1979). Cependant de nombreuses impuretés sont également générées, comme S₂, SO₂, CF₂, CF₃... (Kley and Broida, 1976).

Ainsi par ajout d'H₂O (en excès) les radicaux OH sont créés assez rapidement :



avec $k = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2006a) à T= 240-380 K.

L'H₂O est introduite dans le réacteur (ou l'injecteur) par l'intermédiaire d'un bulleur en verre, placé dans un bain thermostaté à 20°C. Après le bulleur, se trouvent une vanne pointeau ainsi qu'une jauge de pression (Pfeiffer 0-2 bar) permettant le contrôle de la pression à l'intérieur du bulleur, où se trouve de l'H₂O liquide. La pression de vapeur saturante de l'H₂O à 20°C est de 17,3 Torr. Ainsi, à cette pression, la vapeur d'H₂O est en équilibre avec la phase liquide et de l'H₂O en phase gazeuse pourra entrer dans le réacteur (ou l'injecteur). Dans un premier temps, un flux d'hélium a été utilisé pour amener plus facilement l'H₂O dans le réacteur. Cependant, aucune différence sur l'H₂O introduite dans le réacteur n'a été constatée, avec ou sans débit d'hélium. Seule l'ouverture de la vanne pointeau permet de contrôler la concentration en H₂O. Nous avons donc décidé de ne pas mettre de débit d'hélium dans le bulleur contenant l'eau. La concentration en H₂O est déterminée par cw-CRDS à 6627,715 cm⁻¹ (voir Chapitre 3 partie 3.1). Lorsque le radical OH est généré dans l'injecteur, la configuration avec le double injecteur est requise, comme représentée sur la Figure 8.

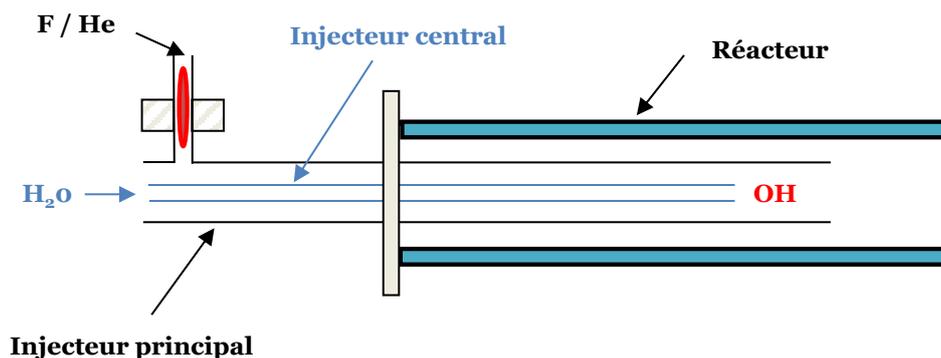


Figure 8 : Schéma du réacteur dans la configuration double injecteur

Cette configuration permet de générer les radicaux en fin d'injecteur principal (à $v_e = 22 \text{ m.s}^{-1}$ le temps entre la sortie de l'injecteur central et celle de l'injecteur principal est de 3,6 ms) et donc de minimiser les pertes des radicaux OH aux parois de l'injecteur. Les atomes F sont introduits dans l'injecteur principal, alors que l' H_2O est introduite dans l'injecteur central.

La seconde méthode de génération des radicaux OH nécessite un autre système chimique, composé d'atomes d'hydrogène et de NO_2 . De la même façon, la première étape consiste à créer un plasma de H_2 par décharge micro-ondes, à partir d'un mélange de 5% d' H_2 dans l'Ar :



Le taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire est plus faible que celui du fluor, et se situe aux alentours de 20% (Raventós-Duran et al., 2007b). Nous avons également estimé cette dissociation (voir Chapitre 3 partie 3.3).

En ajoutant NO_2 (en excès) aux atomes d'hydrogène, les radicaux OH sont formés très rapidement :



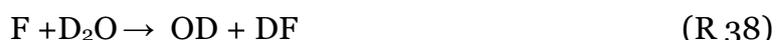
avec $k = 1,47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Su et al., 2002) pour $T = 195\text{-}2000 \text{ K}$.

Cette méthode de formation des radicaux OH est assez problématique dans notre cas. En effet, l'objectif de notre projet est d'étudier les réactions radicalaires en atmosphère propre, c'est-à-dire avec une concentration limitée en NO_x comparée aux

radicaux. Le fait d'en ajouter par cette méthode pose donc un problème, ainsi, nous avons choisi la méthode de génération des radicaux OH à partir de F et H₂O.

2.1.3.2. Génération des radicaux OD

Lors de notre étude, nous avons également travaillé avec le radical deutéré OD. La génération de ce radical est très similaire à celle du radical OH. La première étape est la même, via la réaction (R 34). La seconde étape consiste à remplacer H₂O par du D₂O dans le bulleur en verre. Et de la même façon, D₂O (en excès) va réagir rapidement avec F pour former OD :



avec $k = 3,5 \pm 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Stevens et al., 1989).

Cette méthode de génération des radicaux OD est également réalisée avec la configuration du double injecteur.

2.1.3.3. Génération des radicaux HO₂

Pour générer les radicaux HO₂ dans le réacteur à écoulement, nous avons utilisé deux méthodes.

Premièrement, un mélange 50 : 50 de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ solide-urée (Aldrich), et de dioxyde de silicium SiO₂ (Sigma-Aldrich) est utilisé. Le mélange est thermalisé dans un bulleur entre 35 et 60°C. Avec l'augmentation de la température, la décomposition du complexe H₂O₂-urée sera plus rapide et la concentration en H₂O₂ en phase gazeuse sera plus élevée. Un flux d'hélium passe également dans le bulleur afin d'améliorer le transport d'H₂O₂ dans la phase gazeuse. Comme pour générer les radicaux OH, une décharge de fluor moléculaire est mise en place pour générer des atomes de fluor. Ainsi, F et H₂O₂ (en excès) vont réagir ensemble pour former HO₂ :



avec $k = 4,98 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 300\text{K}$ (Walther and Wagner, 1983).

La seconde méthode nécessite plusieurs précurseurs. Tout d'abord, le chlore moléculaire Cl₂ est dissocié par décharge micro-ondes pour générer des atomes de chlore :



Le taux de dissociation du chlore moléculaire est d'environ 25% (Ciuraru, 2010). Les atomes de chlore créés vont ensuite réagir avec le méthanol, introduit en excès. Cette réaction mène à une voie réactionnelle unique :



avec $k = 4,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 293\text{K}$ (Kaiser and Wallington, 2010)

En présence d' O_2 , le CH_2OH formé va créer le radical HO_2 :



avec $k = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 293\text{K}$ (Schocker et al., 2007).

Comme pour l' H_2O , le méthanol est placé dans un bulleur en verre et thermostaté à 20°C . Grâce à la pression de vapeur saturante du méthanol, il est possible d'estimer sa concentration. Le méthanol est transporté par un flux d'hélium pour être plus facilement introduit en phase gazeuse dans le réacteur.

Cette génération de HO_2 à partir du méthanol peut également être initiée à partir des atomes de fluor. Le taux de dissociation du fluor moléculaire étant plus important que celui du chlore, à concentration égale de chlore et de fluor moléculaires, la concentration des radicaux HO_2 sera plus élevée. De la même façon, par la réaction (R 34), les atomes de fluor sont formés et vont pouvoir réagir avec le méthanol et conduire à deux voies réactionnelles :



avec $k = 1,66 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Pagsberg et al., 1988). Le rapport de branchement de cette réaction est de 50% pour chacune des voies (Assaf et al., 2018a). Ainsi, les deux produits formés : CH_2OH et CH_3O vont pouvoir réagir avec O_2 pour former le radical HO_2 :





Si la réaction (R 42) est plutôt rapide (pour rappel $k = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 293\text{K}$), la réaction (R 44) est très lente : $k = 1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2006b). Ainsi, les radicaux HO_2 formés viendront quasi intégralement de la réaction (R 42).

Dans un réacteur turbulent, à plus haute pression (75-200 Torr) que notre réacteur, une autre méthode est possible pour générer les radicaux HO_2 . Pour cela, une décharge d'hydrogène est utilisée. Les atomes d'hydrogène créés vont réagir avec le dioxygène pour former HO_2 (Raventós-Duran et al., 2007b). A noter que cette réaction est dépendante de la pression :



avec $k = 1,01 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 760 Torr et 293K (Fernandes et al., 2008) mais $k = 2,90 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 2 Torr et 293K. La constante de vitesse à 2 Torr est calculée à partir de l'expression : $k = 4,3 \times 10^{-32} \cdot (T/298)^{-1,23} \cdot [\text{He}]$ (Fernandes et al., 2008). Cette méthode de génération n'est donc pas envisageable dans un réacteur à basse pression, en raison de la valeur trop faible de la constante de vitesse.

La méthode de génération de HO_2 à partir de F et H_2O_2 a été la plus utilisée durant ces travaux.

2.1.3.4. Génération des radicaux CH_3O_2

La méthode de génération des radicaux CH_3O_2 consiste à faire réagir le méthane CH_4 et F, selon la réaction :



Avec $k = 6,20 \pm 0,50 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K (Persky, 1998).

Puis le CH_3 obtenu va réagir avec O_2 :



Avec $k = 5,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293K et 2 Torr (Fernandes et al., 2006).

Cette réaction est lente et il faut une forte concentration en O_2 afin de convertir rapidement les CH_3 en CH_3O_2 .

2.1.4. Mesure de la constante de vitesse d'une réaction

2.1.4.1. Détermination de la constante de pseudo-premier ordre k'

Pour déterminer les paramètres cinétiques, l'approximation du pseudo-premier ordre est utilisée. Dans ce cas, l'un des deux réactifs est en grand excès par rapport à l'autre, pour que sa concentration soit considérée comme constante au cours de la réaction. Pour une réaction bimoléculaire de type $A + B \rightarrow$ produits, l'expression de la vitesse de disparition des réactifs A et B est la suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{Équation 16}$$

Avec :

k la constante de vitesse (en $cm^3 \cdot molécule^{-1} \cdot s^{-1}$)

$[A]$ et $[B]$ les concentrations des espèces A et B respectivement (en $molécules \cdot cm^{-3}$)

Si l'espèce B est en excès, avec $[B]_0 > 10 [A]_0$, alors :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k' \cdot [A] \quad \text{Équation 17}$$

Avec :

k' la constante de pseudo-premier ordre (ou constante de vitesse apparente de la réaction) : $k' = k \cdot [B]_0$.

Soit A un radical libre, il peut se recombinaison aux parois du réacteur avec une constante de vitesse k_{parois} . Ainsi, la constante de vitesse apparente k' s'exprime par :

$$k' = k \cdot [B]_0 + k_{parois} \quad \text{Équation 18}$$

La valeur de k_{parois} va dépendre de l'espèce ainsi que de la nature du matériau constituant le réacteur, mais aussi de son état de surface. Dans notre cas, même avec un revêtement de cire halogénée, les recombinaisons aux parois ne sont pas

négligeables, de l'ordre de 30% pour OH sur toute la gamme de temps de réaction (voir Chapitre 3 partie 3.2). Dans la pratique, k_{parois} est obtenue en suivant la concentration (ou le signal relatif) du radical étudié en fonction du temps de réaction, en l'absence du réactif en excès. La valeur de k_{parois} va évoluer de jour en jour et une détermination de k_{parois} est systématiquement réalisée lorsque nous voulons déterminer la constante de vitesse d'une réaction.

Après intégration de l'Équation 17, nous obtenons les équations suivantes :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k't + \text{constante} \quad \text{Équation 19}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k't + \text{constante} \quad \text{Équation 20}$$

Pour obtenir k' , la décroissance logarithmique de l'espèce minoritaire A est suivie en fonction du temps de réaction t , pour différentes concentrations de l'espèce en excès $[B]_0$, comme représentée en échelle logarithmique sur la Figure 9. Pour faire varier le temps de réaction, la position de l'injecteur est modifiée.

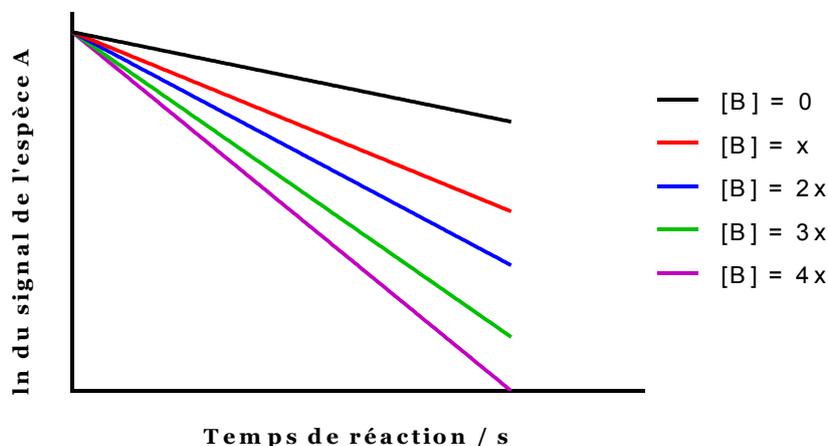


Figure 9 : Décroissance logarithmique de l'espèce A en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations x de l'espèce en excès B

Pour chaque droite obtenue, en fonction de la concentration de l'espèce en excès B, la pente est égale à k' , la constante de pseudo-premier ordre.

2.1.4.2. Détermination de la constante de vitesse réelle k

Avec les constantes k' obtenues pour chaque concentration en $[B]$, il est possible de tracer $k'=f([B])$, représenté sur la Figure 10. Nous obtenons ainsi une nouvelle droite, dont la pente est k , la constante de vitesse réelle et l'ordonnée à l'origine correspond à k_{parois} . Pour valider pleinement la cinétique la valeur de k_{parois} obtenue de façon expérimentale (pour $[B] = 0$) doit être proche de celle obtenue graphiquement en extrapolant la droite de la Figure 10 à zéro (point noir sur la Figure 10).

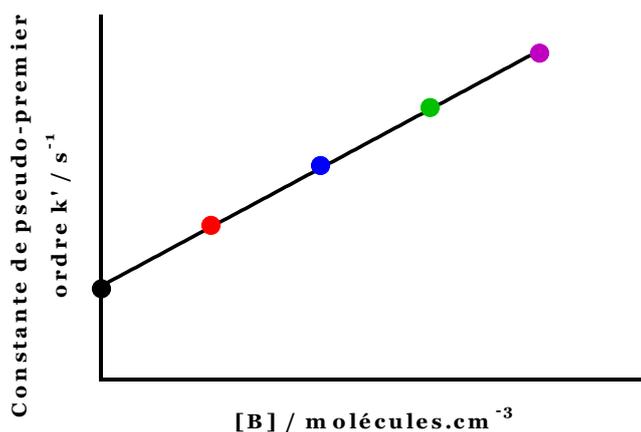


Figure 10 : Détermination de la constante de vitesse k

2.1.4.3. Calcul de l'erreur sur la mesure de k

Une fois la valeur de la constante de vitesse k obtenue, il est important de déterminer les barres d'erreur pour estimer la précision de la mesure. Dans notre cas, nous avons déterminé une incertitude sur la valeur de la constante de vitesse de $\pm 25\%$. Cette incertitude inclut les erreurs sur les mesures de la température ($\pm 1\%$), de la pression ($\pm 4\%$), du débit total ($\pm 3\%$), de la vitesse d'écoulement ($\pm 8\%$), sur la reproductibilité du signal mesuré ($\pm 5\%$ pour le signal mesuré par FIL) et des dimensions du réacteur ($\pm 4\%$). Toutes les constantes de vitesse mesurées seront données avec cette incertitude estimée de $\pm 25\%$.

2.1.5. Pureté des réactifs

La provenance des composés utilisés ainsi que leur pureté sont données dans le Tableau 4.

Composé	Pureté	Fournisseur
He	> 99,999%	Air Liquide
F₂	1% dans l'He	Air Liquide
Cl₂	5% de l'He	Air Liquide
H₂	5% dans l'Ar	Air Liquide
NO₂	1% dans l'He	Praxair
CH₄	> 99,5 %	Air Liquide
C₂H₆	> 99,95 %	Air Liquide
C₃H₈	> 99,5 % & 5% dans N ₂	Air Liquide / Messer
CO	1% dans N ₂ & > 99,9 %	Air Liquide
CH₃OH	> 99,9 %	Sigma-Aldrich
CD₃OD	99,80%	Eurisotop
H₂O	> 99,999%	Biosolve
D₂O	> 99,9 %	Eurisotop
C₃F₆	> 99 %	Aldrich
H₂O₂ solide-urée	97%	Aldrich
SiO₂	> 99,9 %	Sigma-Aldrich

Tableau 4 : Pureté et provenance des espèces utilisées lors des expériences

2.2 Continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS)

2.2.1. Principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy

La technique CRDS est une technique d'absorption hautement sensible qui s'inspire d'une expérience destinée à déterminer avec précision le coefficient de réflexion de miroirs hautement réfléchissants en suivant le temps de déclin d'une cavité optique (Herbelin et al., 1980). Un paragraphe sur les cavités optiques est proposé en Annexe 1. En 1984, est observée pour la première fois la décroissance exponentielle de l'intensité de la lumière dans une cavité résonante (Anderson et al., 1984). Un lien a alors été établi entre la décroissance lumineuse dans la cavité et les pertes dues aux miroirs, permettant de déterminer leur réflectivité. Ainsi, en 1988, la première étude de CRDS a été menée, mettant en évidence le lien entre la décroissance de la lumière, les pertes dues aux miroirs mais également l'absorption des espèces présentes dans la cavité (O'Keefe and Deacon, 1988). Grâce à un laser pulsé, ils ont montré que cette technique pouvait être utilisée pour mesurer directement et précisément l'absorption des molécules présentes dans la cavité.

Le principe de cette méthode, qui lui permet de surpasser les techniques d'absorption classiques de plusieurs ordres de grandeur en sensibilité, est basé sur la considération suivante : au lieu de s'intéresser aux variations d'intensité d'une source lumineuse traversant un milieu absorbant, on va s'intéresser à la vitesse de décroissance de l'intensité de cette lumière stockée entre deux miroirs hautement réfléchissants. En 1996, la possibilité d'utiliser une source de lumière continue, comme les diodes lasers, est étudiée (Lehmann, 1996).

Deux cas se présentent pour l'injection d'une impulsion laser dans une cavité CRDS sélective en fréquence. Ils dépendent de deux paramètres spectroscopiques : la largeur spectrale de la raie laser et de l'Intervalle Spectral Libre (ISL) entre les modes de la cavité. Les deux cas sont les suivants :

- La largeur spectrale du laser est très importante comparée à l'écart entre les modes de la cavité (Figure 11A). Dans ce cas, un mode de la cavité sera toujours en résonance avec la fréquence du laser. La transmission de l'intensité de l'impulsion est alors garantie quelle que soit sa longueur d'onde. C'est généralement le cas lors de l'utilisation de lasers pulsés.
- Soit au contraire on dispose d'une source laser dont la largeur spectrale est inférieure à un ISL de la cavité (Figure 11B). Il est alors nécessaire d'exciter sélectivement un mode de la cavité pour obtenir un signal CRDS. Pour exciter les

modes TEM₀₀, la longueur de la cavité est modulée par un translateur piézo-électrique, placé sur l'un des deux miroirs de la cavité. Cela permet l'accord d'un mode de résonance dans la cavité à une fréquence du laser. Ce cas est rencontré lors de l'utilisation de sources lasers continues (cw-CRDS). Cette technique de cw-CRDS permet d'accroître la sélectivité de la détection.

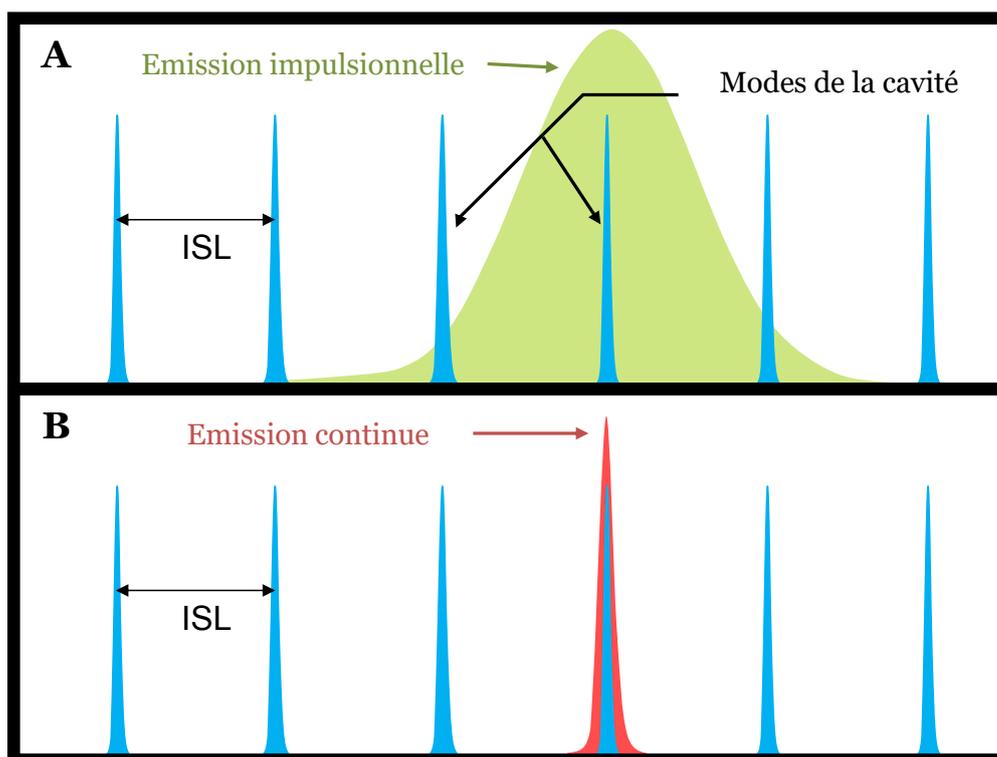


Figure 11 : Représentation schématique de la largeur spectrale de la raie d'un laser impulsif (A) et d'un laser continu (B) par rapport aux modes de la cavité

Dans notre cas, nous utilisons la technique de cw-CRDS, c'est-à-dire avec une source continue (diode laser). Cette technique a été développée par Romanini *et al.* (Romanini *et al.*, 1997). Pour mesurer le temps de décroissance, une impulsion laser est injectée dans une cavité, composée de deux miroirs de rayon de courbure R_c et de coefficient de réflectivité R_{miroir} , séparés d'une distance L . En tenant compte à chaque aller-retour des pertes résultant de la transmission des miroirs et de l'absorption intra-cavité (décrite par la loi de Beer-Lambert), l'évolution temporelle du signal peut être décrite par :

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 21}$$

Avec :

I_0 l'intensité du signal au temps t_0

τ le temps de vie de l'impulsion laser dans la cavité (en s) ou « Ring-Down Time »

Le principe de la technique CRDS est représenté sur la Figure 12.

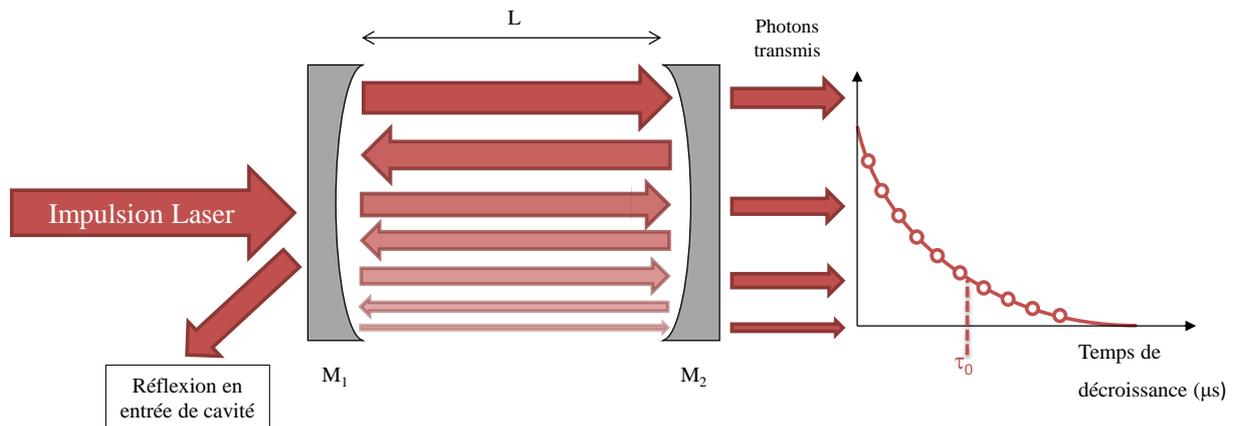


Figure 12 : Schéma de principe de la technique CRDS

Le faisceau laser est injecté par le miroir d'entrée, et seulement une partie faible des photons (due à la forte réflectivité des miroirs) entre dans la cavité. L'autre partie est réfléchi à l'entrée de la cavité. Une fois à l'intérieur, les photons vont être réfléchis sur le miroir de sortie de cavité, et une partie sera transmise en dehors de la cavité. Les allers retours entre les deux miroirs vont se poursuivre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de photons dans la cavité. Lorsque la cavité est vide, le temps de décroissance τ_0 est mesuré directement par CRDS et est égal à :

$$\tau_0 = \frac{L}{c \cdot (1 - R_{\text{miroir}})} \quad \text{Équation 22}$$

Avec :

L la distance entre les deux miroirs (en cm)

R_{miroir} le coefficient de réflectivité des miroirs

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

Lorsque des espèces absorbantes sont présentes dans la cavité, le temps de décroissance τ est plus court que τ_0 en raison des pertes de photons dues à l'absorption. Ainsi, dans ce cas, le temps de décroissance τ est défini par :

$$\tau = \frac{L}{c \cdot (1 - R_{\text{miroir}} + \sigma(\lambda) \cdot N \cdot l)} \quad \text{Équation 23}$$

Avec :

$\sigma(\lambda)$ la section efficace d'absorption de l'espèce étudiée (en cm^2)

N la concentration de l'espèce absorbante (en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$)

l la longueur du milieu absorbant (en cm)

La mesure par CRDS repose sur la variation du temps de décroissance en présence ou non de l'espèce absorbante à la longueur d'onde λ où l'espèce va absorber. Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ (en cm^{-1}) est obtenu en couplant l'Équation 22 et l'Équation 23. Ce coefficient est défini par :

$$\alpha(\lambda) = \frac{R_l}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) = N \times \sigma(\lambda) \quad \text{Équation 24}$$

Avec :

R_l le rapport entre la longueur de la cavité L et la longueur du milieu absorbant l .

Le spectre d'absorption de l'espèce peut être obtenu en mesurant le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde. En connaissant la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ d'une espèce à une longueur d'onde donnée, il est possible de déterminer la concentration absolue de cette espèce en mesurant τ_0 et τ . A partir de l'Équation 24, nous pouvons déterminer une valeur minimale du coefficient d'absorption mesurable dans notre dispositif. Cette valeur est obtenue en prenant : $L = 23,3 \text{ cm}$ et $l = 2,5 \text{ cm}$. De plus, la valeur du coefficient d'absorption va très fortement dépendre de τ et τ_0 . La valeur de τ_0 maximale dans notre dispositif CRDS est de $30,0 \mu\text{s}$, et la valeur la plus élevée du temps de décroissance τ (avec $\tau_0 = 30,0 \mu\text{s}$) est d'environ $29,9 \mu\text{s}$. Ainsi, avec ces valeurs, nous pouvons mesurer dans notre dispositif cw-CRDS une valeur du coefficient d'absorption minimale : $\alpha_{\text{min}} = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

2.2.2. Mise en œuvre expérimentale de la cw-CRDS

Dans notre cas, la technique de cw-CRDS a été principalement utilisée pour la mesure de la concentration en radicaux HO_2 . Cependant, d'autres espèces ont également été

mesurées par cw-CRDS, comme H₂O ou le méthane CH₄. Des valeurs de la limite de détection seront données pour toutes ces espèces dans le Chapitre 3 (partie 3.1).

La mesure du radical HO₂ par cw-CRDS se fait dans la région du proche infrarouge (autour de 1506 nm ou 6640 cm⁻¹, avec une section efficace d'absorption $\approx 10^{-19}$ cm² à 2 Torr), avec une diode laser infrarouge continue fibrée comme source lumineuse (Fitel FOL15DCWB-A81-W1509) placée dans une monture (ILX Lightwave LDM-4980 Series). Cette diode est centrée à 6629 ± 17 cm⁻¹ avec une puissance maximale de sortie de 20 mW et contrôlée par deux contrôleurs : un contrôleur de température (ILX Lightwave LDT-5412), et un autre de courant (ILX Lightwave LDX-3525B) afin de faire varier la puissance et la longueur d'onde émise par la diode. 1% du faisceau émis est dirigé vers un lambdamètre (Burleigh WA-1100) afin de contrôler la longueur d'onde. Le reste (soit 99%) du faisceau est envoyé vers la cavité CRDS. Un modulateur acousto-optique (MAO) fibré est connecté à la diode laser (Gooch & Housego T-M110-0.2C2J-3-F2P). Le modulateur est un commutateur, qui va permettre de différencier les ordres de diffraction du laser. En effet, il faut pouvoir injecter le faisceau dans la cavité, et l'éteindre rapidement afin d'en observer le temps de décroissance. L'ordre 0, normalement émis par le laser ne peut pas être éteint rapidement, car celui-ci n'est pas diffracté par le MAO. Pour cela, l'ordre 1 est utilisé car cet ordre peut être éteint rapidement. Le faisceau laser, divergent en sortie de fibre, traverse une lentille de focalisation ($f = 10$ mm), puis deux miroirs de renvoi jusqu'à atteindre le miroir d'entrée de la cavité optique (Figure 13). Pour que la résonance entre le mode de la cavité et la longueur d'onde émise par le laser se fasse, le miroir d'entrée de cavité ($R_{\text{miroir}} > 99,995\%$, $R_c = 1$ m – diamètre = 7,75 mm - Layertec) est placé sur un translateur piézo-électrique, d'une course maximale de ± 5 μm . Comme énoncé précédemment, cela permet de moduler de façon périodique la longueur de la cavité pour s'accorder sur un mode de la cavité. Ainsi, lorsque le mode de la cavité et la longueur d'onde sont en phase, l'intensité lumineuse transmise en sortie de cavité augmente. Lorsque cette intensité atteint un seuil défini par l'utilisateur à partir d'un détecteur de seuil, le MAO interrompt l'injection du faisceau laser dans la cavité. A partir de ce moment, on observe la décroissance exponentielle de l'intensité transmise.

Une lentille ($f = 40$ mm) est utilisée pour focaliser le faisceau sur une photodiode à avalanche qui détecte le signal à la sortie du second miroir. Cette dernière est montée

sur un boîtier comportant un circuit amplificateur et couplée au détecteur de seuil permettant l'extinction du faisceau (par le MAO) en condition de résonance. La longueur de la cavité, correspondant à la distance entre les deux miroirs est de 23,3 cm. Du fait de la géométrie particulière de la cavité (perpendiculaire au flux de gaz du réacteur, représenté sur la Figure 14), un débit d'hélium est placé devant chaque miroir afin d'en maintenir la propreté, et d'éviter les dépôts à la surface. Comme présenté sur la Figure 14, la distance entre les 2 miroirs (L) est largement supérieure au diamètre du réacteur ($2r$) d'où proviennent les gaz à analyser. La détermination de la longueur d'absorption (l) nécessaire pour le calcul de la concentration absolue d'espèces gazeuses est présentée dans partie 3.1 du Chapitre 3.

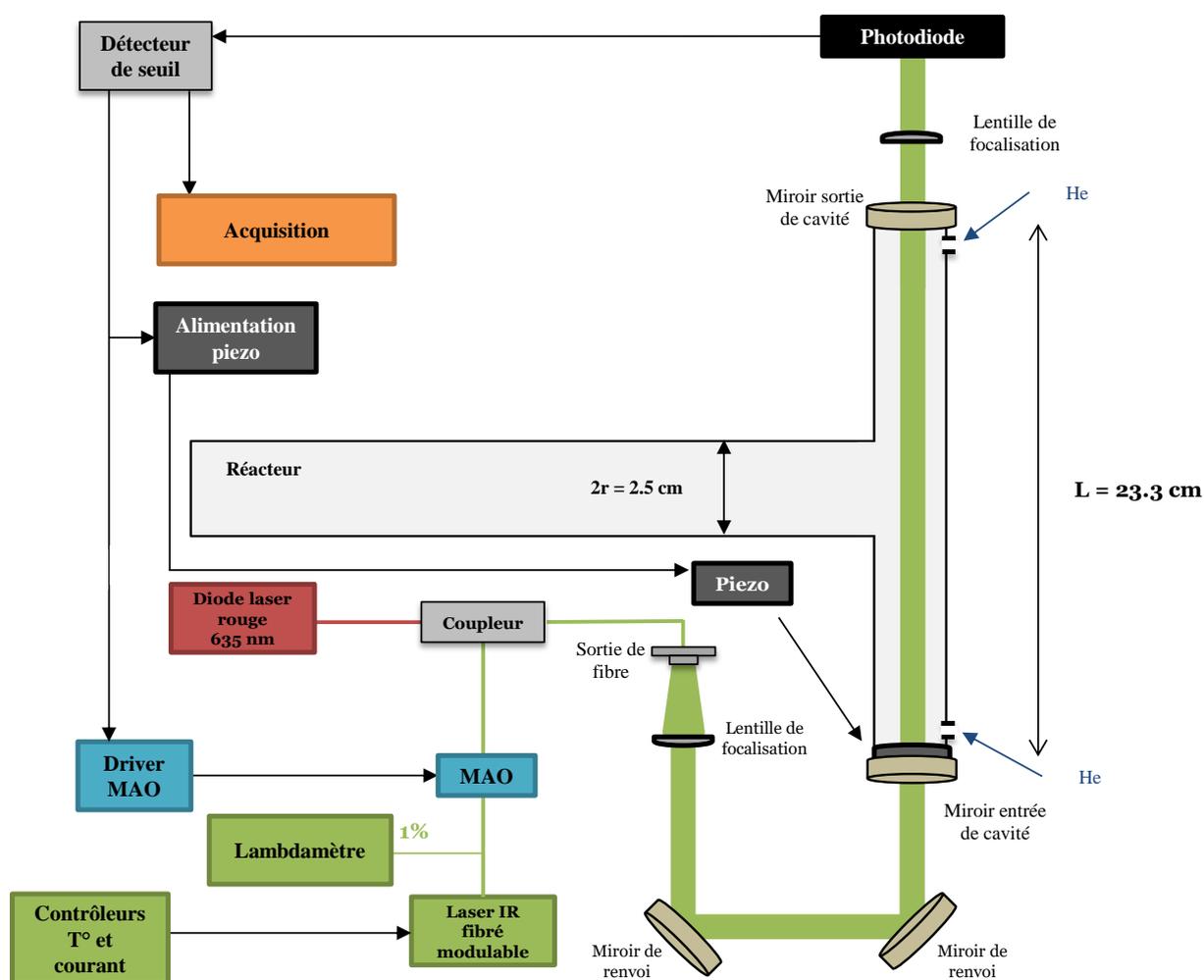


Figure 13 : Schéma du dispositif expérimental de la cw-CRDS

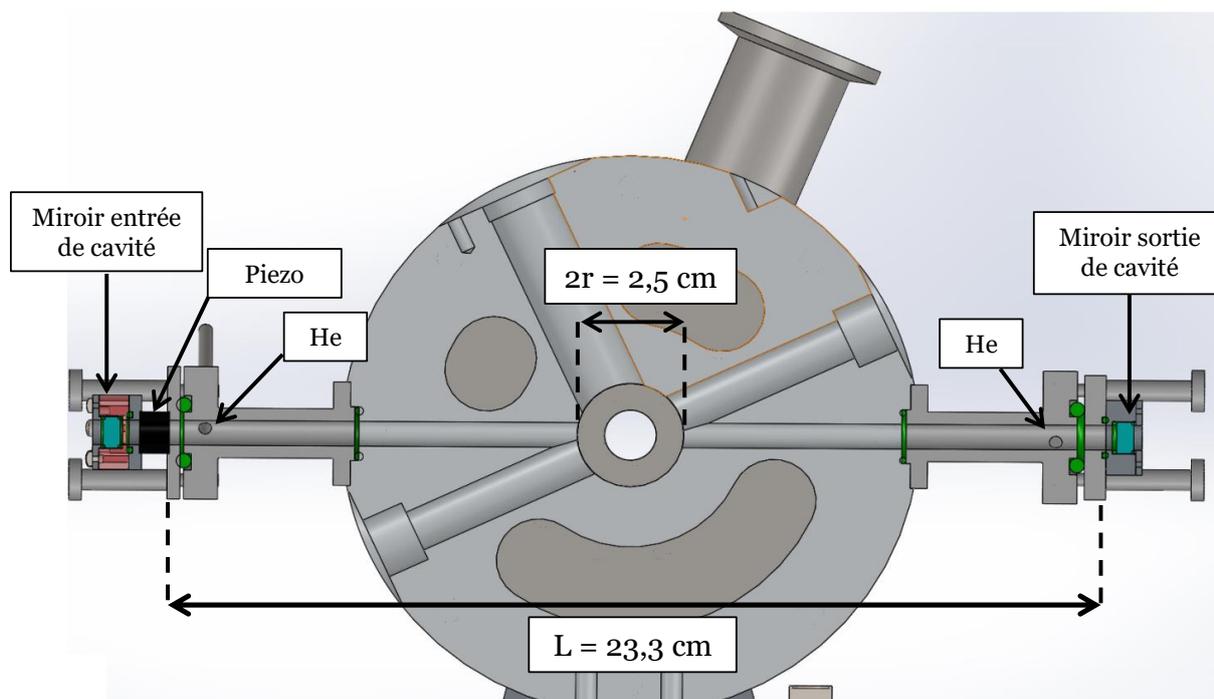


Figure 14 : Vue 2D de la cavité CRDS

L'alignement de la cavité CRDS, qui correspond à l'alignement du faisceau IR au centre des miroirs, constitue l'étape la plus délicate de la mise en place de la technique. Dans notre dispositif, les miroirs de la cavité sont des miroirs avec une des deux faces inclinées (*wedged mirror*). L'inclinaison des faces de $0,5^\circ$ évite les réflexions sur la face arrière des miroirs, qui peuvent perturber les signaux CRDS par création de cavités résonnantes intermédiaires. Cependant, l'inclinaison des faces des miroirs va entraîner une déviation du faisceau incident et ajouter des étapes à la procédure d'alignement, comparée à une procédure avec des miroirs plans, plus répandus sur les dispositifs CRDS. L'alignement se fait à l'aide d'une diode laser fibrée émettant dans le visible (635 nm) et couplée au faisceau IR. Comme le faisceau IR est très atténué en sortie de miroir, à cause de la réflexion très élevée des miroirs CRDS, il n'est plus visualisable après le miroir et il est impossible d'aligner correctement le faisceau dans la cavité. Ainsi la diode à 635 nm permet l'alignement complet de la cavité, et au terme de cet alignement, le laser IR peut être mis en place pour détecter le signal sur la photodiode. Afin d'effectuer correctement l'alignement, une condition est nécessaire : il faut que le faisceau du laser IR et celui de la diode visible soient parfaitement colinéaires en sortie de fibre. Pour cela, nous vérifions la

colinéarité des deux faisceaux en les projetant à plusieurs mètres sur un écran. La procédure d'alignement est décrite en Annexe 2.

2.3 Fluorescence Induite par Laser (FIL)

2.3.1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser

La Fluorescence Induite par Laser (FIL) est une technique non intrusive permettant la mesure de concentration relative d'espèces radicalaires et minoritaires. Cette technique est très sensible et très sélective. Elle est très largement utilisée pour les mesures d'espèces traces dans l'atmosphère, comme OH (Amedro et al., 2012).

Dans un premier temps, la méthode consiste à exciter l'espèce choisie de l'état électronique fondamental E_1 à un état électronique supérieur E_n par absorption d'un rayonnement laser. La fréquence de ce rayonnement est accordée sur celle d'une transition rovibronique propre de l'espèce étudiée, permettant ainsi le critère de sélectivité de la méthode. Le phénomène de photoluminescence pendant la relaxation de l'espèce vers les états d'énergie inférieure peut être divisé en deux catégories : la phosphorescence et la fluorescence. Ces deux catégories dépendent de la configuration électronique des états excités. La fluorescence est l'émission spontanée d'un photon entre des états possédant le même spin $E_n \rightarrow E_1$. Le temps de vie de la fluorescence est alors très court (généralement de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes à basse pression). Dans le cas de la phosphorescence, une première transition s'opère, vers un état intermédiaire avec un spin différent (vers un état dit triplet), c'est la conversion intersystème de l'énergie (ISC). Puis, la relaxation vers l'état E_1 entraîne une émission de photons. Le temps de vie de la phosphorescence est typiquement compris entre une centaine de ms et quelques secondes. La conversion interne de l'énergie (IC), la relaxation vibrationnelle ou le quenching sont d'autres phénomènes qui vont altérer le temps de vie.

Les spectres de fluorescence sont uniques et permettent de caractériser sélectivement un composé particulier. La détection et l'analyse du signal de fluorescence permettent d'exprimer la densité de population du niveau d'énergie rovibronique excité, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée. Mais, de façon générale, la technique de fluorescence est moins efficace pour les molécules larges, en raison du quenching, de l'ISC et l'IC, qui sont des processus compétitifs avec l'émission

spontanée. Un diagramme de Jablonsky simplifié, représenté sur la Figure 15, permet de résumer ces différents processus d'excitation et de relaxation.

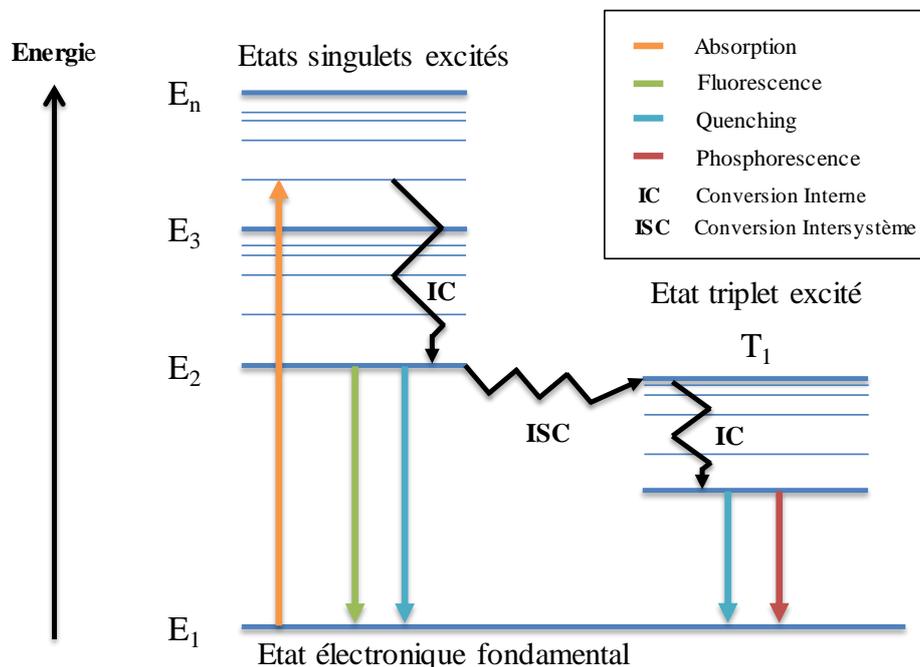


Figure 15 : Diagramme énergétique de Jablonsky

Si l'on se place dans le cas d'un schéma simple à deux niveaux d'énergie E1 et E2, la variation de la population du niveau excité E2, lors de l'impulsion laser, s'exprime selon la loi suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} U_\nu - N_2 (B_{21} U_\nu + A_{21} + Q_{21}) \quad \text{Équation 25}$$

Avec :

N_1 la population du niveau fondamental E1

N_2 la population du niveau excité E2

B_{12} le coefficient d'Einstein d'absorption (en $\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)

U_ν la densité spectrale d'énergie du laser à la fréquence ν (en $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}$)

B_{21} le coefficient d'Einstein d'émission stimulée (en $\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)

A_{21} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée (Fluorescence) (en s^{-1})

Q_{21} le taux de relaxation collisionnelle (Quenching) (en s^{-1})

Si nous supposons que t_0 correspond au début de l'impulsion laser, alors à t_0 seul le niveau fondamental est peuplé ($N_{1(t=t_0)} = N_1^0$; $N_{2(t=t_0)} = 0$ et $N_1 + N_2 = \text{constante} = N_1^0$). Il en découle la solution de l'Équation 25 suivante :

$$N_2 = N_1^0 \cdot \frac{B_{12}U_\nu}{(B_{12} + B_{21}) \cdot U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \cdot [1 - \exp((B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}) t] \quad \text{Équation 26}$$

Le premier terme correspond à la densité de population maximale du niveau E_2 qui peut être atteint. Le second terme décrit la cinétique de pompage τ_p , défini par la relation suivante :

$$\tau_p = \frac{1}{(B_{12} + B_{21})U_\nu + A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Équation 27}$$

En remplaçant τ_p par son expression dans l'Équation 26, nous obtenons :

$$N_2 = N_1^0 \cdot B_{12}U_\nu \cdot \tau_p \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{t}{\tau_p}\right)\right] \quad \text{Équation 28}$$

Le signal de fluorescence provenant de l'excitation s'exprime de la manière suivante :

$$S_F \propto A_{21} \cdot N_2 \cdot h\nu_{21} \quad \text{Équation 29}$$

D'après l'Équation 28, en traçant l'évolution de N_2 en fonction du temps, deux régimes d'excitation sont possibles : le régime linéaire et le régime stationnaire. Ces régimes varient selon la durée de l'impulsion laser d'excitation par rapport au temps de pompage.

Le régime linéaire en temps est observé lorsque la durée de l'impulsion laser t est très courte comparée au temps de pompage τ_p . Ce régime est généralement obtenu lors d'un travail à basse pression et énergie laser assez faible. Dans l'Équation 28, si l'on approxime l'exponentielle par son développement limité d'ordre 1, alors :

$$N_2 = N_1^0 \cdot B_{12}U_\nu \cdot \tau_p \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_p}\right)\right] \quad \text{Équation 30}$$

Alors :

$$N_2 = N_1^0 \cdot B_{12}U_\nu \cdot t \quad \text{Équation 31}$$

La population de N_2 est alors linéaire en temps, et directement proportionnelle à la concentration et indépendante du quenching.

Le régime stationnaire est atteint lorsque le temps de pompage τ_p est très faible par rapport au temps de l'impulsion laser t . D'après l'Équation 28, si $t \gg \tau_p$ alors :

$$N_2 = N_1^0 \cdot B_{12} U_v \cdot \tau_p = \frac{N_1^0 \cdot B_{12} U_v}{(B_{12} + B_{21}) U_v + A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Équation 32}$$

Ainsi :

$$N_2 = N_1^0 \cdot \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \cdot \frac{1}{1 + \frac{U_v^S}{U_v}} \quad \text{Équation 33}$$

Avec :

U_v^S la densité d'énergie de saturation :

$$U_v^S = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \quad \text{Équation 34}$$

En régime stationnaire, l'évolution de la population de N_2 en fonction de la densité d'énergie de l'impulsion laser U_v se décompose également en deux régimes : le régime linéaire en énergie et le régime saturé.

Le régime linéaire en énergie est caractérisé par une augmentation linéaire de la population de N_2 en fonction de l'énergie laser. Ce régime est obtenu lorsque $U_v \ll U_v^S$. Ainsi, l'Équation 33 devient :

$$N_2 = N_1^0 \cdot \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \cdot \frac{U_v}{U_v^S} = N_1^0 \cdot \frac{B_{12} U_v}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Équation 35}$$

Dans ce cas, la population N_2 est dépendante de Q_{21} , le taux de quenching. Le signal de fluorescence est ainsi proportionnel à :

$$S_F \propto N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_v \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \cdot h\nu_{21} \quad \text{Équation 36}$$

Le terme $\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$ correspond au rendement quantique de fluorescence, c'est-à-dire le nombre de photons émis par molécule excitée et est directement dépendant du taux de quenching Q .

Le régime saturé en énergie est obtenu lorsque $U_v \gg U_v^S$. Dans ce cas :

$$N_2 = N_1^0 \cdot \frac{B_{12}}{(B_{12} + B_{21})} \quad \text{Équation 37}$$

La population de l'état excité N_2 devient alors indépendante de l'énergie de saturation U_v^S et donc du quenching Q_{21} , et de la densité spectrale d'énergie laser U_v .

Ces différents régimes sont valables pour l'analyse d'espèces diatomiques simples, à basse pression, comme les radicaux OH. Dans notre cas, nous travaillons en régime stationnaire en temps et en régime linéaire en énergie.

Le signal de fluorescence observé dépend de l'énergie du laser, mais également des paramètres suivants : V (le volume de mesure), Ω (l'angle solide de collection) et G (le gain lié au dispositif optique). L'expression du flux de photons est présentée dans l'équation ci-dessous :

$$S_F = G \cdot N_2 \cdot \frac{A_{21} \cdot \Omega}{4\pi} \cdot V \quad \text{Équation 38}$$

En reprenant l'expression de la densité de population N_2 (Équation 26) et en se plaçant en régime de faible excitation ($(B_{12}+B_{21})U_v < (A_{21}+Q_{21})$), la valeur du flux de photons de fluorescence collecté devient :

$$S_F = \frac{G \cdot \Omega \cdot V}{4\pi} N_1^0 \cdot B_{12} \cdot U_v \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eff}}\right) \right] \quad \text{Équation 39}$$

Avec τ_{eff} la durée de vie de fluorescence :

$$\tau_{eff} = \frac{1}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Équation 40}$$

Ainsi, le signal de fluorescence collecté est directement proportionnel à la densité de population N_1^0 de l'état fondamental E_1 du radical OH avant l'impulsion laser. La plupart du temps, la technique FIL est utilisée pour mesurer une espèce en concentration relative, car cette technique requiert, pour une mesure absolue, la connaissance des paramètres de quenching de toutes les molécules présentes dans le milieu réactionnel, ainsi que l'ensemble des paramètres du dispositif expérimental (valeurs de G , V et Ω).

2.3.2. Mise en œuvre expérimentale de la FIL

La technique de FIL consiste alors à collecter les photons émis de façon spontanée par les espèces occupant l'état excité E_2 au cours de leur relaxation radiative vers l'état fondamental E_1 . Dans notre cas, la FIL est utilisée pour détecter le radical OH. Ce radical est excité à partir de la bande vibrationnelle $v'' = 0$ de l'état fondamental E_1 (état $X^2\Pi$) vers la bande vibrationnelle $v' = 1$ du premier état excité E_2 (état $A^2\Sigma$) à 282 nm (raie $Q_1(1)$), à l'aide d'un laser à colorant (Quantel TDL 50) pompé à 532 nm par un laser pulsé Nd-YAG (Quantel YG981, fréquence : 10 Hz). L'émission du laser à colorant est produite par un mélange de rhodamine 590, dilué dans de l'éthanol pur, qui fluoresce à 564 nm. L'émission de fluorescence du colorant est ensuite doublée par un cristal doubleur afin d'obtenir une longueur d'onde de 282 nm. Un pinhole est placé en sortie de laser afin de ne prendre que la partie centrale du faisceau laser, d'un diamètre d'environ 0,6 cm, avec une énergie d'environ 1 mJ. Une lame de microscope, placée sur le trajet optique du faisceau laser, réfléchit une faible partie du faisceau sur une photodiode. Celle-ci permet de contrôler l'énergie laser au cours du temps. Le faisceau laser est ensuite envoyé dans la cellule optique à l'aide d'un périscope. De ce fait, l'axe optique de la FIL, composé de deux hublots en quartz (dimensions = $12,7 \times 6,35$ mm – traitement anti-réflexion UV – Eksma Optics) n'est pas parallèle à la table optique et arrive avec un angle d'environ 30° , comme représenté sur la Figure 16. Cette géométrie a été choisie de manière à privilégier l'horizontalité de l'axe cw-CRDS par rapport à la table optique. Cependant le fait d'avoir un faisceau arrivant à 30° ne change en rien la mesure, le réacteur (et donc le volume de mesure) étant cylindrique.

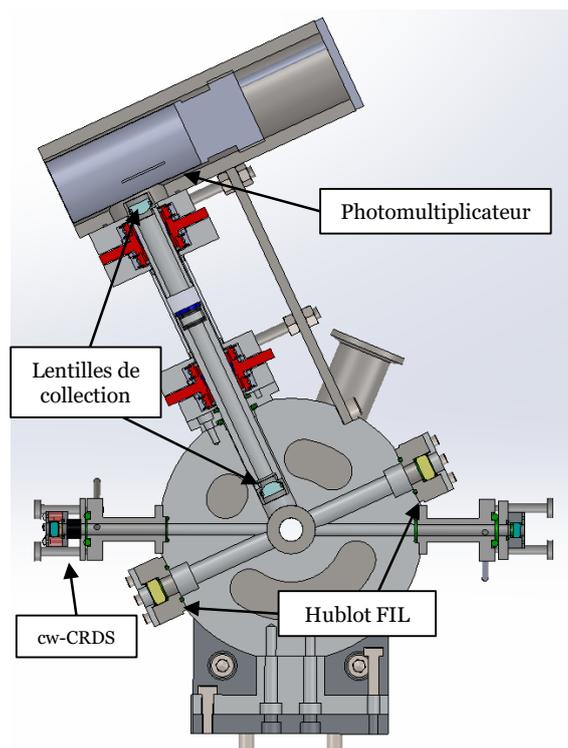


Figure 16 : Représentation 2D du dispositif de FIL

Le signal de fluorescence est ensuite collecté à 90° à l'aide de deux lentilles de collection et détecté par un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) muni d'un filtre interférentiel autour de 308 ± 5 nm. Le signal détecté correspond à une transition d'énergie de la bande vibrationnelle $v' = 0$ de l'état excité E_2 vers la bande $v' = 0$ de l'état fondamental E_1 . La collection, réalisée à 90° est issue du volume de mesure V .

Les valeurs des signaux de FIL du radical OH correspondent à l'intégrale de la décroissance du signal de fluorescence (partie hachurée sur la Figure 17) au pic de la raie $Q_1(1)$ (+ $Q_{21}(1)$ et $R_2(3)$) à 281,997 nm. Le signal collecté est traité grâce à un oscilloscope, où le signal est intégré grâce à un programme Labview. Le temps d'intégration est de l'ordre de $1,5 \mu\text{s}$. Le signal sans décharge (en rouge) est également représenté sur la Figure 17. Les mesures sont en général effectuées en moyennant les signaux sur 100 impulsions du laser à colorant (afin d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit).

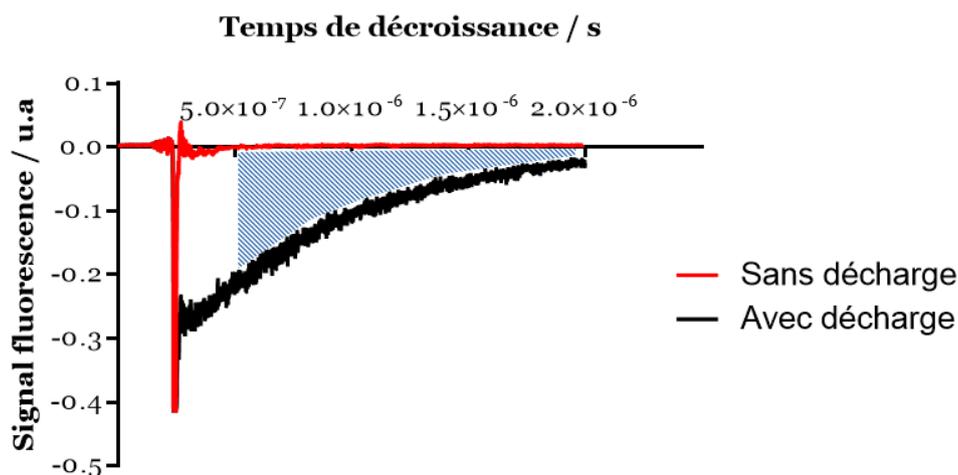


Figure 17 : Intégration du signal de fluorescence, moyenné sur 100 impulsions du laser d'excitation

Le laser à colorant peut présenter une déviation en longueur d'onde au cours du temps, ainsi un scan régulier est réalisé (environ toutes les heures) autour du pic de la raie, afin de se placer constamment au sommet de la raie.

Notre étude nous a mené à étudier une autre espèce radicalaire par FIL : le radical OD. L'excitation de cette espèce se fait sur la même bande vibrationnelle que pour OH, mais à une longueur d'onde différente, proche de 287 nm. Dans ce cas, l'émission du laser à colorant est produite par un mélange de rhodamine 590 et de rhodamine 610, toujours dilué dans de l'éthanol afin de déplacer le pic du colorant vers les longueurs d'ondes plus élevées. Le reste du dispositif est le même, la collection s'effectuant toujours à 308 ± 5 nm.

2.3.3. Quenching du radical OH

Le quenching va affecter le temps de décroissance de la fluorescence et peut conduire à une perte non négligeable du signal et peut aussi fausser les mesures. Il est donc important de déterminer les partenaires de collision ou « quenchers » potentiels du radical OH dans notre réacteur. Pour le radical OH, trois quenchers peuvent être identifiés, dans notre cas : l' H_2O , O_2 et N_2 (Bailey et al., 1999; Copeland et al., 1985; Wysong et al., 1990). Ces 3 espèces seront introduites dans le réacteur à un moment donné (pour différentes mesures) et l'impact peut être important. De même pour le radical OD, D_2O peut être considéré comme un quencher de ce radical (Copeland et al., 1985).

La constante de quenching k_Q (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) peut être déterminée en utilisant l'expression suivante :

$$k_Q = \sigma_Q \times v_{\text{collision}} \quad \text{Équation 41}$$

Avec :

σ_Q la section efficace de quenching (en cm^2).

$v_{\text{collision}}$ la vitesse moyenne de collision entre les deux espèces (en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), se calculant de la façon suivante :

$$v_{\text{collision}} = \left(\frac{8 RT}{\pi \mu_{\text{coll}}} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 42}$$

Avec :

μ_{coll} la masse réduite de la collision.

R la constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Pour les espèces citées précédemment, les constantes de quenching sont bien connues dans la littérature (Bailey et al., 1999; Copeland et al., 1985; Wysong et al., 1990). Une mesure du quenching de OH par H_2O sera présentée dans la partie 3.2 du Chapitre 3. Pour mener à bien les mesures du radical OH par FIL il faut donc être conscient de ce phénomène de quenching, et faire attention à bien le prendre en compte pour éviter une mauvaise interprétation des valeurs obtenues, notamment lorsqu'un « quencher » est utilisé pour diluer une espèce à étudier (comme c'est le cas pour le propane, qui sera diluée à 5% dans du N_2 lors de l'étude de la réaction $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8$, voir Chapitre 4).

2.4 Spectrométrie de Masse avec prélèvement par Faisceau Moléculaire (SM/FM)

2.4.1. Principe de la SM/FM

La spectrométrie de masse associée à un prélèvement par faisceau moléculaire est une technique d'analyse permettant de détecter des molécules stables et radicalaires par mesure de leur masse. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée.

L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions. Dans notre cas, l'ionisation se fait par impact électronique.

Soit M une molécule et e^- les électrons créés par impact électronique :



Les électrons entrent en contact avec la molécule M. Si l'énergie cinétique de l'électron est suffisante, cela entraînera l'arrachement d'un électron sur la molécule, formant l'ion M^+ . Cet ion pourra ensuite se fragmenter en fonction de son énergie interne. Le signal en spectrométrie de masse correspond aux ions et fragments détectés. Cependant, si l'énergie des électrons n'est pas suffisante, il n'y aura pas d'arrachement d'électron sur la molécule. L'énergie d'ionisation d'une molécule correspond à l'énergie minimale que l'électron doit avoir pour ioniser la molécule. Pour nos expériences l'énergie des électrons est fixée à 70 eV. Pour la suite, il sera intéressant de modifier cette énergie pour n'ioniser que certaines molécules d'intérêt.

2.4.2. Mise en œuvre expérimentale de la SM/FM

Le faisceau moléculaire est généré dans l'axe d'écoulement des gaz, grâce à un cône de prélèvement, situé à 5 cm de l'axe optique FIL/cw-CRDS, qui prélève une partie de l'écoulement gazeux du réacteur vers une chambre de pompage. La chambre de pompage est constituée de trois enceintes (représentant trois étages), situées après la cellule optique (Figure 18). Ces différents étages permettent d'abaisser rapidement la pression par pompage différentiel et le faisceau ainsi créé est dirigé vers le spectromètre de masse pour analyser les différentes espèces. La formation du faisceau moléculaire permet un prélèvement central de l'écoulement gazeux qui se veut le plus représentatif possible du milieu réactionnel. Une détente isentropique est générée, elle entraîne une baisse de la température des gaz et une augmentation de leur vitesse, la densité des espèces gazeuses diminue également fortement. Tous ces facteurs permettent de « geler » l'avancement de la réaction, de manière à ce que le flux gazeux acheminé vers le spectromètre de masse soit représentatif du milieu réactionnel analysé. La Figure 18 permet de visualiser les différentes parties de la chambre de pompage.

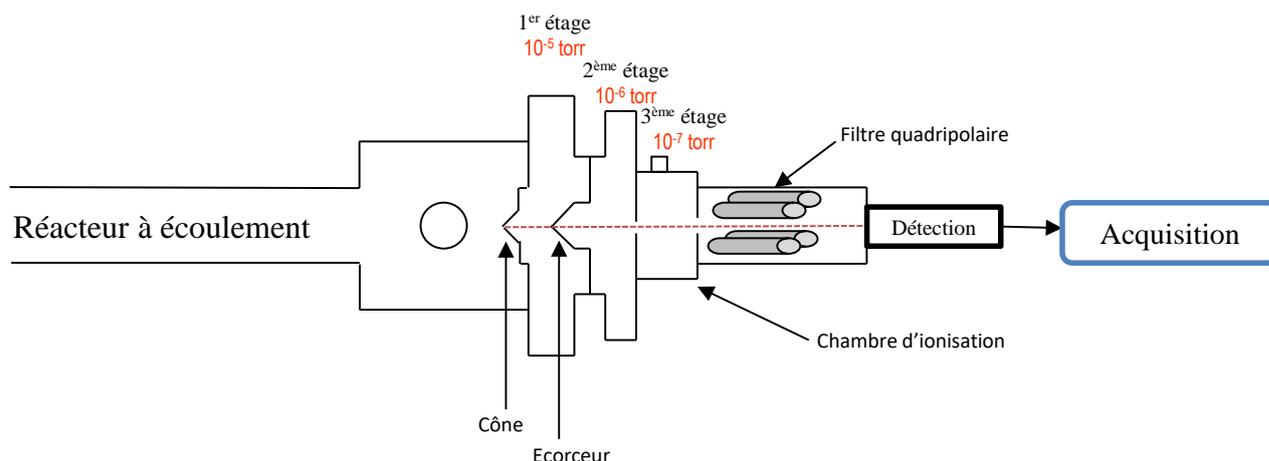


Figure 18 : Représentation du dispositif de SM/FM

Le faisceau moléculaire est formé à partir du premier étage de pompage grâce au cône de prélèvement en quartz percé en son centre, d'un diamètre de 600 μm , avec un angle au sommet de 45° . Dans nos conditions expérimentales, avec une pression de 2 Torr au sein du réacteur, la pression dans le 1^{er} étage est de l'ordre de 10^{-5} Torr. Le pompage est effectué par deux pompes turbomoléculaires (Pfeiffer TMU 260 – débit $210\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) dont le vide primaire est assuré par des pompes sèches à membranes (Vacuubrand MD 4T – débit $3,3\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). L'utilisation de deux pompes turbomoléculaires pour le 1^{er} étage permet d'obtenir un vide assez poussé pour améliorer la qualité du faisceau moléculaire. Chacun des deux groupes de pompage (primaire et secondaire) est contrôlé par une commande électronique (Pfeiffer TCP 380). La mesure de la pression est assurée par une jauge Pirani et une jauge de Penning à cathode froide (Pfeiffer PKR 250). L'écorceur, dont l'extrémité est située à 9,25 cm de celle du cône de prélèvement marque la fin du 1^{er} étage.

L'écorceur, à l'entrée du 2^{ème} étage, a un diamètre de 800 μm . Ce deuxième étage marque la transition avec l'enceinte d'analyse. La pression y est plus faible que dans le 1^{er} étage, et est de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le pompage est effectué par une seule pompe turbomoléculaire (Pfeiffer TMU 260) et une pompe primaire (Vacuubrand MD 4T) contrôlées par une commande électronique (Pfeiffer TCP 380). La pression est mesurée avec une jauge de Penning à cathode froide (Pfeiffer IKR 250). En aval du 2^{ème} étage se trouve un disque en inox appelé « hacheur » (ou chopper), qui peut permettre d'utiliser la détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal sur bruit de la mesure par spectrométrie de masse, avec une fréquence de 10 Hz. En revanche,

ce système n'a pas été utilisé dans ces travaux et sera prochainement mis en place afin d'améliorer la limite de détection de la spectrométrie de masse.

Entre le 2^{ème} et 3^{ème} étage, le faisceau est collimaté à travers un orifice de 10 mm. La pression dans le 3^{ème} étage est de l'ordre de 10^{-7} Torr, et le vide est obtenu avec les mêmes équipements que pour le 2^{ème} étage. Pour permettre au faisceau moléculaire d'évoluer librement jusqu'à la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, l'alignement des trois orifices des différents étages doit être précis, celui-ci se fait à l'aide d'un laser He/Ne.

Afin d'analyser les espèces présentes dans le faisceau moléculaire, trois étapes sont nécessaires : générer des ions, séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge électronique (m/z) puis détecter et quantifier les ions.

La première étape consiste donc à ioniser les espèces dans la chambre d'ionisation. L'ionisation se fait par impact électronique (entre 0 et 150 eV) à l'aide d'un filament d'iridium chauffé électriquement. Après la chambre d'ionisation, les espèces ionisées présentes dans le faisceau moléculaire sont analysées par un spectromètre de masse quadripolaire (Hiden HAL/3F RC). Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barreaux d'électrodes cylindriques parallèles en molybdène, permettant la séparation des espèces en fonction de leur masse m/z . La détection est assurée par un multiplicateur d'électrons secondaires (MES) avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-15} mbar.

L'acquisition des signaux de spectrométrie de masse se fait via le logiciel *MASsoft 7*. Celui-ci permet différents modes d'acquisition. Nous utilisons préférentiellement le mode MID (*Multiple Ion Detection*) permettant le suivi d'une masse donnée en fonction du temps. Ce mode permet une meilleure sensibilité sur les signaux faibles. En effet, en utilisant le mode balayage, pour scanner l'ensemble des masses dans une gamme déterminée, l'optimisation se fait pour le signal le plus élevé. De ce fait la sensibilité sur les masses plus faibles est largement amoindrie. Pour la suite de l'étude, pour déterminer les produits de réactions, le mode balayage sera utilisé afin d'identifier toutes les espèces présentes, puis le mode MID sera utilisé pour étudier plus finement une ou plusieurs espèces détectées.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble du dispositif expérimental a été décrit avec le couplage inédit des trois techniques cw-CRDS, FIL et SM/FM avec le réacteur à écoulement laminaire. Une partie du travail de ma thèse a consisté à mettre en œuvre ce dispositif et valider chaque technique indépendamment, avant de les utiliser simultanément. Dans le chapitre qui suit, les différentes mesures de validation des trois techniques seront présentées.

Chapitre 3. Validation des différentes techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les premières mesures de validation pour chaque technique expérimentale du dispositif seront présentées. Pour la cw-CRDS, il s'agit tout d'abord de déterminer un paramètre fondamental, la longueur d'absorption l , avant de s'intéresser à la mesure de la concentration absolue de plusieurs espèces (HO_2 , D_2O , H_2O , H_2O_2). Pour la FIL, les spectres des radicaux OH et OD seront présentés afin de déterminer les transitions spectroscopiques les mieux adaptées à la mesure, puis les signaux LIF seront étudiés en fonction des différents précurseurs. Enfin, pour la SM/FM, les premières mesures sont tournées sur les limites de détection de différentes espèces et le taux de dissociation des espèces qui vont nous permettre de générer les radicaux. Toutes ces mesures sont nécessaires afin de valider pleinement le dispositif expérimental.

3.1 Validation de la cw-CRDS

La validation de la cw-CRDS est réalisée avec plusieurs espèces. Tout d'abord avec une espèce stable, le méthane CH_4 pour déterminer la longueur d'absorption de notre cavité CRDS, puis avec d'autres espèces d'intérêt (notamment les précurseurs de radicaux), telles que H_2O , H_2O_2 et bien évidemment HO_2 .

3.1.1. Détermination de la longueur d'absorption

Il est essentiel de déterminer la longueur d'absorption de notre cavité afin d'obtenir la valeur de la concentration absolue de l'espèce mesurée, à partir de l'Équation 24 (p. 76). Pour ce faire, une espèce stable a été utilisée, le méthane CH_4 . Cette espèce a été choisie car sa spectroscopie est très bien connue, et présente des raies d'absorption dans la gamme de notre diode laser, et proches de celles du radical HO_2 (qui lui présente sa plus forte raie d'absorption à 1506,43 nm). Bien qu'il y ait une raie d'absorption du méthane proche de 1506,43 nm, celle-ci est en réalité la convolution de deux raies, ce qui rend la quantification du CH_4 par la mesure de cette raie compliquée, en raison de la difficulté à déterminer la section efficace d'absorption (Bahrini et al., 2012). Pour rester proche de la raie d' HO_2 , la raie du méthane à

1505,86 nm a été choisie (représentée par la flèche noire sur la Figure 19). Le spectre CRDS du méthane (qui représente le temps de vie de la décroissance en fonction de la longueur d'onde), obtenu pour un mélange CH₄/He de concentration [CH₄] = 2,3 × 10¹⁶ molécules.cm⁻³ à une pression totale dans le réacteur de 2,3 Torr est représenté sur la Figure 19. A cette pression, la section efficace d'absorption peut être calculée à partir de la force de raie S (qui correspond à l'intégrale du pic d'absorption, indépendante de la pression) : $S = 4,78 \times 10^{-25} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Campargue et al., 2012) (HITRAN database (www.hitran.org)) si l'on connaît le facteur d'élargissement de la raie de CH₄. Pour déterminer la section efficace d'absorption à partir de la force de raie, plusieurs facteurs sont à prendre en compte. Le profil d'une raie détermine la probabilité d'interaction d'un photon avec une molécule. L'expression du profil d'une raie dépend de la nature physique de l'élargissement : l'élargissement naturel, le profil Gaussien (agitation thermique) et le profil Lorentzien (collisions entre les molécules). L'élargissement naturel est négligeable comparé aux deux autres phénomènes. Le profil de Voigt correspond à la convolution des deux profils Gaussien et Lorentzien. Le calcul du profil de Voigt, à partir d'expressions empiriques permet de déterminer la section efficace d'absorption (Frankenberg et al., 2008). Ainsi : $\sigma_{\text{CH}_4} = 2,16 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ à 2,3 Torr et 293K. La ligne de base (représentée en bleu sur la Figure 19), correspondant au τ_0 , est obtenue sans introduire de méthane dans le réacteur. Chaque valeur de τ à une longueur d'onde est obtenue en moyennant les valeurs de 100 temps de décroissance de l'impulsion laser dans la cavité.

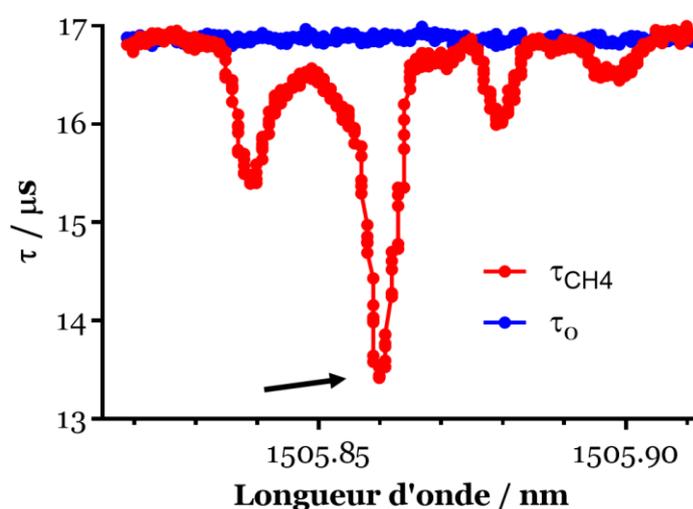


Figure 19 : Temps de décroissance τ en fonction de la longueur d'onde en présence (τ_{CH_4}) et sans (τ_0) méthane

En prenant la valeur de τ au pic du méthane et en mesurant τ_0 , il est possible de calculer la concentration en CH_4 injectée à partir de l'Équation 24. Pour cela, il faut connaître la section efficace d'absorption, la distance entre les miroirs L et la longueur d'absorption l . Comme présenté dans le Chapitre 2 (partie 2.2.2), un flux d'hélium est disposé devant chacun des miroirs de la cavité CRDS afin de les protéger mais également de minimiser la présence de méthane (ou d'autres espèces) dans les « bras » de la cavité. Ce flux d'hélium dans les « bras » de la cavité va avoir une influence sur la longueur d'absorption. Ce phénomène est représenté sur la Figure 20, avec et sans ajout d'un débit d'hélium devant les miroirs de la cavité CRDS. Dans une configuration sans ajout d'hélium, la longueur d'absorption l est égale à la distance entre les deux miroirs L . Cela a été validé en mesurant par cw-CRDS une concentration connue de CH_4 injectée dans le réacteur. En prenant $l = L$, la concentration en CH_4 mesurée est équivalente à celle injectée dans le réacteur, en tenant compte des incertitudes (environ 10%). Cependant, plus le débit d'hélium devant les miroirs sera important, plus la longueur l sera réduite, et aura tendance à se rapprocher du diamètre du réacteur (pour rappel le diamètre est égal à $2r = 2,5$ cm).

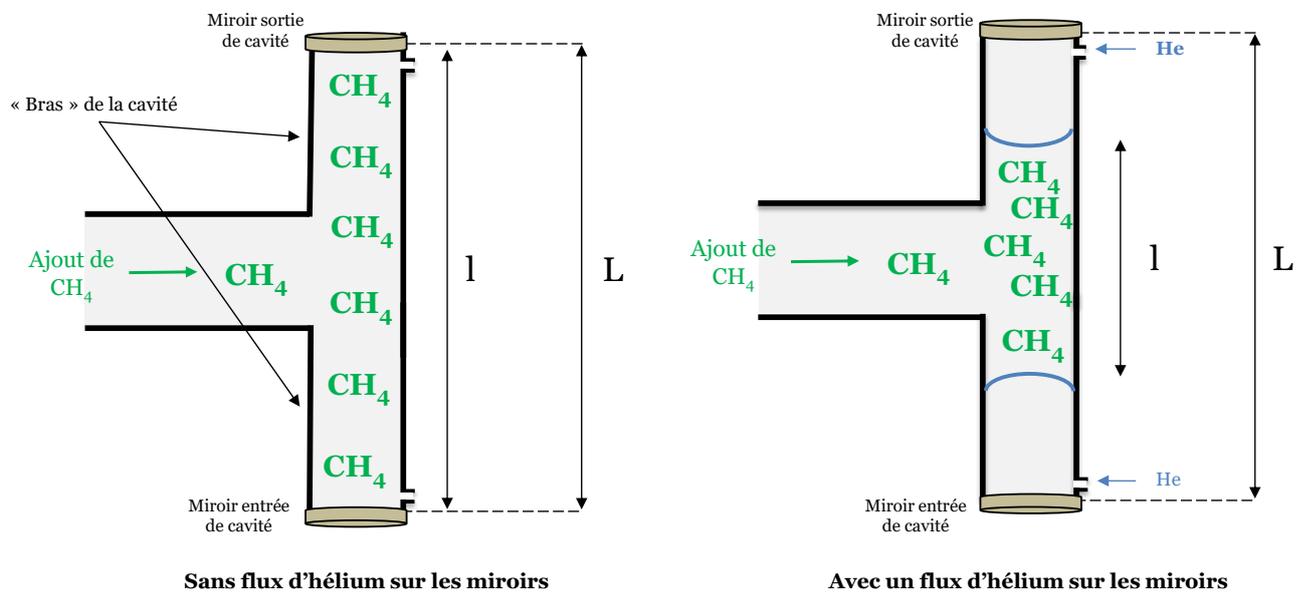


Figure 20 : Représentation schématique du réacteur avec et sans ajout d'hélium devant les miroirs de la cavité

Nous avons réalisé une étude de l'évolution de la longueur d'absorption en fonction du débit d'hélium devant les miroirs. En fixant la concentration en méthane introduite dans le réacteur (dans ce cas $[\text{CH}_4] = 2,30 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $v_e = 20 \text{ m.s}^{-1}$), il est possible de calculer la longueur d'absorption pour chaque débit d'hélium, en utilisant l'équation présentée ci-dessous :

$$\alpha(\lambda) = \frac{L}{l.c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) = N \times \sigma(\lambda) \quad \text{Équation 43}$$

En isolant le terme l (représentant la longueur d'absorption) et en connaissant la concentration en méthane ainsi que la section efficace d'absorption, il est possible de le déterminer en mesurant τ et τ_0 . La Figure 21 représente l'évolution de la longueur d'absorption en fonction du débit d'hélium sur les miroirs. Les résultats montrent que le débit d'hélium sur les miroirs a un effet considérable sur la longueur d'absorption. En effet, cette dernière est divisée par 10 sur la gamme de débit d'hélium 0-200 mL.min⁻¹. Cependant à partir d'environ 100 mL.min⁻¹, la longueur d'absorption n'évolue plus ($l \approx 2,5 \text{ cm}$). Cette longueur d'absorption correspond au diamètre du réacteur. Ainsi, un débit minimum de 100 mL.min⁻¹ est suffisant pour éviter la diffusion des espèces dans les « bras » de la cavité et contrôler le paramètre l . Pour la suite de l'étude, une valeur de 200 mL.min⁻¹ sera choisie pour le débit d'hélium devant les miroirs CRDS, soit environ 100 mL.min⁻¹ devant chacun des miroirs. Il s'agit d'un débit faible par rapport au débit total introduit dans le réacteur, typiquement 1600 mL.min⁻¹.

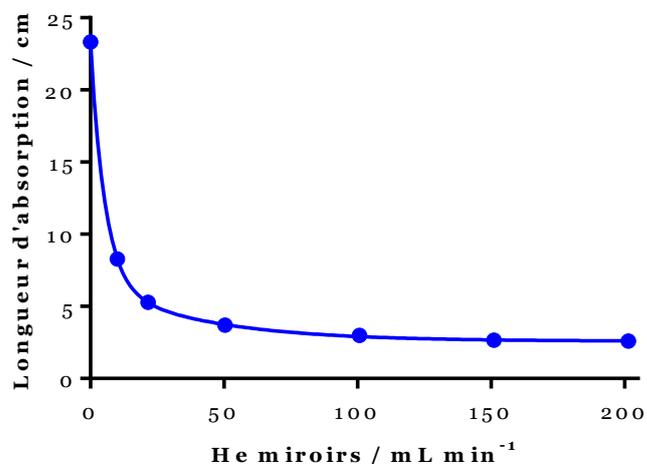


Figure 21 : Evolution de la longueur d'absorption de la cavité en fonction du débit d'hélium sur les miroirs (avec $[\text{CH}_4] = 2,30 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$)

3.1.2. Mesure de H₂O/D₂O par cw-CRDS

3.1.2.1. Mesure de H₂O

La mesure de l'H₂O dans notre dispositif est très importante. En effet, de l'eau est présente de façon « naturelle » (absorption/désorption aux parois) dans le réacteur à écoulement. Cela va entraîner des réactions chimiques non souhaitées : par exemple, sans ajouter d'H₂O dans le réacteur, nous observons la formation du radical OH (F + H₂O) par FIL lorsque l'on ajoute du fluor F seul. Cependant pour former les radicaux OH, l'H₂O doit être suffisamment en excès pour convertir rapidement tous les atomes de fluor en radicaux OH. La mesure de la concentration en eau est donc nécessaire, afin de contrôler les conditions expérimentales pour la formation rapide des radicaux OH.

La mesure de l'H₂O par cw-CRDS est réalisée sur la raie d'absorption située à 6627,715 cm⁻¹ soit 1508,82 nm. Cette longueur d'onde est accessible par notre diode laser. Cette raie a été choisie car elle présente la force de raie S la plus importante dans cette gamme de longueurs d'ondes, tout en étant isolée des autres raies : $S_{1508.82\text{nm}} = 2,41 \times 10^{-23}$ cm.molécule⁻¹ à 293K (Lodi et al., 2011). Le calcul du profil de Voigt permet de déterminer la section efficace d'absorption (Olivero and Longbothum, 1977; Whiting, 1968). Ainsi, $\sigma_{1508.82\text{nm}} = 1,19 \times 10^{-21}$ cm² à P = 2 Torr et T = 293K. La Figure 22 représente le spectre CRDS de l'H₂O mesuré à 2 Torr d'He (avec de l'hélium devant les miroirs CRDS et dans le réacteur), sans ajout d'H₂O dans le réacteur.

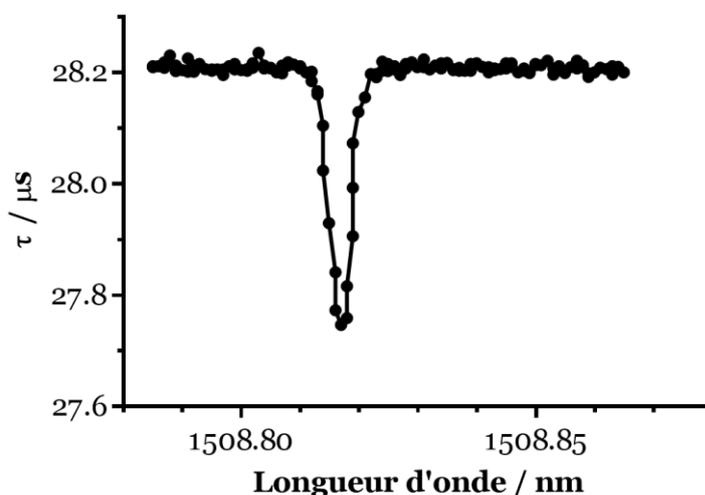


Figure 22 : Spectre CRDS de l'H₂O entre 1508,78 et 1508,87 nm

Dans ces conditions, pour la mesure de l' H_2O (sans en ajouter dans le réacteur), nous émettons l'hypothèse suivante : la longueur d'absorption l est égale à 23,3 cm, soit la distance entre les deux miroirs de la cavité CRDS. En effet, l' H_2O est présente partout dans la cavité, y compris dans les « bras », et ce malgré la présence d'un débit d'hélium sur les miroirs. L' H_2O peut venir de la bouteille d'hélium utilisée (où la $[\text{H}_2\text{O}] < 5 \text{ ppm}$) pour le débit devant les miroirs, mais surtout peut s'accumuler aux parois. Ainsi, la concentration en H_2O dans le réacteur, sans en ajouter à 2 Torr d'He, au niveau de l'axe optique correspond à environ $1 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$. A vide, sans aucun débit de gaz, la concentration en H_2O est de $8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Cette valeur est plus élevée en raison de la non-dilution de l' H_2O par les autres gaz.

En ajoutant de l' H_2O dans le réacteur, la longueur d'absorption du chemin optique de la cw-CRDS sera différente. En effet, l' H_2O va arriver en grande quantité par le réacteur ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$), et l' H_2O se trouvant dans les « bras » de la cavité sera négligeable comparée à l' H_2O introduite dans le réacteur. La concentration mesurée par cw-CRDS correspondra à celle contenue dans le réacteur avec une longueur d'absorption égale au diamètre du réacteur, soit 2,5 cm. La Figure 23 illustre ces propos.

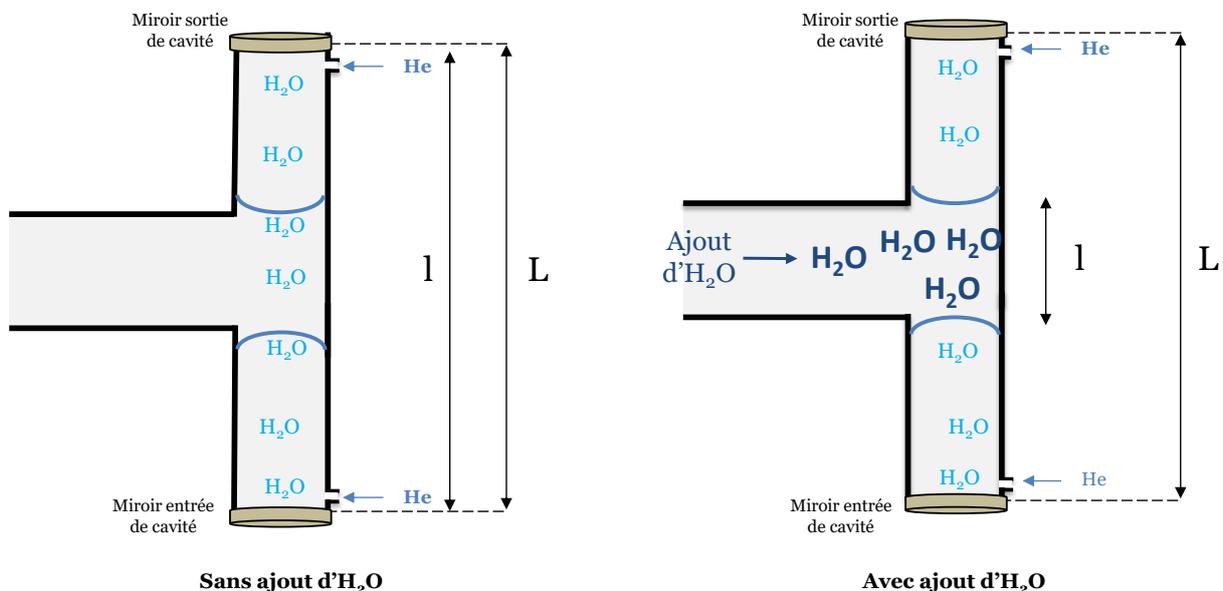


Figure 23 : Schéma du réacteur et des « bras » de la cavité CRDS avec et sans ajout d' H_2O

De plus, les valeurs de τ et de τ_0 sont prises en compte différemment avec et sans ajout d'eau. La différence entre τ_0 et τ est nommée $\Delta\tau$ et correspond aux valeurs de τ à prendre en compte pour déterminer la concentration de l'espèce. Sans ajout d' H_2O , le τ_0 correspond à la valeur du temps de décroissance hors résonance (c'est-à-dire là où l' H_2O n'absorbe pas) et le τ correspond au maximum du pic (notée $\Delta\tau_1$ sur la Figure 24). En revanche, lorsque l'on ajoute de l' H_2O , le τ_0 pris en compte sera la valeur du τ précédemment mesuré sans H_2O (notée $\Delta\tau_2$ sur la Figure 24). De la même façon, le τ correspond au maximum de la raie.

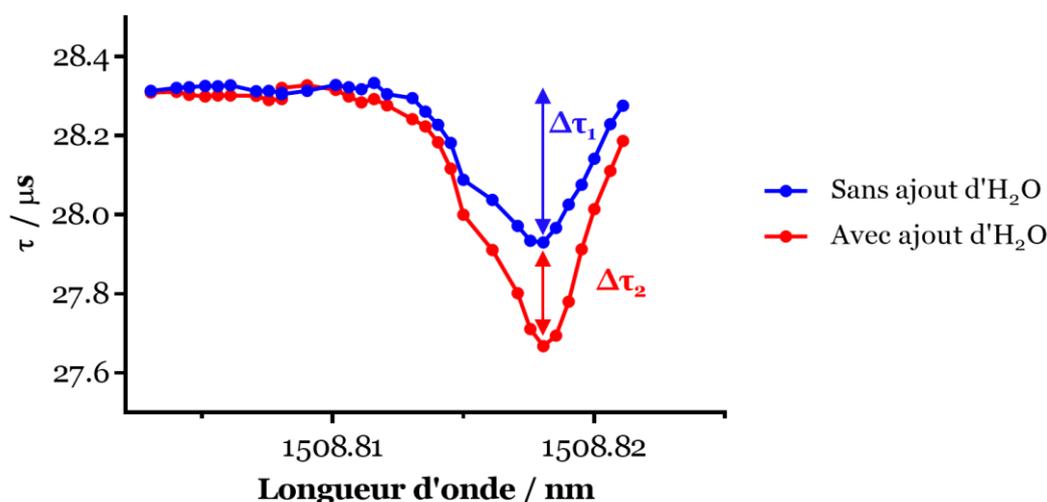
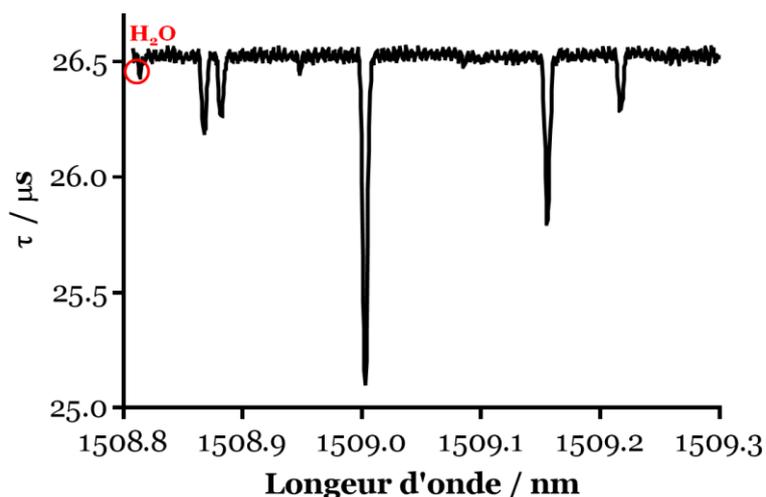


Figure 24 : Spectre CRDS de l' H_2O avec et sans ajout d'eau dans le réacteur

Afin de déterminer la concentration en eau présente dans le réacteur, il faut réaliser deux mesures successives, une sans ajout d'eau, puis une après ajout.

3.1.2.2. *Mesure de D_2O*

L'eau deutérée D_2O peut également être mesurée par cw-CRDS, mais de manière non quantitative car la spectroscopie IR de D_2O n'est pas très bien connue. La Figure 25 représente le spectre CRDS du D_2O , mesuré à $P = 2$ Torr et $T = 293K$. De la même façon que pour H_2O , du D_2O liquide est placée dans un bulleur avant d'être introduit dans le réacteur. Une vanne pointeau, située après le bulleur permet de contrôler le D_2O introduit. L'ouverture de la vanne pointeau reste la même lorsque l'eau est remplacée par D_2O .


 Figure 25 : Spectre CRDS de D₂O

Le cercle rouge présent sur la Figure 25 fait référence au pic de H₂O mesuré précédemment, les autres raies correspondent à D₂O avec des raies d'absorption beaucoup plus importantes, notamment au pic situé à 1509.00 nm, dont les forces de raies ont été mesurées (Kyuberis et al., 2017). Cependant la force de raie pour la raie située à 1509,00 nm est très faible : $S_{1509,00\text{nm}} = 1,507 \times 10^{-30} \text{ cm.molécule}^{-1}$ à 293K (Kyuberis et al., 2017). Il n'est pas précisé si cette force de raie prend en compte l'abondance naturelle de D₂O (c'est-à-dire la probabilité de trouver D₂O à la place de H₂O). Si nous prenons en compte l'abondance naturelle ($\%D_2O/H_2O = 2,42 \times 10^{-8}$ (www.hitran.org)), nous déterminons $S_{1509,00\text{nm}} = 6,23 \times 10^{-23} \text{ cm.molécule}^{-1}$. Avec cette force de raie, la concentration en D₂O mesurée est similaire à celle de H₂O (à ouverture de vanne équivalente), de l'ordre de $2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

3.1.3. Mesure du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et du radical HO₂

La formation des radicaux HO₂ dans cette partie se fait par l'intermédiaire de la réaction H₂O₂ (en excès) + F. Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ présente un avantage certain : il est possible de le détecter par cw-CRDS dans la même gamme de longueurs d'ondes utilisée pour le radical HO₂.

3.1.3.1. Mesure de H₂O₂

La Figure 26 représente le spectre CRDS du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ autour de 1506 nm. La mesure se fait sur la raie située à 1506,012 nm (ou 6640,06 cm⁻¹) dont la

section efficace d'absorption est bien connue : $\sigma = 1,38 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ à 2 Torr (Bahrini et al., 2013).

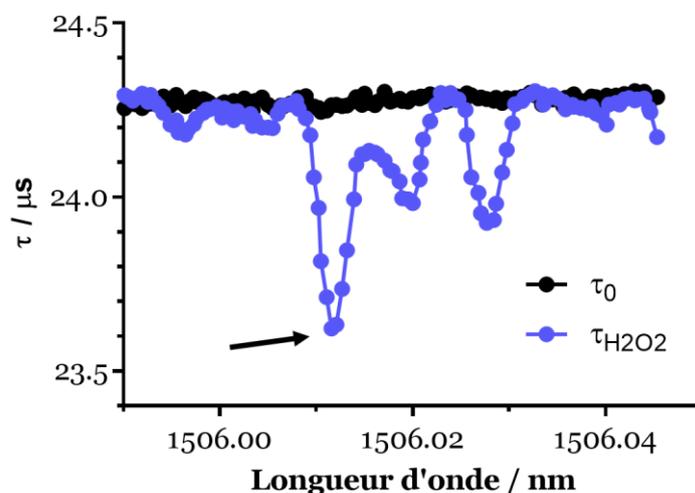


Figure 26 : Temps de décroissance τ en fonction de la longueur d'onde avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,6 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$ (en bleu) et sans H_2O_2 (en noir)

Le H_2O_2 est mesuré sans débit d'hélium devant les miroirs, pour que l soit égal à L , et ainsi augmenter la limite de détection, en raison de la valeur assez faible de la section efficace d'absorption. Dans ces conditions, la limite de détection de H_2O_2 est d'environ $3 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

Dans notre cas, H_2O_2 est un solide (H_2O_2 -urée), placé dans un bulleur et chauffé dans un bain thermostaté (Huber 240 CC) entre 40 et 60°C. Un flux d'hélium passe également dans le bulleur afin de faciliter le transport de H_2O_2 en phase gazeuse. Il a été constaté qu'au plus le débit d'hélium dans le bulleur est faible, au plus la concentration en H_2O_2 est élevée. Un débit de 50 mL.min^{-1} est ainsi choisi pour passer dans le bulleur contenant H_2O_2 . Nous avons également constaté que la concentration en H_2O_2 augmente lorsque la température du bain augmente (décomposition du complexe H_2O_2 -urée). Nous avons donc optimisé ces conditions et dans ce cas, le bulleur est thermostaté à 55°C.

Ainsi, dans ces conditions (débit d'He de 50 mL.min^{-1} et température du bain de 55°C) la concentration maximale en H_2O_2 pour générer les radicaux HO_2 dans l'injecteur est de l'ordre de $1 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

3.1.3.2. *Mesure du radical HO_2*

L'étude du radical HO₂ est faite dans le domaine de l'infrarouge proche (dans la bande 2ν₁ autour de 1506 nm). Comme le montre la Figure 27, représentant le spectre CRDS de HO₂ entre 1506,38 et 1506,48 nm, réalisé dans notre réacteur à 2 Torr et à 293K, la raie située à 1506,43 nm est la plus intense et se trouve isolée d'autres raies parasites (notamment les raies de l'H₂O). De plus, la section efficace d'absorption à cette longueur d'onde est bien connue : $\sigma_{(\text{HO}_2)} = 3,09 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ à 2 Torr (Morajkar et al., 2014; Thiebaud et al., 2007b).

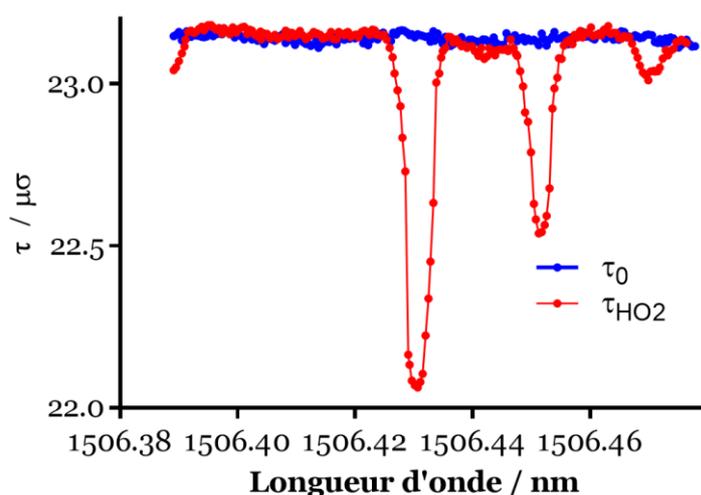


Figure 27 : Spectre CRDS du radical HO₂ avec $[\text{HO}_2] = 2.1 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$

Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, les spectres ont été réalisés 4 fois de suite dans les mêmes conditions. La Figure 28 représente la superposition de 4 spectres CRDS de HO₂ autour de la raie située à 1506,43 nm. Ces spectres ont tous été réalisés à une pression de 2 Torr et à 293K. Pour la suite, les résultats donnés pour chaque condition correspondent à une moyenne du temps de décroissance τ réalisés sur plusieurs spectres successifs. Lorsque les mesures ne sont pas reproductibles, deux solutions sont possibles : soit le réalignement de la cavité, soit le nettoyage des miroirs suivi du réalignement de la cavité.

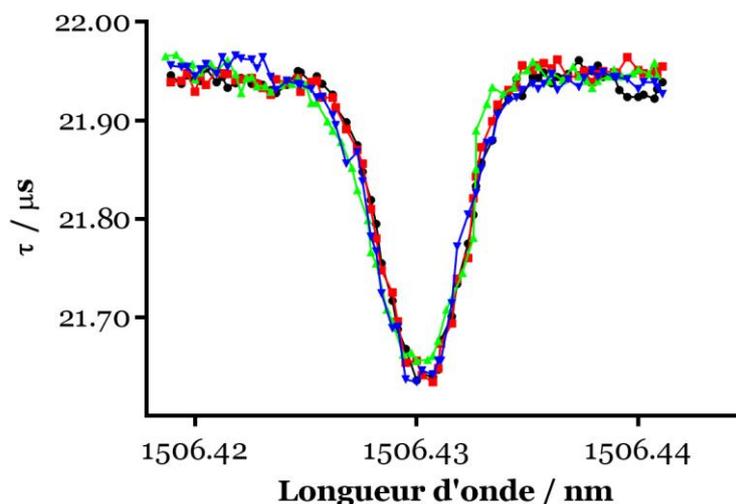


Figure 28 : Superposition de 4 spectres CRDS successifs de HO_2 avec $[\text{HO}_2] = 7,5 \times 10^{11}$ molécules. cm^{-3}

Pour ces mesures, la reproductibilité est très bonne, l'écart-type σ est inférieure à 4% sur l'ensemble des spectres.

La formation des radicaux HO_2 dépend directement de la concentration en F, si la concentration en H_2O_2 est en excès par rapport au fluor. Cependant, si l'excès n'est pas assez important, une compétition peut avoir lieu entre les réactions $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ ($k = 1,40 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2006a)) et $\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2$ ($k = 4,98 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Walther and Wagner, 1983)) en raison de l'eau naturellement présente dans le réacteur. De plus, la réaction $\text{F} + \text{HO}_2$ ($k = 8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Walther and Wagner, 1983)) va consommer un faible pourcentage des atomes F. Avec un excès important de H_2O_2 par rapport à H_2O , la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2$ sera majoritaire, et la concentration en HO_2 devrait être proche de la concentration en fluor. Dans nos conditions, la concentration en H_2O_2 mesurée est de l'ordre de 1×10^{14} molécules. cm^{-3} alors que celle de H_2O (sans en ajouter) est d'environ 1×10^{13} molécules. cm^{-3} . Dans ce cas, environ 90% des atomes F vont réagir avec H_2O_2 .

Comme énoncé précédemment, la température du bain dans lequel se trouve le précurseur du radical HO_2 , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , va avoir une influence sur la concentration de cette espèce. La Figure 29 présente l'évolution de la concentration de HO_2 en fonction de la température du bain thermostaté. Pour obtenir ce graphe, la concentration en atomes F est fixe, $[\text{F}] = 5 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3} , pour un temps de réaction $t = 5$ ms.

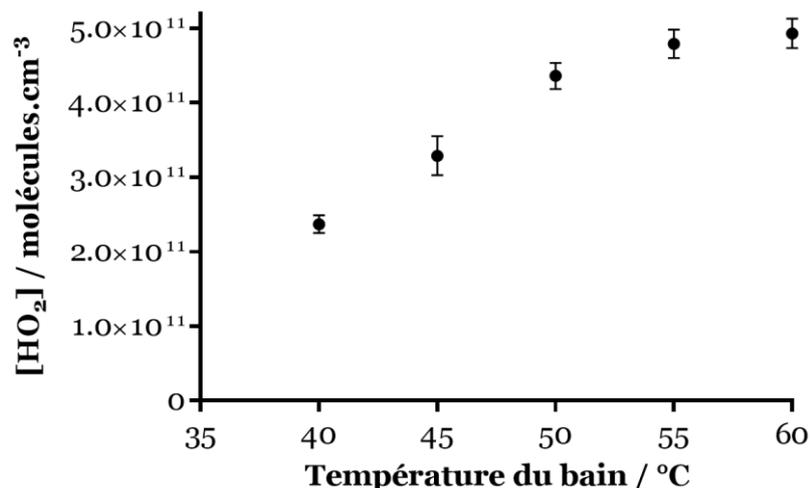


Figure 29 : Evolution de la concentration en HO₂ en fonction de la température du bain thermostaté contenant H₂O₂

Ainsi, en augmentant la température du bain sur la gamme 40-55°C, la concentration en HO₂ augmente, ce qui indique que nous ne sommes pas assez en excès de H₂O₂. Sur la gamme 55-60°C, la concentration en HO₂ se stabilise, aux incertitudes près. Il y a donc suffisamment de H₂O₂ pour convertir rapidement les atomes de fluor pour générer HO₂.

La Figure 30 présente l'influence de la concentration en F sur la concentration en HO₂. Ces mesures ont été réalisées à une température du bain thermostaté de 55°C.

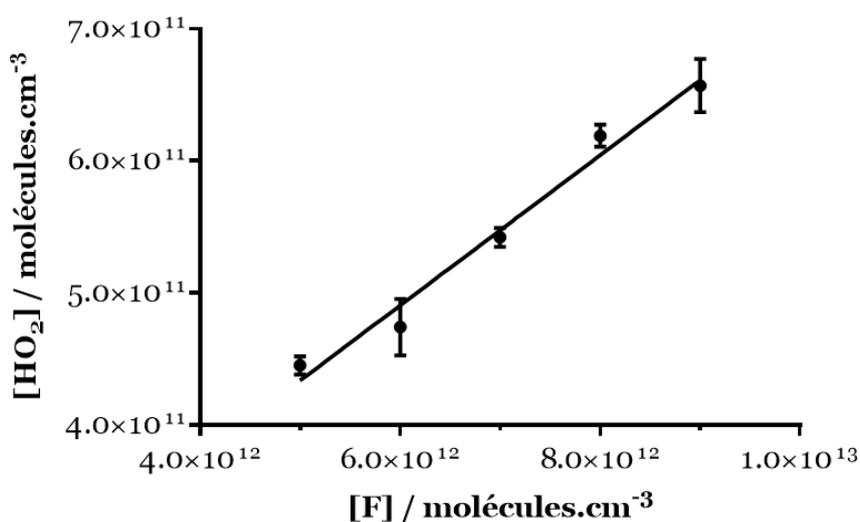


Figure 30 : Evolution de la concentration en HO₂ en fonction de la concentration en atomes de fluor F

Ainsi en augmentant la concentration en F, la concentration en HO₂ augmente linéairement. Pour estimer la concentration en F, nous utilisons le taux de dissociation du fluor moléculaire que nous avons déterminé par spectrométrie de masse (partie 3.3), soit environ 70% et la concentration en F₂ est calculée à partir du débit de F₂ injecté dans le réacteur. Cependant malgré la relation de proportionnalité, un problème est présent. En effet, si H₂O₂ est en excès nous devrions avoir [F] ≈ [HO₂], ce qui n'est pas le cas ici. La concentration en HO₂ est entre 7 et 9 fois inférieure à celle de F. En développant un modèle basique de cinétique chimique (via un programme Labview) et en prenant en compte les réactions F + H₂O, F + HO₂, OH + HO₂, OH + H₂O₂ et HO₂ + HO₂ (voir Tableau 5) les concentrations en HO₂ obtenues par simulation (en vert) sont supérieures aux concentrations expérimentales (en noir) d'un facteur ≈ 7, comme présenté sur la Figure 31.

Les points correspondent à la concentration pour un temps de séjour dans le réacteur de 30 ms, qui correspond au temps pour les radicaux HO₂ de traverser le réacteur jusqu'à atteindre l'axe optique, où ils seront mesurés.

Réaction	k (en cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence	N° de réaction
F + H₂O₂ → HO₂ + HF	4,98×10 ⁻¹¹	(Walther and Wagner, 1983)	(R 39)
F + H₂O → OH + HF	1,4×10 ⁻¹¹	(Atkinson et al., 2006a)	(R 35)
F + HO₂ → O₂ + HF	8,3×10 ⁻¹¹	(Walther and Wagner, 1983)	(R 49)
OH + HO₂ → H₂O + O₂	1,1×10 ⁻¹⁰	(Braun et al., 1982)	(R 50)
OH + H₂O₂ → HO₂ + H₂O	1,7×10 ⁻¹²	(Sridharan et al., 1980)	(R 51)
HO₂ + HO₂ → H₂O₂ + O₂	1,6×10 ⁻¹²	(Thrush and Tyndall, 1982)	(R 52)

Tableau 5 : Réactions utilisées pour simuler la formation des radicaux HO₂

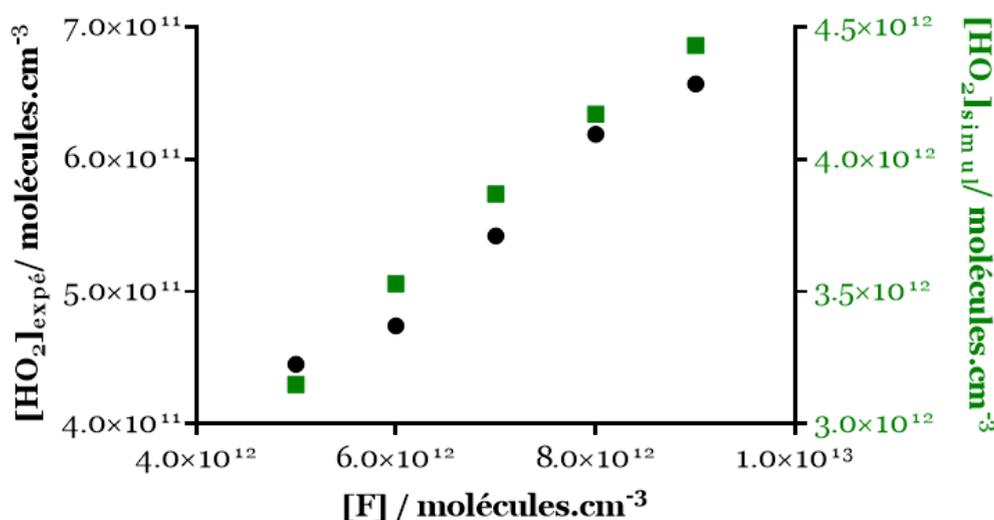


Figure 31 : Comparaison des concentrations de HO₂ entre le modèle de simulation (en vert) et les données expérimentales (en noir) à $t_{\text{réaction}} = 30 \text{ ms}$

Dans les deux cas, nous observons une évolution linéaire de la concentration en HO₂ en fonction de la concentration en atomes de fluor mais les concentrations mesurées restent inférieures à la simulation d'un facteur environ 7, quelle que soit la concentration de F. Il peut y avoir deux hypothèses pour expliquer ces différences : soit une réaction non prise en compte va consommer les radicaux HO₂, soit la concentration en atomes de fluor est plus faible qu'estimée. Le système chimique étant relativement simple, l'hypothèse de la réaction parasite venant consommer le radical HO₂ dans de si grandes proportions paraît peu probable. Cependant, l'hypothèse d'une concentration en atomes de fluor plus faible est plus facilement explicable. La détermination seule du taux de dissociation de F₂ ne permet pas d'être sûr à 100% de la concentration en atomes F car les atomes de fluor sont très réactifs, notamment sur les parois du réacteur et il est très probable que la concentration en F soit inférieure à celle que nous avons estimée.

De plus, une partie des radicaux HO₂ peut également se recombinaison sur les parois du réacteur et de l'injecteur, si le temps de contact est assez long, et ce malgré le recouvrement des surfaces par la cire halogénée (hormis la paroi externe de l'injecteur). Ainsi, en créant les radicaux HO₂ dans l'injecteur et en faisant varier la position de l'injecteur par rapport au réacteur, il est possible d'observer l'évolution

des pertes aux parois et de la réaction $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ avec l'augmentation du temps de contact aux parois. La Figure 32 représente cette évolution à $v_e = 22 \text{ m.s}^{-1}$, $P = 2 \text{ Torr}$.

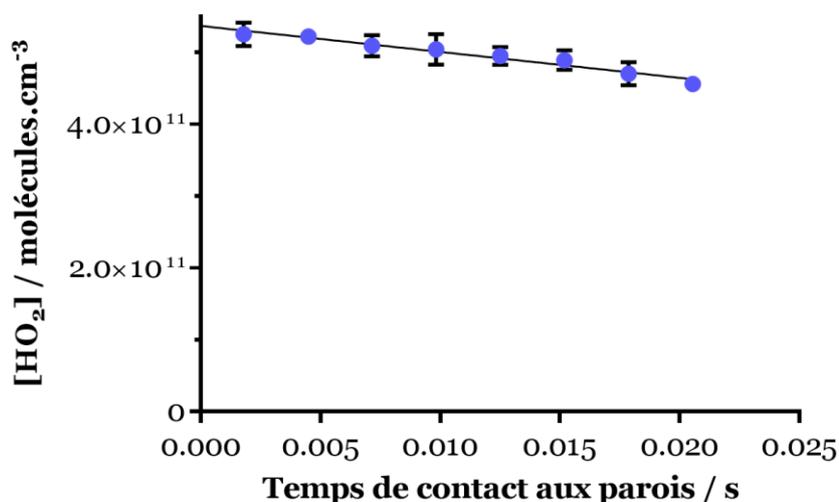


Figure 32 : Variation de la concentration en HO_2 en fonction du temps de contact aux parois du réacteur

La concentration en HO_2 diminue lorsque le temps de contact aux parois augmente, car les radicaux HO_2 sont plus longtemps en contact avec eux-mêmes et avec les parois du réacteur. Ces pertes sont de l'ordre de 20% sur un temps de 20 ms. La différence sur les barres d'erreurs à chaque position est due à l'écart-type des mesures, la concentration en HO_2 à chaque position étant moyennée sur trois spectres CRDS. Une valeur de k_{parois} a été déterminée pour HO_2 dans ces conditions : $k_{\text{parois}} = 10 \pm 2 \text{ S}^{-1}$.

3.1.4. Limites de détection de la cw-CRDS

Comme vu précédemment, la technique cw-CRDS permet de mesurer plusieurs espèces dont les limites de détection sont données dans le Tableau 6. Celles-ci correspondent à 3 fois la valeur de l'écart-type σ déterminée à partir de la mesure de τ_0 . En soustrayant les 3σ à la valeur de τ_0 , nous obtenons une valeur minimale de $\Delta\tau$ (qui correspond à $\tau_0 - \tau$) à partir de laquelle nous sommes capables de mesurer une espèce, soit une $\Delta\tau$ d'environ $0,1 \mu\text{s}$. En prenant en compte la section efficace d'absorption pour chaque espèce, nous avons pu estimer la limite de détection de différentes espèces. Pour le radical HO_2 , la valeur de $1 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$ est

suffisante pour étudier des cinétiques impliquant cette espèce radicalaire mais également pour le mesurer en tant que produit de réaction.

Espèce mesurée	Limite de détection
CH₄	1×10^{15} molécules.cm ⁻³
H₂O	4×10^{12} molécules.cm ⁻³
H₂O₂	3×10^{13} molécules.cm ⁻³
HO₂	1×10^{11} molécules.cm ⁻³

Tableau 6 : Limites de détection des différentes espèces mesurées par cw-CRDS

3.2 Validation de la FIL sur OH et OD

La FIL a été initialement prévue pour détecter le radical OH dans notre réacteur. Cependant, les résultats présentés dans cette partie traitent également de la FIL du radical OD.

3.2.1. Spectres d'excitation des radicaux OH et OD

Le spectre d'excitation du radical OH (généralisé par la réaction $F + H_2O$) à 2 Torr dans le réacteur a été enregistré entre 282,0 et 282,6 nm et est représenté sur la Figure 33. Le spectre en rouge correspond au spectre expérimental (avec $[F] = 1 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ et sans ajout d'H₂O dans le réacteur). Le spectre en bleu est le spectre théorique obtenu à l'aide du logiciel LIFBASE 2.1., avec une résolution de 0,03 Å. La valeur pour chaque pic correspond à une valeur normalisée : 100 correspond au pic le plus intense. Ainsi, le pic à 281,997 nm est le plus intense (il s'agit du mélange des raies $Q_1(1) + Q_{21}(1) + R_2(3)$ de la bande A-X(1,0) de OH), et a été choisi pour la suite des mesures.

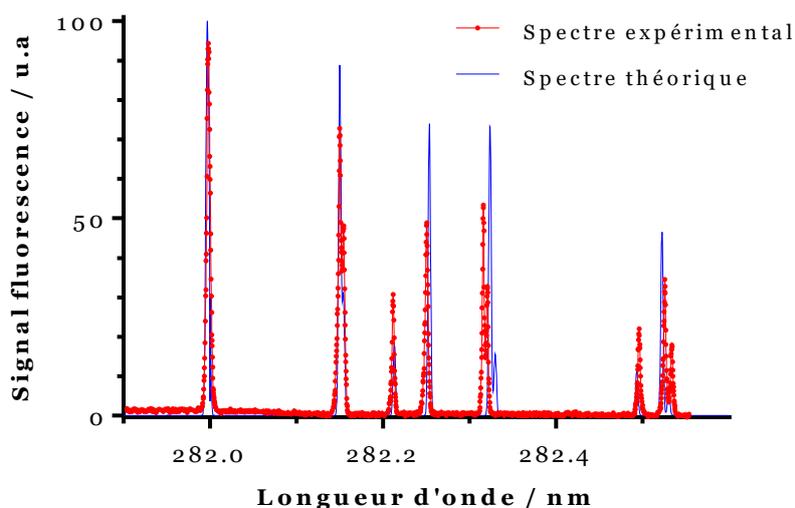


Figure 33 : Spectres d'excitation expérimental et théorique du radical OH

Le radical OD a également été mesuré par FIL dans notre réacteur. Le pic que nous allons utiliser est situé à 287,68 nm, représenté sur la Figure 34. Le spectre théorique (en bleu sur la Figure 34), obtenu via LIFBASE 2.1, est réalisé avec une résolution de 0,07 Å. Comme pour le radical OH, il s'agit de la raie $Q_{1(1)}$ (+ $P_{21(1)}$) qui sera choisie pour la suite des mesures.

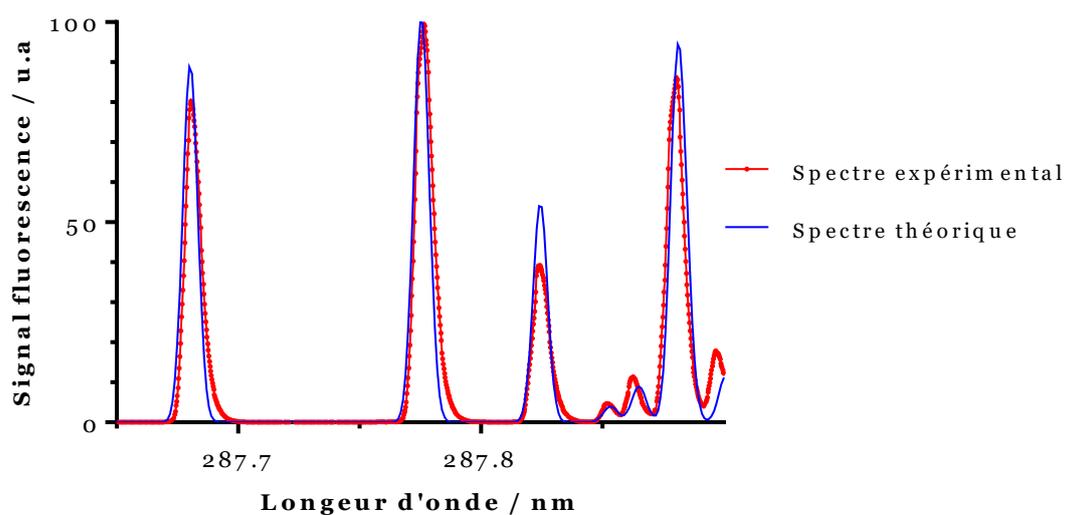


Figure 34 : Spectres d'excitation expérimental et théorique du radical OD

3.2.2. Définition du régime d'excitation de la FIL

Comme présenté dans le Chapitre 2 partie 2.3, deux régimes d'excitation existent en fonction de l'énergie du laser : le régime linéaire et le régime saturé. La Figure 35 représente l'évolution du signal de fluorescence de OH en fonction de l'énergie laser, mesurée avec un puissance-mètre (Newport).

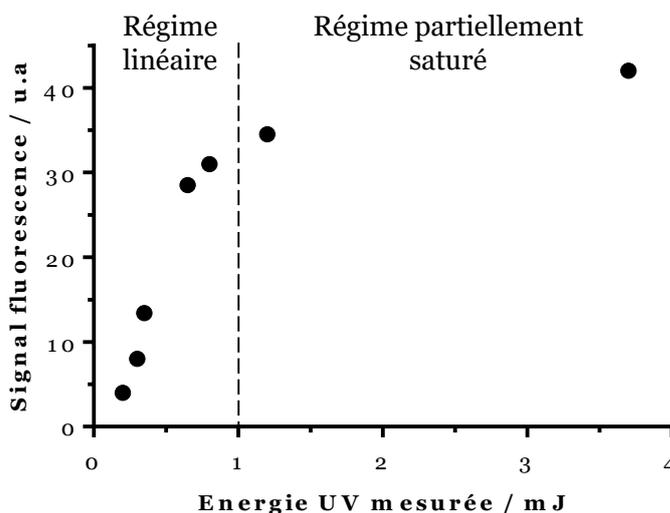


Figure 35 : Evolution du signal de fluorescence en fonction de l'énergie laser

Le régime linéaire se situe à des énergies comprises entre 0 et environ 1 mJ, au-delà le régime saturé (ou partiellement saturé) est atteint. Pour la suite de l'étude nous travaillerons à la limite du régime linéaire, autour de 1 mJ à 282 nm pour mesurer le radical OH avec un bon rapport signal/bruit.

3.2.3. Signal LIF en fonction des précurseurs

3.2.3.1. OH générés à partir de la réaction $F + H_2O$

Comme précisé précédemment, pour générer OH à partir de F et H_2O , la configuration du double injecteur est utilisée. L' H_2O est injectée dans l'injecteur interne et les atomes de fluor sont créés dans l'injecteur principal (externe) par décharge micro-ondes. De cette façon, la perte des radicaux OH aux parois de l'injecteur est minimisée, car les radicaux OH sont générés en toute fin d'injecteur. La réaction entre H_2O et F n'étant pas extrêmement rapide (pour rappel $k = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), la concentration en H_2O doit être suffisamment élevée pour

convertir rapidement tous les atomes de fluor en OH. Ainsi, à partir d'une certaine concentration en H_2O , la concentration de OH doit atteindre un « plateau ». La Figure 36 représente l'évolution du signal FIL de OH en fonction de la concentration en H_2O dans le réacteur, déterminée par cw-CRDS, et à différentes concentrations en atomes de fluor, à $P = 2$ Torr et $v_e = 22$ m.s⁻¹. La concentration en F est calculée à partir de la concentration initiale en F_2 , en prenant en compte le taux de dissociation du F_2 de 70%.

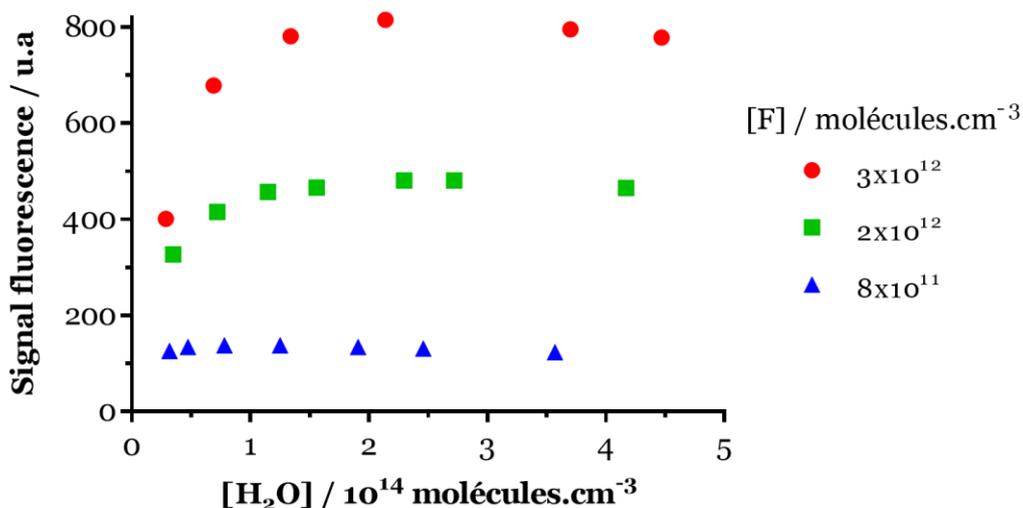


Figure 36 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de la concentration en H_2O à différentes concentrations de F

Pour une concentration en $[\text{H}_2\text{O}] < 1,5 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, le signal augmente lorsque la concentration en H_2O augmente. Cet effet est d'autant plus important que la concentration d'atomes F augmente. Cela s'explique par la compétition entre la réaction $\text{F} + \text{OH}$ ($k = 4,1 \times 10^{-11}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) et la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ ($k = 1,4 \times 10^{-11}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹), la concentration en H_2O n'est pas suffisante pour que la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ soit compétitive par rapport à la réaction $\text{F} + \text{OH}$. Pour une concentration en $[\text{H}_2\text{O}] > 1,5 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, un plateau est observable pour les trois concentrations en atomes de fluor. Par la suite, cette concentration minimale en H_2O sera introduite dans l'injecteur afin de convertir rapidement les atomes de fluor en radicaux OH.

A titre d'exemple, la Figure 37 compare les signaux expérimentaux et la concentration de OH obtenue par simulation (en prenant en compte les réactions $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{F} + \text{OH}$),

pour une concentration en F égale à 2×10^{12} molécules.cm⁻³. Les deux profils obtenus présentent une évolution similaire, avec une concentration (ou un signal de fluorescence) stable lorsque $[H_2O] > 1,5 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. La cohérence entre les deux profils conforte la méthode de mesure de l'eau par CRDS.

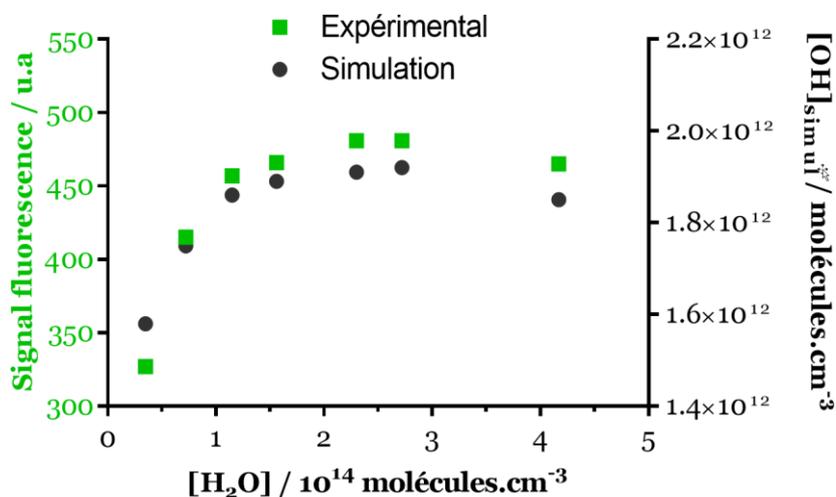


Figure 37 : Comparaison du signal expérimental de OH avec la concentration obtenue par simulation pour $[F] = 2 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ en fonction de $[H_2O]$

Il est possible de confirmer les conditions où la concentration en H₂O est assez élevée pour convertir les atomes de F en OH. En effet, en changeant la concentration en F, le signal de OH devrait augmenter linéairement si nous sommes bien dans de telles conditions. Cependant, si le profil atteint un plateau, ou n'est pas linéaire, la concentration en H₂O ne sera pas assez élevée pour que la réaction $F + H_2O$ soit assez rapide par rapport à la réaction $F + OH$. La Figure 38 représente le signal LIF du radical OH (expérimental et simulé) en fonction de la concentration en F, avec une concentration en H₂O fixée à $[H_2O] = 2,54 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, montrant une relation presque linéaire entre le signal de fluorescence et $[F]$.

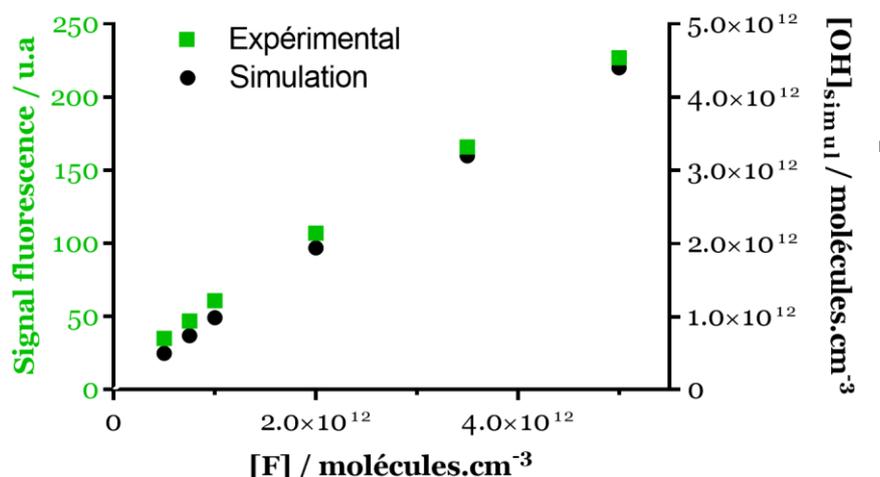


Figure 38 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de [F]

La linéarité n'est plus respectée lorsque la concentration en atomes F augmente, en raison de la réaction $F + OH$, et ce constat est valide pour les données expérimentales mais également pour les données de simulation. Cette déviation de la linéarité est visible à partir de $[F] = 2 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³.

La génération des radicaux OH a également été testée dans le réacteur lui-même, et non dans l'injecteur. De la même façon, en fonction des concentrations des deux précurseurs, le signal de fluorescence a été observé, le signal de OH est stable et atteint un plateau lorsque $[H_2O] > 1,5 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. De plus, il existe bien une relation linéaire entre le signal de fluorescence de OH et la concentration en atomes de fluor lorsque les radicaux OH sont générés dans le réacteur.

Cependant si la concentration en H₂O est trop importante, elle va avoir un effet sur le temps de décroissance de la fluorescence en raison du quenching. Pour déterminer expérimentalement la constante de quenching de OH par H₂O, nous avons enregistré les décroissances de la fluorescence de OH en fonction du temps pour 4 concentrations en H₂O (Figure 39). Dans ce cas, les radicaux OH sont générés dans l'injecteur. Lorsque $[H_2O] < 1 \times 10^{15}$ molécules.cm⁻³, le temps de décroissance est supérieur à 2 μs. En revanche, lorsque $[H_2O] > 1 \times 10^{15}$ molécules.cm⁻³, le temps de décroissance diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en H₂O. Ainsi, nous travaillerons avec $[H_2O] = 1,5 - 9,0 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

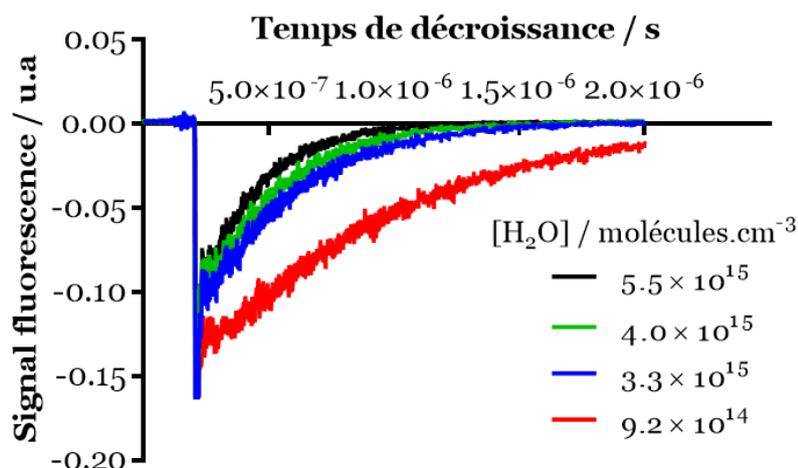


Figure 39 : Temps de décroissance du signal de fluorescence de OH en fonction de [H₂O]

A 294 ± 1 K, la constante de quenching de OH par H₂O vaut $k_Q = 6,91 \times 10^{-10}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ (Bailey et al., 1999). La méthode expérimentale pour mesurer k_Q consiste à déterminer les pentes des décroissances de fluorescence pour chaque concentration en H₂O comme présenté à la Figure 40. La pente de la droite obtenue correspond à la constante de quenching ; ainsi, $k_{Q(\text{expé})} = 6,9 \pm 1,7 \times 10^{-10}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, en accord avec les données de la littérature.

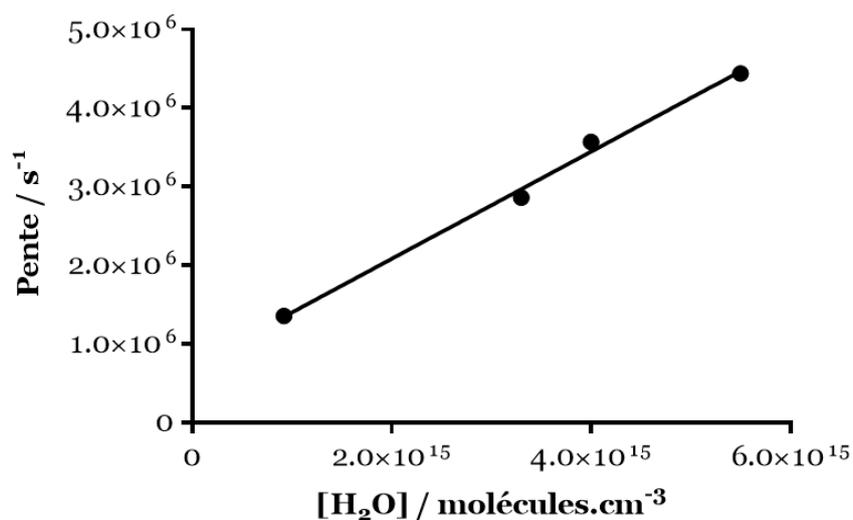


Figure 40 : Evolution de la pente de la décroissance de fluorescence de OH en fonction de [H₂O]

3.2.3.2. *OH générés à partir de la réaction H + NO₂*

Durant ces travaux, nous avons également été amenés à générer les radicaux OH à partir de la réaction entre des atomes d'hydrogène et du NO₂. Dans ce cas, NO₂ est utilisé en large excès, comparé aux atomes d'hydrogène, afin de générer les radicaux OH rapidement ($k_{H+NO_2} = 1,47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Pour cette méthode, une configuration avec un injecteur simple est nécessaire. En effet, après avoir testé la configuration avec le double injecteur, le signal était très faible. Les atomes d'hydrogène semblent ainsi plus réactifs aux parois extérieures de l'injecteur interne que les atomes de fluor. En utilisant l'injecteur simple, la génération des radicaux OH a été plus aisée. La Figure 41 représente l'évolution expérimentale du signal de OH en fonction de la concentration en NO₂ (en noir), avec $[H] = 5 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$ à $P = 2 \text{ Torr}$ et $T = 293\text{K}$. Une simulation a également été réalisée (en rouge sur la Figure 41) afin de la comparer avec le profil expérimental. Dans cette simulation six réactions ont été prises en compte, référencées dans le Tableau 7, et le temps de réaction est égal à 30 ms.

Réaction	k (en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Référence	N° de réaction
$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$	$1,47 \times 10^{-10}$	(Su et al., 2002)	(R 37)
$NO + OH + M \rightarrow HONO + M$	$6,05 \times 10^{-14}$	(Liessmann et al., 2011)	(R 53)
$NO_2 + OH + M \rightarrow HONO_2 + M$	$1,97 \times 10^{-13}$	(Dransfield et al., 1999)	(R 11)
$OH + HONO \rightarrow H_2O + NO_2$	$6,0 \times 10^{-12}$	(Atkinson et al., 2004)	(R 54)
$OH + HONO_2 \rightarrow H_2O + NO_3$	$1,5 \times 10^{-13}$	(Atkinson et al., 2004)	(R 55)
$OH + NO_2 + \text{parois} \rightarrow \text{produits}$	2×10^{-12}	-	(R 56)

Tableau 7 : Réactions utilisées pour simuler la formation des radicaux OH à partir de la réaction H + NO₂

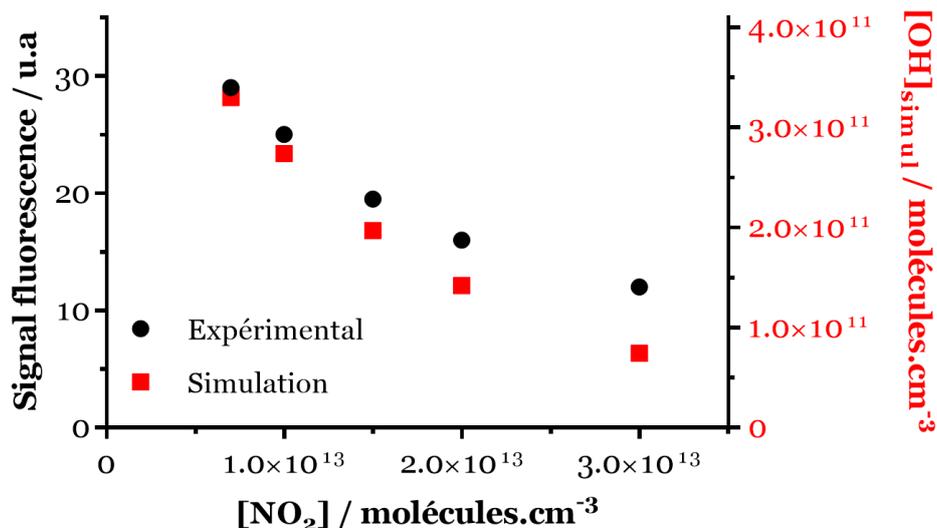


Figure 41 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de [NO₂]

Dans ce cas, lorsque la concentration en NO₂ augmente, le signal de fluorescence du radical OH diminue. Cette décroissance est notamment due à la compétition avec la réaction entre NO₂ et OH (R 11), qui consomme les radicaux OH formés, mais surtout en prenant en considération la réaction hétérogène OH + NO₂ + parois → produits (R 56). Ainsi, le profil expérimental et le profil simulé sont cohérents, où environ 70-80% de perte du signal de OH est observé. Si nous ne prenons pas la réaction hétérogène dans notre simulation, la perte de OH n'est que de l'ordre de 15%. Il y a donc bien un processus hétérogène qui permet de comprendre et de valider les profils obtenus.

Pour générer les radicaux OH, il faut donc que le NO₂ soit suffisamment en excès pour consommer les atomes d'hydrogène rapidement, mais pas en trop large excès afin de ne pas consommer les radicaux OH formés. Pour la suite de l'étude, la concentration en NO₂ sera de l'ordre de 1×10^{13} molécules.cm⁻³, afin de se placer dans les conditions où la réaction compétitive (R 11) a le moins d'influence. La Figure 42 représente l'évolution du signal de fluorescence en fonction de la concentration en atomes d'hydrogène, pour [NO₂] = 1×10^{13} molécules.cm⁻³.

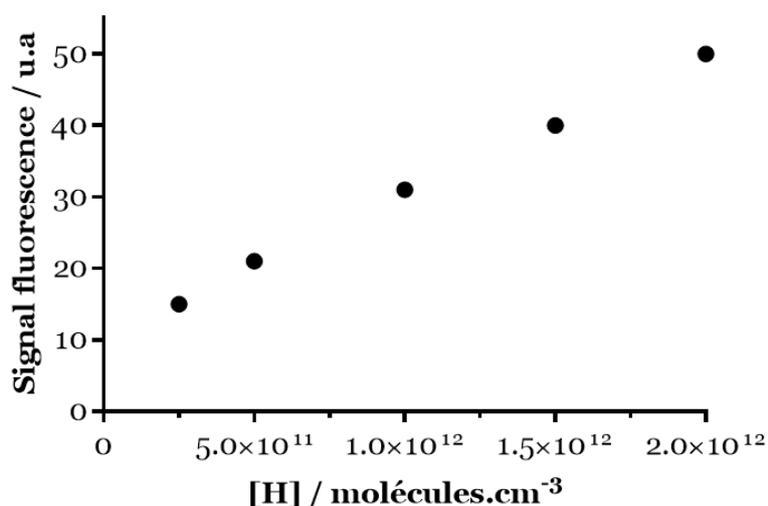


Figure 42 : Evolution du signal de fluorescence de OH en fonction de [H]

Le signal de fluorescence de OH augmente linéairement avec la concentration des atomes H, montrant que la concentration en NO₂ est suffisante pour convertir rapidement les atomes H en radicaux OH. Cependant, le signal ne passe pas par zéro. Cela peut être dû à la concentration réelle en atomes H, qui n'est pas vraiment celle que nous estimons.

Ainsi, nous sommes capables de contrôler la génération des radicaux OH, que ce soit dans le réacteur ou dans l'injecteur, et ce à partir de deux méthodes différentes. Pour la suite des résultats, les radicaux OH seront générés à partir de F + H₂O. Seule une partie, dans le Chapitre 5, relatera de l'utilisation de l'autre méthode de génération des radicaux OH à partir de H + NO₂.

3.2.4. Signal LIF en fonction de la position de l'injecteur

3.2.4.1. *Mesure de la constante de recombinaison aux parois pour OH*

Lors des études cinétiques dans notre réacteur, la position de l'injecteur varie, afin de changer le temps de réaction entre les deux espèces réactives, l'une dans l'injecteur et l'autre dans le réacteur. Le suivi du radical OH par LIF, en fonction de la position de l'injecteur (et donc du temps de réaction), va dépendre de la vitesse de réaction entre OH et l'autre espèce mais également de la perte des radicaux OH aux parois du

réacteur. Il est alors important de déterminer ces pertes, sans ajout d'une espèce réactive.

Tout d'abord, dans le cas où les radicaux OH sont formés dans l'injecteur (dans la configuration du double injecteur), la génération se fait à la fin de celui-ci. Le temps de réaction correspond donc au temps de contact des radicaux formés aux parois du réacteur. Après acquisition du signal, il faut convertir les valeurs du signal de fluorescence en données logarithmiques (ou tracer les données brutes sur une échelle logarithmique) afin d'obtenir la constante de recombinaison aux parois k_{parois} . Dans le cas où les radicaux OH sont formés dans le réacteur, le temps de réaction correspond également au temps de contact des radicaux aux parois du réacteur. La Figure 43 représente l'évolution du signal de fluorescence de OH en fonction du temps de contact aux parois du réacteur, à $P = 2$ Torr, $v_e = 22$ m.s⁻¹, $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ lorsque les radicaux OH sont générés dans l'injecteur (en noir) et dans le réacteur (en rouge).

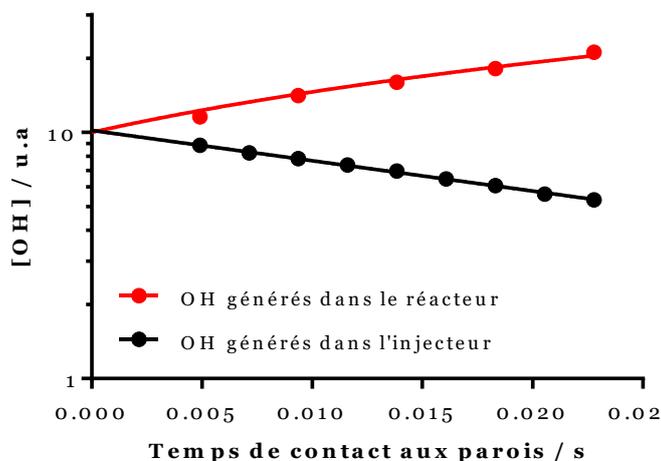


Figure 43 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) généré dans l'injecteur en fonction du temps de contact aux parois du réacteur

La constante de recombinaison aux parois lorsque les radicaux OH sont générés dans l'injecteur vaut : $k_{\text{parois}} = 30 \pm 2$ s⁻¹. Cette constante a été mesurée plusieurs fois dans la même journée et les résultats sont reproductibles. De plus, au fil du temps la valeur de k_{parois} mesurée reste toujours autour d'une valeur de 30 ± 5 s⁻¹. Notons que la valeur de k_{parois} est mesurée systématiquement lors de chaque cinétique effectuée et les variations journalières sont prises en compte dans la détermination de la

constante de vitesse de la réaction étudiée. Il est également possible de déterminer la constante de recombinaison aux parois lorsque les radicaux OH sont générés par la décharge micro-ondes située dans le réacteur. Dans ce cas, le signal de fluorescence augmente car au plus le temps de contact est élevé et au plus l'injecteur est retiré, ce qui implique qu'il y a moins de recombinaison des radicaux OH aux parois de l'injecteur. La constante de recombinaison dans ce cas vaut : $k_{\text{parois}} = 25 \pm 2 \text{ s}^{-1}$. La valeur obtenue est du même ordre de grandeur dans les deux configurations.

Les cinétiques que nous présenterons ultérieurement ont été réalisées pour différentes concentrations initiales en radicaux OH et donc différentes concentrations en atomes de fluor. Etant donné l'importance de la détermination de k_{parois} pour pouvoir mesurer convenablement une constante de vitesse, la valeur de k_{parois} en fonction de la concentration en atomes de fluor a été évaluée sur la Figure 44, où les radicaux OH sont générés dans l'injecteur.

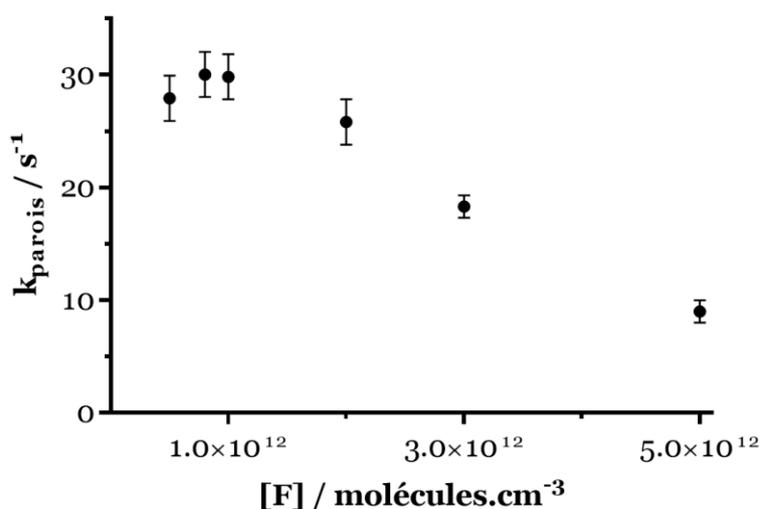


Figure 44 : Evolution de la constante de recombinaison des radicaux OH aux parois k_{parois} en fonction de la concentration en $[F]$

Le constat principal est la diminution de la valeur de k_{parois} avec l'augmentation de la concentration en atomes de fluor. Cette valeur passe d'environ 30 s^{-1} pour $[F] = 5 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$ à 10 s^{-1} pour $[F] = 5 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Ce comportement n'est à l'heure actuelle pas expliqué.

Cependant, sur la gamme $[F] = 5 \times 10^{11}$ à $2 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$, la valeur de k_{parois} est sensiblement la même. Dans la suite du manuscrit, nous allons quasiment

toujours travailler à $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, où la valeur de k_{parois} est d'environ 30 s⁻¹. Pour rappel, la valeur de k_{parois} est mesurée systématiquement lors de chaque cinétique effectuée.

3.2.4.2. *Mesure de la constante de recombinaison aux parois pour OD*

Lorsque nous allons étudier les réactions avec le radical deutéré OD, nous devons également déterminer la constante de recombinaison de ces radicaux aux parois. La Figure 45 montre la mesure de k_{parois} pour les radicaux OD, générés dans l'injecteur, à $P = 2$ Torr, $v_e = 22$ m.s⁻¹ et $T = 293$ K.

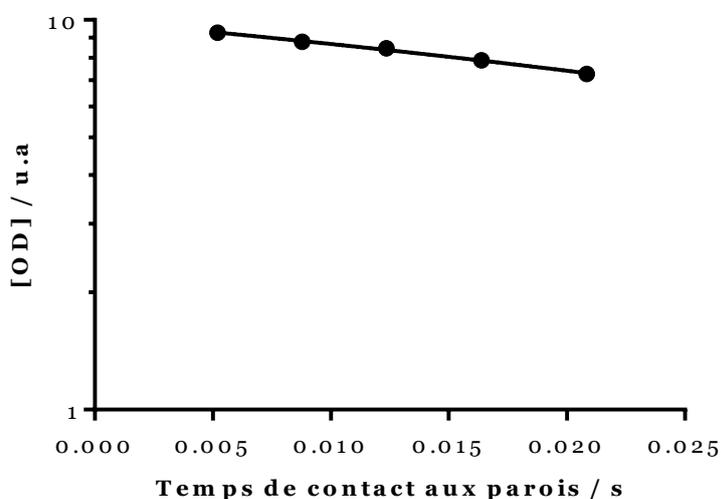


Figure 45 : Signal de fluorescence de OD (échelle logarithmique) générés dans l'injecteur en fonction du temps de contact aux parois dans le réacteur

La valeur de la constante de recombinaison aux parois est de 16 ± 2 s⁻¹ pour les radicaux OD, valeur inférieure au k_{parois} pour OH. De la même façon que pour OH, la valeur du k_{parois} de OD a été mesurée plusieurs fois, et la valeur est toujours inférieure à celle de OH. Ainsi, la recombinaison aux parois du réacteur du radical OD est moins importante que celle du radical OH.

Les mesures de validation de la technique FIL présentées ici montrent que nous sommes capables de générer et mesurer deux espèces radicalaires OH et OD, dans des gammes de concentrations allant de 10^{11} à quelques 10^{12} molécules.cm⁻³.

3.3 Mesures préliminaires par SM/FM

La spectrométrie de masse permet de détecter de nombreuses espèces importantes pour notre étude : H_2O , F_2 , F , HF , CH_4 , C_3H_8 etc... Elle permettra également de déterminer les produits créés lors de réactions du type $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ ou $\text{RO}_2 + \text{OH}$, afin d'en déterminer les rapports de branchement. Tout d'abord, il est important de déterminer la limite de détection de notre système sur des espèces stables.

3.3.1. Espèces mesurées par SM/FM et limites de détection

La détection par spectrométrie de masse nécessite une limite de détection basse, avec un signal de « background » assez faible. Ce signal de « background » correspond au « bruit » à une masse donnée, sans introduire l'espèce à étudier. Le bruit est différent pour chaque masse, ainsi il faut choisir la bonne masse pour observer une espèce qui nous intéresse. En effet, si l'espèce se fragmente, elle peut être détectée à une autre masse. De façon générale, nous essayerons toujours de détecter l'espèce au pic parent, mais si la masse de celui-ci présente des interférences dues à d'autres espèces ou possède un rapport signal/bruit n'étant pas satisfaisant, alors nous choisirons la masse d'un des fragments de l'espèce à étudier.

Une espèce peut présenter plusieurs pics en spectrométrie de masse, c'est-à-dire une masse pour laquelle l'espèce est identifiable. Par exemple, pour le méthane CH_4 , six masses sont disponibles pour le mesurer (les masses m/z allant de 12 à 17). Cependant, l'intensité sur chaque masse sera différente. L'intensité la plus importante correspond à la masse au pic parent. C'est ce pic que nous utiliserons en priorité pour détecter l'espèce. Mais il est possible que plusieurs espèces soient détectables à une même masse, et le choix de cette masse est alors important pour que la technique soit sélective. Grâce à la spectrométrie de masse, nous avons mesuré les espèces suivantes : CH_4 (à la masse m/z 15), C_2H_6 (m/z 27), C_3H_8 (m/z 29), CO (m/z 28), CH_3OH (m/z 31), H_2O (m/z 18), HF (m/z 20), F_2 (m/z 38), NO (m/z 30), NO_2 (m/z 46) et CH_3O_2 (m/z 47). Le Tableau 8 donne les limites de détection pour CH_4 , C_3H_8 et F_2 . La limite de détection correspond à trois fois la valeur de l'écart-type σ sur la mesure, ajoutée au bruit de fond, ce point est expliqué en Annexe 3.

Espèce	Masse m/z utilisée	Limite de détection / en molécules.cm ⁻³
CH ₄	15	4,5 × 10 ¹³
C ₃ H ₈	29	1 × 10 ¹²
F ₂	38	1,2 × 10 ¹²

Tableau 8 : Résumé des limites de détection de trois espèces par SM/FM

Concernant l'H₂O, il est difficile d'obtenir une limite de détection car le signal à la masse 18 est déjà très élevé en raison de l'eau présente de façon naturelle dans le réacteur et les chambres de pompage du spectromètre de masse. Cependant, la concentration en H₂O dans le réacteur peut être mesurée par cw-CRDS, nous avons donc vérifié que le signal de spectrométrie de masse est proportionnel à la concentration en H₂O ajoutée, ce qui est représenté sur la Figure 46.

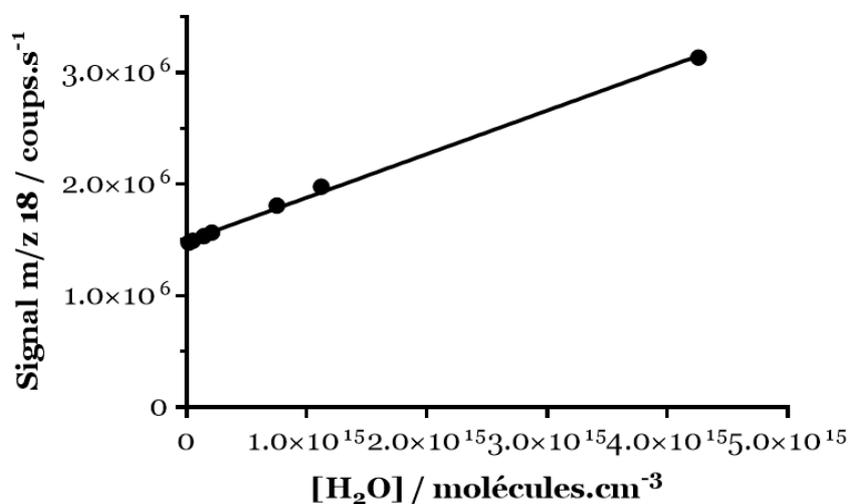


Figure 46 : Signal de l'H₂O à la masse 18 par spectrométrie de masse en fonction de [H₂O] mesurée par cw-CRDS

La réponse entre les deux techniques est parfaitement linéaire, permettant une calibration de la spectrométrie de masse par rapport à la cw-CRDS pour l'H₂O.

3.3.2. Détermination du taux de dissociation de F_2

La concentration en atomes de fluor F est très importante à connaître, car celle-ci nous permet d'estimer la concentration en radicaux OH ou HO₂. Cependant, pour connaître la concentration en F, il faut déterminer le taux de dissociation du F₂ dans la décharge micro-onde, qui conduit à la formation de deux atomes de fluor F. La littérature donne un taux de dissociation compris entre 70 et 90% (Bedjanian et al., 2013). Grâce à la spectrométrie de masse nous pouvons suivre le signal de F₂ à la masse 38, avec la décharge micro-onde éteinte, puis allumée afin d'en comparer les signaux. La différence entre les deux signaux nous donnera le taux de dissociation du fluor moléculaire F₂. La Figure 47 présente le signal de F₂ à la masse 38, avec la décharge allumée puis éteinte.

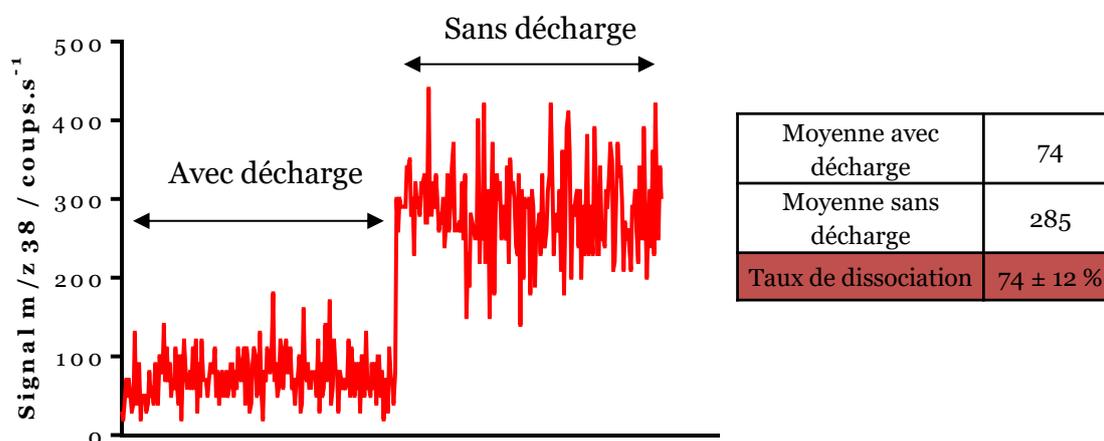


Figure 47 : Signal du spectromètre de masse à la masse 38 avec et sans décharge

Ainsi, en prenant en compte l'écart-type sur les valeurs avec et sans décharge, le taux de dissociation est estimé à $74 \pm 12\%$ avec $[F] = 1 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³ à 2 Torr. Cette valeur est en accord avec celle de la littérature. Notons que le signal à cette masse est égal à zéro lorsqu'il n'y a pas de F₂ introduits dans le réacteur. Le taux de dissociation a été déterminé à différentes concentrations de fluor, et à différentes pressions. Dans tous les cas, les valeurs obtenues se situent dans l'intervalle du taux de dissociation déterminé précédemment.

De la même façon, le taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire a été estimé par spectrométrie de masse. Dans la littérature, le taux de dissociation est de l'ordre de 20% (Raventós-Duran et al., 2007b). Dans notre cas, en mesurant la masse m/z 46

qui correspond au NO₂ nous avons pu estimer le taux de dissociation de H₂. En effet, la mesure à la masse m/z 2 pour H₂ est difficile car le rapport signal/bruit est très mauvais à cette masse. Ainsi, en mesurant le signal à la masse 46 avec et sans décharge, nous observons une différence qui correspond à la consommation de NO₂ par H. Ainsi, la fraction de NO₂ consommée correspond à la concentration en H. Pour [NO₂] = 1 × 10¹³ molécules.cm⁻³ et [H₂] = 1,7 × 10¹² molécules.cm⁻³, nous observons une perte d'environ 10% sur le signal de NO₂ en allumant la décharge. C'est-à-dire une perte de 1 × 10¹² molécules.cm⁻³ pour NO₂ et ainsi une concentration en H de l'ordre de 1 × 10¹² molécules.cm⁻³. Sachant qu'il y a une perte des atomes H dans l'injecteur avant réaction avec NO₂, nous pouvons donc en déduire une limite basse pour le taux de dissociation pour H₂ de l'ordre de 30 ± 10% à 2 Torr.

3.3.3. Etude de la réaction CH₄ + F par spectrométrie de masse

Pour notre première étude de réaction par spectrométrie de masse, nous nous sommes intéressés à deux espèces que nous savons bien mesurer, le méthane CH₄ et le fluor F (de façon indirecte par le suivi de F₂ et de HF) :



avec $k = 6,20 \pm 0,50 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K (Persky, 1998).

La Figure 48 présente l'évolution du signal pour les masses 15, 20 et 38. La masse 15 correspond à un fragment du méthane, c'est la masse la plus facile à suivre en raison du bruit sur la masse 16, correspondant à l'oxygène O. La masse 20 correspond à HF, créé lors de la réaction entre CH₄ et F (et H₂O + F). Enfin, la masse 38 permet de suivre F₂ et par analogie F. Les quatre parties indiquées sur le graphique sont expliquées dans la suite du texte.

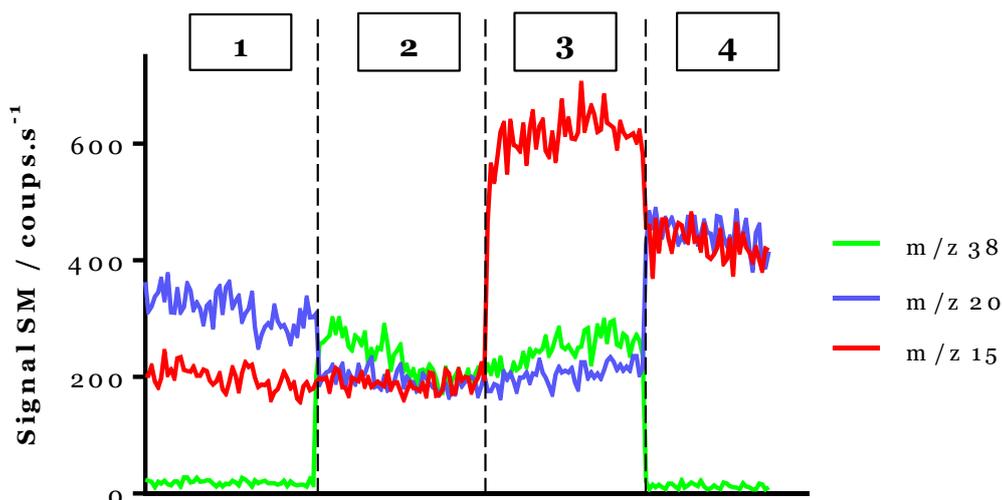


Figure 48 : Suivi de la réaction entre le méthane CH_4 et les atomes de fluor F par spectrométrie de masse aux masses 15, 20 et 38

1 : $[\text{F}] = 1 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3} . La décharge est allumée, ainsi le signal à la masse 38 est faible car F_2 est converti en F. Il n'y a pas de CH_4 dans le réacteur, le signal à la masse 15 est à environ 200 coups. s^{-1} . Le signal à la masse 20 correspond au HF formé par la réaction $\text{H}_2\text{O} + \text{F}$ (en effet l' H_2O est présente dans le réacteur comme vu précédemment).

2 : La décharge est éteinte. Ainsi, le signal à la masse 20 diminue car il n'y a plus de production de F (et donc plus de formation de HF par la réaction entre H_2O et F). En revanche, le signal à la masse 38 augmente car le F_2 n'est plus dissocié.

3 : Nous injectons 5×10^{13} molécules. cm^{-3} de CH_4 , toujours sans décharge. Ainsi le signal à la masse 15 augmente, alors que les deux autres signaux restent constants.

4 : La décharge est de nouveau allumée. Le signal à la masse 38 diminue. Celui à la masse 20 augmente, et prend une valeur plus importante que lors de l'allumage de la décharge sans ajout de CH_4 . La différence entre les deux signaux dans les parties 1 et 4 correspond à la création de HF par la réaction $\text{CH}_4 + \text{F}$. Le signal à la masse 15 diminue, et correspond à la consommation de CH_4 par cette même réaction.

Il est ainsi possible de suivre une réaction par spectrométrie de masse, cependant, il faut que la concentration des produits soit assez élevée pour qu'ils puissent être détectés par notre spectromètre de masse.

3.3.4. Mesure du radical CH_3O_2 par SM/FM

Le suivi du radical CH_3O_2 par spectrométrie de masse est important pour notre dispositif. En effet, en l'état actuel la spectrométrie de masse est la seule méthode qui nous permet de vérifier la formation de ce radical.

Notre but premier est d'observer la formation de CH_3O_2 à la masse 47 (réactions $\text{CH}_4 + \text{F} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HF}$ puis $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$). Pour cela, nous introduisons $[\text{CH}_4] = 8 \times 10^{15}$ molécules. cm^{-3} et $[\text{O}_2] = 8 \times 10^{15}$ molécules. cm^{-3} à $P = 2$ Torr et $v_e = 22$ m. s^{-1} . Ces conditions ont été optimisées auparavant afin d'obtenir un signal détectable par spectrométrie de masse. Le signal correspondant à CH_3O_2 est visible sur la Figure 49, où les signaux sont obtenus en calculant une moyenne glissante sur 20 mesures successives, soit environ 5 s d'acquisition.

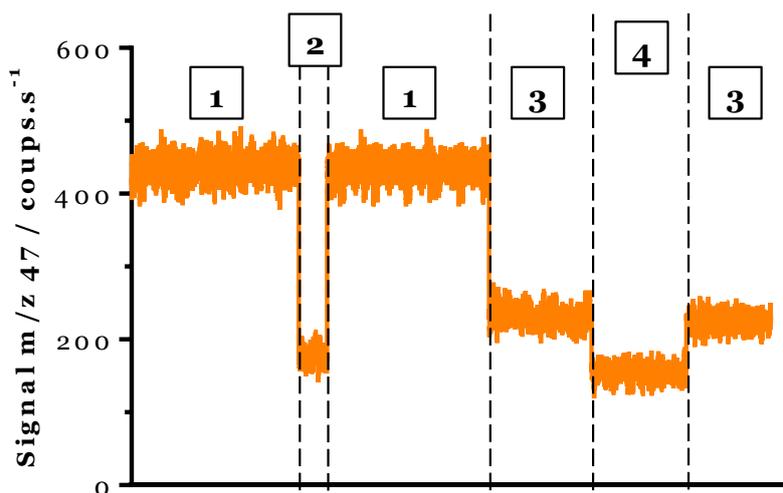


Figure 49 : Suivi du signal à la masse 47 en fonction de différentes conditions initiales

1 : $[\text{F}] = 3 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3} . La décharge est allumée et les radicaux CH_3O_2 sont formés.

2 : La décharge est éteinte. Dans ce cas les radicaux CH_3O_2 ne sont plus formés et la différence sur le signal est bien visible avec/sans décharge ce qui prouve la formation des radicaux CH_3O_2 .

3 : $[\text{F}] = 5 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3} . La décharge est allumée et les radicaux CH_3O_2 sont formés. Le signal est plus faible que lorsque $[\text{F}] = 3 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3} .

4 : La décharge est de nouveau éteinte, il est toujours possible d'observer une différence sur le signal lorsque les radicaux sont formés, ou non. De plus, le signal de la partie 3 est similaire à la valeur du signal sans décharge (partie 4) + trois fois l'écart-type σ de la partie 4. Ainsi, le signal est significativement détectable par SM/FM. Cependant la concentration en F est tout de même élevée, et à l'heure actuelle il semble difficile de détecter un signal de CH_3O_2 à la masse m/z 47 plus faible que celui-ci.

Ces premières mesures concernant le radical CH_3O_2 sont encourageantes, mais il est nécessaire d'optimiser la détection pour pouvoir travailler à des concentrations plus faibles en radicaux.

De futurs tests seront réalisés pour améliorer les limites de détection de notre spectromètre de masse, notamment en mettant en place un système de détection synchrone, qui n'a pas pu être développé lors de cette thèse, faute de temps.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les premières mesures pour chacune des trois techniques expérimentales ont été présentées. La mesure des radicaux HO_2 est possible par cw-CRDS ainsi que celle d'un composé très important pour la génération des radicaux OH, à savoir l' H_2O . Par la mesure de cette espèce de façon absolue, nous sommes capables de contrôler la génération des radicaux OH dans le réacteur. Ces radicaux OH sont mesurables par FIL et la limite de détection est très convenable, estimée à 1×10^9 molécules. cm^{-3} bien que la mesure soit relative. Enfin, les premières mesures par SM/FM nous permettent de suivre la concentration des espèces stables, notamment le propane et l'éthane, qui nous servira pour la suite des travaux concernant la validation du dispositif par la mesure de constantes de réactions entre une espèce stable et les radicaux OH.

Chapitre 4. Etude des réactions entre OH et des espèces stables

Dans ce chapitre, les premières mesures de constantes de vitesse obtenues à l'aide de notre dispositif sont présentées. Avant d'étudier les réactions radical + radical, il a fallu valider le dispositif sur des réactions bien connues impliquant un seul radical. Les réactions entre OH et une espèce stable ont été choisies, l'objectif final étant d'étudier les réactions entre $\text{RO}_2 + \text{OH}$. De plus, les réactions du type OH + espèce stable que nous allons étudier sont bien connues dans la littérature et les vitesses de réactions sont suffisamment rapides pour être étudiées facilement dans notre système (avec k de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Lors de ces différentes études, nous travaillerons toujours à $T = 293\text{K}$, $P = 2 \text{ Torr}$, $v_e = 22 \text{ m.s}^{-1}$, dans la configuration du double injecteur. Si l'une de ces conditions est modifiée, cela sera précisé dans le manuscrit.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la réaction impliquant le radical OH et un alcane, le propane.

4.1 Etude de la réaction propane + OH

4.1.1. Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement

La réaction entre C_3H_8 et OH a été largement étudiée dans la littérature. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons aux études réalisées dans les réacteurs à écoulement :



Le Tableau 9 résume les études issues de la littérature de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$, ainsi que la méthode de génération des radicaux OH employée.

Toutes ces études utilisent la méthode de génération des radicaux OH à partir de $\text{H} + \text{NO}_2$. La FIL est largement utilisée pour suivre l'évolution du radical OH et les constantes de vitesses mesurées sont centrées autour de la valeur recommandée par l'IUPAC : $k = 1,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 298K (Atkinson et al., 2006b).

Tous ces résultats nous ont poussés à choisir cette réaction afin de valider notre dispositif expérimental.

Génération des radicaux OH	Technique de mesure	$k_{\text{mesurée}} / 10^{12} / \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence
H + NO ₂	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + Fluorescence de résonance	1,20 ± 0,18 à 295K	(Baulch et al., 1985)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement haute pression + FIL	1,21 ± 0,10 à 297K	(Abbatt et al., 1990)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement haute pression + FIL	1,09 ± 0,03 à 300K	(Donahue et al., 1998)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement haute pression + FIL	1,13 ± 0,02 à 295K	(Clarke et al., 1998)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + SM/FM	1,15 à 300K	(Morin et al., 2015)

Tableau 9 : Etudes sur la réaction C₃H₈ + OH dans un réacteur à écoulement

4.1.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction C₃H₈ + OH

Pour mesurer la constante de vitesse, les radicaux OH sont créés dans l'injecteur (réaction F + H₂O avec [F] = 8 × 10¹¹ molécules.cm⁻³ et [H₂O] ≈ 2 × 10¹⁴ molécules.cm⁻³) et le propane est introduit en excès dans le réacteur par rapport à OH ([C₃H₈] entre 2 × 10¹³ et 8 × 10¹³ molécules.cm⁻³). Le signal de fluorescence du radical OH est suivi en fonction du temps de réaction entre OH et le propane (le temps de réaction est modifié en changeant la position de l'injecteur) et pour différentes concentrations de propane (Figure 50). Par souci de clarté, le graphique représente le signal de fluorescence de OH en échelle logarithmique, afin d'observer plus facilement si la consommation des radicaux OH se fait de façon exponentielle, comme prévu pour une réaction de pseudo-premier ordre. Dans un premier temps, nous nous sommes placés dans les conditions de concentration en propane

équivalentes à celles des travaux de Baulch *et al.* (Baulch et al., 1985), afin d'obtenir des valeurs de la constante de pseudo-premier ordre k' allant jusqu'à environ 100 s^{-1} .

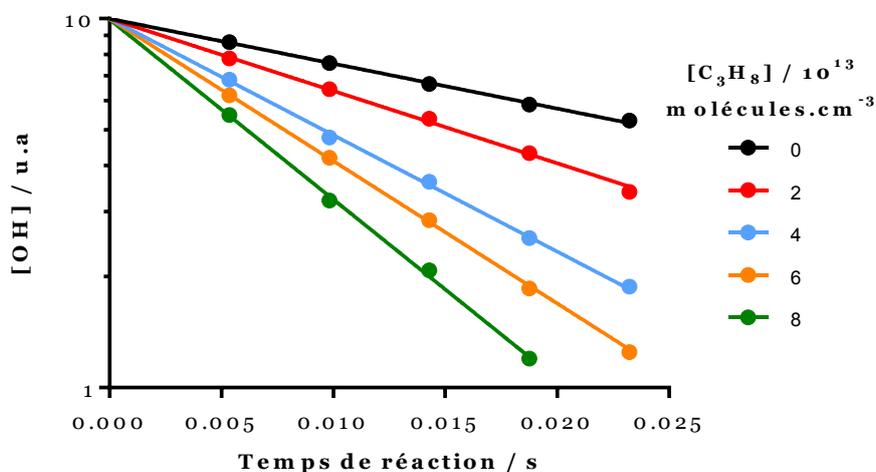


Figure 50 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0-8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$

A partir de la Figure 50, nous pouvons tracer la constante de pseudo-premier ordre k' (avec $k' = k_{\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}} \times [\text{C}_3\text{H}_8] + k_{\text{parois}}$, qui correspond à la pente de $[\text{OH}] = f(t)$) en fonction de la concentration en propane (Figure 51). Nous pouvons ainsi déterminer la constante de vitesse $k_{\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}}$ qui correspond à la pente de la droite $k'=f[\text{C}_3\text{H}_8]$, l'ordonnée à l'origine correspond à la constante de vitesse de recombinaison aux parois k_{parois} .

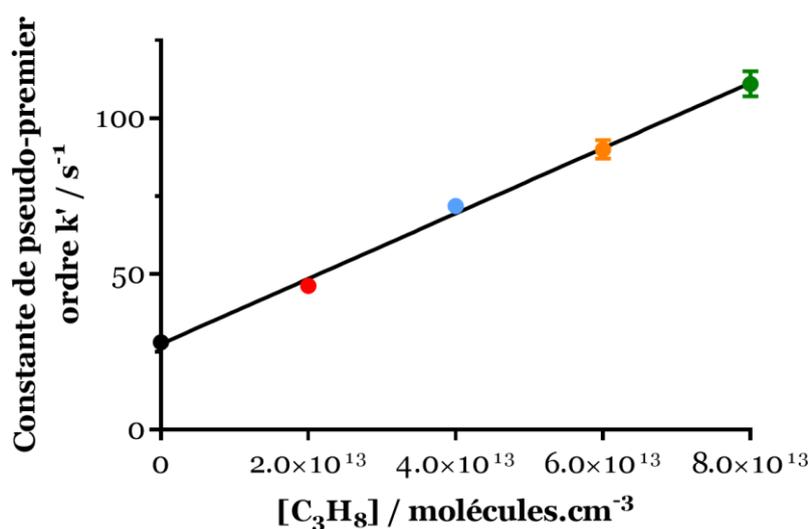


Figure 51 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[\text{C}_3\text{H}_8]$ ($0-8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$)

Nous mesurons une constante de vitesse $k = 1,06 \pm 0,27 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 293K. Cette valeur mesurée est en très bon accord avec les données de la littérature. De plus, la valeur de k_{parois} obtenue de façon expérimentale, sans ajouter de propane (Figure 50 : $k_{\text{parois}} = 28,0 \pm 1,0 \text{ s}^{-1}$ pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0$), et celle obtenue de façon graphique, où k_{parois} correspond à l'ordonnée à l'origine (Figure 51 : $k_{\text{parois}} = 26,7 \pm 2,9 \text{ s}^{-1}$) sont très proches. Les valeurs obtenues permettent de valider la mesure de la constante de vitesse $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$.

Nous avons ensuite effectué des mesures pour des concentrations en propane supérieures à $8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$ (correspondant à $k' \approx 110 \text{ s}^{-1}$), les signaux de fluorescence de OH étant encore largement mesurables avec un bon rapport signal/bruit pour des concentrations plus élevées en propane.

La Figure 52 représente les décroissances (échelle logarithmique) de OH pour des concentrations en propane allant jusque $2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

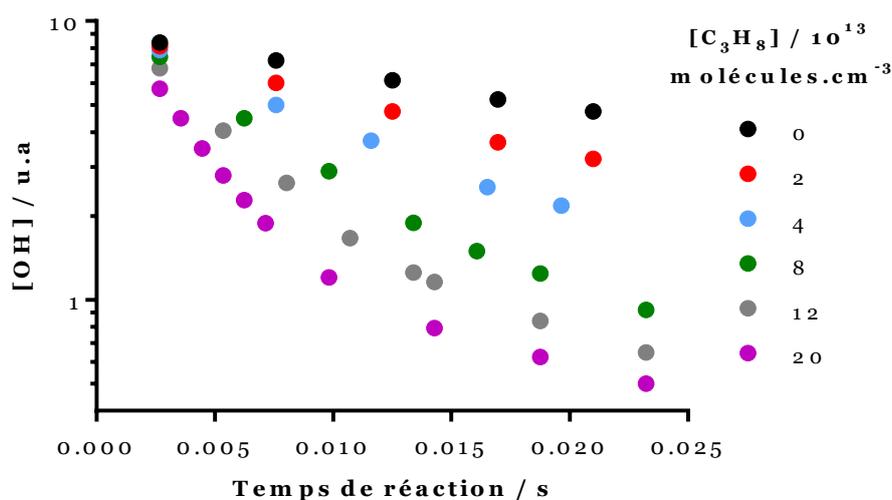


Figure 52 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction, pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0-20 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$

Lorsque la concentration de C_3H_8 est supérieure à $8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$, la décroissance logarithmique du signal de fluorescence de OH n'est plus linéaire sur toute la gamme de temps. Au plus la concentration en C_3H_8 augmente, au plus la décroissance présente ce problème de non-linéarité rapidement. Il est observé à partir de 16 ms lorsque $[\text{C}_3\text{H}_8] = 8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$ alors qu'il est visible à partir de 7 ms pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Cependant, si on s'intéresse

uniquement aux points où la décroissance est linéaire (points sur la Figure 53), en éliminant les points où la courbure commence (cercles sur la Figure 53), nous obtenons une constante de vitesse $k = 1,10 \pm 0,28 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293K (Figure 54). Cette valeur est également en très bon accord avec les données de la littérature. De plus, les valeurs de k_{parois} déterminées expérimentalement ($k_{\text{parois}} = 31,7 \pm 2,9 \text{ s}^{-1}$) et graphiquement ($k_{\text{parois}} = 31 \pm 2 \text{ s}^{-1}$) sont proches.

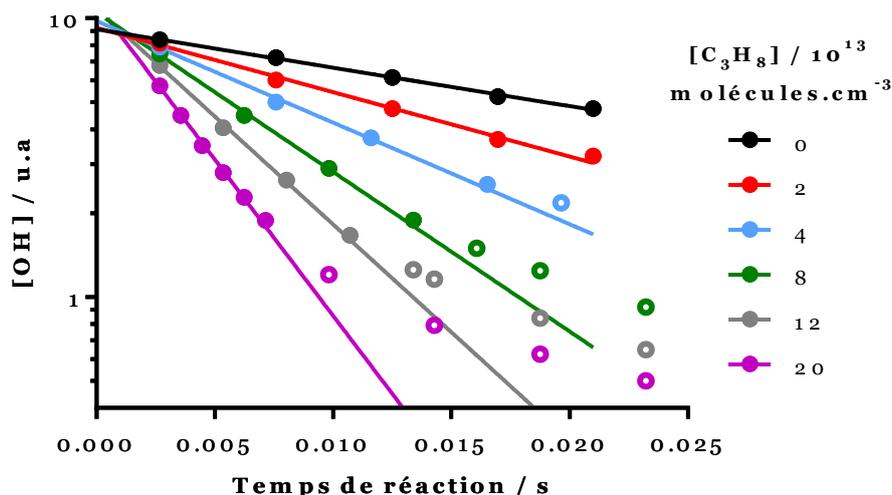


Figure 53 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction, pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0\text{-}20 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$

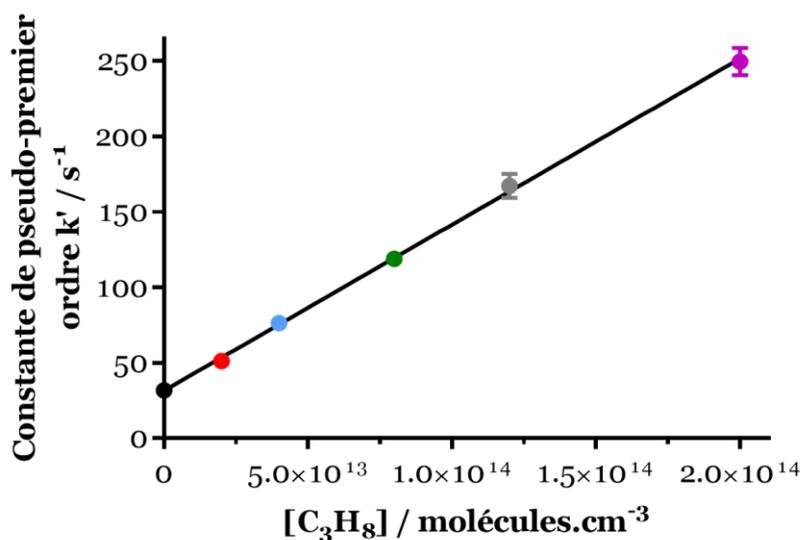


Figure 54 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[\text{C}_3\text{H}_8]$ ($0\text{-}20 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Ces résultats montrent que pour des valeurs de $k' > 100 \text{ s}^{-1}$, il est nécessaire de réduire le temps de réaction sur lequel sont faites les mesures pour obtenir une décroissance linéaire de OH et donc une valeur correcte de la constante de vitesse de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$. De plus, le problème de non-linéarité semble apparaître lorsque environ 80% des radicaux OH sont consommés, comme cela est visible sur la Figure 53.

Nous avons également étudié la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$ à différentes concentrations initiales en F (et donc en OH), avec dans un premier temps une concentration en propane pour laquelle le phénomène de non-linéarité n'apparaît pas sur la gamme de temps de réaction 0-20 ms. La Figure 55 présente les décroissances de OH pour trois concentrations en $[\text{F}] = 5, 8 \text{ et } 10 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$, pour une concentration en propane $[\text{C}_3\text{H}_8] = 4 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

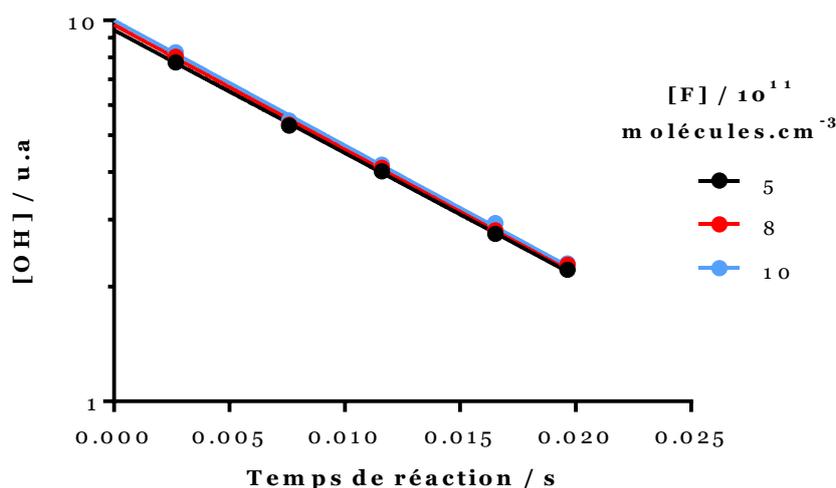


Figure 55 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour trois concentrations en F avec $[\text{C}_3\text{H}_8] = 4 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$

Les trois décroissances sont linéaires, et dans chaque cas, nous obtenons la même valeur de $k' (< 100 \text{ s}^{-1})$, qui nous permet de déterminer la bonne valeur de la constante de vitesse de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$.

Nous avons également étudié cette réaction à différentes concentrations en F ($[\text{F}] = 5, 8 \text{ et } 10 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$) pour une concentration en propane où nous observons

le problème de non-linéarité : $[C_3H_8] = 1,2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. Les résultats sont présentés sur la Figure 56.

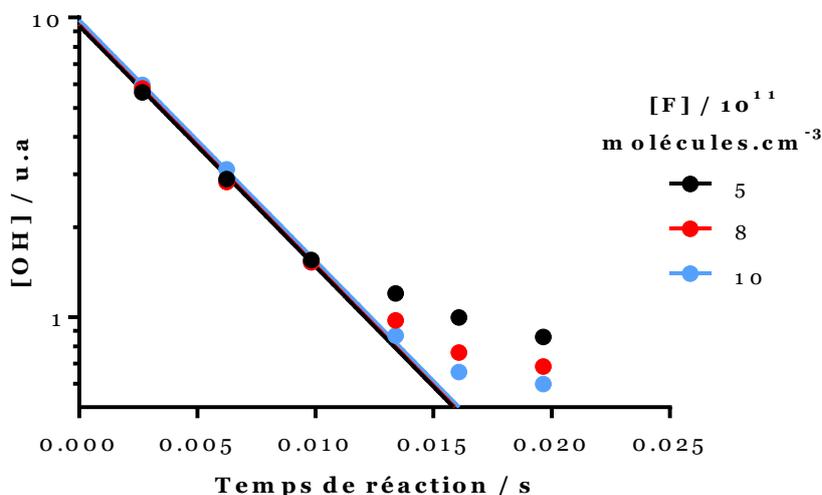


Figure 56 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour trois concentrations en F avec $[C_3H_8] = 1,2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³

Dans ce cas, quelle que soit la concentration en F, nous observons le phénomène de non-linéarité. Cependant, celui-ci semble apparaître à divers temps de réaction, en fonction de la concentration en F. Lorsque $[F] = 5 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, le phénomène est très visible pour $t > 10$ ms, ce qui correspond à une consommation des radicaux OH de l'ordre de 80%. Cependant, pour $[F] = 8$ et 10×10^{11} molécules.cm⁻³, le phénomène de non-linéarité est visible à $t > 13$ ms, lorsque environ 90% des radicaux OH sont consommés. Ainsi, la concentration initiale en radicaux OH semble avoir une légère influence sur l'apparition du phénomène de non-linéarité. Ce constat est d'autant plus vrai en augmentant la concentration en espèce stable (ici C₃H₈).

Si l'on compare nos résultats avec ceux de la littérature, à notre connaissance les deux seules études réalisées dans un réacteur à écoulement à basse pression sont celles de Baulch *et al.* (Baulch et al., 1985) et Morin *et al.* (Morin et al., 2015). Dans le cas des travaux de Baulch *et al.* (Baulch et al., 1985), les résultats présentés dans la publication sont donnés pour des valeurs de $k' < 100$ s⁻¹. Dans le cas des travaux de Morin *et al.* (Morin et al., 2015), pour les concentrations élevées de propane ($[C_3H_8] > 1 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, pour $[OH] = 5 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³), les mesures de OH

(par SM/FM) sont présentées sur des temps de réaction plus courts, correspondant également à des valeurs de $k' < 100 \text{ s}^{-1}$, comme illustré sur la Figure 57 et la Figure 58 (à noter que ces travaux sont réalisés à $T = 230\text{K}$). Il est alors difficile de comparer nos résultats à fortes concentrations en propane et pour des temps de réaction plus longs (là où nous observons le problème de courbure) avec ceux de la littérature.

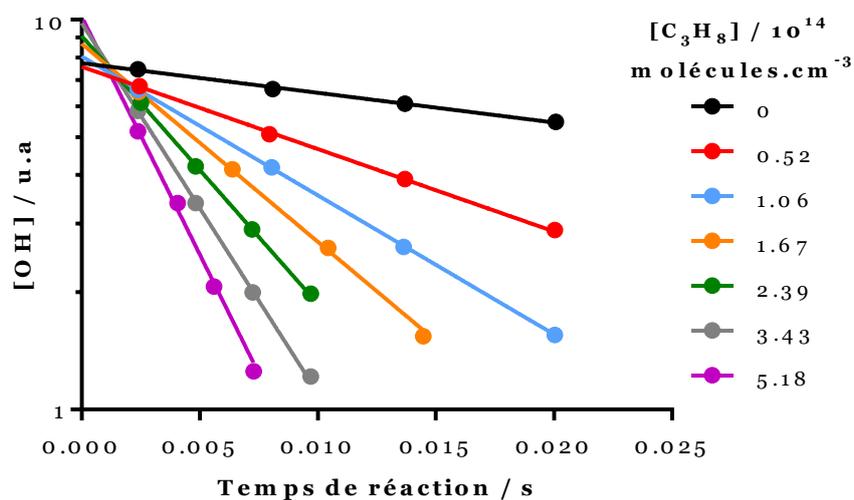


Figure 57 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 0\text{-}5,18 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$ (Morin et al., 2015)

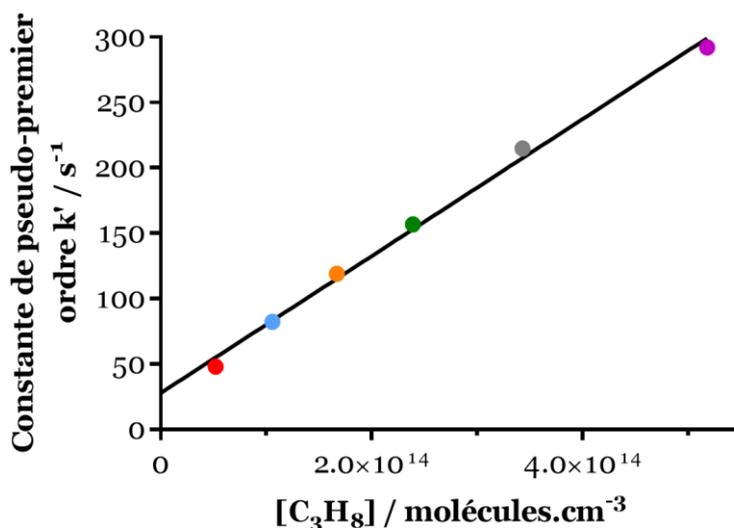


Figure 58 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[\text{C}_3\text{H}_8]$ ($0\text{-}5,18 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$) (Morin et al., 2015)

Si nous reprenons nos résultats expérimentaux issus de la Figure 53 et que nous les traçons en échelle arithmétique en leur appliquant une décroissance exponentielle, comme présenté sur la Figure 59, les décroissances exponentielles pour les fortes concentrations en propane devraient rapidement présenter un plateau dont la valeur tend vers zéro si la consommation des radicaux OH est totale. Or les résultats présentés sur la Figure 59 montrent que ce n'est pas le cas lorsque $[C_3H_8] > 8 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³.

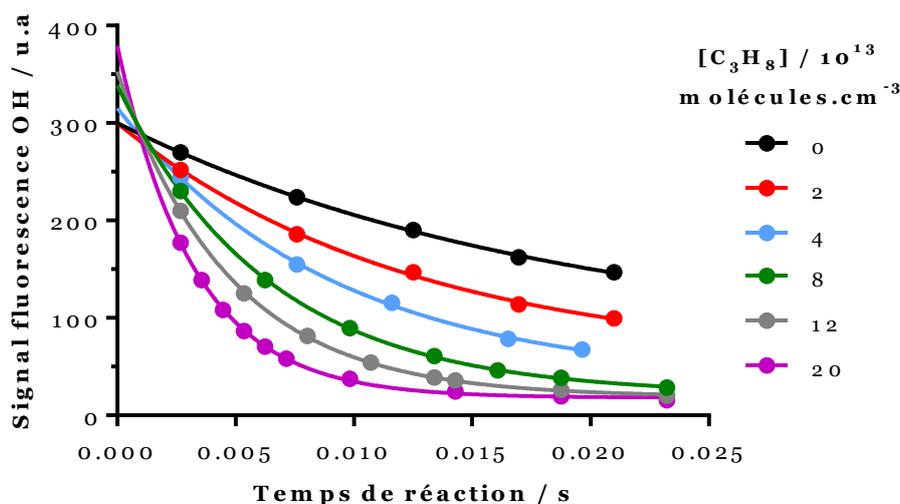


Figure 59 : Signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction pour $[C_3H_8] = 0-20 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

La Figure 60 compare les décroissances que nous devrions obtenir si le plateau tendait vers zéro (ligne pointillée) avec les résultats obtenus expérimentalement (trait plein) pour deux concentrations en propane $[C_3H_8] = 8 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³ et 2×10^{14} molécules.cm⁻³.

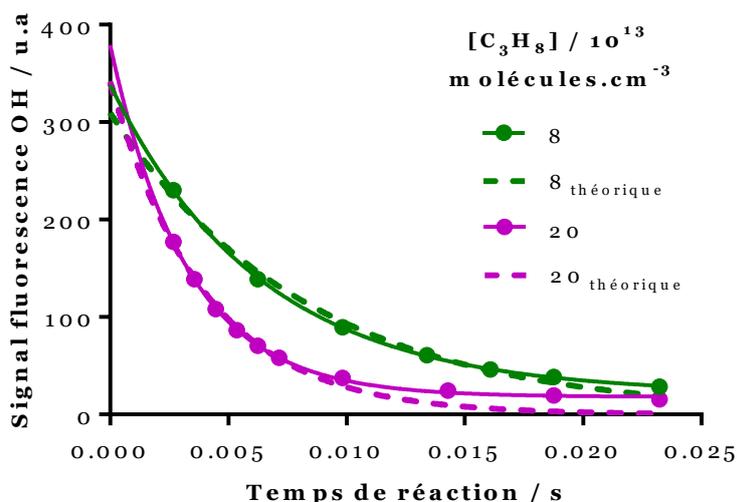


Figure 60 : Décroissances exponentielles expérimentales (trait plein) et théoriques (pointillés) à différentes $[C_3H_8]$

Pour $[C_3H_8] = 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$, à $t=0 \text{ ms}$ le signal de OH vaut environ 340 (pointillés mauve), et les décroissances théorique et expérimentale commencent à diverger lorsque le signal vaut environ 70, correspondant au point à 6 ms. Ainsi, le problème apparaît lorsque les radicaux OH sont consommés d'environ 80%. Le constat est le même lorsque $[C_3H_8] = 8 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $1,2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$.

Notons que la même analyse a été faite sur les résultats de Morin *et al.* (Morin et al., 2015), pour lesquels les décroissances exponentielles de OH tendent bien vers zéro à fortes concentrations de propane, montrant que le problème ne soit vraisemblablement pas apparu dans leur cas, bien qu'ils aient travaillé à plus fortes concentrations.

Nous avons de la même façon étudié la réaction $C_3H_8 + OH$ en générant les radicaux OH dans le réacteur (et C_3H_8 dans l'injecteur), et nous observons le même phénomène sur les décroissances du signal de OH à fortes concentrations en propane et temps de réaction longs.

Pour s'assurer que le problème ne vient pas du propane, nous avons testé différentes bouteilles de propane : propane pur et mélange de 5% de propane dans N_2 , aucune différence n'a été observée sur les résultats. De plus, les signaux de propane ont été suivis par spectrométrie de masse ($m/z = 44, 29 \text{ \& } 27$), montrant que le signal du

spectromètre de masse est proportionnel à la concentration (calculée) de propane introduite dans le réacteur. Le problème ne vient donc pas de la concentration en propane. Nous avons également changé la température dans le réacteur, pour travailler à $T = 263\text{K}$, cependant le phénomène est toujours le même.

Pour voir si le problème provient de la réaction entre le propane et les radicaux OH, nous avons essayé de mesurer la constante de vitesse entre OH et un autre alcane : l'éthane.

4.2 Etude de la réaction éthane + OH

4.2.1. Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement

La réaction entre les radicaux OH et C_2H_6 a également été largement étudiée dans la littérature :



Le Tableau 10 résume les études sur cette réaction en réacteur à écoulement.

Génération des radicaux OH	Technique de mesure	$k_{\text{mesurée}} / 10^{13} / \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence
H + NO ₂	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + Fluorescence de résonance	$2,67 \pm 0,40$ à 295K	(Baulch et al., 1985)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + Fluorescence de résonance	$2,77 \pm 0,30$ à 296K	(Bourmada et al., 1987)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement haute pression + FIL	$2,38 \pm 0,16$ à 297K	(Abbatt et al., 1990)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement haute pression + FIL	$2,59 \pm 0,08$ à 300K	(Donahue et al., 1998)

Tableau 10 : Etudes sur la réaction $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$ dans un réacteur à écoulement

Les valeurs de la constante de vitesse mesurées sont en accord avec la recommandation de l'IUPAC : $k = 2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K (Atkinson et al., 2006b). Cette réaction est plus lente d'un facteur 5 comparée à la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$.

4.2.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$

Comme pour la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$, les radicaux OH sont générés dans l'injecteur à partir de la réaction entre F et H_2O ($[\text{F}] = 8 \times 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$). La Figure 61 représente l'évolution du signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en éthane.

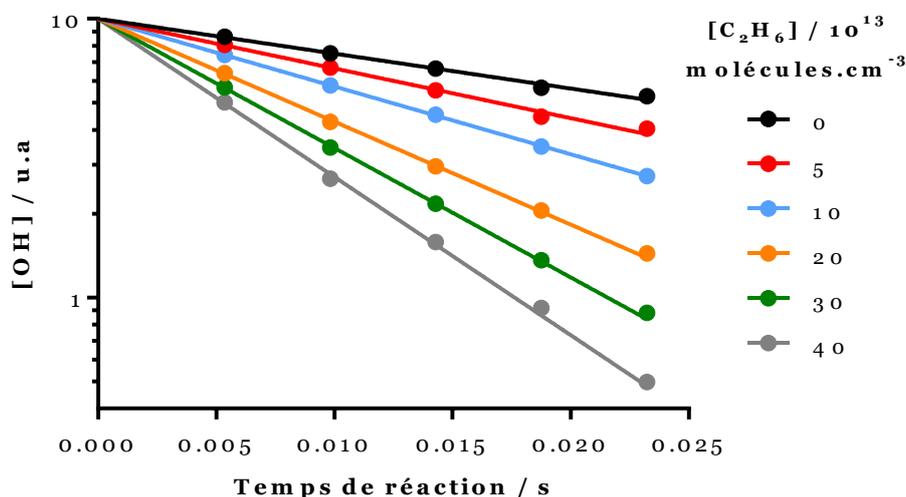


Figure 61 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{C}_2\text{H}_6] = 0\text{-}40 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$

A partir de ces résultats, nous pouvons tracer la constante de pseudo-premier ordre k' , en fonction de la concentration en éthane, pour déterminer la constante de vitesse $k_{\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}}$, qui correspond à la pente de ces droites. Ces résultats sont présentés sur la Figure 62.

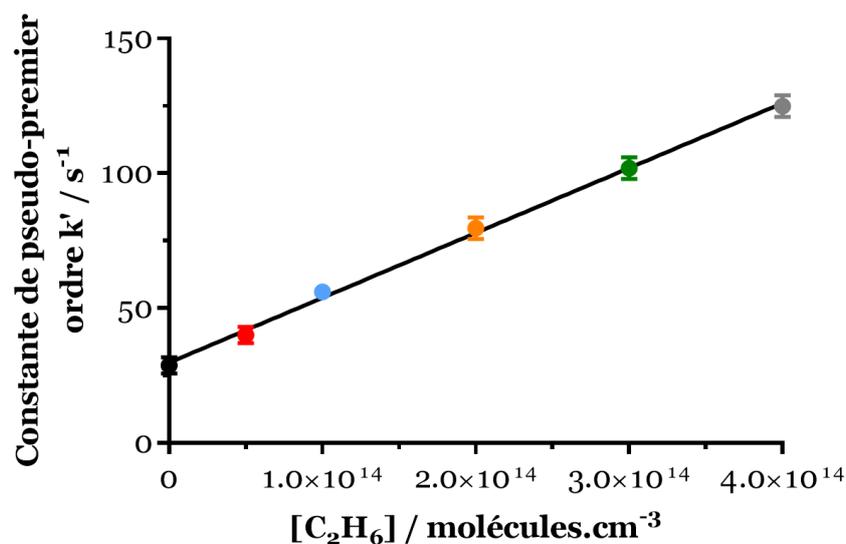


Figure 62 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[C_2H_6]$ ($0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³)

Nous mesurons ainsi une valeur de $k = 2,38 \pm 0,59 \times 10^{-13}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 293K, valeur en accord avec les données de la littérature. De la même manière que pour l'étude de la réaction $C_3H_8 + OH$, lorsque les valeurs de k' n'excèdent pas 100-120 s⁻¹, nous sommes capables de mesurer la bonne valeur de la constante de vitesse.

Cependant lorsque l'on augmente la concentration en C_2H_6 , nous observons le même phénomène que pour le C_3H_8 , les décroissances logarithmiques du signal de OH ne sont plus linéaires sur toute la gamme de temps de réaction (et les plateaux des décroissances exponentielles ne tendent pas vers zéro). Encore une fois, si l'on s'intéresse uniquement aux points où la décroissance est linéaire, (Figure 63), nous déterminons une constante de vitesse $k = 2,43 \pm 0,60 \times 10^{-13}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 293K, en accord avec la valeur précédente. A noter que les points n'étant pas sur la droite, et donc où le phénomène de non-linéarité est visible, n'ont pas été tracés.

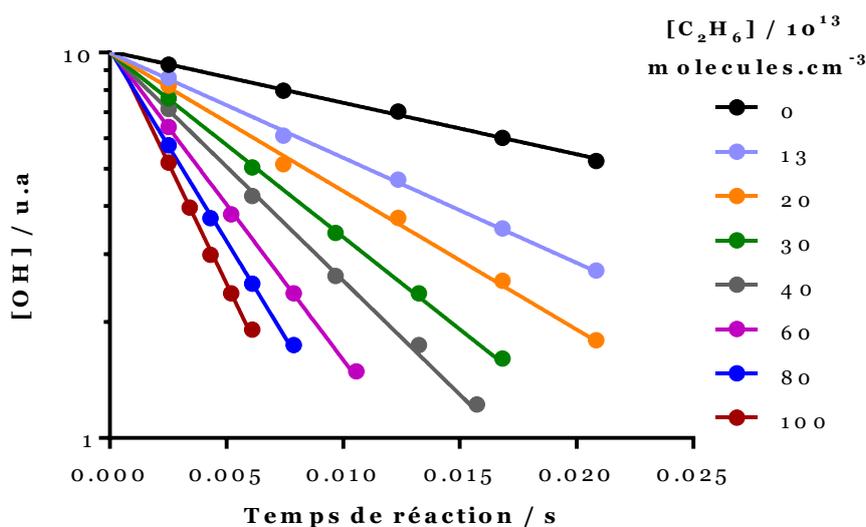


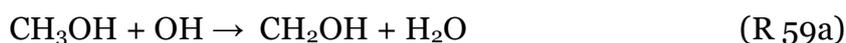
Figure 63 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[C_2H_6] = 0-100 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

Le phénomène est donc observable avec les deux alcanes que nous avons étudiés, à savoir C₃H₈ et C₂H₆. Nous nous sommes donc intéressés à la réaction du radical OH avec une autre famille de composés, à savoir les alcools. Ainsi, la réaction entre le méthanol et le radical OH a été choisie.

4.3 Etude de la réaction méthanol + OH

4.3.1. Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement

Si la réaction entre CH₃OH et OH a été largement étudiée dans la littérature, seules deux études sont recensées dans les réacteurs à écoulement. Le Tableau 11 résume ces études. La réaction entre CH₃OH + OH mène à deux voies réactionnelles :



Génération des radicaux OH	Technique de mesure	$k_{\text{mesurée}} / 10^{13} / \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence
F + H ₂ O	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + FIL	7,7 ± 1,0 à 300K	(Meier et al., 1984)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + FIL	10,1 ± 1,0 à 298K	(McCaulley et al., 1989)

 Tableau 11 : Etudes sur la réaction CH₃OH + OH dans un réacteur à écoulement

La valeur de la constante de vitesse recommandée par l'IUPAC est : $k = 9,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2006b). Les deux valeurs déterminées en réacteur en écoulement sont en accord avec la valeur de l'IUPAC, bien que la valeur de Meier *et al.* soit légèrement plus faible. Ces auteurs (Meier et al., 1984) sont les seuls à utiliser la même méthode de génération des radicaux OH que la nôtre, à savoir à partir de F et H₂O. Cependant dans cette publication, les décroissances de OH ($\ln[\text{OH}] = f(t_{\text{réaction}})$) sont présentés sur une gamme de temps faible, de 0 à 6 ms.

L'étude de la réaction CH₃OH + OH présente un autre avantage pour nous. Outre la mesure du radical OH, nous sommes capables, en ajoutant du dioxygène, d'observer la formation du radical HO₂ :



Pour rappel, la réaction (R 42) est plutôt rapide ($k = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 293\text{K}$) alors que la réaction (R 44) est très lente : $k = 1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson et al., 2006b).

Pour la réaction CH₃OH + OH, les rapports de branchement ont été mesurés (McCaulley et al., 1989) : le rendement de la voie (R 59b) est de $0,15 \pm 0,08$, donc celui de la voie (R 59a) est de $0,85 \pm 0,08$. Etant donné les constantes de vitesse des réactions (R 42) et (R 44), environ 85% du CH₃OH ayant réagi avec OH sera converti en radicaux HO₂, en présence d'O₂ dans nos conditions.

4.3.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$

Pour générer les radicaux OH, nous utilisons la méthode à partir de F et H_2O ($[\text{F}] = 8 \times 10^{11}$ molécules. cm^{-3} et $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3}). Les radicaux OH sont générés dans l'injecteur, avec la configuration du double injecteur. Le méthanol est introduit dans le réacteur à partir d'un bulleur dans lequel se trouve le CH_3OH à l'état liquide. Un flux d'hélium traverse le bulleur placé dans un bain thermostaté à 20°C et la pression à l'intérieur du bulleur est mesurée à l'aide d'une jauge de pression (Pfeiffer 0-2 bar). A partir de la pression de vapeur saturante de CH_3OH à 20°C ($P_{\text{saturante}} = 12,3$ kPa, soit environ 92,3 Torr), de la pression mesurée dans le bulleur et du flux d'hélium qui le traverse, nous pouvons déterminer la concentration en CH_3OH introduite dans le réacteur. La Figure 64 représente la décroissance du signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de CH_3OH . Comme pour les réactions $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$, le problème de non-linéarité est observé. De la même façon, si l'on s'intéresse uniquement aux points où la décroissance est linéaire, en éliminant les points où la courbure commence (cercles sur la Figure 64), nous déterminons une constante de vitesse $k = 9,07 \pm 2,28 \times 10^{-13}$ $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 293K (Figure 65). Cette valeur est totalement en accord avec les données de la littérature.

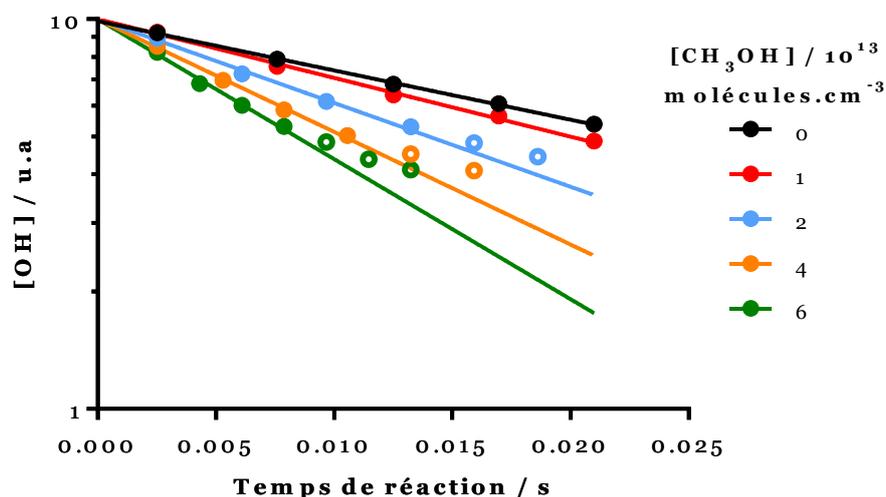


Figure 64 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0-6 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}

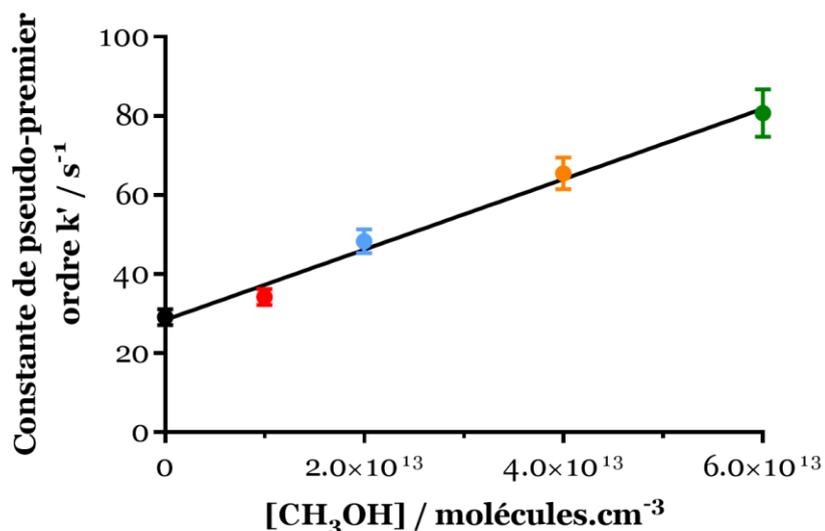


Figure 65 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[\text{CH}_3\text{OH}]$ ($0-6 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³)

De plus, la valeur de k_{parois} déterminée expérimentalement ($k_{\text{parois}} = 28,9 \pm 2,3 \text{ s}^{-1}$) et celle déterminée graphiquement ($k_{\text{parois}} = 27,7 + 2,8 \text{ s}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur.

Nous avons également étudié la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ avec une concentration plus importante en radicaux OH. Dans ce cas, $[\text{F}] = 5 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ et $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. La Figure 66 représente la décroissance du signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de CH_3OH ($[\text{CH}_3\text{OH}] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³). De la même façon, si nous nous intéressons aux points où la décroissance est linéaire, nous déterminons une valeur de la constante de vitesse $k = 9,7 \pm 2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 293K. Cependant dans ce cas, les décroissances de OH sont linéaires sur des gammes de temps plus élevées que sur la Figure 64 (où $[\text{F}] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³), à $[\text{CH}_3\text{OH}]$ égale. Par exemple, sur la Figure 64, lorsque $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³ la décroissance de OH est linéaire durant 7 ms, ce qui correspond à une perte d'environ 50% du signal de fluorescence de OH alors que sur la Figure 66, en augmentant la concentration en F à 5×10^{12} molécules.cm⁻³ (et donc le signal de fluorescence de OH) la linéarité est observée jusqu'à $t = 17$ ms, pour une perte de radicaux OH d'environ 80%. Ainsi, la concentration initiale en radicaux OH a une influence sur l'observation du phénomène de non-linéarité dans le cas de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$. De la même façon que pour la réaction entre C_3H_8 et OH, au plus la concentration en OH est

élevée (et donc plus le signal de fluorescence est élevé), et au plus ce phénomène apparait tardivement. Cependant, travailler à une concentration trop forte en atomes de fluor va entraîner de la chimie secondaire, notamment la réaction entre F et OH, et entre OH et CH₃O (mais aussi OH + HO₂ dans le cas où nous ajoutons O₂), qui peut fausser la valeur de la constante de vitesse mesurée si l'on observe la décroissance de OH.

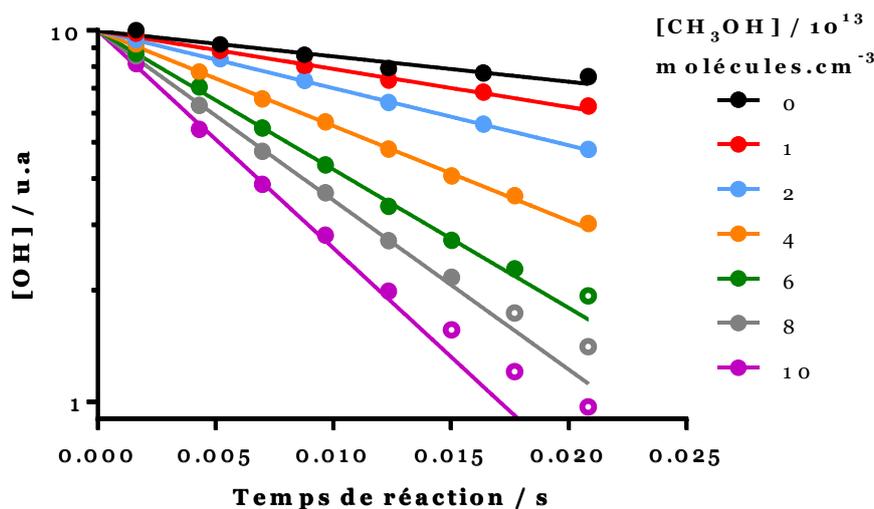


Figure 66 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction avec $[F] = 5 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

Etant donné que nous pouvons mesurer HO₂ par cw-CRDS, en ajoutant de l'O₂ lors de la réaction CH₃OH + OH, nous pouvons comparer la consommation du radical OH et la formation du radical HO₂. Ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

4.3.3. Suivi des profils des radicaux OH et HO₂

Dans les études qui vont suivre, nous nous placerons dans des conditions où le phénomène de non linéarité est visible assez rapidement (concentration élevée en CH₃OH). Nous nous intéressons ici à l'influence de la concentration en H₂O et en atomes de fluor, précurseurs des radicaux OH, sur les profils des radicaux OH et HO₂.

4.3.3.1. En fonction de la concentration initiale en H₂O

Afin de mesurer facilement le radical HO₂ par cw-CRDS, nous nous plaçons à une concentration élevée de $[F] = [OH] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³. La Figure 67 présente

les profils expérimentaux (traits pleins) et théoriques obtenus par simulation (pointillés) des radicaux OH et HO₂ en fonction du temps de réaction, avec [CH₃OH] = 1 × 10¹⁴ molécules.cm⁻³, [H₂O] = 2,2 × 10¹⁴ molécules.cm⁻³ et [O₂] = 1 × 10¹⁵ molécules.cm⁻³. Le modèle de simulation utilisé est présenté en Annexe 4.

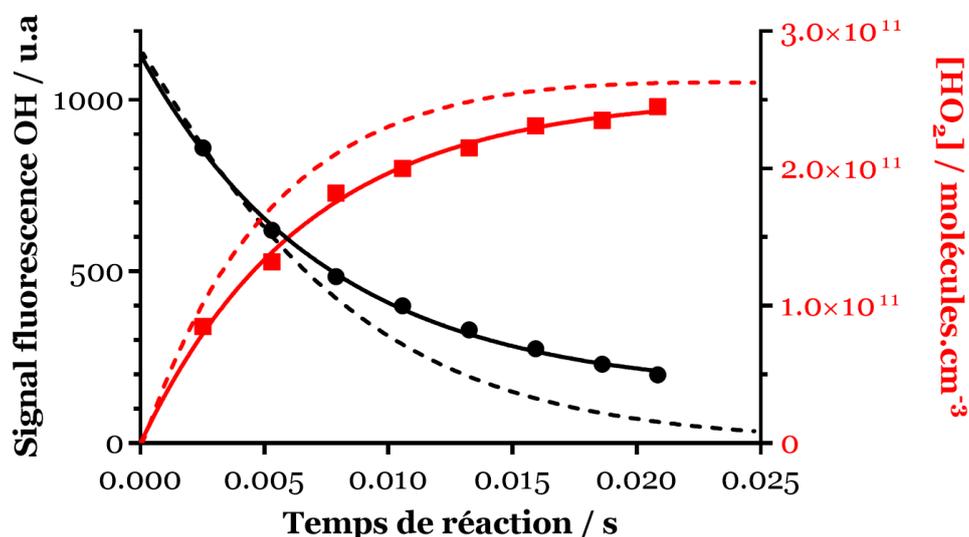


Figure 67 : Profils des radicaux OH/HO₂ expérimentaux (trait plein) et théoriques (pointillés) à [H₂O] = 2,2 × 10¹⁴ molécules.cm⁻³

Les profils expérimentaux de OH et HO₂ montrent ici que la vitesse de formation de HO₂ est équivalente à la vitesse de consommation de OH. Si nous comparons avec les profils théoriques, la décroissance de OH devrait être plus rapide et atteindre un plateau tendant vers 0 et la formation de HO₂ devrait être un peu plus rapide que ce qu'il est observé et atteindre un plateau assez rapidement (autour de t > 15 ms). Bien que les radicaux HO₂ continuent d'être formés par la réaction CH₃OH + OH + O₂, la réaction OH + HO₂ va consommer les radicaux HO₂ ce qui explique le plateau observé. Le problème observé sur les signaux de OH est donc également présent lors des mesures de HO₂ (par cw-CRDS). Ces mesures ont été effectuées pour trois concentrations différentes en H₂O ([H₂O] = 1,2, 2,2 et 4,0 × 10¹⁴ molécules.cm⁻³) et dans chaque cas, les vitesses expérimentales de consommation de OH et de formation de HO₂ sont identiques, montrant que le problème observé ne dépend pas de la concentration en H₂O.

4.3.3.2. En fonction de la concentration initiale en atomes de fluor

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la concentration en fluor sur l'apparition du phénomène. Pour cela, nous nous plaçons à $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} afin d'atteindre plus rapidement un plateau sur les profils de OH et HO_2 . La Figure 68 et la Figure 69 représentent les profils expérimentaux et théoriques (le modèle de simulation est le même que celui utilisé précédemment) des radicaux OH et HO_2 à $[\text{F}] = 1 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3} et $[\text{F}] = 3 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3} respectivement.

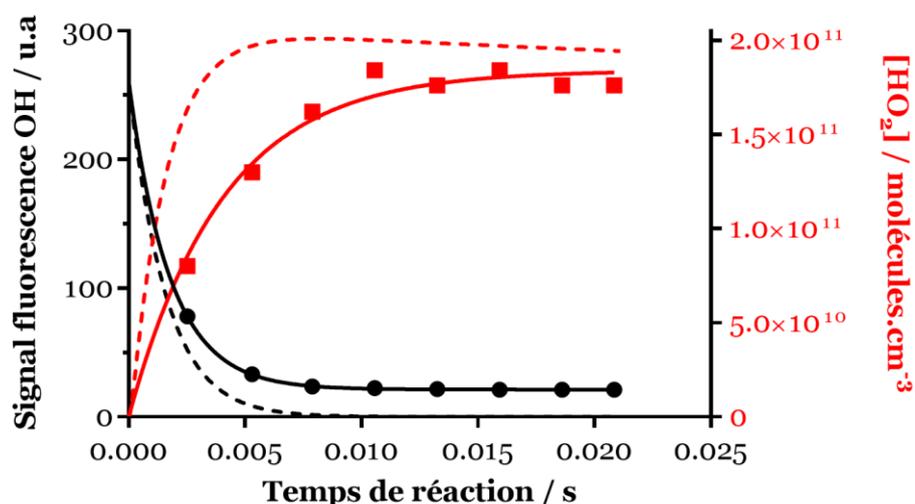


Figure 68 : Profil expérimental (trait plein) et théorique (pointillés) des radicaux OH/ HO_2 à $[\text{F}] = 1 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3}

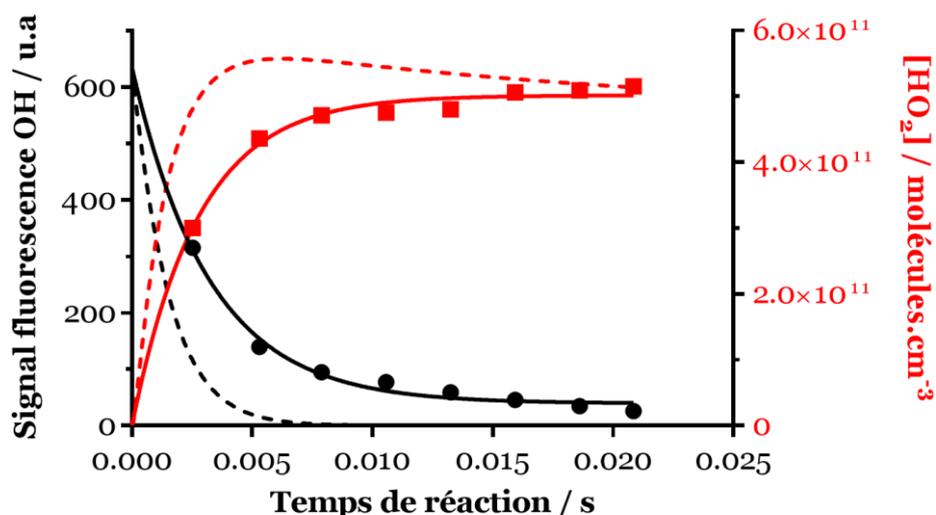


Figure 69 : Profil expérimental (trait plein) et théorique (pointillés) des radicaux OH/ HO_2 à $[\text{F}] = 3 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3}

Tout d'abord, lorsque $[F] = 1 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ (Figure 68), la décroissance exponentielle de OH (en trait plein noir) est très loin du profil attendu (pointillés noirs). La décroissance expérimentale est trop lente comparée à la théorie. De plus, on observe un plateau à partir de $t = 8$ ms, avec une valeur non négligeable du signal de OH (~ 25) alors que nous devrions obtenir un plateau qui tend vers 0. De la même façon, la formation de HO₂ est trop lente comparée au profil théorique mais un plateau est atteint à partir de 7 ms, et ce plateau décroît légèrement, en raison de la réaction OH + HO₂. Comme observé précédemment, expérimentalement, la vitesse de formation de HO₂ est équivalente à la vitesse de consommation de OH.

Si l'on augmente la concentration de $[F]$ à 3×10^{12} molécules.cm⁻³ (Figure 69), de nouveau les vitesses expérimentales de consommation de OH et formation de HO₂ sont équivalentes mais trop lentes par rapport aux profils théoriques. De plus, dans ce cas, le signal de OH continue à décroître légèrement quand le temps de réaction augmente et la concentration de HO₂ semble également augmenter légèrement, alors que la simulation prévoit un plateau qui va diminuer sous l'effet de la réaction OH + HO₂.

Ainsi, les comportements semblent un peu différents aux deux concentrations de fluor étudiées. Si le signal de fluorescence de OH décroît légèrement sur toute la gamme de temps à $[F] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³, il reste stable avec une valeur éloignée de zéro lorsque $[F] = 1 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³. Dans les deux cas, les vitesses de consommation de OH et de formation de HO₂ restent trop lentes par rapport aux profils théoriques, et la seule différence sur la concentration initiale en atomes de fluor ne permet pas d'expliquer ce phénomène.

En résumé, les résultats obtenus avec les deux alcanes étudiés (propane et éthane) et un alcool (méthanol) semblent similaires, le phénomène apparaissant systématiquement lors de l'étude de la réaction de OH avec ces trois composés. Nous avons également étudié la réaction CH₃OH + OH à différentes pressions (entre 0,8 et 3,1 Torr) mais le constat reste le même. L'étude de la formation du radical HO₂ lors de la réaction CH₃OH + OH (+O₂) ne nous permet pas de comprendre ce phénomène, et le profil de ce radical est similaire à celui du radical OH.

Ces résultats nous ont poussés à envisager l'hypothèse d'une reformation (potentiellement par photolyse) de radicaux OH secondaires, à partir des produits de

réactions entre OH et une molécule stable contenant des atomes d'hydrogène, comme les alcanes ou le méthanol. Nous avons donc choisi d'étudier une nouvelle réaction, celle entre le monoxyde de carbone CO et le radical OH. L'espèce en excès, CO, ne contient pas d'atome d'hydrogène et conduit à la formation d'un produit stable : le CO₂.

4.4 Etude de la réaction monoxyde de carbone + OH

4.4.1. Etude bibliographique de la réaction en réacteur à écoulement

La réaction entre les radicaux OH et CO conduit à la formation du dioxyde de carbone CO₂ et d'un atome d'hydrogène :



Avec la valeur de la constante de vitesse recommandée par l'IUPAC : $k = 1,44 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $T = 293\text{K}$ et $P = 2 \text{ Torr}$ (Atkinson et al., 2006b).

Nous avons recensé deux études de la littérature concernant la détermination de la constante de vitesse de cette réaction dans un réacteur à écoulement laminaire à basse pression, présentées dans le Tableau 12.

Génération des radicaux OH	Technique de mesure	$k_{\text{mesurée}} / 10^{13} / \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Référence
H + NO ₂	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + SM	1,66 à 300K	(Mulcahy and Smith, 1971)
H + NO ₂	Réacteur à écoulement basse pression + Résonance Magnétique Laser	1,56 à 296K	(Howard and Evenson, 1974)

Tableau 12 : Etudes de la réaction CO + OH en réacteur à écoulement

4.4.2. Mesure de la constante de vitesse de la réaction CO+ OH

Pour mesurer la constante de vitesse, les radicaux OH sont générés dans l'injecteur, à partir de la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$, dans la configuration du double injecteur. Le CO est

introduit dans le réacteur à partir d'une bouteille diluée (1% de CO) dans N₂. La concentration en CO varie entre 0 et 8×10^{14} molécules.cm⁻³, avec $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ et $[H_2O] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

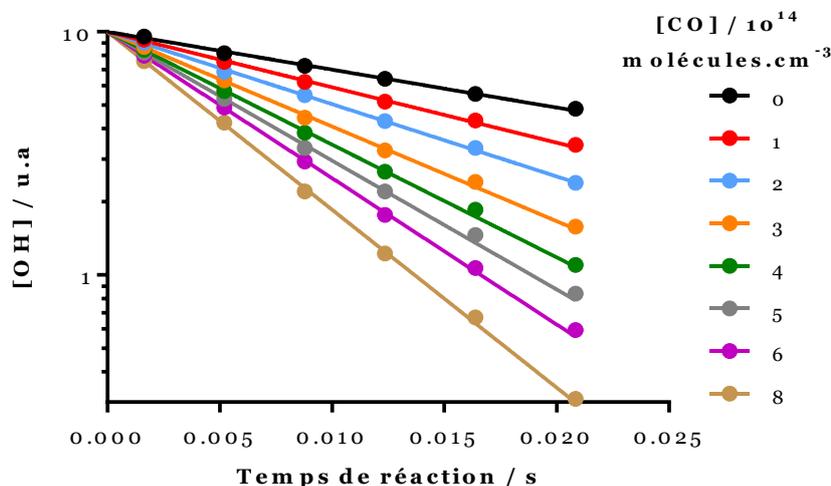


Figure 70 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CO] = 0-8 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³

Les décroissances logarithmiques de OH présentées ici sont linéaires sur toute la gamme de temps et pour toutes les concentrations en CO. Lorsque $[CO] = 8 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, nous pouvons observer une perte du signal de fluorescence de OH de l'ordre de 97%, alors que nous observions le phénomène de non-linéarité lorsque 80% des radicaux OH étaient consommés lors de l'étude de la réaction $C_3H_8 + OH$. Il est alors possible de déterminer la constante de vitesse, à partir des valeurs des constantes de pseudo-premier ordre k' obtenues pour chaque concentration en CO, comme présenté sur la Figure 71.

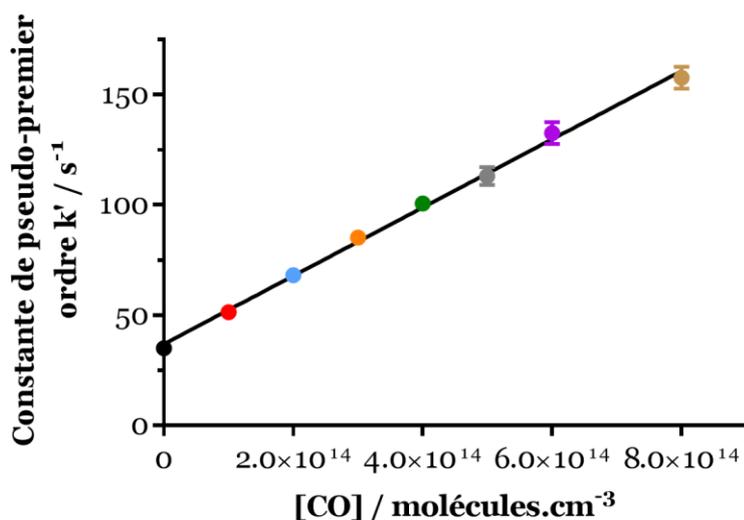


Figure 71 : Constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de $[CO]$ ($0-8 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³)

Nous déterminons ainsi une valeur de la constante de vitesse à 293K : $k = 1,50 \pm 0,38 \times 10^{-13}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹, valeur qui est en très bon accord avec les données de la littérature. Si nous traçons la décroissance exponentielle théorique de OH pour chaque concentration de CO (traits pleins sur la Figure 72), les plateaux à temps de réaction longs tendent bien vers zéro (pointillés sur la Figure 72).

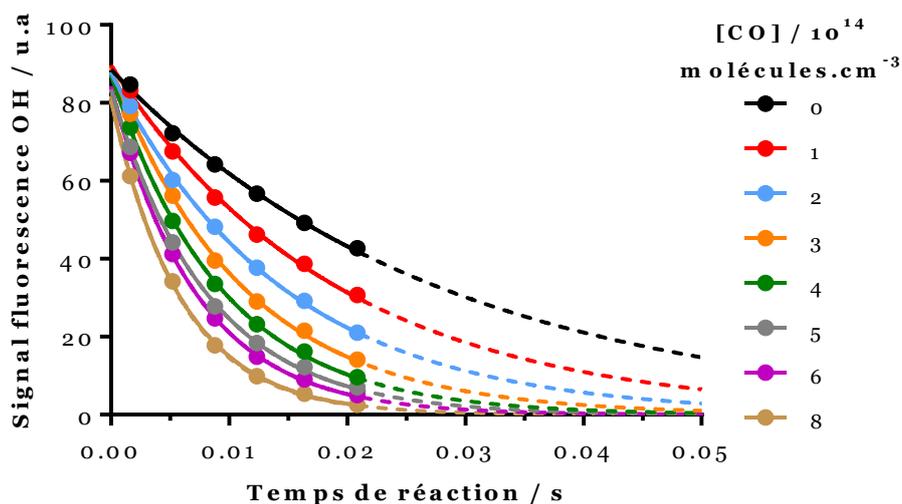


Figure 72 : Signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction pour $[CO] = 0-8 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³

La constante de vitesse de la réaction $\text{CO} + \text{OH}$ a également été mesurée pour une concentration initiale en F (et donc en radicaux OH) plus importante. Les résultats sont présentés sur la Figure 73 pour les concentrations suivantes : $[\text{F}] = 5 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³ et $[\text{CO}] = 0-15 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. Les décroissances sont linéaires sur toute la gamme de temps, quelle que soit la concentration en CO (ici les valeurs de k' atteignent 250 s⁻¹). De plus, nous observons une perte du signal de fluorescence du radical OH de l'ordre de 98% pour les concentrations les plus élevées en CO. Nous déterminons une valeur de la constante de vitesse $k = 1,59 \pm 0,40 \times 10^{-13}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 293K, valeur en accord avec celle mesurée précédemment ainsi que celle de la littérature.

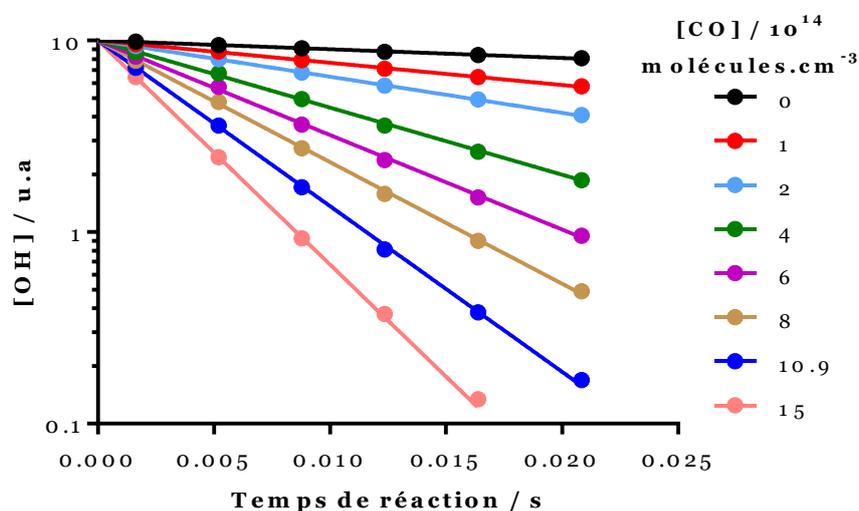


Figure 73 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{F}] = 5 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ et $[\text{CO}] = 0-15 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³

Le constat pour cette réaction est différent des autres réactions étudiées, nous n'observons pas le phénomène de non-linéarité sur les décroissances logarithmiques de OH, même pour des valeurs de $k' > 100$ s⁻¹ et les décroissances de OH tendent bien vers zéro.

Aucun problème n'a donc été rencontré lors de l'étude de la réaction entre les radicaux OH et le monoxyde de carbone et ce malgré la formation d'atomes d'hydrogène lors de la réaction (R 60) pouvant potentiellement mener à la formation de radicaux OH, le second produit étant le dioxyde de carbone, une espèce très stable. Le problème de non-linéarité observé avec d'autres espèces que CO peut donc venir

des produits de réaction entre une molécule contenant des atomes d'hydrogène et OH, comme c'est le cas pour C_3H_8 , C_2H_6 et CH_3OH .

Nous avons également étudié la réaction entre OH et l'hexafluoropropylène C_3F_6 , qui ne contient pas d'atomes d'hydrogène. Cette espèce est utilisée lors de campagnes de mesures impliquant des instruments FAGE, afin de consommer rapidement les radicaux OH (Mao et al., 2012). Cependant, lors de l'étude de cette réaction, nous avons également observé une décroissance non-linéaire du signal de fluorescence du radical OH, et ce même lorsque la valeur de k' est inférieure à 100 s^{-1} . L'hypothèse du phénomène provenant de réactions entre les radicaux OH et une espèce possédant des atomes d'hydrogène ne peut pas être validée par l'étude de cette réaction.

Cependant, le C_3F_6 réagit avec OH par addition sur la double liaison. Le produit de cette réaction est donc un adduit et le radical OH n'est pas converti en un produit très stable tel H_2O , comme c'est le cas lors des réactions impliquant OH et C_3H_8 ou CH_3OH . Ce test ne nous a donc malheureusement pas aidé à mieux comprendre le phénomène.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les mesures des constantes de vitesse des réactions entre une espèce stable (C_3H_8 , C_2H_6 , CH_3OH , CO et C_3F_6) et OH (généralisé à partir de la réaction $F + H_2O$). Un problème de non-linéarité sur les décroissances logarithmiques de OH a été observé dans tous les cas, sauf pour le CO, lorsque la valeur de la constante de pseudo-premier est supérieure à environ 100 s^{-1} (le phénomène est même visible lorsque $k' > 50\text{ s}^{-1}$ lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OH$). Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la concentration de l'espèce stable en excès. Au plus la concentration est forte et au plus le phénomène de non-linéarité est rapidement observable, c'est-à-dire qu'il apparaît à partir d'un temps de réaction plus faible. Ce phénomène est également observable lorsque nous traçons la décroissance exponentielle du signal du radical OH, et dans ce cas le phénomène se traduit par la valeur du plateau qui ne tend pas vers zéro. Cependant, comme observé lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OH$, la concentration initiale en radicaux OH (et donc en [F]) a une influence sur ce phénomène de non-linéarité observée. Au plus [OH] est élevée et au plus le phénomène apparaît tardivement.

Malgré cela, il est possible de mesurer les constantes de vitesse de ces réactions en réduisant la gamme de temps lorsque les valeurs de k' mesurées sont supérieures à 100 s^{-1} . Les constantes de vitesse mesurées sont en accord avec les données de la littérature.

Cependant, nous souhaitons éclaircir ce phénomène de non-linéarité observé qui perturbe la mesure des cinétiques. Nous supposons que ce phénomène est dû à une formation de radicaux OH secondaires au cours du temps, ce qui expliquerait le fait que les plateaux observés ne tendent pas vers zéro. Nous avons essayé de développer un modèle de simulation à partir de réactions en phase gaz connues (pour l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, environ 20 réactions ont été prises en compte) pouvant éventuellement conduire à une autre source de radicaux OH, mais ce travail s'est avéré infructueux et le modèle ne permet pas de trouver une autre voie de formation de radicaux OH. D'autres pistes sont donc à explorer. S'agit-il de l'interférence d'une autre espèce sur la mesure du radical OH ? Est-ce que la photolyse des produits de réaction par le laser UV peut reformer des radicaux OH ? Est-ce un problème de mélange qui ferait que les radicaux OH ne sont pas consommés totalement dans le réacteur ? Des réactions hétérogènes peuvent-elles intervenir au sein du réacteur et former des radicaux OH perturbant les mesures ? Nous allons tenter de répondre à ces questions dans le chapitre suivant.

Chapitre 5. Tests pour comprendre le phénomène de reformation des radicaux OH

Dans ce chapitre, nous allons tenter de comprendre d'où vient le phénomène qui perturbe les cinétiques impliquant le radical OH et une espèce stable. Plusieurs hypothèses ont été avancées dans le chapitre précédent et nous allons essayer de les étudier une à une.

5.1 Interférences d'une autre espèce sur la mesure de OH par FIL ?

La première question est la suivante : sommes-nous vraiment sûrs de mesurer uniquement le radical OH et non une autre espèce qui pourrait influencer le signal de fluorescence de OH ? Si tel est le cas, cela pourrait expliquer le fait que les décroissances du signal de fluorescence de OH ne tendent jamais vers zéro et ce signal résiduel proviendrait d'une espèce interférente. Pour étudier cette hypothèse, nous avons réalisé un spectre autour de la raie $Q_{1(1)}$ de OH à 282 nm dans plusieurs conditions. Rappelons que les mesures de OH sont faites au pic de la raie $Q_{1(1)}$. Nous nous intéressons ici à la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$. La Figure 74 représente deux spectres successifs, l'un (en noir) réalisé avec la décharge de F_2 allumée (c'est-à-dire en créant des radicaux OH) et l'autre spectre (en rouge) est effectué avec la décharge éteinte, où les radicaux OH ne sont pas générés. Ici, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0$ molécules. cm^{-3} (Figure 74 A) et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} (Figure 74 B), pour $[\text{F}] = 8 \times 10^{11}$ molécules. cm^{-3} , pour un temps de réaction d'environ 15 ms. Avec $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} , nous observons rapidement le phénomène de décroissance non-linéaire du signal de fluorescence de OH, et le signal devrait être quasiment nul, car tous les radicaux OH devraient être consommés. Ainsi, si une espèce interfère sur la mesure de OH lors de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, nous devrions être en mesure de la voir.

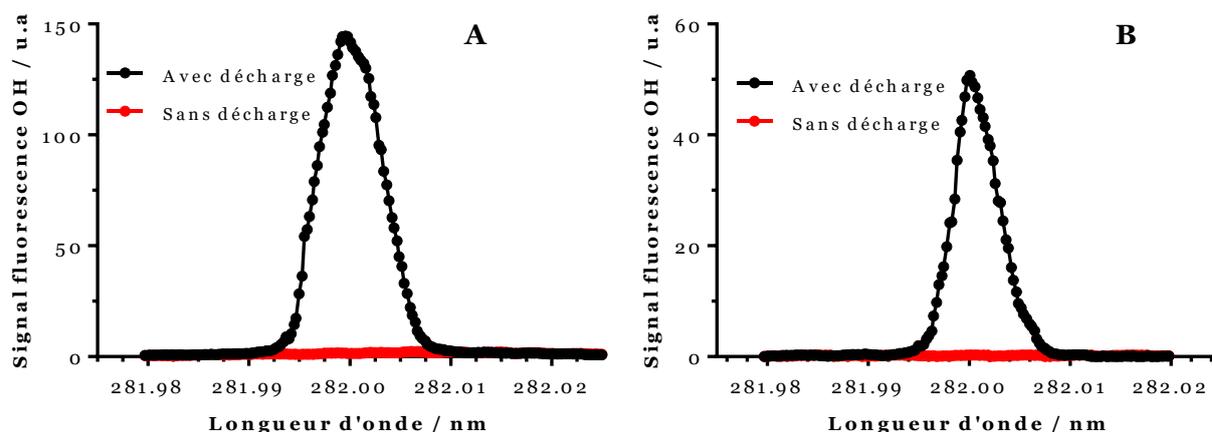


Figure 74 : Spectres autour de la raie $Q_{1(1)}$ de OH pour $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0$ molécules.cm⁻³ (A) et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³ (B)

Pour $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0$ molécules.cm⁻³, lorsque la décharge est éteinte, nous mesurons un signal égal à zéro par LIF, qui correspond au bruit. Lorsque la décharge est allumée, seuls les radicaux OH sont formés et nous les observons bien par FIL. De la même façon, lorsque $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, nous mesurons un signal égal à zéro lorsque la décharge est éteinte. Ainsi, le « background » mesuré est bien nul. Le signal de fluorescence que nous mesurons, lorsque la décharge est allumée, provient bien du radical OH uniquement. De plus, si nous nous plaçons à une longueur d'onde où OH n'absorbe pas (hors résonance à 281,997 nm) avec la décharge éteinte ou allumée, les signaux sont également nuls. Nous avons également effectué cette vérification sur une autre raie de OH et le constat est le même.

Les spectres de OH ont également été mesurés à différents temps de réaction (2,5 ms, 13,2 ms et 20,8 ms) afin de vérifier si une potentielle interférence pouvait apparaître en fonction du temps de réaction, comme présenté sur la Figure 75. De plus, le signal maximum de chaque spectre est représenté sur la même figure, ainsi que la décroissance (en pointillées) telle qu'elle devait l'être si elle était linéaire.

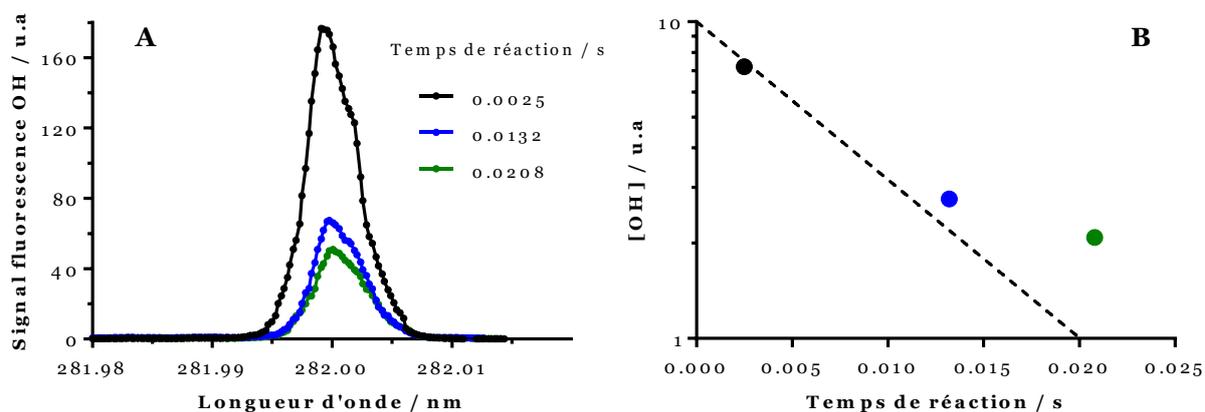


Figure 75 : A : Spectres autour de la raie $Q_{1(1)}$ de OH à différents temps de réaction pour $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} ; B : Signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction

Les signaux hors résonance (et en résonance sans décharge) sont bien nuls quel que soit le temps de réaction. Nous pouvons donc exclure le fait qu'une autre espèce interfère sur la mesure du signal de fluorescence du radical OH, et ce pour les différents temps de réaction.

Nous nous intéressons désormais au temps de décroissance du signal de fluorescence du radical OH en fonction du temps de réaction, comme présenté sur la Figure 76. Nous travaillons dans les mêmes conditions que précédemment, avec $[\text{F}] = 8 \times 10^{11}$ molécules. cm^{-3} et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . Nous voulons voir au cours de la réaction (et donc au fur et à mesure que le phénomène de non-linéarité devient plus important) si le temps de décroissance change, et si un éventuel phénomène de quenching pourrait perturber nos mesures.

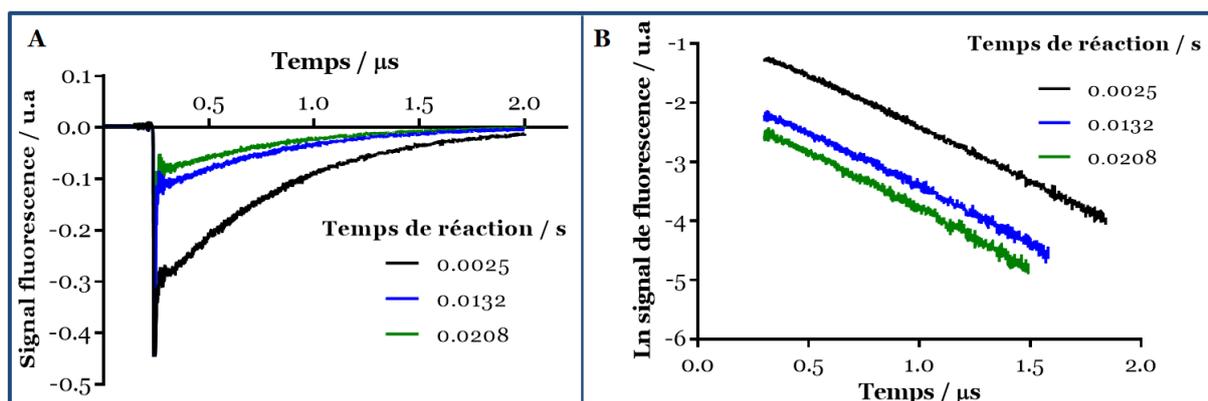


Figure 76 : A : Temps de décroissance du signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction, B : Ln du signal de fluorescence en fonction du temps de décroissance pour différents temps de réaction

Nous constatons que le temps de décroissance reste le même quel que soit le temps de réaction. Ce constat est particulièrement visible sur la Figure 76 B où le Ln du signal de fluorescence est tracé en fonction du temps de décroissance, pour les différents temps de réaction. Les pentes des trois droites sont équivalentes, excluant donc une contribution du quenching sur nos mesures.

En conclusion, il ne semble pas y avoir de problème d'interférence d'une autre espèce, ni de contribution du quenching sur nos mesures du radical OH par FIL.

5.2 Formation de OH à partir de la photolyse du laser ?

Pour expliquer le problème observé sur nos mesures de cinétique, nous avons émis l'hypothèse d'une formation secondaire de radicaux OH au cours de la réaction par la photolyse des produits par le laser UV utilisé pour effectuer les mesures par FIL. Notons ici qu'une éventuelle perturbation due au faisceau IR de la cw-CRDS a été écartée en réalisant les mesures FIL sans allumer la diode CRDS (le phénomène de non-linéarité est toujours observable).

Pour évaluer un éventuel problème de photolyse dû au laser UV, nous avons réalisé deux tests : l'un en faisant varier l'énergie du laser, l'autre en faisant varier la fréquence du laser.

5.2.1.1. *En fonction de l'énergie laser*

Nous avons mesuré les décroissances de OH lors de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ avec $[\text{F}] = 8 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$, à différentes énergies laser (entre 0,1 et 3,5 mJ) comme présenté sur la Figure 77.

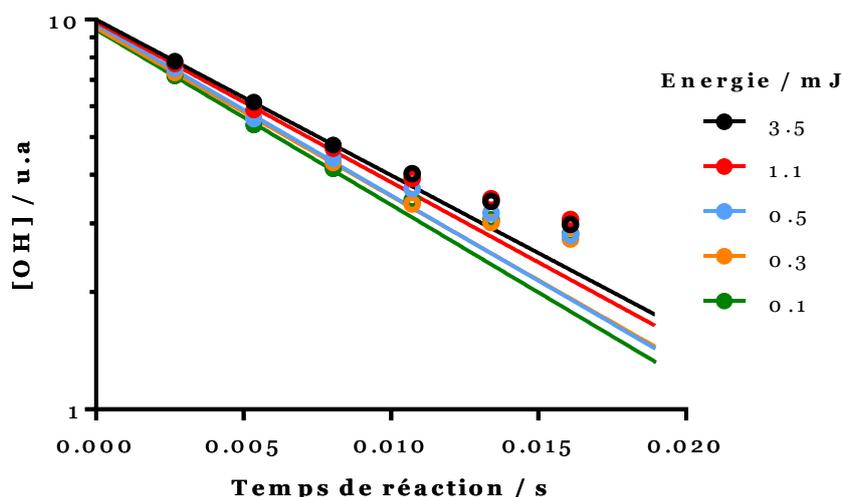


Figure 77 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction de l'énergie laser LIF

En mesurant la décroissance du signal de fluorescence de OH avec une énergie laser comprise entre 0,1 et 3,5 mJ par impulsion, nous n'observons pas de réelles différences. Dans tous les cas, la décroissance du signal de OH présente le phénomène de non-linéarité, et celui-ci apparaît au même temps de réaction ($t > 8 \text{ ms}$), et ce quelle que soit l'énergie laser. De plus, si nous prenons en compte uniquement les points où la décroissance est linéaire, nous obtenons la même valeur de la pente pour chacune des énergies, environ 100 s^{-1} . Il n'y a donc pas d'effet de l'énergie laser sur le phénomène observé.

5.2.1.2. *En fonction de la fréquence du laser*

Si la variation de l'énergie laser ne permet pas d'expliquer une éventuelle formation secondaire de radicaux OH par photolyse, nous nous sommes intéressés à l'effet de la fréquence du laser lors de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, dans les mêmes conditions que précédemment, avec une énergie laser de 1,1 mJ. Les résultats pour deux fréquences différentes : 1 Hz et 10 Hz sont présentés sur la Figure 78.

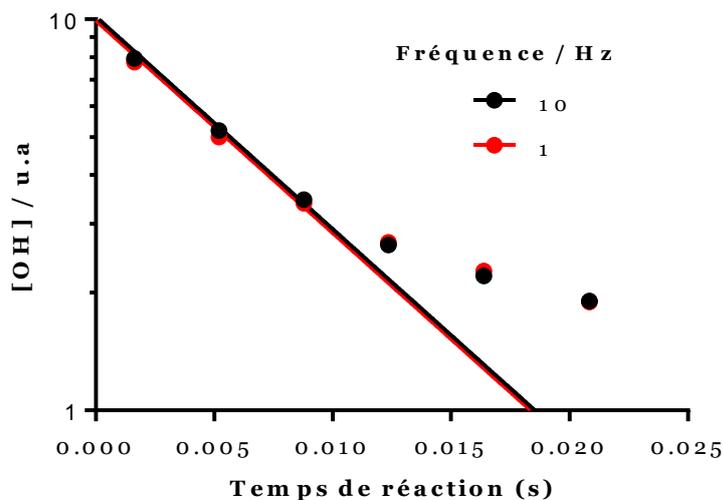


Figure 78 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour deux valeurs de la fréquence laser : 1 Hz et 10 Hz

Les résultats sont sensiblement les mêmes aux deux fréquences. Dans les deux cas, nous observons le même phénomène, avec une décroissance qui n'est plus linéaire lorsque $t > 8$ ms. La fréquence laser n'a pas d'effet sur le phénomène de non-linéarité. L'hypothèse d'une éventuelle formation secondaire de radicaux OH à partir de la photolyse des produits de réaction par le laser UV est donc écartée.

5.3 Problèmes de mélange dans le réacteur ?

Nous supposons également qu'il pourrait s'agir d'un (ou des) problème(s) de mélange de gaz (entre l'espèce stable utilisée et OH) dans notre réacteur, expliquant le fait que les radicaux OH ne soient pas consommés totalement. Dans un premier temps, nous avons fait varier la vitesse d'écoulement dans notre réacteur, entre 18 et 26 m.s⁻¹, comme représenté sur la Figure 79. Pour cela, nous avons étudié la réaction $C_3H_8 + OH$, avec $[C_3H_8] = 1,2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³.

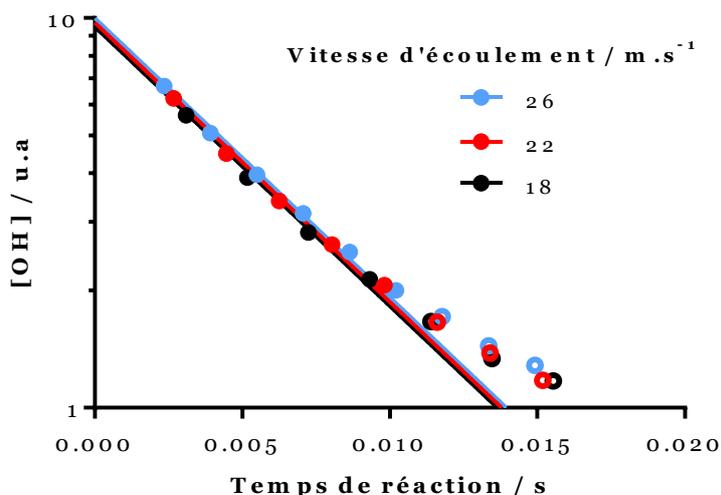


Figure 79 : Signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour différentes vitesses d'écoulement

Ainsi, quelle que soit la vitesse d'écoulement, nous observons une décroissance non-linéaire du signal de fluorescence de OH à partir du même temps de réaction $t > 10$ ms. Le changement de vitesse d'écoulement n'a donc pas d'influence sur le phénomène de non-linéarité.

Nous avons également essayé d'introduire les gaz à différents endroits dans la partie réacteur, en suspectant toujours un problème de mélange. La Figure 80 représente un schéma simplifié du réacteur, montrant notamment la position de la bride d'injection des gaz dans le réacteur (encadré vert).

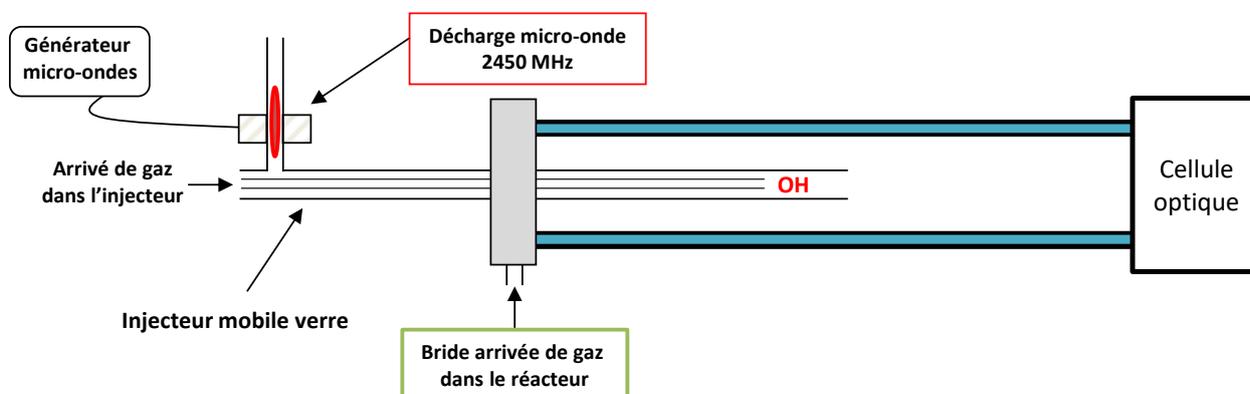


Figure 80 : Schéma simplifié de notre réacteur à écoulement

La Figure 81 représente une coupe de la bride d'injection des gaz dans le réacteur afin d'en distinguer les différentes arrivées de gaz. Quatre arrivées sont disponibles, et dans un premier temps (Figure 81 A), le propane et l'hélium arrivent en deux points différents. Cette configuration est celle que nous avons utilisée pour obtenir tous les résultats présentés auparavant. Dans un second temps (Figure 81 B), le propane et l'hélium sont pré-mélangés et introduits dans le réacteur en 4 points, afin d'assurer un mélange plus homogène.

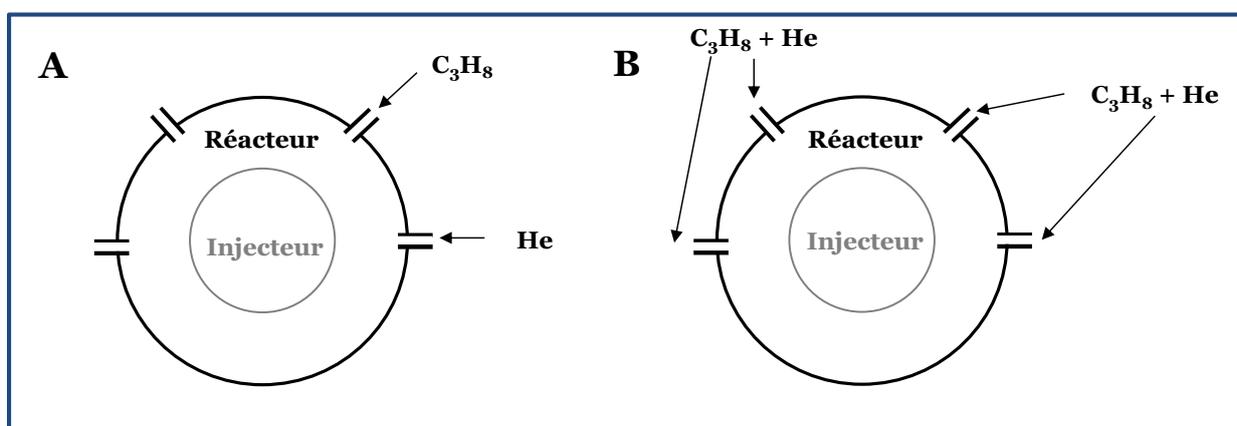


Figure 81 : Représentation des différentes arrivées de gaz dans le réacteur dans le cas où le propane arrive en un point (A) ou en 4 points (B)

Nous avons de nouveau étudié la réaction $C_3H_8 + OH$ dans ces deux configurations, et aucun changement n'est visible, le phénomène de non-linéarité est toujours présent dans les deux cas.

L'hypothèse concernant les problèmes de mélange semble donc écartée.

5.4 Réactions avec des homologues deutérés

Les différents tests effectués précédemment ne nous ont pas permis d'expliquer le problème de non linéarité rencontré sur les décroissances de OH, nous avons alors eu l'idée d'étudier ces mêmes réactions impliquant une espèce stable et l'homologue deutéré du radical OH, à savoir le radical OD. En effet, comme présenté auparavant, ce radical est mesurable par FIL. Nous avons donc étudié les réactions $C_3H_8 + OD$ et $CH_3OH + OD$.

5.4.1. Etude de la réaction $C_3H_8 + OD$

A notre connaissance, cette réaction n'a fait l'objet d'aucune étude dans la littérature :



Ainsi, la valeur de la constante de vitesse n'est pas connue.

Nous avons d'abord voulu voir si le phénomène de non-linéarité était observable, en mesurant la décroissance du signal de fluorescence du radical OD par FIL.

5.4.1.1. Etude de la réaction par la mesure du radical OD

Dans notre cas, nous étudions cette réaction en générant les radicaux OD dans l'injecteur (configuration double injecteur), avec $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ et $[D_2O] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. Pour générer les radicaux OD, du D₂O est introduit dans le bulleur, et la quantité de D₂O introduite dans l'injecteur est contrôlée par une vanne pointeau. La Figure 82 représente le signal de fluorescence du radical OD en fonction du temps de réaction, et pour différentes concentrations en propane. Les concentrations en propane utilisées sont les mêmes que lors de l'étude de la réaction $C_3H_8 + OH$.

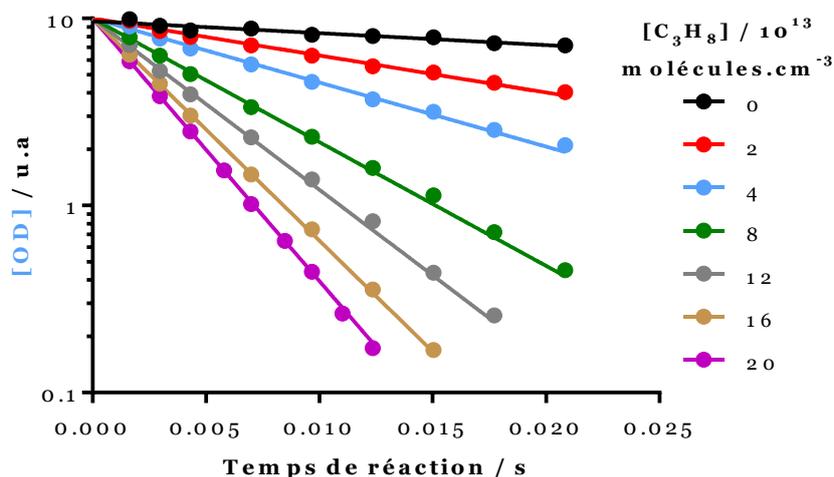


Figure 82 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ et $[C_3H_8] = 0-20 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

Dans ce cas, nous observons une décroissance linéaire sur toute la gamme de temps, quelle que soit la concentration en C_3H_8 . De plus, la consommation des radicaux OD est quasi-totale. Pour $[C_3H_8] = 20 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³, nous observons une perte des radicaux OD de l'ordre de 98% à $t = 12$ ms, alors qu'en étudiant la réaction $C_3H_8 + OH$, nous observons le phénomène de non-linéarité lorsque environ 80% des radicaux OH étaient consommés. Ainsi, le phénomène ne semble pas être présent lorsque nous étudions la réaction $C_3H_8 + OD$. A partir de ces résultats, nous mesurons une valeur de la constante de vitesse : $k = 1,56 \pm 0,39 \times 10^{-12}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 293K, comme présenté sur la Figure 83.

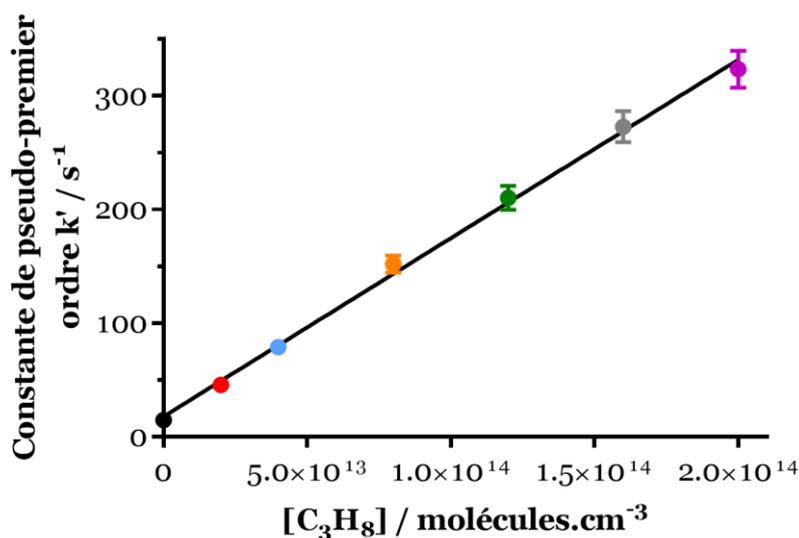


Figure 83 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[C_3H_8]$ lors de l'étude de la réaction $C_3H_8 + OD$

A noter que la valeur expérimentale de la constante de recombinaison aux parois (Figure 82 : $k_{\text{parois}} = 14,7 \pm 1,5 \text{ s}^{-1}$) et celle obtenue graphiquement (Figure 83 : $k_{\text{parois}} = 17 \pm 2 \text{ s}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur. La recombinaison aux parois des radicaux OD est donc plus faible que celle des radicaux OH ($k_{\text{parois OH}} \approx 30 \text{ s}^{-1}$).

Nous avons étudié cette même réaction avec une concentration différente en radicaux OD pour voir si le phénomène n'est toujours pas présent. Nous avons ainsi travaillé à $[F] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³, en gardant les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure 84. De la même façon, les décroissances présentent un profil linéaire sur toute la gamme de temps, et nous observons une perte du signal du radical OD d'environ 98%, sans observer le phénomène de non-

linéarité. Nous déterminons une valeur de la constante de vitesse $k = 1,70 \pm 0,43 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293K, en accord avec la valeur mesurée précédemment.

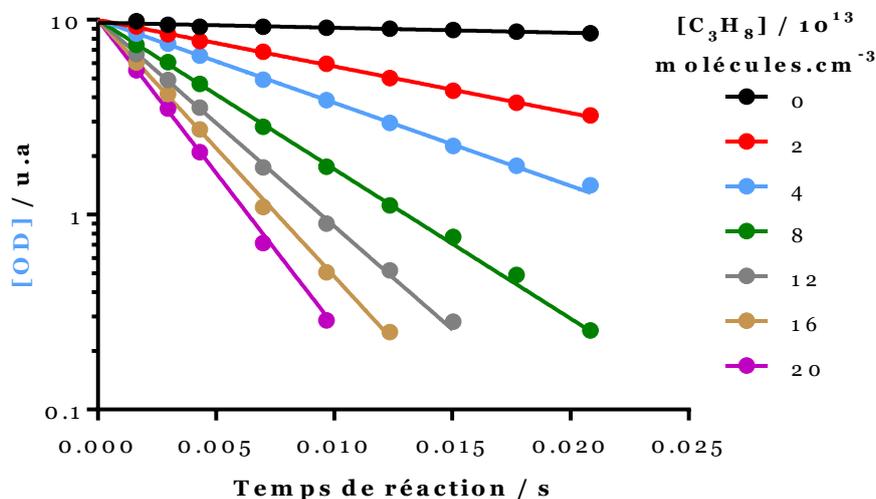


Figure 84 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[F] = 3 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $[C_3H_8] = 0-20 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$

Ainsi, lors de l'étude de la réaction $C_3H_8 + OD$, le phénomène de non-linéarité n'est pas observable. Cependant, notre hypothèse principale sur le phénomène est celui de la formation secondaire de radicaux OH, à partir notamment de l'espèce stable en excès. Pour savoir si c'est le cas, nous avons choisi de mesurer le radical OH, lors de la réaction $C_3H_8 + OD$.

5.4.1.2. Etude de la réaction par la mesure du radical OH

Afin de mesurer le radical OH lors de la réaction $C_3H_8 + OD$, nous nous plaçons dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, à savoir $[F] = 3 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $[D_2O] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $[C_3H_8] = 0-20 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Nous changeons uniquement la longueur d'onde du laser UV afin de pouvoir observer le signal de fluorescence du radical OH (~282 nm). La Figure 85 représente les profils des deux radicaux OH (à gauche) et OD (à droite) lors de l'étude de la réaction $C_3H_8 + OD$. A noter que lorsque nous n'introduisons pas de propane dans le réacteur (courbe noire), nous observons déjà un signal de fluorescence du radical OH. Ce signal est dû à la présence de H₂O de façon naturelle dans le réacteur

(pour rappel $[\text{H}_2\text{O}] \approx 1 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}) et même si la concentration en H_2O est très inférieure à celle de D_2O , une faible partie des atomes F issus de la décharge micro-onde vont réagir avec H_2O pour former des radicaux OH. Nous estimons que le signal de OH correspond à environ 5% de celui de OD.

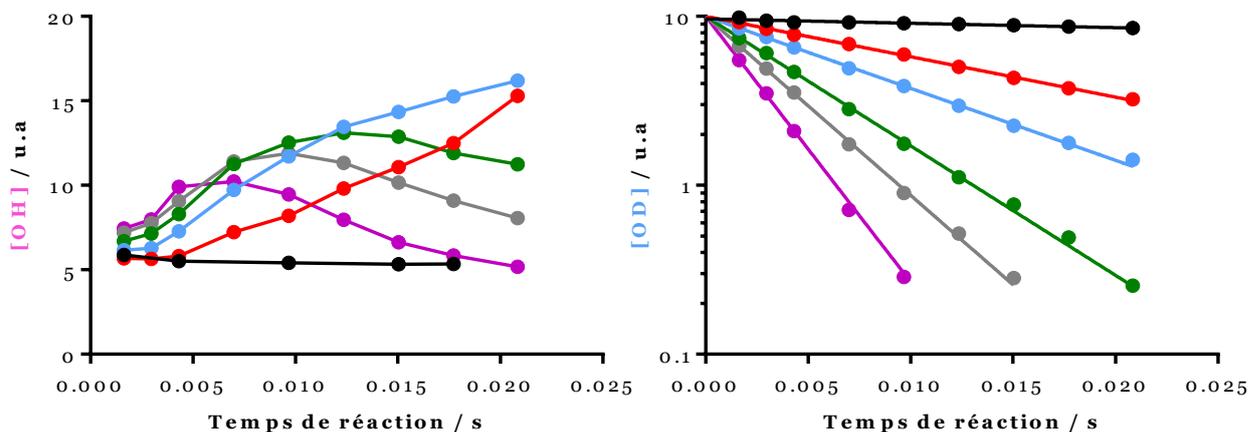


Figure 85 : Signal de fluorescence du radical OH et du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$ pour différentes $[\text{C}_3\text{H}_8]$ ($\times 10^{13}$ molécules. cm^{-3}) : 0 (en noir), 2 (en rouge), 4 (en bleu), 8 (en vert), 12 (en gris) et 20 (en violet)

Plusieurs constats sont à tirer des mesures du radical OH. Tout d'abord, nous observons bien une formation de radicaux OH au cours du temps, dépendante de la concentration en propane. Nous pouvons ainsi clairement affirmer que nous formons des radicaux OH lors de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$ (d'après les résultats obtenus précédemment dans le Chapitre 4, il semble également clair que nous formons des radicaux OH lors de la réaction $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$). De plus, au temps de réaction le plus court ($t \approx 2$ ms), nous pouvons observer une légère augmentation du signal de OH en fonction de la concentration en propane. Le profil des radicaux OH est très dépendant de la concentration en propane. Pour $[\text{C}_3\text{H}_8] = 2$ et 4×10^{13} molécules. cm^{-3} , le signal de fluorescence du radical OH ne cesse d'augmenter sur la gamme de temps 0-21 ms. En revanche, pour les concentrations plus élevées en propane on observe une re-consommation de OH qui est de plus en plus rapide quand $[\text{C}_3\text{H}_8]$ augmente. Ceci est probablement dû au fait que les radicaux OH formés sont re-consommés par C_3H_8 . Ainsi, lorsque $[\text{C}_3\text{H}_8]$ est faible, la formation des radicaux OH

est plus importante que la consommation de ces mêmes radicaux par C₃H₈, ce qui explique que le signal de OH ne cesse d'augmenter. En revanche, lorsque la concentration en propane est plus élevée, la consommation du radical OH devient plus importante que la formation, et le signal de OH diminue. Ce comportement peut être approximativement reproduit par un modèle de simulation, en considérant une reformation hypothétique de OH à partir de la réaction C₃H₈ + HOD → OH + produits (R 62). Le Tableau 13 recense les réactions prises en compte afin de modéliser la formation des radicaux OH lors de la réaction C₃H₈ + OD. A noter que la constante de vitesse de la réaction (R 62) a été ajustée afin de reproduire approximativement les profils expérimentaux de OH obtenus sur la Figure 85.

Réaction	k (en cm ³ . molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence	N° de réaction
C₃H₈ + OD → C₃H₇ + HOD	1,50×10 ⁻¹²	Ce travail	(R 61)
C₃H₈ + OH → C₃H₇ + H₂O	1,1×10 ⁻¹²	(Atkinson et al., 2006b)	(R 57)
C₃H₈ + HOD → OH + produits	5×10 ⁻¹¹	-	(R 62)

Tableau 13 : Réactions prises en compte pour la simulation de la formation de OH lors de la réaction C₃H₈ + OD

Les résultats obtenus par simulation sont présentés sur la Figure 86.

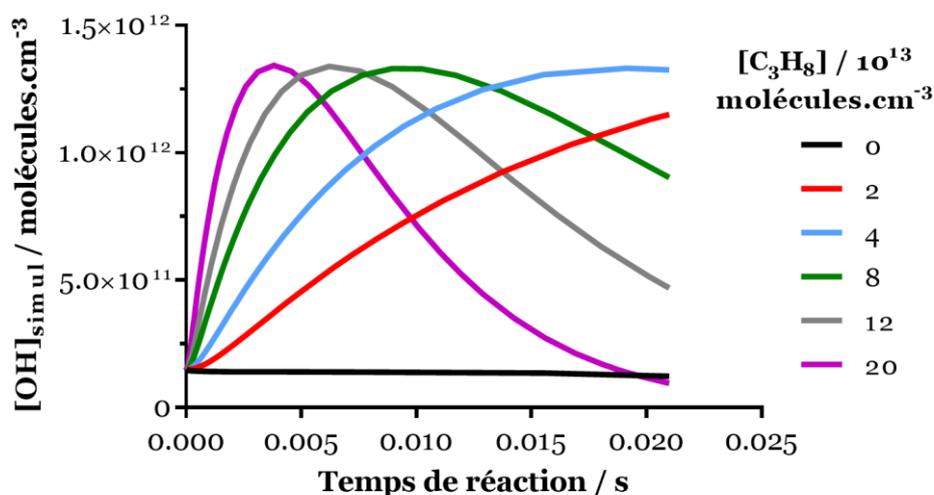


Figure 86 : Profils théoriques obtenus en modélisant la reformation de OH lors de la réaction $C_3H_8 + OD$

Par ces résultats, nous pouvons affirmer que des radicaux OH sont formés lors de la réaction $C_3H_8 + OD$, et cette formation pourrait provenir d'une réaction secondaire en phase homogène et/ou hétérogène. Nous avons ensuite vérifié si le constat était le même lors de la réaction du radical OD avec le méthanol.

5.4.2. Etude de la réaction $CH_3OH + OD$

La réaction entre CH_3OH et OD n'a été étudiée qu'une seule fois dans la littérature (McCaulley et al., 1989). Dans cette étude, les radicaux OD (générés à partir de la réaction entre les atomes D et NO_2) ont été mesurés par FIL, dans un réacteur à écoulement à basse pression. La réaction entre CH_3OH et OD peut mener à deux voies réactionnelles :



La valeur de la constante de vitesse est du même ordre de grandeur que celle de la réaction entre CH_3OH et OH : $k = 9,5 \pm 1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 298K (McCaulley et al., 1989).

Comme pour l'étude de la réaction $C_3H_8 + OD$, nous nous sommes d'abord intéressés à la mesure du radical OD.

5.4.2.1. Etude de la réaction par la mesure du radical OD

Nous avons étudié cette réaction en générant les radicaux OD dans l'injecteur (configuration du double injecteur), avec $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, $[D_2O] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³. Les mesures sont présentées sur la Figure 87.

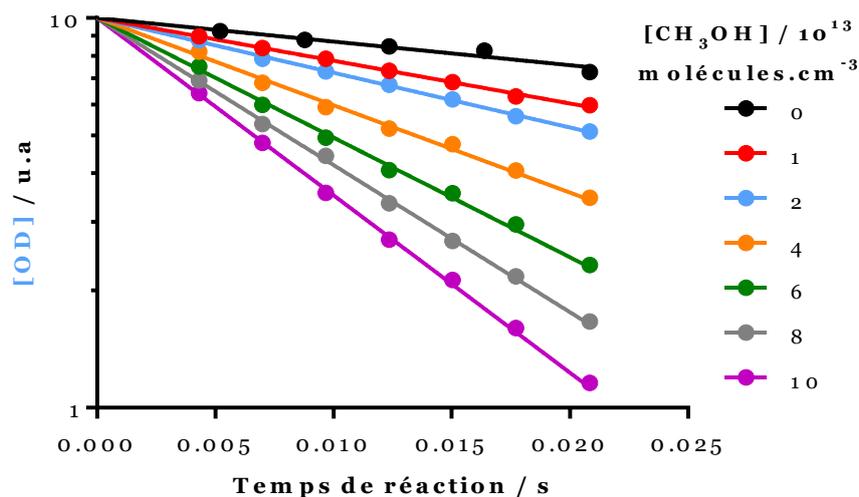


Figure 87 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

Les décroissances du signal de fluorescence du radical OD sont linéaires sur toute la gamme de temps (0-21 ms), pour chacune des concentrations en méthanol. Lorsque $[CH_3OH] = 10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³, nous observons une perte du signal de OD de l'ordre de 90%, alors que le phénomène de non-linéarité était observable à partir de 60% de consommation des radicaux OH lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OH$, comme présenté sur la Figure 64, à la page 145. Le phénomène de non-linéarité n'est pas observable lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OD$. Nous pouvons également mesurer la constante de vitesse, en traçant la valeur de la constante de pseudo-premier ordre k' en fonction de la concentration en CH_3OH , comme présenté sur la Figure 88.

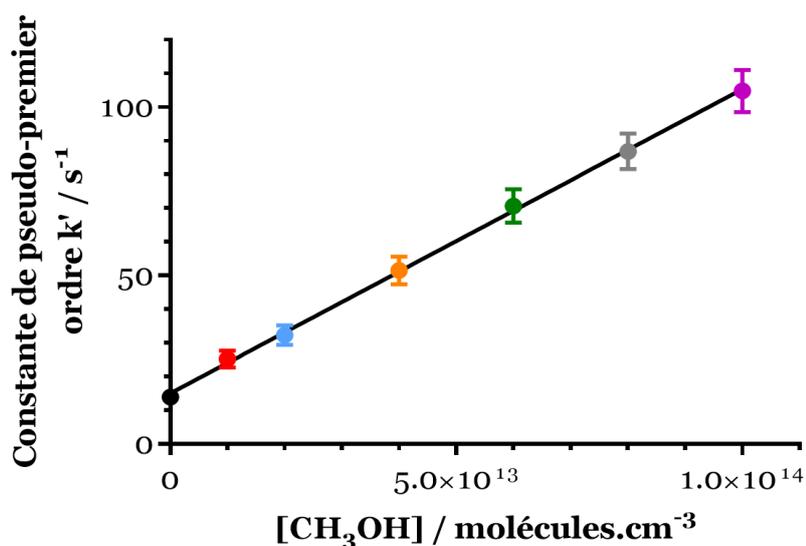


Figure 88 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[CH_3OH]$ lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OD$

Nous mesurons ainsi : $k = 8,9 \pm 2,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 293K. La valeur mesurée est en accord avec la valeur de la littérature. De la même façon, la valeur de la constante de recombinaison aux parois expérimentale ($k_{\text{parois}} = 14,0 \pm 1,4 \text{ s}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle déterminée graphiquement ($k_{\text{parois}} = 15,7 \pm 1,5 \text{ s}^{-1}$).

Nous avons également étudié cette réaction avec une autre concentration initiale en radicaux OH (et donc en atomes F). Nous avons ainsi travaillé avec $[F] = 3 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $[D_2O] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Ces résultats sont présentés sur la Figure 89.

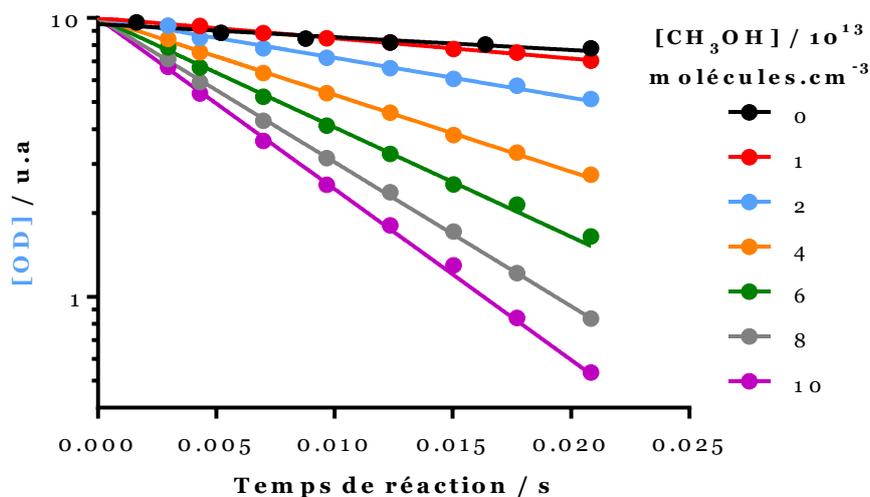


Figure 89 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[F] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³ et $[CH_3OH] = 0-10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

De même que lorsque $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, les décroissances du signal de fluorescence du radical OD sont linéaires sur toute la gamme de temps, avec une perte de signal atteignant les 95% à $t = 21$ ms pour $[CH_3OH] = 10 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³. Ainsi, nous n'observons pas le phénomène de non-linéarité, qui ne semble pas affecter le radical OD. A partir de ces résultats, nous mesurons : $k = 1,30 \pm 0,33 \times 10^{-12}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 293K. Cette valeur est un peu plus élevée que celle de la littérature, ainsi que celle mesurée précédemment (à plus faible concentration en F). Cela pourrait expliquer par la recombinaison des radicaux OD avec d'autres espèces présentes. Comme les radicaux OD réagissent avec CH₃OH et CH₃O (également avec HO₂ si nous ajoutons de l'O₂), pour une concentration en atomes F plus élevée, la valeur de la constante de vitesse mesurée est également plus élevée.

Nous avons également mesuré les radicaux OH lors de la réaction CH₃OH + OD pour voir si nous observons le même phénomène de formation secondaire de radicaux OH que lors de la réaction entre C₃H₈ et OD.

5.4.2.2. Etude de la réaction par la mesure du radical OH

La mesure du radical OH lors de la réaction entre CH₃OH et OD a été réalisée aux concentrations suivantes : $[F] = 3 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³, $[D_2O] \approx 2 \times 10^{14}$

molécules.cm⁻³ et [CH₃OH] = 0-10 × 10¹³ molécules.cm⁻³. Les résultats obtenus sur la mesure des radicaux OH et OD sont présentés sur la Figure 90.

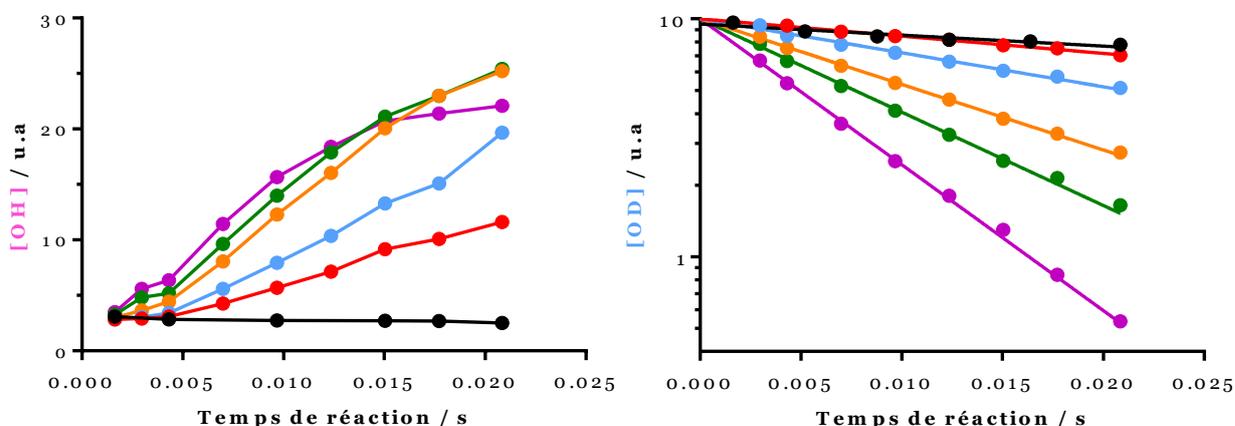


Figure 90 : Signal de fluorescence du radical OH et du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction CH₃OH + OD pour différentes [CH₃OH] (× 10¹³ molécules.cm⁻³) : 0 (en noir), 1 (en rouge), 2 (en bleu), 4 (en orange), 6 (en vert) et 10 (en violet)

Comme précédemment, nous observons un faible signal de OH quand il n'y a pas de méthanol introduit dans le réacteur ([CH₃OH]=0), dû à la présence de H₂O, ce signal diminue légèrement quand le temps de réaction augmente, en raison de la recombinaison des radicaux aux parois. Les signaux du radical OH augmentent avec le temps de réaction pour toutes les concentrations en CH₃OH. La formation de OH augmente avec la [CH₃OH], cependant pour les [CH₃OH] > 4 × 10¹³ molécules.cm⁻³ celle-ci semble atteindre un maximum. Comparé à la formation des radicaux OH lors de la réaction C₃H₈ + OD, le processus semble plus rapide lors de la réaction CH₃OH + OD. L'amplitude des signaux est également plus grande que lors de la réaction C₃H₈ + OD. De la même façon que précédemment, nous pouvons simuler approximativement ce comportement en ajustant la constante de vitesse de la réaction hypothétique CH₃OH + HOD → OH + produits (R 64). Les réactions prises en compte sont recensées dans le Tableau 14.

Réaction	k (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence	N° de réaction
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD} \rightarrow \text{produits}$	$9,5 \times 10^{-13}$	(McCaulley et al., 1989)	(R 63)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{produits}$	$9,0 \times 10^{-13}$	(Atkinson et al., 2006b)	(R 59)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HOD} \rightarrow \text{OH} + \text{produits}$	$1,3 \times 10^{-12}$	-	(R 64)

Tableau 14 : Réactions prises en compte pour la simulation de la formation de OH lors de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$

Les résultats obtenus par simulation sont présentés sur la Figure 91.

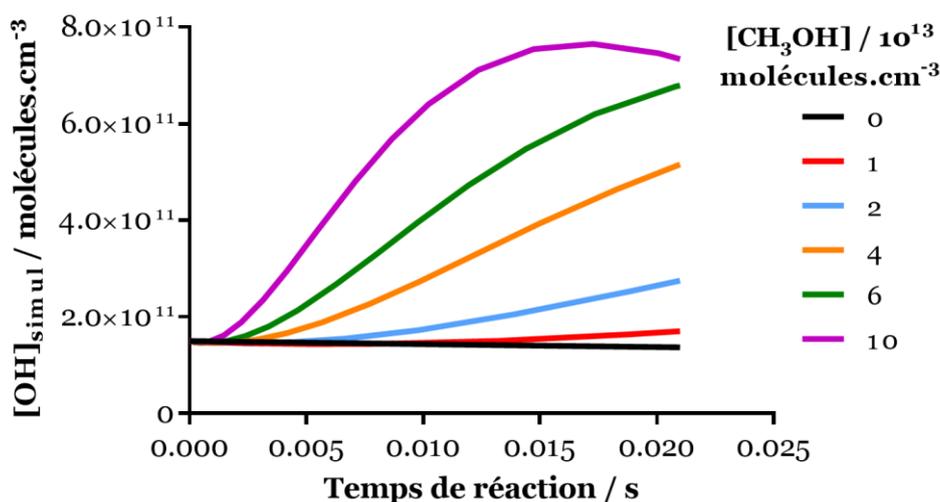


Figure 91 : Profils théoriques obtenus en modélisant la reformation de OH lors de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$

Ainsi, lorsque nous étudions les réactions $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$ et $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$, si nous suivons le signal du radical OD, nous observons une décroissance linéaire quels que soient la concentration de l'espèce stable et le temps de réaction. Cependant, si nous observons le signal du radical OH lors de ces deux mêmes réactions, nous observons cette fois-ci une augmentation du signal du radical OH. Le phénomène de non linéarité observé

lors de l'étude des réactions $C_3H_8 + OH$ et $CH_3OH + OH$ pourrait être corrélé à ce processus de reformation de OH.

Bien que les radicaux OH soient consommés au cours du temps (lors de la réaction $CH_3OH + OH$ ou $C_3H_8 + OH$), la reformation de ces mêmes radicaux va entraîner une décroissance n'étant plus exponentielle. Lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OD$, en mesurant OH, nous pouvons voir que le signal de fluorescence de OH ne cesse d'augmenter en fonction du temps. En revanche, lors de l'étude de la réaction $C_3H_8 + OD$, le signal de OH augmente (sur la gamme 0-8 ms) puis diminue sur le reste de la gamme de temps. Cette différence de comportement explique le fait que le phénomène de non-linéarité soit observable plus rapidement lors de la réaction $CH_3OH + OH$.

La formation de OH observée lors de l'étude des réactions $C_3H_8 + OD$ et $CH_3OH + OD$ semble donc être liée à l'espèce stable, contenant dans ce cas des atomes d'hydrogène, ou des produits de réaction de cette espèce. Suite à ces résultats, nous avons décidé d'étudier la réaction entre OH et l'homologue deutéré du méthanol, à savoir CD_3OD . De cette façon, nous allons voir si nous observons le phénomène de non-linéarité en mesurant la décroissance du signal de fluorescence de OH.

5.4.3. Etude de la réaction $CD_3OD + OH$

La réaction entre CD_3OD et OH conduit à deux voies réactionnelles :

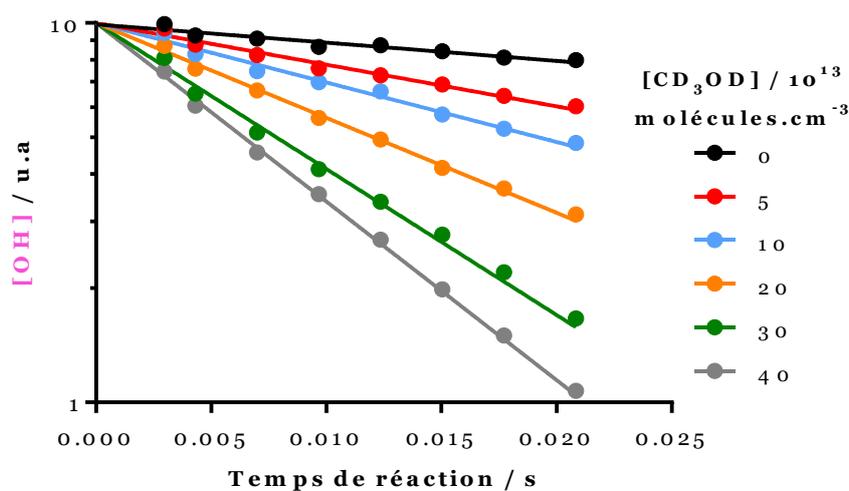


Nous avons recensé trois valeurs de la constante de vitesse globale de cette réaction dans la littérature, dont une seule en réacteur à écoulement. Les différentes études sont présentées dans le Tableau 15. La valeur de la constante de vitesse est plus faible que celle de la réaction $CH_3OH + OH$ ($9,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Génération des radicaux OH	Technique de mesure	$k_{\text{mesurée}} / 10^{13} / \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Référence
Photolyse H_2O	Cellule de photolyse + FIL	$3,23 \pm 0,02$ à 298K	(Wallington et al., 1988b)
$\text{H} + \text{NO}_2$	Réacteur à écoulement laminaire basse pression + FIL	$1,93 \pm 0,45$ à 298K	(McCaulley et al., 1989)
Photolyse H_2O_2	Cellule de photolyse + FIL	$3,2 \pm 0,2$ à 295K	(Parker et al., 2009)

 Tableau 15 : Etudes de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$

Pour mesurer cette constante de vitesse, nous avons remplacé le CH_3OH dans le bulleur par du CD_3OD . Cependant, la pression de vapeur saturante du CD_3OD n'est pas connue. Ainsi, nous avons considéré qu'elle était similaire à celle du CH_3OH et les concentrations calculées de CD_3OD sont obtenues de la même façon que pour CH_3OH , à savoir en prenant en compte la valeur de la pression mesurée dans le bulleur et du débit d'hélium qui passe au travers du bulleur. Nous avons ainsi étudié la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$ dans la configuration du double injecteur, en générant OH dans l'injecteur. Nous travaillons à $[\text{F}] = 8 \times 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $[\text{CD}_3\text{OD}] = 0\text{-}40 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 92.


 Figure 92 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[\text{CD}_3\text{OD}] = 0\text{-}40 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$

Les décroissances du signal de fluorescence de OH sont linéaires pour toutes les concentrations en CD₃OD. Pour [CD₃OD] = 40 × 10¹³ molécules.cm⁻³, la consommation des radicaux OH est égale à 90% à t = 21 ms. Dans ce cas, le phénomène de non-linéarité ne semble pas être présent, ou en tout cas n'impacte pas la mesure des radicaux OH. A partir de la Figure 93 ($k' = f[\text{CD}_3\text{OD}]$), nous avons estimé une valeur de la constante de vitesse : $k = 2,5 \pm 0,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293K, valeur qui se situe dans l'intervalle de celles de la littérature. Cependant, l'erreur peut être bien plus importante car nous ne pouvons qu'estimer la concentration en CD₃OD. Notons cependant l'accord entre les valeurs des constantes de recombinaison aux parois mesurées de façon expérimentale ($k_{\text{parois}} = 11,1 \pm 1,0 \text{ s}^{-1}$) et graphique ($k_{\text{parois}} = 11,7 \pm 1,7 \text{ s}^{-1}$).

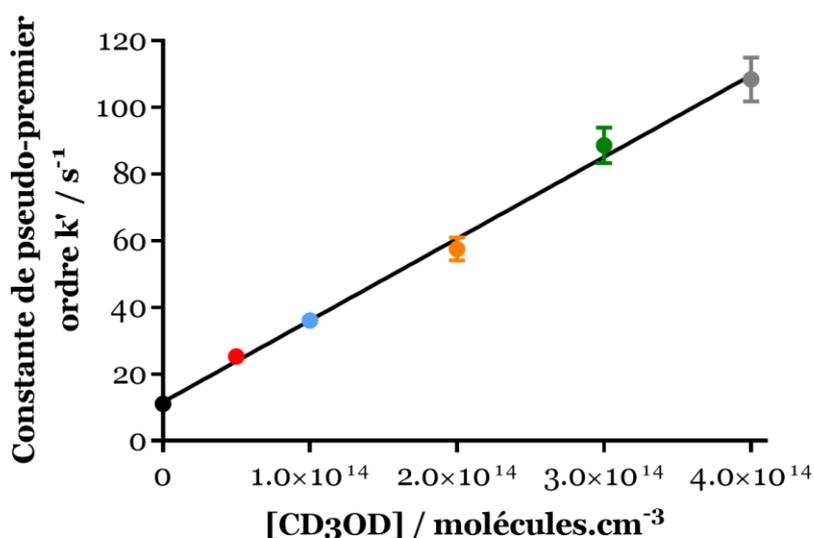


Figure 93 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de [CD₃OD] lors de l'étude de la réaction CD₃OD + OH

Nous avons ensuite mesuré les radicaux OD lors de cette même réaction CD₃OD + OH pour voir si des radicaux OD peuvent être formés. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que précédemment à savoir [F] = 8 × 10¹¹ molécules.cm⁻³, [H₂O] ≈ 2 × 10¹⁴ molécules.cm⁻³ et [CD₃OD] = 0-40 × 10¹³ molécules.cm⁻³, et nous avons mesuré le radical OD comme présenté sur la Figure 94.

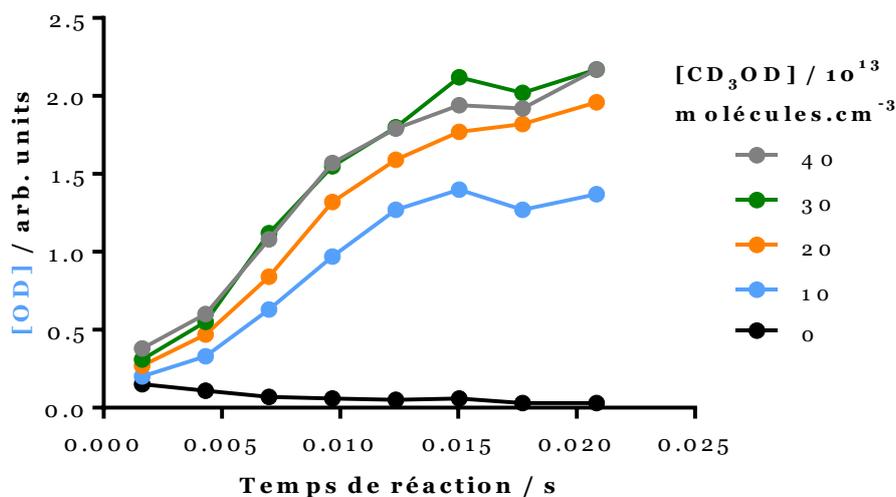


Figure 94 : Signal de fluorescence du radical OD en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$

Nous observons ici une faible formation de radicaux OD lors de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$. Pour une concentration en CD_3OD donnée, la formation de radicaux OD augmente en fonction du temps de réaction. De plus, en augmentant la concentration en CD_3OD , la formation de radicaux OD augmente légèrement entre $[\text{CD}_3\text{OD}] = 10$ et 30×10^{13} molécules.cm⁻³ puis semble atteindre un maximum entre 30 et 40×10^{13} molécules.cm⁻³. Nous observons ainsi un comportement similaire à celui de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$. Les radicaux formés semblent bien provenir de l'espèce stable en excès, contenant cette fois des atomes D. Si nous utilisons CH_3OH , nous formons des radicaux OH lors des réactions $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ ou $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$. De plus si nous faisons réagir CD_3OD avec OH, nous formons des radicaux OD. Nous pouvons donc affirmer que le problème de non-linéarité est lié à l'espèce stable en excès, qui entraîne la reformation de radicaux lors de la réaction.

Pour compléter l'étude, nous avons étudié la réaction entre CD_3OD et OD afin de valider notre hypothèse et potentiellement observer un phénomène de non linéarité sur les signaux du radical OD.

5.4.4. Etude de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OD}$

Notons qu'aucune étude ne traite de cette réaction dans la littérature.

Nous avons étudié la décroissance du radical OD pour les concentrations suivantes : $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, $[D_2O] \approx 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³ et $[CD_3OD] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³. Les mesures sont présentées sur la Figure 95. Dans ce cas, nous nous attendons à l'apparition du phénomène de non-linéarité et donc à une reformation des radicaux OD à partir de CD₃OD ou de l'un des produits de réaction. A noter que nous avons mesuré le radical OH, et ce dernier n'est pas formé lors de la réaction CD₃OD + OD.

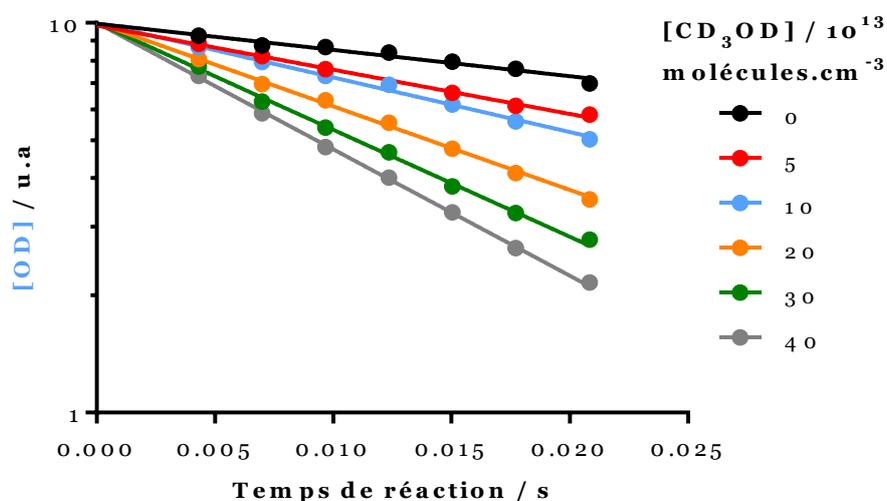


Figure 95 : Signal de fluorescence du radical OD (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CD_3OD] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

Nous observons ici une décroissance linéaire pour toutes les concentrations en CD₃OD, ce qui pourrait laisser supposer que le phénomène de non-linéarité n'est pas présent dans ce cas. Cependant, pour $[CD_3OD] = 40 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³, seulement 75% des radicaux OD sont consommés sur cette gamme de temps. La formation des radicaux OD semble plus faible que pour OH (voir Figure 94) et peut être que le phénomène apparaît plus tardivement, pour une consommation des radicaux OD supérieure à 80%. Dans ce cas, il n'a pas été possible d'augmenter la concentration en CD₃OD pour voir si le phénomène de non-linéarité apparaît. Cette réaction sera de nouveau étudiée prochainement, afin de valider cette hypothèse.

A partir de ces résultats (Figure 96), nous avons estimé une valeur de la constante de vitesse $k = 1,5 \pm 0,4 \times 10^{-13}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ à 293K. Cette valeur de la constante de

vitesse ne peut pas être comparée à une valeur de la littérature mais elle semble plus faible que celle de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$.

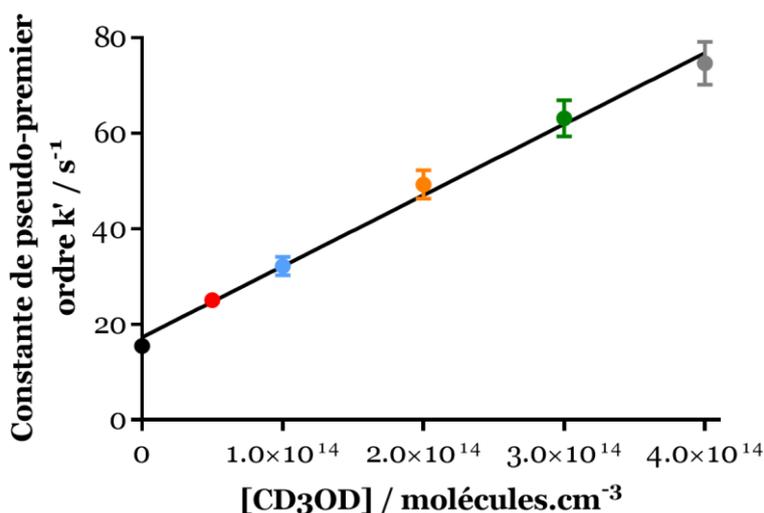


Figure 96 : Constante de pseudo-premier ordre en fonction de $[\text{CD}_3\text{OD}]$ lors de l'étude de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OD}$

Au travers de l'étude de ces réactions faisant intervenir des espèces deutérées, nous avons clairement pu montrer que le phénomène de non-linéarité est dû à une formation de radicaux (OH ou OD, dépendant de l'espèce stable en excès utilisée) au cours de la réaction. Nous n'avons cependant pas réussi à isoler une réaction en phase gazeuse qui puisse expliquer ce phénomène. Les précédents tests (interférences, photolyse, mélange de gaz) n'ayant pas non plus permis de comprendre ce phénomène, nous allons maintenant nous intéresser aux possibles réactions hétérogènes dans le réacteur.

5.5 Réactions hétérogènes

Nous nous intéressons ici à une possible formation de radicaux OH secondaires par des réactions de recombinaison hétérogènes aux parois du réacteur. Plusieurs surfaces du dispositif expérimental sont susceptibles d'être à l'origine de ce problème : la cellule optique, où les mesures sont réalisées et qui n'est pas recouverte de cire halogénée, la partie réacteur qui, bien que recouverte de cire halogénée pourrait entraîner des réactions hétérogènes si le recouvrement n'est pas optimal, et

les parois externes de l'injecteur (en verre) non recouvertes. Nous allons tester ces différentes parties du dispositif.

5.5.1. Recombinaisons hétérogènes dans la cellule optique

La Figure 97 représente deux coupes de la cellule optique. L'une obtenue par le logiciel SolidWorks (Figure 97 A) et l'autre schématique (Figure 97 B). Grâce à cette figure, nous observons les différents accès de la cellule optique. La surface de la cellule optique n'est pas recouverte de cire halogénée (comme présenté sur la Figure 97 B) et peut ainsi être sujette à des réactions de recombinaisons hétérogènes. Les « bras » CRDS et LIF ne sont pas non plus recouverts de cire halogénée, cependant un flux d'hélium peut y être introduit, afin d'empêcher les gaz de remonter dans les bras et donc de limiter la surface de contact gaz/parois.

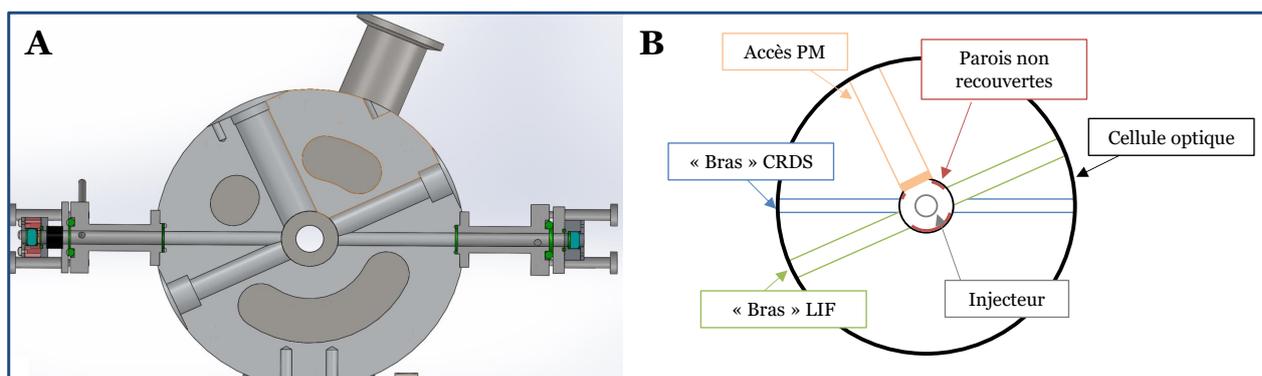


Figure 97 : Représentation 2D (A) et schématique (B) d'une coupe de la cellule optique

Il est impossible à l'heure actuelle d'interagir sur les parois dites « non recouvertes » de la cellule optique (représentées en rouge sur la Figure 97 B), et si réactions hétérogènes il y a, nous ne sommes pas en mesure de les réduire. Cependant, nous pouvons jouer sur les différents débits d'hélium dans les « bras » LIF et CRDS afin de limiter la surface de contact gaz/parois et donc d'influencer les recombinaisons hétérogènes dans la cellule optique.

Nous allons donc étudier une réaction en faisant varier le débit d'hélium dans les bras CRDS puis dans les bras LIF. Dans ce paragraphe, pour observer le résultat d'une telle variation, nous avons mesuré la reformation de radicaux (OH ou OD), pour voir si le phénomène est toujours présent.

5.5.1.1. *Etude de l'influence du débit d'hélium dans les bras CRDS*

Nous avons tout d'abord étudié la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$, en mesurant le radical OD afin d'en observer la reformation. Nous nous plaçons dans les conditions suivantes : $[\text{F}] = 8 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $[\text{CD}_3\text{OD}] = 40 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 98.

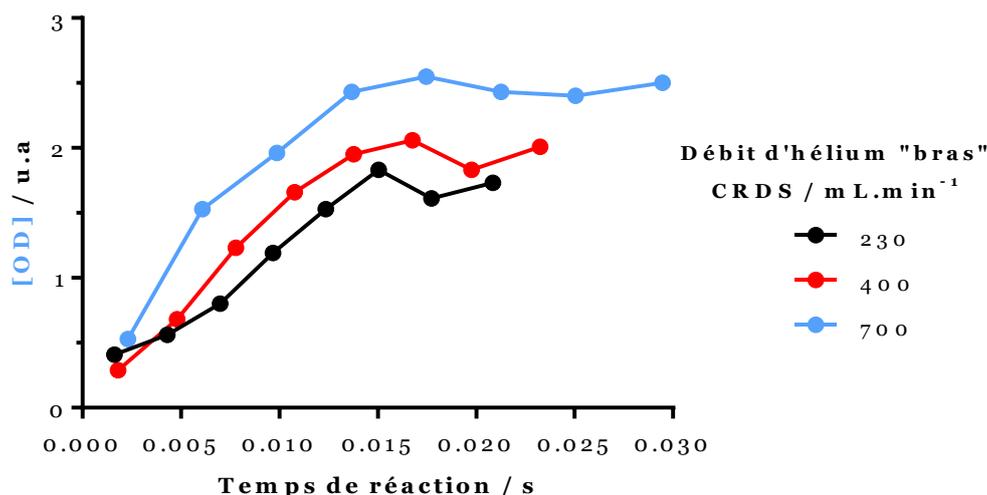


Figure 98 : Signal de fluorescence du radical OD en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$ pour différents débits d'hélium dans les bras CRDS

Nous observons dans tous les cas une formation de radicaux OD au cours du temps lors de l'étude de la réaction $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OH}$. Notons que nous travaillons à un débit total d'hélium (He dans le réacteur + He bras CRDS) fixe, ce qui implique un changement de vitesse d'écoulement entre les différentes expériences. C'est pour cela que les temps de réaction sont différents d'un débit à l'autre. Ainsi, l'influence du débit d'hélium dans les bras CRDS reste faible sur le signal mesuré, bien que celui-ci augmente légèrement en augmentant le débit d'hélium. Ainsi, augmenter le débit d'hélium ne permet pas de diminuer le phénomène de formation des radicaux OD. L'hypothèse d'une réaction hétérogène aux parois des bras CRDS conduisant à la formation de radicaux OD peut être écartée.

De la même façon, nous avons étudié l'influence de débit d'hélium dans les bras LIF.

5.5.1.2. *Etude de l'influence du débit d'hélium dans les bras LIF*

Pour ce test, nous avons étudié la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$, en mesurant le radical OH afin d'en observer la reformation. Nous nous sommes placés dans les conditions suivantes : $[\text{F}] = 8 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $[\text{D}_2\text{O}] \approx 2 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 10 \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$. La Figure 99 présente les résultats obtenus. A noter que cette fois-ci le débit total d'hélium (He LIF + He réacteur) n'est pas constant, nous avons seulement réajusté la pression afin de toujours travailler à $P = 2 \text{ Torr}$.

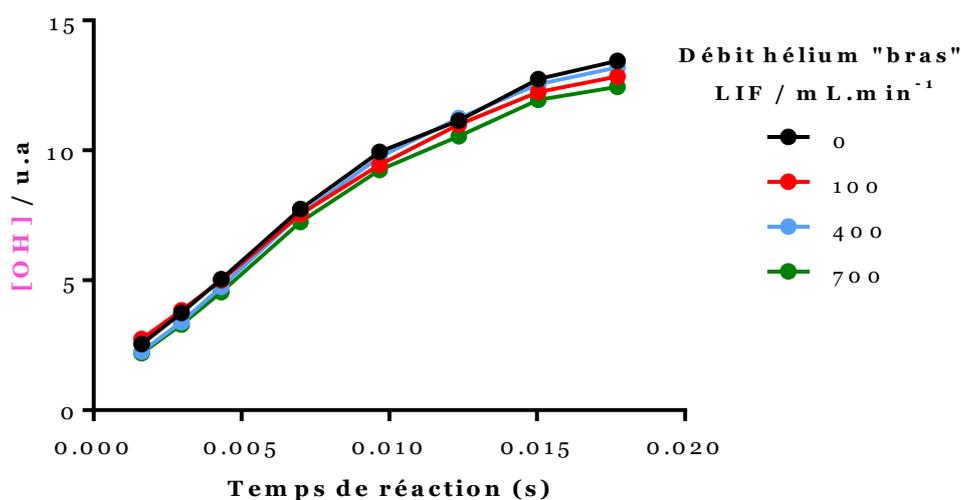


Figure 99 : Signal de fluorescence du radical OH en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$ pour différents débits d'hélium dans les bras LIF

Quel que soit le débit d'hélium dans les bras LIF, la formation des radicaux OH lors de la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$ reste la même. L'hypothèse d'une réaction hétérogène localisée dans les bras LIF peut être écartée.

De plus, nous avons recouvert les bras LIF avec un produit appelé FluoroPel (Cytonix PFC800-1%), qui est un copolymère fluoro-acrylique liquide et qui, comme la cire halogénée permet de rendre la surface inerte, notamment aux espèces radicalaires. Cet ajout n'a strictement rien changé, confortant ainsi le fait qu'il n'y a pas de réaction hétérogène aux parois des bras LIF.

Ainsi, nous avons écarté l'hypothèse d'une reformation des radicaux OH (ou OD) par réactions hétérogènes dans la cellule optique. Nous supposons maintenant qu'elle peut avoir lieu dans le corps du réacteur en lui-même.

5.5.2. Recombinaisons hétérogènes dans le réacteur

Nous supposons que des réactions hétérogènes peuvent avoir lieu dans le réacteur, même si celui-ci est recouvert de cire halogénée. Nous avons alors introduit une feuille en Téflon dans le réacteur (sur toute sa longueur), afin de changer la surface de celui-ci. Le Téflon étant relativement inerte, si la formation des radicaux provient de processus hétérogènes, nous devrions observer un changement sur cette formation. La Figure 100 représente le signal de fluorescence de OH en fonction du temps de réaction, avec et sans le tube en Téflon pour $[F] = 8 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, $[H_2O] = 2,2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³ et $[CH_3OH] = 4 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

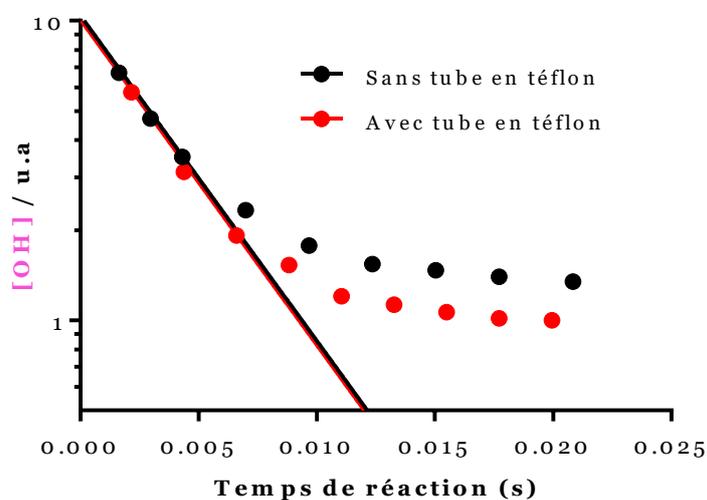


Figure 100 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction lors de l'étude de la réaction $CH_3OH + OH$ avec ou sans tube en Téflon dans le réacteur

Dans les deux configurations (avec et sans tube en Téflon), nous observons bien le phénomène de décroissance non-linéaire sur les signaux de OH. Celui-ci apparaît lorsqu'environ 75% des radicaux OH sont consommés sans le tube en Téflon (mais avec de la cire halogénée), alors qu'il semble apparaître à environ 85% de consommation lorsque nous avons le tube en Téflon dans le réacteur. Malgré cette faible différence, le phénomène de non-linéarité est très prononcé et interfère très nettement sur la consommation des radicaux OH. Cet écart peut être dû à la différence de recombinaison aux parois des radicaux OH sur les deux surfaces (cire

halogénée et Téflon) : avec la cire halogénée, $k_{\text{parois}} \approx 30 \text{ s}^{-1}$; avec le tube en Téflon : $k_{\text{parois}} \approx 50 \text{ s}^{-1}$.

Les réactions hétérogènes aux parois du réacteur avec deux types de surfaces sont légèrement différentes mais ne permettent pas d'expliquer le phénomène de non-linéarité ou de reformation de OH.

Ces différents tests n'apportent pas de réelles avancées quant à la provenance du phénomène de non-linéarité. Les réactions hétérogènes au sein du réacteur et de la cellule optique ne semblent pas l'expliquer. Nous avons également découplé le spectromètre de masse et la chambre de pompage du reste du réacteur pour voir s'il y avait un effet, mais le phénomène reste strictement le même. Nous avons aussi essayé de recouvrir la surface externe de l'injecteur avec du Fluoropel, afin de limiter les recombinaisons aux parois de l'injecteur, pour voir si le phénomène était impacté par ce changement. Cependant, aucune amélioration n'a été constatée.

Nous avons ainsi tenté de trouver l'origine de ce problème de non-linéarité par de multiples tests, sans que cela soit concluant. Le seul paramètre qui est resté inchangé lors de ces différents tests est la méthode de génération des radicaux OH (à partir de $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$). Nous avons alors testé la génération des radicaux OH à partir de la réaction $\text{H} + \text{NO}_2$, bien que cette méthode ne soit pas adaptée aux études des réactions du type $\text{RO}_2 + \text{HOx}$ en milieu pauvre en NO_x , qui est l'objectif principal de nos futurs travaux.

5.6 Autres précurseurs pour la génération de OH

Dans ce paragraphe, les radicaux OH seront générés par une autre méthode que précédemment. Nous utilisons la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ pour générer les radicaux OH, nous allons maintenant utiliser la réaction $\text{H} + \text{NO}_2$. De la même façon, les atomes H sont créés par décharge micro-ondes à partir d'un mélange de 5% de H_2 dans l'Ar, puis vont réagir avec NO_2 (en excès) pour former les radicaux OH. Pour cette méthode, les radicaux OH sont générés dans l'injecteur et nous utilisons la configuration de l'injecteur simple.

Pour voir si la méthode de génération des radicaux a une influence sur le phénomène de non-linéarité observée, nous allons étudier deux des réactions étudiées précédemment, à savoir $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$.

5.6.1. Etude de la réaction $C_3H_8 + OH$

Pour étudier cette réaction, nous nous plaçons dans les conditions suivantes : $[H] = 5 \times 10^{11}$ molécules.cm⁻³, $[NO_2] = 1 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³ et $[C_3H_8] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³. La Figure 101 représente l'évolution du signal de fluorescence de OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de C_3H_8 .

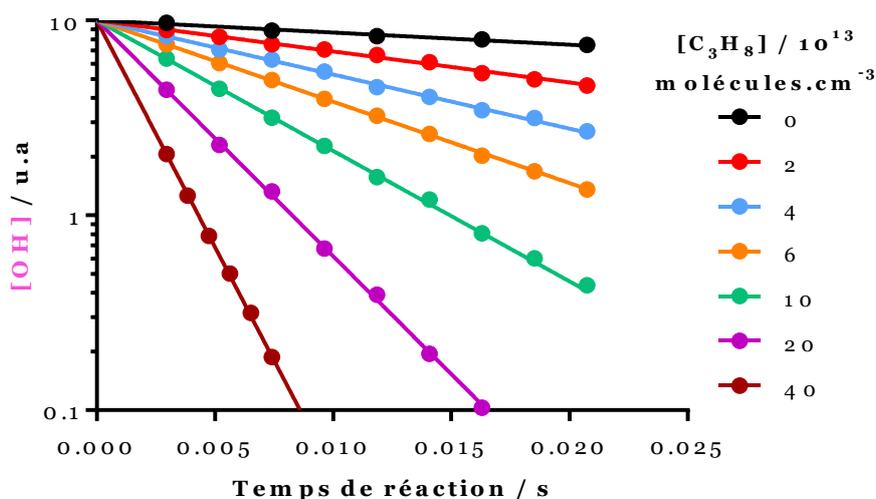


Figure 101 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[C_3H_8] = 0-40 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³

Nous observons dans ce cas une décroissance du signal de fluorescence de OH linéaire sur toute la gamme de temps et pour toutes les concentrations en C_3H_8 . La consommation de OH est de l'ordre de 99% pour les concentrations les plus élevées (20 et 40×10^{13} molécules.cm⁻³). Pour rappel, lorsque les radicaux OH étaient générés par la réaction $F + H_2O \rightarrow OH + HF$, nous observions une décroissance non-linéaire à partir d'une consommation de OH de l'ordre de 80%. Nous avons donc une très nette différence entre les deux méthodes de génération des radicaux. Le problème de non-linéarité semble donc provenir de l'espèce stable en excès (que ce soit par l'espèce elle-même ou par les produits de réaction) mais surtout de la méthode de génération des radicaux OH. Nous pouvons alors penser que les atomes F ou l' H_2O (ou le HF formé) sont à l'origine d'une interaction avec C_3H_8 (ou CH_3OH) conduisant à une formation de radicaux OH secondaires. Dans la littérature, aucun

article ne parle de ce phénomène lorsque les radicaux OH sont générés à partir de la réaction $F + H_2O$, cette méthode de génération n'étant que très rarement choisie.

La constante de vitesse mesurée à partir de ces résultats est : $k = 1,21 \pm 0,31 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293K. Cette valeur est en accord avec les données de la littérature. Nous avons également mesuré la constante de vitesse de cette réaction à une autre concentration en atomes H, à savoir $[H] = 1,5 \times 10^{12} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ et de la même façon, la décroissance du signal de fluorescence de OH est linéaire sur toute la gamme de temps et pour toutes les concentrations en C_3H_8 , pour une consommation des radicaux de l'ordre de 99%. Ainsi, pour la réaction $C_3H_8 + OH$, le phénomène de non-linéarité n'est pas présent.

Pour nous assurer que la méthode de génération est bien à l'origine de la disparition de ce phénomène, nous avons étudié une autre réaction, à savoir celle entre CH_3OH et OH.

5.6.2. Etude de la réaction $CH_3OH + OH$

L'étude de la réaction entre le méthanol et OH a été réalisée à $[H] = 5 \times 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$, $[NO_2] = 1 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $[CH_3OH] = 0-30 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$. La Figure 102 présente les décroissances du signal de fluorescence du radical OH.

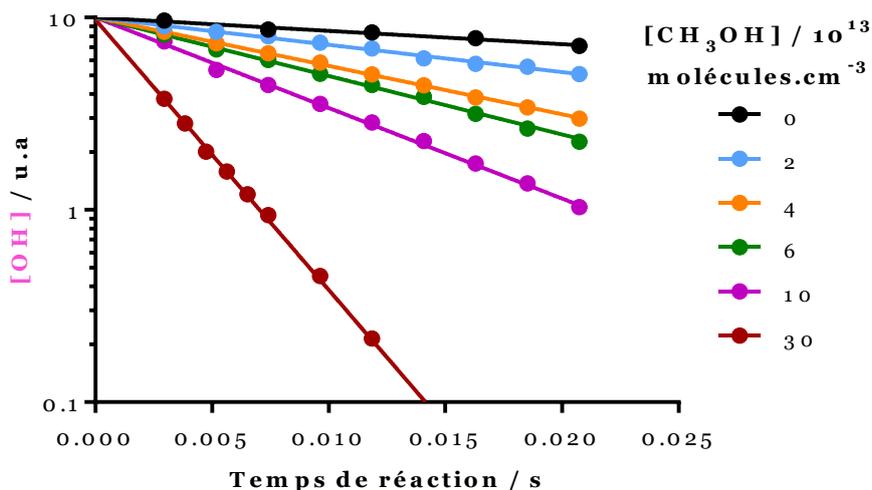


Figure 102 : Signal de fluorescence du radical OH (échelle logarithmique) en fonction du temps de réaction pour $[CH_3OH] = 0-30 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$

La décroissance du signal de fluorescence de OH est linéaire sur toute la gamme de temps et de concentration, et ce même lorsque la consommation du radical OH est proche de 100%. Lorsque la génération des radicaux OH était assurée par la réaction $F + H_2O$, le phénomène de non-linéarité était visible dès 50% de consommation de OH. Nous pouvons confirmer que le problème de non-linéarité provient de la méthode de génération des radicaux OH, à partir de la réaction $F + H_2O$, mais également de l'espèce stable en excès.

D'après la Figure 102, nous pouvons déterminer une valeur de la constante de vitesse : $k = 9,60 \pm 2,40 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 293K, valeur en parfait accord avec les données de la littérature.

De plus, une étude à une concentration $[H] = 1,5 \times 10^{12} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ nous a permis d'obtenir des résultats similaires, autant sur la décroissance linéaire du radical OH que sur la valeur de la constante de vitesse obtenue.

Ainsi, le problème de non-linéarité n'est pas observé si la méthode de génération des radicaux OH à partir de $H + NO_2$ est utilisée.

5.7 Conclusion

L'ensemble des tests présentés dans ce chapitre nous a permis de comprendre un peu mieux le phénomène de non-linéarité. Celui-ci n'est pas dû à une interférence sur la mesure du radical OH par LIF, ni à un problème de photolyse des espèces et ni à un problème de mélange dans le réacteur. Grâce à l'étude des réactions avec les espèces deutérées, nous avons montré que le phénomène de non-linéarité est dû à une formation secondaire de radicaux (OH ou OD), ce qui entraîne une décroissance qui ne suit plus la linéarité en raison de la contribution de cette reformation. Différents tests ont également montré que le problème ne vient pas de réactions hétérogènes aux parois du réacteur ou de la cellule optique. Enfin, le fait de générer les radicaux OH grâce à une autre réaction ($H + NO_2$ au lieu de $F + H_2O$) permet d'éliminer ce problème de non-linéarité. Cependant, l'usage de cette méthode de génération des radicaux OH est difficilement envisageable dans notre cas, car elle nécessite la présence de NO_x , or le but final est d'étudier les réactions $RO_2 + HO_x$ en milieu propre, c'est-à-dire avec une concentration faible en NO_x . Nous avons essayé de simuler la réaction $CH_3O_2 + OH$ en générant les radicaux OH par la réaction $H + NO_2$

pour voir si cette méthode de génération était possible. Cependant, la concentration en NO_2 nécessaire pour générer les radicaux OH est problématique car elle entraîne une chimie secondaire plus complexe et les décroissances des deux radicaux en sont impactées. Ainsi, il est nécessaire de trouver une nouvelle méthode pour générer les radicaux OH. Par la suite, nous allons étudier la possibilité de générer les radicaux OH à partir de la photolyse de l'ozone, en présence d'eau.

Conclusions et perspectives

La chimie atmosphérique radicalaire est complexe. Elle nécessite l'apport de nouvelles données cinétiques expérimentales (constantes de vitesse mais aussi rapports de branchement) afin de mieux l'appréhender, et d'inclure ces données dans les modèles de chimie atmosphérique. Ces besoins nous ont conduits à développer un nouveau dispositif expérimental innovant afin d'étudier les réactions impliquant les radicaux RO_2 , HO_2 et OH en milieu pauvre en oxydes d'azote. Ce dispositif est composé d'un réacteur à écoulement rapide couplé à trois techniques complémentaires : la cw-CRDS, la Fluorescence Induite par Laser (FIL) et la Spectrométrie de Masse avec prélèvement par Faisceau Moléculaire (FM/SM).

Le déroulement de cette thèse s'est tout d'abord articulé autour du développement du dispositif expérimental. En effet, il a fallu mettre en place les différentes techniques, réaliser les premières mesures et valider ces techniques au travers de différentes mesures. Concernant la cw-CRDS, nous sommes désormais capables de quantifier de manière absolue les concentrations en H_2O et en HO_2 , qui sont deux espèces extrêmement importantes. La mesure relative des radicaux OH et OD est également possible par LIF, et leur suivi au cours du temps permet d'étudier des réactions chimiques. Enfin, le suivi des espèces stables (C_3H_8 , C_2H_6 , CH_3OH ,...) mais aussi radicalaires (CH_3O_2) est également possible par SM/FM, tout comme celui de certains produits de réactions d'intérêt tels que HF . Par la SM/FM, nous avons déterminé le taux de dissociation de F_2 et H_2 dans une décharge micro-ondes, valeurs importantes afin d'estimer les concentrations en radicaux générées.

Suite à cette validation, les premières mesures de constantes de vitesse de réactions ont pu être réalisées dans le réacteur, pour des réactions du type espèce stable + OH , en générant les radicaux OH à partir de la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$. Plusieurs conclusions ont été tirées de ces mesures. Tout d'abord, pour les réactions $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, lorsque nous étudions la décroissance (logarithmique) du radical OH au cours du temps de réaction (qui doit être linéaire car nous travaillons dans des conditions de pseudo-premier ordre), celle-ci présente un phénomène de non-linéarité à partir d'un certain niveau de consommation des radicaux OH . Ainsi, pour les réactions alcanes + OH , le phénomène apparaît

lorsqu'environ 80% des radicaux OH sont consommés, alors que pour la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, ce problème apparaît plus rapidement, pour une consommation d'environ 50% des radicaux OH. Ce problème ne permet pas de valider complètement les mesures, d'autant qu'il n'a jamais été observé (ou mentionné) dans les autres travaux de la littérature traitant de ces mêmes réactions. Cependant, si nous limitons l'analyse uniquement aux données où la décroissance du radical OH est linéaire, nous mesurons des constantes de vitesse en parfait accord avec les données de la littérature. Nous avons également étudié la réaction $\text{CO} + \text{OH}$ pour laquelle le problème de non-linéarité n'apparaît pas. Il semble donc y avoir une corrélation entre le problème de non-linéarité et l'espèce stable utilisée lors de la réaction. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de dire si le problème est lié à la présence d'atomes d'hydrogène dans les espèces stables étudiées (ou dans les produits) où le problème apparaît, ou le fait que l'un des produits de la réaction $\text{CO} + \text{OH}$ soit une espèce stable : CO_2 , l'autre produit étant des atomes H.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons tout d'abord pensé à une reformation secondaire de radicaux OH, potentiellement par photolyse des produits de réaction dans le volume de détection par le laser d'excitation de fluorescence, car le CO_2 est très difficile à photolyser comparé aux produits des autres réactions (C_3H_7 , C_2H_5 ou $\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}$), et ne peut pas donner de radicaux OH après photolyse. En changeant différents paramètres du laser LIF (énergie ou fréquence) nous n'avons observé aucun changement sur le problème de non-linéarité. Nous avons alors étudié d'autres hypothèses permettant de comprendre ce phénomène, notamment la possibilité d'une interférence sur la mesure de OH par FIL, un problème de mélange de gaz dans le réacteur ou des recombinaisons hétérogènes aux parois du réacteur et de la cellule optique de mesure, mais aucune d'elle ne s'est avérée concluante. Pour voir si ce problème était présent avec une autre espèce radicalaire, nous avons étudié les réactions $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OD}$ et $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OD}$ et lors de ces deux études, en mesurant la décroissance du radical OD, nous avons observé une décroissance linéaire jusqu'à une consommation des radicaux OD de l'ordre de 99%. Ainsi, il semble être prouvé que le problème ne semble pas affecter les radicaux OD. Cependant une formation de radicaux OH a été observée lors de l'étude ces réactions. Ainsi, le problème de non-linéarité observé lors de l'étude des réactions $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ semble être dû une formation secondaire de radicaux OH à partir de C_3H_8 ou CH_3OH ou des

produits directement issus de ces espèces (C_3H_7 , ou CH_2OH/CH_3O). Pour compléter cette étude, nous nous sommes intéressés à la réaction $CD_3OD + OH$, et cette fois, la décroissance du radical OH est totalement linéaire mais nous observons une formation de radicaux OD au cours du temps. Ceci confirme que la reformation des radicaux dépend de l'espèce stable en excès utilisé et semble provenir soit de l'espèce en excès elle-même, soit des produits de réaction.

Nous avons finalement utilisé une autre méthode de génération des radicaux OH ; à partir de la réaction $H + NO_2$ (au lieu de $F + H_2O$) pour voir si le phénomène de non-linéarité apparaissait. Par ces résultats, nous avons obtenu des décroissances parfaitement linéaires du radical OH lors de l'étude des réactions $C_3H_8 + OH$ et $CH_3OH + OH$ et nous avons pu mesurer les constantes de vitesse sur toute la gamme de temps de réaction, en accord avec les données de la littérature. Ainsi, si le phénomène semble être lié à l'espèce stable, celui-ci semble également être dépendant de la méthode de génération des radicaux OH . L'interaction entre cette espèce stable et le fluor F_2 , les atomes de fluor F ou le HF pourraient être à l'origine du problème de non-linéarité, mais à ce jour il ne nous a pas été possible d'isoler une réaction permettant de l'expliquer.

Plusieurs idées émergent pour poursuivre ce travail. Il s'agit tout d'abord d'essayer de générer les radicaux OH par une autre méthode : à partir de la photolyse de l'ozone en présence d'eau. Si cette méthode s'avère satisfaisante, nous reprendrons l'étude des réactions alcanes + OH et $CH_3OH + OH$ afin de voir si le problème de non-linéarité est présent ou pas. Et selon les résultats, nous pourrions commencer à étudier les réactions de type radical + radical ($CH_3O_2 + OH$).

L'étude des réactions $RO_2 + HO_2$ sera également entreprise, ce type de réaction n'ayant pas été étudié dans cette thèse par manque de temps.

Références bibliographiques

- Abbatt, J.P.D., Demerjian, K.L., Anderson, J.G., 1990. A new approach to free-radical kinetics: radially and axially resolved high-pressure discharge flow with results for hydroxyl + (ethane, propane, n-butane, n-pentane) products at 297 K. *J. Phys. Chem.* 94, 4566–4575. <https://doi.org/10.1021/j100374a039>
- Amedro, D., Miyazaki, K., Parker, A., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2012. Atmospheric and kinetic studies of OH and HO₂ by the FAGE technique. *J. Environ. Sci.* 24, 78–86. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60723-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60723-7)
- Anastasi, C., J. Waddington, D., Woolley, A., 1983. Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part 10.—Self-reactions of ethylperoxy radicals. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 79, 505–516. <https://doi.org/10.1039/F19837900505>
- Anderson, D.Z., Frisch, J.C., Masser, C.S., 1984. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Appl. Opt.* 23, 1238–1245. <https://doi.org/10.1364/AO.23.001238>
- Archibald, A.T., Petit, A.S., Percival, C.J., Harvey, J.N., Shallcross, D.E., 2009. On the importance of the reaction between OH and RO₂ radicals. *Atmospheric Sci. Lett.* 10, 102–108. <https://doi.org/10.1002/asl.216>
- Assaf, E., Schoemaeker, C., Vereecken, L., Fittschen, C., 2018a. The reaction of fluorine atoms with methanol: yield of CH₃O/CH₂OH and rate constant of the reactions CH₃O + CH₃O and CH₃O + HO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 10660–10670. <https://doi.org/10.1039/C7CP05770A>
- Assaf, E., Schoemaeker, C., Vereecken, L., Fittschen, C., 2018b. Experimental and theoretical investigation of the reaction of RO₂ radicals with OH radicals: Dependence of the HO₂ yield on the size of the alkyl group. *Int. J. Chem. Kinet.* 50, 670–680. <https://doi.org/10.1002/kin.21191>
- Assaf, E., Sheps, L., Whalley, L., Heard, D., Tomas, A., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2017a. The Reaction between CH₃O₂ and OH Radicals: Product Yields and Atmospheric Implications. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2170–2177. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06265>
- Assaf, E., Song, B., Tomas, A., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2016. Rate Constant of the Reaction between CH₃O₂ Radicals and OH Radicals Revisited. *J. Phys. Chem. A* 120, 8923–8932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07704>
- Assaf, E., Tanaka, S., Kajii, Y., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2017b. Rate constants of the reaction of C₂–C₄ peroxy radicals with OH radicals. *Chem. Phys. Lett.* 684, 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.06.062>
- Atkinson, D.B., Spillman, J.L., 2002. Alkyl Peroxy Radical Kinetics Measured Using Near-infrared CW-Cavity Ring-down Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 106, 8891–8902. <https://doi.org/10.1021/jp0257597>
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., 2006a. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - Reactions of inorganic halogens. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 6, 2281–2702.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x,

- NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chem. Phys.* 4, 1461–1738. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004>
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., IUPAC Subcommittee, 2006b. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chem. Phys.* 6, 3625–4055. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
- Bahrini, C., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Schoemaeker, C., Fittschen, C., Battin-Leclerc, F., 2012. Detection of some stable species during the oxidation of methane by coupling a jet-stirred reactor (JSR) to cw-CRDS. *Chem. Phys. Lett.* 534, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.012>
- Bahrini, C., Morajkar, P., Schoemaeker, C., Frottier, O., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., Fittschen, C., 2013. Experimental and modeling study of the oxidation of n-butane in a jet stirred reactor using cw-CRDS measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 19686–19698. <https://doi.org/10.1039/C3CP53335B>
- Bailey, A.E., Heard, D.E., Henderson, D.A., Paul, P.H., 1999. Collisional quenching of OH(A²Σ⁺, v'=0) by H₂O between 211 and 294 K and the development of a unified model for quenching. *Chem. Phys. Lett.* 302, 132–138. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00076-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00076-7)
- Baulch, D.L., Campbell, I.M., Saunders, S.M., 1985. Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals with propane and ethane. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 81, 259–263. <https://doi.org/10.1039/F19858100259>
- Bedjanian, Y., Lelièvre, S., Bras, G.L., 2005. Experimental study of the interaction of HO₂ radicals with soot surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 334–341. <https://doi.org/10.1039/B414217A>
- Bedjanian, Y., Nguyen, M.L., Le Bras, G., 2010. Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radicals. *Atmos. Environ.* 44, 1754–1760. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.02.007>
- Bedjanian, Y., Romanias, M.N., El Zein, A., 2013. Uptake of HO₂ radicals on Arizona Test Dust. *Atmos Chem Phys* 13, 6461–6471. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6461-2013>
- Bertram, A.K., Ivanov, A.V., Hunter, M., Molina, L.T., Molina, M.J., 2001. The Reaction Probability of OH on Organic Surfaces of Tropospheric Interest. *J. Phys. Chem. A* 105, 9415–9421. <https://doi.org/10.1021/jp0114034>
- Bone, L.I., Clyne, M.A.A., Djeu, N., Felder, W., Fontijn, A., Kolts, J.H., Lin, M.C., McDonalds, J.R., Nip, W.S., Setser, D.W., 1979. *Reactive Intermediates in the Gas Phase: Generation and Monitoring*. Elsevier.
- Bossolasco, A., Faragó, E.P., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2014. Rate constant of the reaction between CH₃O₂ and OH radicals. *Chem. Phys. Lett.* 593, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.12.052>
- Bourmada, N., Lafage, C., Devolder, P., 1987. Absolute rate constants of the reactions of OH with cyclohexane and ethane at 296 ± 2 K by the discharge flow method. *Chem. Phys. Lett.* 136, 209–214. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80443-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80443-8)
- Boyd, A.A., Flaud, P.-M., Daugey, N., Lesclaux, R., 2003. Rate Constants for RO₂ + HO₂ Reactions Measured under a Large Excess of HO₂. *J. Phys. Chem. A* 107, 818–821. <https://doi.org/10.1021/jp026581r>

- Braun, M., Hofzumahaus, A., Stuhl, F., 1982. VUV Flash Photolysis Study of the Reaction of HO with HO₂ at 1 atm and 298 K. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 86, 597–602. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820860704>
- Bridier, I., Veyret, B., Lesclaux, R., Jenkin, M.E., 1993. Flash photolysis study of the UV spectrum and kinetics of reactions of the acetylperoxy radical. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 2993–2997. <https://doi.org/10.1039/FT9938902993>
- Campargue, A., Wang, L., Mondelain, D., Kassi, S., Bézard, B., Lellouch, E., Coustenis, A., Bergh, C. de, Hirtzig, M., Drossart, P., 2012. An empirical line list for methane in the 1.26–1.71 μm region for planetary investigations (T=80–300K). Application to Titan. *Icarus* 219, 110–128. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.015>
- Caravan, R.L., Khan, M.A.H., Zádor, J., Sheps, L., Antonov, I.O., Rotavera, B., Ramasesha, K., Au, K., Chen, M.-W., Rösch, D., Osborn, D.L., Fittschen, C., Schoemaeker, C., Duncianu, M., Grira, A., Dusanter, S., Tomas, A., Percival, C.J., Shallcross, D.E., Taatjes, C.A., 2018. The reaction of hydroxyl and methylperoxy radicals is not a major source of atmospheric methanol. *Nat. Commun.* 9, 4343. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06716-x>
- Cattell, F.C., Cavanagh, J., Cox, R.A., Jenkin, M.E., 1986. A kinetics study of reactions of HO₂ and C₂H₅O₂ using diode laser absorption spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 Mol. Chem. Phys. 82, 1999–2018. <https://doi.org/10.1039/F29868201999>
- Chao, W., Jr-Min Lin, J., Takahashi, K., Tomas, A., Yu, L., Kajii, Y., Batut, S., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2019. Water Vapor Does Not Catalyze the Reaction between Methanol and OH Radicals. *Angew. Chem.* 131, 5067–5071. <https://doi.org/10.1002/ange.201900711>
- Chee-Gen, W., Ziegler, E.N., 1970. On the axial dispersion approximation for laminar flow reactors. *Chem. Eng. Sci.* 25, 723–727. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(70\)85101-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(70)85101-6)
- Ciuraru, 2010. Étude de la réactivité du chlore atomique avec des particules d'aérosol d'intérêt atmosphérique.
- Clarke, J.S., Kroll, J.H., Donahue, N.M., Anderson, J.G., 1998. Testing Frontier Orbital Control: Kinetics of OH with Ethane, Propane, and Cyclopropane from 180 to 360K. *J. Phys. Chem. A* 102, 9847–9857. <https://doi.org/10.1021/jp982922i>
- Copeland, R.A., Dyer, M.J., Crosley, D.R., 1985. Rotational-level-dependent quenching of A²Σ⁺ OH and OD. *J. Chem. Phys.* 82, 4022–4032. <https://doi.org/10.1063/1.448843>
- Cox, R.A., Tyndall, G.S., 1980. Rate constants for the reactions of CH₃O₂ with HO₂, NO and NO₂ using molecular modulation spectrometry. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 Mol. Chem. Phys. 76, 153–163. <https://doi.org/10.1039/F29807600153>
- Crawford, M.A., Wallington, T.J., Szente, J.J., Maricq, M.M., Francisco, J.S., 1999. Kinetics and Mechanism of the Acetylperoxy + HO₂ Reaction. *J. Phys. Chem. A* 103, 365–378. <https://doi.org/10.1021/jp983150t>
- Dagaut, P., Wallington, T.J., Kurylo, M.J., 1988. The temperature dependence of the rate constant for the hydroperoxy + methylperoxy gas-phase reaction. *J. Phys. Chem.* 92, 3833–3836. <https://doi.org/10.1021/j100324a030>
- Dillon, T.J., Crowley, J.N., 2008. Direct detection of OH formation in the reactions of HO₂ with CH₃C(O)O₂ and other substituted peroxy radicals. *Atmos Chem Phys* 8, 4877–4889. <https://doi.org/10.5194/acp-8-4877-2008>

- Djehiche, M., Tomas, A., Fittschen, C., Coddeville, P., 2011. First Cavity Ring-Down Spectroscopy HO₂ Measurements in a Large Photoreactor. *Z. Für Phys. Chem.* 225, 938–992. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0143>
- Donahue, N.M., Anderson, J.G., Demerjian, K.L., 1998. New Rate Constants for Ten OH Alkane Reactions from 300 to 400 K: An Assessment of Accuracy. *J. Phys. Chem. A* 102, 3121–3126. <https://doi.org/10.1021/jp980532q>
- Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Ritz, D., Monod, A., Carlier, P., 1997. Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry: New developments in the analytical device. *Analisis* 25, 236. [https://doi.org/10.1016/S0365-4877\(97\)86083-4](https://doi.org/10.1016/S0365-4877(97)86083-4)
- Dransfield, T.J., Perkins, K.K., Donahue, N.M., Anderson, J.G., Sprengnether, M.M., Demerjian, K.L., 1999. Temperature and pressure dependent kinetics of the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with nitrogen dioxide. *Geophys. Res. Lett.* 26, 687–690. <https://doi.org/10.1029/1999GL900028>
- Elrod, M.J., Ranschaert, D.L., Schneider, N.J., 2001. Direct kinetics study of the temperature dependence of the CH₂O branching channel for the CH₃O₂ + HO₂ reaction. *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 363–376. <https://doi.org/10.1002/kin.1030>
- Faragó, E.P., Schoemaeker, C., Viskolcz, B., Fittschen, C., 2015. Experimental determination of the rate constant of the reaction between C₂H₅O₂ and OH radicals. *Chem. Phys. Lett.* 619, 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.11.069>
- Faragó, E.P., Viskolcz, B., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2013. Absorption Spectrum and Absolute Absorption Cross Sections of CH₃O₂ Radicals and CH₃I Molecules in the Wavelength Range 7473–7497 cm⁻¹. *J. Phys. Chem. A* 117, 12802–12811. <https://doi.org/10.1021/jp408686s>
- Fenter, F.F., Catoire, V., Lesclaux, R., Lightfoot, P.D., 1993. The ethylperoxy radical: its ultraviolet spectrum, self-reaction, and reaction with hydroperoxy, each studied as a function of temperature. *J. Phys. Chem.* 97, 3530–3538. <https://doi.org/10.1021/j100116a016>
- Fernandes, R.X., Luther, K., Troe, J., 2006. Falloff Curves for the Reaction CH₃ + O₂ (+ M) → CH₃O₂ (+ M) in the Pressure Range 2–1000 Bar and the Temperature Range 300–700 K. *J. Phys. Chem. A* 110, 4442–4449. <https://doi.org/10.1021/jp0568500>
- Fernandes, R.X., Luther, K., Troe, J., Ushakov, V.G., 2008. Experimental and modelling study of the recombination reaction H + O₂ (+M) → HO₂ (+M) between 300 and 900 K, 1.5 and 950 bar, and in the bath gases M = He, Ar, and N₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 4313–4321. <https://doi.org/10.1039/B804553D>
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press.
- Fittschen, C., 2019. The reaction of peroxy radicals with OH radicals. *Chem. Phys. Lett.* 725, 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.002>
- Fittschen, C., Whalley, L.K., Heard, D.E., 2014. The Reaction of CH₃O₂ Radicals with OH Radicals: A Neglected Sink for CH₃O₂ in the Remote Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7700–7701. <https://doi.org/10.1021/es502481q>
- Frankenberg, C., Warneke, T., Butz, A., Aben, I., Hase, F., Spietz, P., Brown, L.R., 2008. Pressure broadening in the ν₃ band of methane and its implication on atmospheric retrievals. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 5061–5075.
- Glowacki, D.R., Goddard, A., Hemavibool, K., Malkin, T.L., Commane, R., Anderson, F., Bloss, W.J., Heard, D.E., Ingham, T., Pilling, M.J., Seakins, P.W., 2007. Design of and initial results from a Highly Instrumented Reactor for

- Atmospheric Chemistry (HIRAC). *Atmospheric Chem. Phys.* 7, 5371–5390. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5371-2007>
- Groß, C.B.M., Dillon, T.J., Schuster, G., Lelieveld, J., Crowley, J.N., 2014. Direct Kinetic Study of OH and O₃ Formation in the Reaction of CH₃C(O)O₂ with HO₂. *J. Phys. Chem. A* 118, 974–985. <https://doi.org/10.1021/jp412380z>
- Hasson, A.S., Kuwata, K.T., Arroyo, M.C., Petersen, E.B., 2005. Theoretical studies of the reaction of hydroperoxy radicals (HO₂) with ethyl peroxy (CH₃CH₂O₂), acetyl peroxy (CH₃C(O)O₂), and acetonyl peroxy (CH₃C(O)CH₂O₂) radicals. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, In Honour of Professor Richard P. Wayne 176, 218–230. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.012>
- Hasson, A.S., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., 2004. A Product Yield Study of the Reaction of HO₂ Radicals with Ethyl Peroxy (C₂H₅O₂), Acetyl Peroxy (CH₃C(O)O₂), and Acetonyl Peroxy (CH₃C(O)CH₂O₂) Radicals. *J. Phys. Chem. A* 108, 5979–5989. <https://doi.org/10.1021/jp048873t>
- Hasson, A.S., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Singh, S., Hernandez, S.Q., Campbell, S., Ibarra, Y., 2012. Branching Ratios for the Reaction of Selected Carbonyl-Containing Peroxy Radicals with Hydroperoxy Radicals. *J. Phys. Chem. A* 116, 6264–6281. <https://doi.org/10.1021/jp211799c>
- Heard, D., 2008. *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*. John Wiley & Sons.
- Herbelin, J.M., McKay, J.A., Kwok, M.A., Ueunten, R.H., Urevig, D.S., Spencer, D.J., Benard, D.J., 1980. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method. *Appl. Opt.* 19, 144–147. <https://doi.org/10.1364/AO.19.000144>
- Horie, O., Moortgat, G.K., 1992. Reactions of CH₃C(O)O₂ radicals with CH₃O₂ and HO₂ between 263 and 333 K. A product study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 3305–3312. <https://doi.org/10.1039/FT9928803305>
- Hou, H., Li, J., Song, X., Wang, B., 2005. A Systematic Computational Study of the Reactions of HO₂ with RO₂: The HO₂ + C₂H₅O₂ Reaction. *J. Phys. Chem. A* 109, 11206–11212. <https://doi.org/10.1021/jp0550098>
- Howard, C.J., 1979. Kinetic measurements using flow tubes. *J. Phys. Chem.* 83, 3–9. <https://doi.org/10.1021/j100464a001>
- Howard, C.J., Evenson, K.M., 1974. Laser magnetic resonance study of the gas phase reactions of OH with CO, NO, and NO₂. *J. Chem. Phys.* 61, 1943–1952. <https://doi.org/10.1063/1.1682195>
- Hui, A.O., Fradet, M., Okumura, M., Sander, S.P., 2019. Temperature Dependence Study of the Kinetics and Product Yields of the HO₂ + CH₃C(O)O₂ Reaction by Direct Detection of OH and HO₂ Radicals Using 2f-IR Wavelength Modulation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 123, 3655–3671. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00442>
- Ivanov, A.V., Trakhtenberg, S., Bertram, A.K., Gershenson, Y.M., Molina, M.J., 2007. OH, HO₂, and Ozone Gaseous Diffusion Coefficients. *J. Phys. Chem. A* 111, 1632–1637. <https://doi.org/10.1021/jp066558w>
- Jackson, A.V., Hewitt, C.N., 1999. Atmosphere Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1080/10643389991259209>
- Jenkin, M.E., Cox, R.A., Hayman, G.D., Whyte, L.J., 1988. Kinetic study of the reactions CH₃O₂+ CH₃O₂ and CH₃O₂+ HO₂ using molecular modulation spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 84, 913–930. <https://doi.org/10.1039/F29888400913>

- Jenkin, M.E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., 2008. Investigation of the radical product channel of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 4274–4280. <https://doi.org/10.1039/B802898B>
- Jenkin, M.E., Hurley, M.D., Wallington, T.J., 2007. Investigation of the radical product channel of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 3149–3162. <https://doi.org/10.1039/B702757E>
- Jenkin, M.E., Valorso, R., Aumont, B., Rickard, A.R., 2019. Estimation of rate coefficients and branching ratios for reactions of organic peroxy radicals for use in automated mechanism construction. *Atmospheric Chem. Phys.* 19, 7691–7717. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7691-2019>
- Johnson, D., Price, D.W., Marston, G., 2004. Correlation-type structure activity relationships for the kinetics of gas-phase RO_2 self-reactions and reaction with HO_2 . *Atmos. Environ.* 38, 1447–1458. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.12.003>
- Kaiser, E.W., Wallington, T.J., 2010. Rate constant of the reaction of chlorine atoms with methanol over the temperature range 291–475 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 42, 113–116. <https://doi.org/10.1002/kin.20474>
- Kaufman, F., 1984. Kinetics of elementary radical reactions in the gas phase. *J. Phys. Chem.* 88, 4909–4917. <https://doi.org/10.1021/j150665a024>
- Kley, D., Broida, H.P., 1976. Chemiluminescence and photoluminescence of S_2 , SO and SO_2 in SF_6 afterglows. *J. Photochem.* 6, 241–252. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(76\)85082-4](https://doi.org/10.1016/0047-2670(76)85082-4)
- Kyuberis, A.A., Zobov, N.F., Naumenko, O.V., Voronin, B.A., Polyansky, O.L., Lodi, L., Liu, A., Hu, S.-M., Tennyson, J., 2017. Room temperature line lists for deuterated water. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., HITRAN2016 Special Issue 203*, 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.026>
- Langhaar, H.L., 1942. Steady Flow in the Transition Length of a Straight Tube. *J Appl Mech* 9.
- Le Crâne, J.-P.L., Rayez, M.-T., Rayez, J.-C., Villenave, E., 2006. A reinvestigation of the kinetics and the mechanism of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction using both experimental and theoretical approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2163–2171. <https://doi.org/10.1039/B518321A>
- Lehmann, K.K., 1996. Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection. US5528040A.
- Liessmann, M., Miller, Y., Gerber, B., Abel, B., 2011. Reaction of OH and NO at Low Temperatures in the Presence of Water: the Role of Clusters. *Z. Für Phys. Chem.* 225, 1129–1144. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0181>
- Lightfoot, P.D., Veyret, B., Lesclaux, R., 1990. Flash photolysis study of the methylperoxy + hydroperoxy reaction between 248 and 573 K. *J. Phys. Chem.* 94, 708–714. <https://doi.org/10.1021/j100365a036>
- Lodi, L., Tennyson, J., Polyansky, O.L., 2011. A global, high accuracy ab initio dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule. *J. Chem. Phys.* 135, 034113. <https://doi.org/10.1063/1.3604934>
- Malkin, T.L., Goddard, A., Heard, D.E., Seakins, P.W., 2010. Measurements of OH and HO_2 yields from the gas phase ozonolysis of isoprene. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 1441–1459. <https://doi.org/10.5194/acp-10-1441-2010>
- Mao, J., Ren, X., Zhang, L., Duin, D.M.V., Cohen, R.C., Park, J.-H., Goldstein, A.H., Paulot, F., Beaver, M.R., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., DiGangi, J.P., Henry, S.B., Keutsch, F.N., Park, C., Schade, G.W., Wolfe, G.M., Thornton, J.A., Brune, W.H., 2012. Insights into hydroxyl measurements and atmospheric

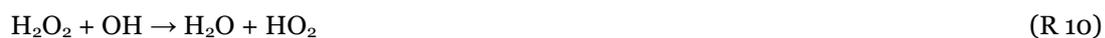
- oxidation in a California forest. *Atmospheric Chem. Phys.* 12, 8009–8020. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8009-2012>
- Maricq, M.M., Szente, J.J., 1996. The $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ Radical. Its UV Spectrum, Self-Reaction Kinetics, and Reaction with CH_3O_2 . *J. Phys. Chem.* 100, 4507–4513. <https://doi.org/10.1021/jp9533234>
- McCaulley, J.A., Kelly, N., Golde, M.F., Kaufman, F., 1989. Kinetic studies of the reactions of atomic fluorine and hydroxyl radical with methanol. *J. Phys. Chem.* 93, 1014–1018. <https://doi.org/10.1021/j100340a002>
- Meier, U., Grotheer, H.H., Just, Th., 1984. Temperature dependence and branching ratio of the $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$ reaction. *Chem. Phys. Lett.* 106, 97–101. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)87019-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)87019-0)
- Moortgat, G.K., Veyret, B., Lesclaux, R., 1989. Kinetics of the reaction of HO_2 with $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ in the temperature range 253–368 K. *Chem. Phys. Lett.* 160, 443–447. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87624-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87624-9)
- Morajkar, P., Bossolasco, A., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2014. Photolysis of CH_3CHO at 248 nm: Evidence of triple fragmentation from primary quantum yield of CH_3 and HCO radicals and H atoms. *J. Chem. Phys.* 140, 214308. <https://doi.org/10.1063/1.4878668>
- Morin, J., Bedjanian, Y., Romanias, M.N., 2017. Rate Constants of the Reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ Atoms with Ethene and Propene over the Temperature Range 230–900 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 49, 53–60. <https://doi.org/10.1002/kin.21056>
- Morin, J., Bedjanian, Y., Romanias, M.N., 2016. Kinetics and Products of the Reactions of Ethyl and n-Propyl Nitrates with OH Radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 48, 822–829. <https://doi.org/10.1002/kin.21037>
- Morin, J., Romanias, M.N., Bedjanian, Y., 2015. Experimental Study of the Reactions of OH Radicals with Propane, n-Pentane, and n-Heptane over a Wide Temperature Range. *Int. J. Chem. Kinet.* 47, 629–637. <https://doi.org/10.1002/kin.20936>
- Mulcahy, M.F.R., Smith, R.H., 1971. Reactions of OH Radicals in the $\text{H}-\text{NO}_2$ and $\text{H}-\text{NO}_2-\text{CO}$ Systems. *J. Chem. Phys.* 54, 5215–5221. <https://doi.org/10.1063/1.1674817>
- Müller, J.-F., Liu, Z., Nguyen, V.S., Stavrou, T., Harvey, J.N., Peeters, J., 2016. The reaction of methyl peroxy and hydroxyl radicals as a major source of atmospheric methanol. *Nat. Commun.* 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms13213>
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1985. FTIR study of the kinetics and mechanism for chlorine-atom-initiated reactions of acetaldehyde. *J. Phys. Chem.* 89, 588–591. <https://doi.org/10.1021/j100250a008>
- Noell, A.C., Alconcel, L.S., Robichaud, D.J., Okumura, M., Sander, S.P., 2010. Near-Infrared Kinetic Spectroscopy of the HO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ Self-Reactions and Cross Reactions. *J. Phys. Chem. A* 114, 6983–6995. <https://doi.org/10.1021/jp912129j>
- O’Keefe, A., Deacon, D.A.G., 1988. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.* 59, 2544–2551. <https://doi.org/10.1063/1.1139895>
- Olivero, J.J., Longbothum, R.L., 1977. Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 17, 233–236. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(77\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0022-4073(77)90161-3)
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 2012. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric

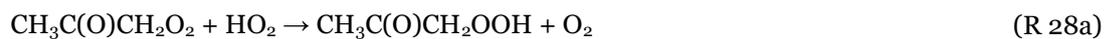
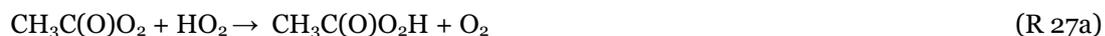
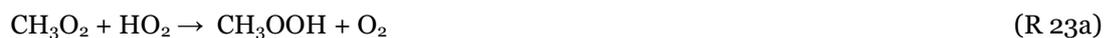
- significance. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6294–6317.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35166H>
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Vereecken, L., Peeters, J., 2000. The Atmospheric Chemistry of the Acetonyoxy Radical. *J. Phys. Chem. A* 104, 11578–11588.
<https://doi.org/10.1021/jp0026991>
- Pagsberg, P., Munk, J., Sillesen, A., Anastasi, C., 1988. UV spectrum and kinetics of hydroxymethyl radicals. *Chem. Phys. Lett.* 146, 375–381.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87462-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)87462-1)
- Parker, A., Jain, C., Schoemaeker, C., Fittschen, C., 2009. Kinetics of the reaction of OH radicals with CH₃OH and CD₃OD studied by laser photolysis coupled to high repetition rate laser induced fluorescence. *React. Kinet. Catal. Lett.* 96, 291–297. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-5509-5>
- Persky, A., 1998. Kinetics of the reactions F+H₂S and F+D₂S at 298 K. *Chem. Phys. Lett.* 298, 390–394. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01154-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01154-3)
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., 2004. *Properties of Gases and Liquids* 803.
- Pushkarsky, M.B., Zalyubovsky, S.J., Miller, T.A., 2000. Detection and characterization of alkyl peroxy radicals using cavity ringdown spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 112, 10695–10698. <https://doi.org/10.1063/1.481705>
- Raventós-Duran, M.T., J. Percival, C., R. McGillen, M., D. Hamer, P., E. Shallcross, D., 2007a. Kinetics and branching ratio studies of the reaction of C₂H₅O₂ + HO₂ using chemical ionisation mass spectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 4338–4348. <https://doi.org/10.1039/B703038J>
- Raventós-Duran, M.T., McGillen, M., Percival, C.J., Hamer, P.D., Shallcross, D.E., 2007b. Kinetics of the CH₃O₂ + HO₂ reaction: A temperature and pressure dependence study using chemical ionization mass spectrometry. *Int. J. Chem. Kinet.* 39, 571–579. <https://doi.org/10.1002/kin.20269>
- Ren, Y., Grosselin, B., Daële, V., Mellouki, A., 2017. Investigation of the reaction of ozone with isoprene, methacrolein and methyl vinyl ketone using the HELIOS chamber. *Faraday Discuss.* 200, 289–311.
<https://doi.org/10.1039/C7FD00014F>
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Brüning, D., Johnen, F.-J., Wahner, A., Kleffmann, J., 2005. Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 2189–2201.
<https://doi.org/10.5194/acp-5-2189-2005>
- Romanini, D., Kachanov, A.A., Sadeghi, N., Stoeckel, F., 1997. CW cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 264, 316–322.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(96\)01351-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01351-6)
- Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chem. Phys.* 3, 161–180. <https://doi.org/10.5194/acp-3-161-2003>
- Schocker, A., Uetake, M., Kanno, N., Koshi, M., Tonokura, K., 2007. Kinetics and Rate Constants of the Reaction CH₂OH + O₂ → CH₂O + HO₂ in the Temperature Range of 236–600 K. *J. Phys. Chem. A* 111, 6622–6627.
<https://doi.org/10.1021/jp0682513>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Showman, A.P., Dowling, T.E., 2014. Chapter 20 - Earth as a Planet: Atmosphere and Oceans, in: Spohn, T., Breuer, D., Johnson, T.V. (Eds.), *Encyclopedia of the*

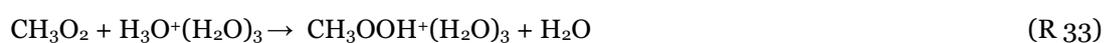
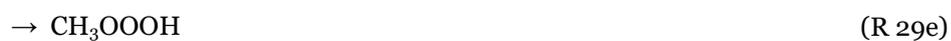
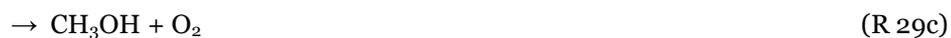
- Solar System (Third Edition). Elsevier, Boston, pp. 423–444.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415845-0.00020-7>
- Singh, H.B., Kanakidou, M., Crutzen, P.J., Jacob, D.J., 1995. High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature* 378, 50. <https://doi.org/10.1038/378050a0>
- Spittler, M., Barnes, I., Becker, K.H., Wallington, T.J., 2000. Product study of the $C_2H_5O_2 + HO_2$ reaction in 760 Torr of air at 284–312 K. *Chem. Phys. Lett.* 321, 57–61. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00315-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00315-8)
- Sridharan, U.C., Reimann, B., Kaufman, F., 1980. Kinetics of the reaction $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$. *J. Chem. Phys.* 73, 1286–1293. <https://doi.org/10.1063/1.440240>
- Stevens, P.S., Brune, W.H., Anderson, J.G., 1989. Kinetic and mechanistic investigations of fluorine atom + water/water-d₂ and fluorine atom + hydrogen/deuterium over the temperature range 240–373 K. *J. Phys. Chem.* 93, 4068–4079. <https://doi.org/10.1021/j100347a040>
- Su, M.-C., Kumaran, S.S., Lim, K.P., Michael, J.V., Wagner, A.F., Harding, L.B., Fang, D.-C., 2002. Rate Constants, $1100 \leq T \leq 2000$ K, for $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ Using Two Shock Tube Techniques: Comparison of Theory to Experiment. *J. Phys. Chem. A* 106, 8261–8270. <https://doi.org/10.1021/jp0141023>
- Thiebaud, J., Aluculesei, A., Fittschen, C., 2007a. Formation of HO_2 radicals from the photodissociation of H_2O_2 at 248nm. *J. Chem. Phys.* 126, 186101. <https://doi.org/10.1063/1.2723732>
- Thiebaud, J., Crunaire, S., Fittschen, C., 2007b. Measurements of Line Strengths in the $2\nu_1$ Band of the HO_2 Radical Using Laser Photolysis/Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS). *J. Phys. Chem. A* 111, 6959–6966. <https://doi.org/10.1021/jp0703307>
- Thrush, B.A., Tyndall, G.S., 1982. Reactions of HO_2 studied by flash photolysis with diode-laser spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 78, 1469–1475. <https://doi.org/10.1039/F29827801469>
- Tomas, A., Villenave, E., Lesclaux, R., 2001. Reactions of the HO_2 Radical with CH_3CHO and $CH_3C(O)O_2$ in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* 105, 3505–3514. <https://doi.org/10.1021/jp003762p>
- Tuazon, E.C., Atkinson, R., 1989. A product study of the gas-phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NO_x . *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 1141–1152. <https://doi.org/10.1002/kin.550211207>
- Tyndall, G.S., Cox, R.A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G.K., Pilling, M.J., Ravishankara, A.R., Wallington, T.J., 2001. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 106, 12157–12182. <https://doi.org/10.1029/2000JD900746>
- Tyndall, G.S., Wallington, T.J., Ball, J.C., 1998. FTIR Product Study of the Reactions $CH_3O_2 + CH_3O_2$ and $CH_3O_2 + O_3$. *J. Phys. Chem. A* 102, 2547–2554. <https://doi.org/10.1021/jp972784h>
- Villenave, E., Lesclaux, R., 1996. Kinetics of the Cross Reactions of CH_3O_2 and $C_2H_5O_2$ Radicals with Selected Peroxy Radicals. *J. Phys. Chem.* 100, 14372–14382. <https://doi.org/10.1021/jp960765m>
- Wallington, T.J., Dagaut, P., Kurylo, M.J., 1988a. Measurements of the gas phase UV absorption spectrum of $C_2H_5O_2$ radicals and of the temperature dependence of the rate constant for their self-reaction. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 42, 173–185. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(88\)80061-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(88)80061-3)
- Wallington, T.J., Dagaut, P., Kurylo, M.J., 1988b. Correlation between gas-phase and solution-phase reactivities of hydroxyl radicals towards saturated organic

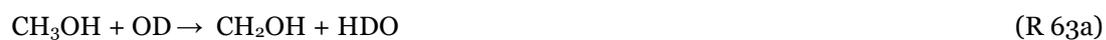
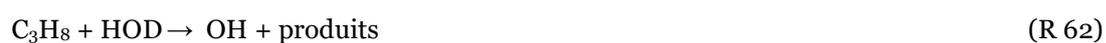
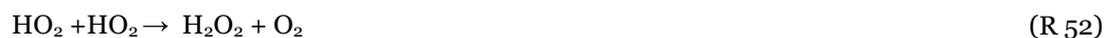
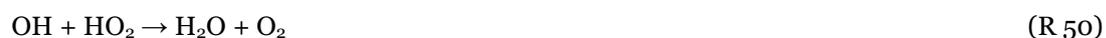
- compounds. *J. Phys. Chem.* 92, 5024–5028. <https://doi.org/10.1021/j100328a039>
- Wallington, T.J., Gierczak, C.A., Ball, J.C., Japar, S.M., 1989. Fourier transform infrared study of the self reaction of $C_2H_5O_2$ radicals in air at 295 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 1077–1089. <https://doi.org/10.1002/kin.550211109>
- Wallington, T.J., Japar, S.M., 1990a. Reaction of $CH_3O_2+HO_2$ in air at 295 K: A product study. *Chem. Phys. Lett.* 167, 513–518. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85461-K](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85461-K)
- Wallington, T.J., Japar, S.M., 1990b. FTIR product study of the reaction of $C_2H_5O_2+HO_2$ in air at 295 K. *Chem. Phys. Lett.* 166, 495–499. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87140-M](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87140-M)
- Walther, C.-D., Wagner, H.G., 1983. Über die Reaktionen von F-Atomen mit H_2O , H_2O_2 und NH_3 . *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 87, 403–409. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19830870510>
- Whalley, L.K., Furneaux, K.L., Goddard, A., Lee, J.D., Mahajan, A., Oetjen, H., Read, K.A., Kaaden, N., Carpenter, L.J., Lewis, A.C., Plane, J.M.C., Saltzman, E.S., Wiedensohler, A., Heard, D.E., 2010. The chemistry of OH and HO_2 radicals in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean. *Atmos Chem Phys* 10, 1555–1576.
- Whiting, E.E., 1968. An empirical approximation to the Voigt profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 8, 1379–1384. [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(68\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0022-4073(68)90081-2)
- Winiberg, F.A.F., Dillon, T.J., Orr, S.C., Groß, C.B.M., Bejan, I., Brumby, C.A., Evans, M.J., Smith, S.C., Heard, D.E., Seakins, P.W., 2016. Direct measurements of OH and other product yields from the $HO_2 + CH_3C(O)O_2$ reaction. *Atmos Chem Phys* 16, 4023–4042. <https://doi.org/10.5194/acp-16-4023-2016>
- Wysong, I.J., Jeffries, J.B., Crosley, D.R., 1990. Quenching of $A^2\Sigma^+$ OH at 300 K by several colliders. *J. Chem. Phys.* 92, 5218. <https://doi.org/10.1063/1.458558>
- Yan, C., Kocavska, S., Krasnoperov, L.N., 2016. Kinetics of the Reaction of CH_3O_2 Radicals with OH Studied over the 292–526 K Temperature Range. *J. Phys. Chem. A* 120, 6111–6121. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b04213>
- Zádor, J., Turányi, T., Wirtz, K., Pilling, M.J., 2006. Measurement and investigation of chamber radical sources in the European Photoreactor (EUPHORE). *J. Atmospheric Chem.* 55, 147–166. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9033-y>

Liste de réactions









Annexes

Annexe 1

Introduction aux cavités optiques et aux modes de cavité

Une cavité optique est un aménagement de différents composés optiques (miroirs, fibres optiques, lentilles, etc...) permettant de piéger des photons émis par un laser (continu ou pulsé) dans une cavité résonnante. La cavité optique la plus simple est une cavité linéaire. Dans celle-ci, deux miroirs hautement réfléchissants (avec une réflectivité $R > 99.995\%$), avec un rayon de courbure R_c , et séparés d'une distance L , sont disposés face-à-face le long d'un axe z . Le confinement de la lumière dans le système est soumis à trois conditions, car le profil du faisceau doit être identique à chaque aller-retour :

1. Le front d'onde du faisceau doit se propager le long de l'axe z ,
2. L'énergie maximale du faisceau doit être au centre du miroir pour négliger les pertes par diffusion, dues à la dimension limitée des miroirs,
3. Le recouvrement de la lumière doit être constructif à chaque passage du faisceau pour certaines longueurs d'ondes.

Dans le cadre de l'approximation paraxiale et à partir des équations de Maxwell, le faisceau peut être défini comme un faisceau gaussien, restant gaussien durant sa propagation.

Les cavités optiques doivent également répondre à des critères spectraux. Ces critères, que l'on nomme modes de résonance de la cavité, sont le fruit des événements d'interférences qui se produisent au sein de la cavité. D'après la théorie Fabry-Pérot, les phénomènes d'interférences se produisent lorsque deux photons, issus d'une même source, se rencontrent. Cela ne peut être le cas que lorsque l'impulsion laser injectée dans la cavité a une durée de vie t plus longue que le temps d'un aller-retour dans la cavité. Le temps d'un aller-retour est défini par $t_{a/r} = 2L/c$. Dans ce cas on a alors création d'une structure de modes mettant en évidence des pics d'intensité pour les fréquences de l'impulsion interférant en phase et des extinctions d'intensité pour celles interférant en opposition de phase. Deux types de modes

existent, se caractérisant par une fréquence de résonance ν déterminée par l'équation ci-dessous, mais également par une structure spatiale propre :

- Les modes de résonance longitudinaux TEM_{qmn} (avec m et n les modes transverses et q le mode longitudinal) qui sont des modes gaussiens confinés le long de l'axe optique de la cavité,
- Les modes de résonance transverses dont la configuration est variable.

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[q + (m + n + 1) \times \frac{2}{\pi} \times \arctan \sqrt{\frac{L}{2R_c - L}} \right] \quad \text{Équation 44}$$

Le mode avec l'ordre le plus bas est le mode transverse (où $m = n = 0$) appelé mode fondamental ou TEM_{000} . Ces modes sont représentés sur la Figure 103. L'existence de ces modes de résonance confère donc aux cavités optiques la propriété de transmettre ou non une impulsion laser, c'est-à-dire de se comporter comme un filtre fréquentiel. Ainsi seules les fréquences du laser en résonance avec l'un au moins des modes de la cavité sont transmises.

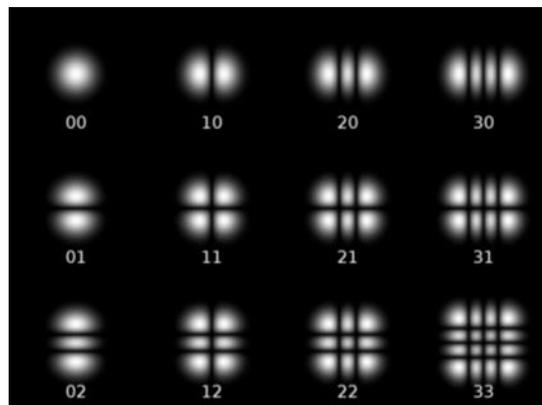


Figure 103 : Exemple de profils spatiaux des modes de résonance transverses électromagnétiques (TEM)

Le mode TEM_{00} est celui avec le mouvement spatial le plus réduit, ce qui limite les pertes par diffraction, diffusion et absorption. C'est également le mode avec le temps de vie le plus élevé, permettant ainsi une meilleure résolution spatiale avec une forte sensibilité. Plusieurs paramètres sont nécessaires pour caractériser la géométrie du mode fondamental TEM_{00} dans une cavité optique linéaire et pour permettre à l'impulsion laser de s'accorder avec le mode de la cavité : la taille du faisceau laser ω_0

au centre de la cavité, le rayon du faisceau sur la surface des miroirs ω_m et la diffusion de Rayleigh z_0 qui indique la longueur de collimation du faisceau.

Pour une cavité confocale composée de deux miroirs identiques, les paramètres sont donnés par les expressions suivantes, et représentés schématiquement sur la Figure 104.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \left[\frac{L}{4} \times (2 R_c - L) \right]^{\frac{1}{4}} \quad \text{Équation 45}$$

$$\omega_m = \omega_0 \frac{2 R_c}{2 R_c - L} \quad \text{Équation 46}$$

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad \text{Équation 47}$$

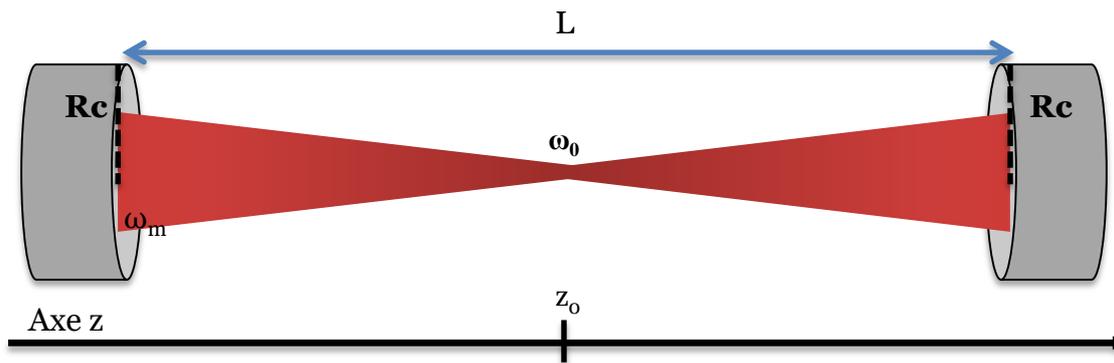


Figure 104 : Représentation schématique du mode fondamental TEM₀₀ dans une cavité optique linéaire

Lorsqu'un faisceau laser d'énergie E_{laser} est injecté dans la cavité, il est décomposé en différents modes transverses à l'énergie $E_{m,n}$ pondéré par le coefficient de couplage spatial $\varepsilon_{m,n}$ décrit par l'équation suivante :

$$E_{laser} = \sum_{m,n} \varepsilon_{m,n} E_{m,n}(x, y, z) \quad \text{Équation 48}$$

Ainsi la correspondance de mode parfaite pour le TEM₀₀ est pour un couplage spatial $\varepsilon_{0,0} = 1$.

Pour que l'interférence soit constructive, pour respecter les règles de confinement de la lumière dans une cavité, la différence de phase à chaque passage dans le résonateur

doit être un multiple entier de π . Cette fréquence de résonance ν , dépendante des ordres m et n des modes transverses, est donnée par l'Équation 44.

Pour chaque mode transverse (m,n) il existe une infinité de modes longitudinaux q . La différence entre deux modes fondamentaux successifs TEM_{qmn} et TEM_{q+1mn} est appelé Intervalle Spectral Libre (ISL) et correspond à :

$$ISL = \Delta\nu = \frac{c}{2nL} \quad \text{Équation 49}$$

Avec :

n un entier supérieur ou égal à 1.

Ainsi, si la longueur de la cavité L est un multiple de la moitié de la longueur d'onde λ , et que la lumière est piégée dans la cavité en suivant une interférence constructive, cela veut dire qu'au moins un des modes de la cavité sera en résonance avec la longueur d'onde du faisceau :

$$L = n \frac{\lambda}{2} \quad \text{Équation 50}$$

Ces modes à l'intérieur de la cavité en fonction d'un axe fréquentiel, sont représentés sur la Figure 105.

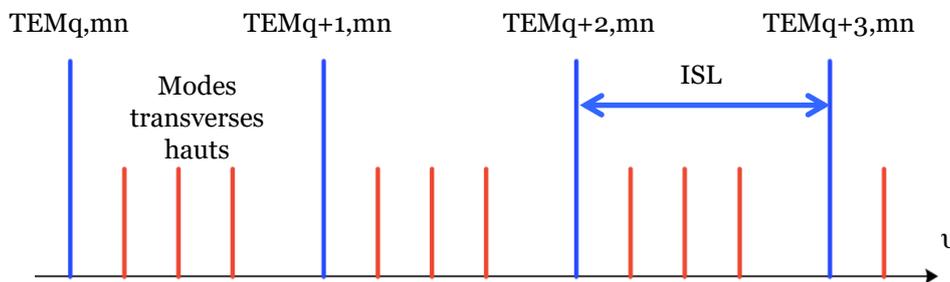


Figure 105 : Structure des modes à l'intérieur de la cavité

Pour le confinement de la lumière au centre d'une cavité (constituée de deux miroirs avec des rayons de courbure R_{c1} et R_{c2}), deux paramètres géométriques de stabilité g_1 et g_2 doivent être respectés :

$$g_1 = 1 - \frac{L}{R_{c1}} \quad \text{et} \quad g_2 = 1 - \frac{L}{R_{c2}} \quad \text{Équation 51}$$

La condition de stabilité est la suivante, le produit de ces deux paramètres doit être compris entre 0 et 1.

Condition de stabilité : $0 \leq g_1 \cdot g_2 \leq 1$

Cette condition s'interprète plus clairement au moyen du diagramme de stabilité de la Figure 106. Le résonateur est alors représenté par un point dans le plan (g_1, g_2) . Les résonateurs stables sont situés entre la zone $g_1 \cdot g_2 = 1$ et l'axe g_2 . En dehors de cette région, les pertes par diffraction augmentent rapidement.

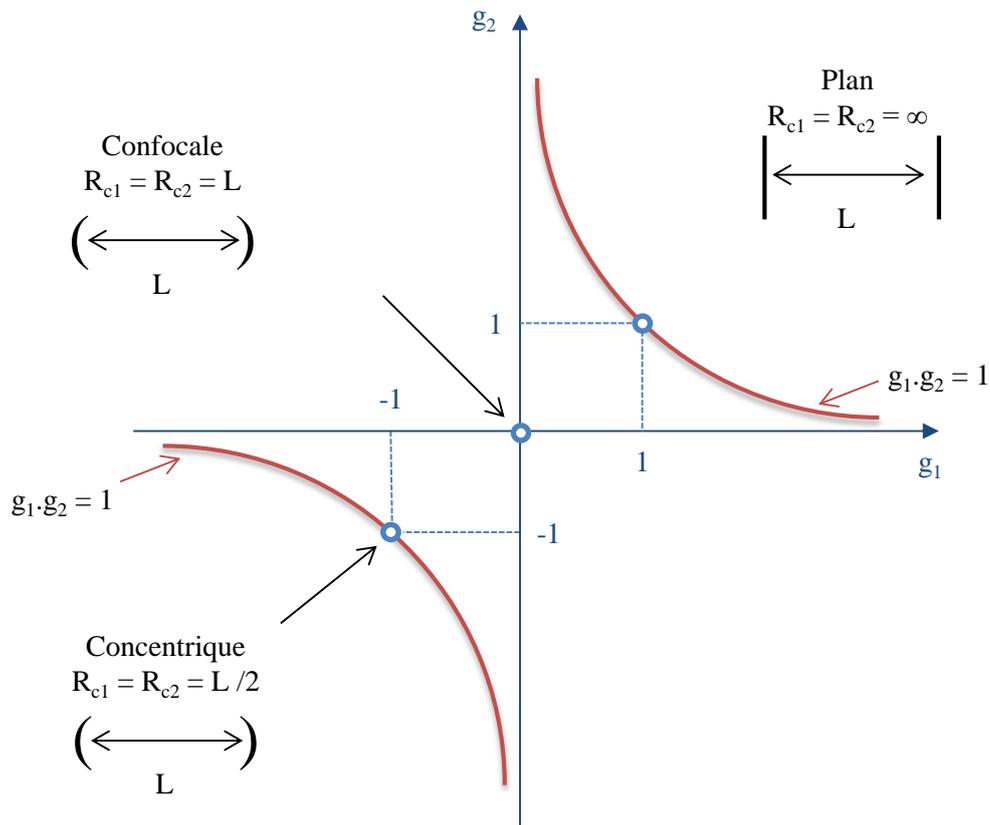


Figure 106 : Diagramme de stabilité des cavités optiques

Les différentes configurations stables sont énoncées en fonction du type de cavité. Ainsi, pour une cavité linéaire avec deux miroirs de même rayon de courbure, la condition de stabilité est simplifiée. Pour cela, il suffit de disposer les miroirs à une distance L l'un de l'autre telle que $L \leq 2R_c$, car nous utilisons une cavité concentrique.

Annexe 2

Procédure d'alignement de la cw-CRDS

Pour réaliser l'alignement de la cavité, le laser IR et la diode rouge fibrée sont nécessaires. La première étape se fait sans aucun miroir, et seulement avec la diode rouge fibrée. En jouant sur l'orientation des deux miroirs de renvois situés avant l'entrée de la cavité, il faut que le faisceau passe par le centre de l'ouverture, à l'entrée et à la sortie de la cavité, où seront positionnés les miroirs CRDS. Il faut également s'assurer de la colinéarité entre le faisceau de la diode rouge et celui du laser IR.

La seconde étape commence par la mise en place du miroir de sortie de cavité. Le faisceau réfléchi doit être placé de façon colinéaire au faisceau incident. Pour cela, un pinhole (un écran percé en son centre) est placé avant l'entrée de la cavité, laissant passer le faisceau incident. Sur le pinhole, deux tâches réfléchies sont visibles. Une non focalisée, provenant de la surface inclinée du miroir, et l'autre focalisée qui vient de la surface concave du miroir CRDS. C'est ce dernier faisceau qui faut placer au centre du pinhole. Pour faire coïncider les deux faisceaux, trois vis permettent de changer l'inclinaison du miroir et ainsi de rendre les faisceaux colinéaires. Pour être sûr qu'il s'agit du bon faisceau qui est placé au centre, il est possible de passer sur le laser IR. En effet, avec celui-ci, une seule tâche est visible. En effet, seule la tâche d'entrée de miroir est visible. L'autre face ne réfléchit pas assez le laser IR pour pouvoir être détectable sur le pinhole. Il n'y a alors aucune chance de se tromper.

La troisième étape se fait avec les deux miroirs CRDS mis en place. En mettant en place le miroir CRDS d'entrée, la longueur de la cavité change en suivant un signal triangle. Ce dernier va moduler la longueur de la cavité par l'anneau piézo-électrique. La modulation va permettre d'avoir périodiquement des conditions de résonance (la longueur de la cavité sera à un moment donné un multiple de la moitié de la longueur d'onde). En plaçant le miroir d'entrée de cavité, le faisceau est dévié. Il faut alors réaligner le faisceau au centre des miroirs d'entrée et de sortie. Il faut ensuite replacer le pinhole, et de nouveau, deux tâches apparaissent sur l'écran. Une décentrée, provenant de la surface inclinée du miroir, et l'autre défocalisée, plus grosse que le faisceau d'origine, provenant de la surface convexe du miroir CRDS. C'est cette dernière qu'il faut placer au centre du pinhole, sur le faisceau incident.

Puis de nouveau, les trois étapes se répètent jusqu'à l'obtention d'un alignement parfait à la fin de la troisième étape. Il faut donc réaligner le faisceau au centre des

deux miroirs CRDS, puis replacer le faisceau réfléchi du miroir de sortie au centre du pinhole et enfin celui du miroir d'entrée, toujours au centre du pinhole.

Il faut ensuite placer la photodiode, après le miroir de sortie de la cavité. Le signal de la photodiode est visualisable sur un oscilloscope dans un intervalle de temps égal à celle de la modulation du piézo. Il faut maximiser ce signal avec le laser He/Ne avant de passer sur le laser IR, en faisant attention de bien ajuster la focalisation entre les deux longueurs d'ondes émises par les deux lasers. En passant sur le laser IR, les évènements de temps de décroissance dans la cavité sont visibles. La dernière étape consiste à optimiser ces évènements en maximisant le signal sur l'oscilloscope. Pour cela, il faut jouer sur l'orientation des miroirs d'entrée et de sortie de cavité avec les trois vis d'orientation. Une fois maximisé, le laser IR est focalisé au centre de la cavité, tout comme le laser He/Ne. Seul le mode TEM_{00} est excité et le maximum d'intensité est détecté pour ce mode, et minimisé pour les autres modes de cavité.

Annexe 3

Détermination de la limite de détection par SM/FM

Afin de déterminer la limite de détection d'une espèce par SM/FM, le signal de l'espèce à la masse choisie est mesuré pour différentes concentrations de l'espèce en question, comme représenté sur la Figure 107 pour le méthane CH_4 .

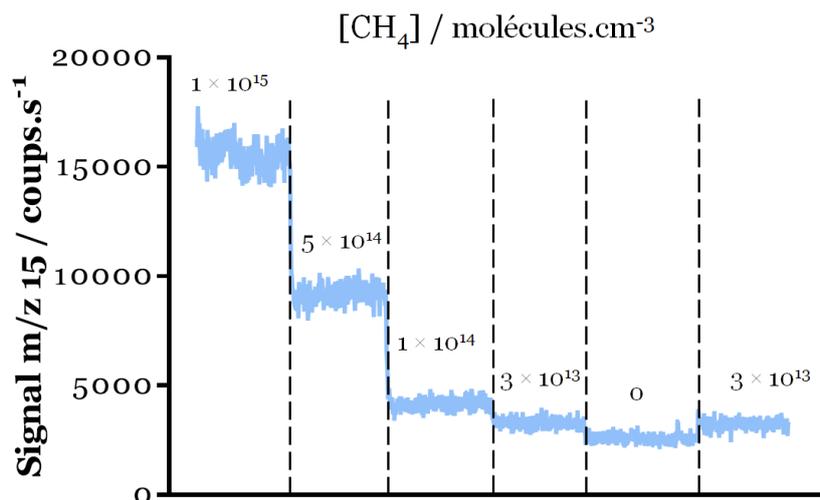


Figure 107 : Mesure du signal de spectrométrie de masse à la masse m/z 15 en fonction de la $[\text{CH}_4]$ injectée dans le réacteur

A partir de ces données, une droite d'étalonnage est réalisée, représentée sur la Figure 108.

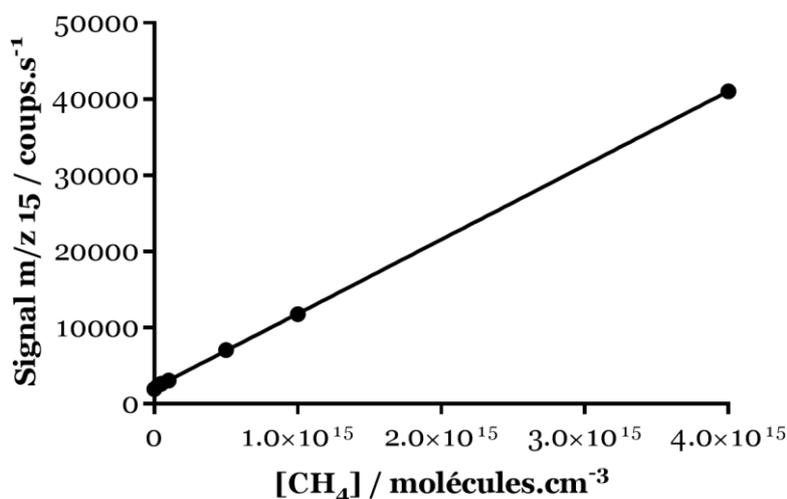


Figure 108 : Evolution du signal de spectrométrie de masse à la masse m/z 16 en fonction de la concentration en $[\text{CH}_4]$

La limite de détection est déterminée à partir du signal sans ajouter de CH_4 (qui correspond donc au bruit). En prenant 3 fois la valeur de l'écart-type et en l'ajoutant au signal du bruit, nous obtenons la limite de détection.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer les limites de détection du CH_4 , du C_3H_8 et du F_2 .

Annexe 4

Modèle de simulation utilisée pour la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$

Chemical Reactions Simulator

Calculation starts at: 09:06:51 Computation time: 0 min 2 sec Now calculating No. 0 **Calculation finished.**

Reaction schemes Diff. Equations Calculation set Results

File path: D:\Florent_Krav\Documents\Thèse Florent\Chemical Simulation\CH3OH + OH\ **Load data** **Reactions all clear**

Reaction No.	A	+	B	->	C	+	D	Rate const.	
1	F	+	H2O	->	OH	+	HF	k1	1,4E-11
2	OH	+	CH3OH	->	CH3O	+	H2O	k2	1,35E-13
3	OH	+	CH3OH	->	CH2OH	+	H2O	k3	9E-13
4	CH2OH	+	O2	->	CH2O	+	HO2	k4	9,6E-12
5	CH3O	+	O2	->	CH2O	+	HO2	k5	1,65E-15
6	HO2	+	CH3O	->	produits	+		k6	1,1E-10
7	OH	+	OH	->	H2O	+	O	k7	1,48E-12
8	CH3O	+	F	->	CH3OF	+		k8	4,29E-11
9	CH3OH	+	F	->	CH3O	+	F	k9	9,96E-11
10	CH3OH	+	F	->	CH2OH	+	F	k10	6,64E-11
11	CH2OH	+	OH	->	CH2O	+	H2O	k11	4E-11
12	CH3O	+	OH	->	CH2O	+	H2O	k12	3E-11
13	OH	+	HO2	->	H2O	+	O2	k13	1,1E-10
14	CH3O	+	CH3O	->	CH2O	+	CH3OH	k14	7E-11
15	OH	+	O	->	HO2	+		k15	1E-12

21 OH + HO2 -> H2O + O2 5E-11 **Apply**

Chemical Reactions Simulator

Calculation starts at: 09:06:51 Computation time: 0 min 2 sec Now calculating No. 0 **Calculation finished.**

Reaction schemes Diff. Equations Calculation set Results

File path: D:\Florent_Krav\Documents\Thèse Florent\Chemical Simulation\CH3OH + OH\ **Load data** **Reactions all clear**

Reaction No.	A	+	B	->	C	+	D	Rate const.	
15	OH	+	O	->	HO2	+		k15	1E-12
16	F	+	OH	->	O	+	HF	k16	4,1E-11
17	CH2O	+	OH	->	H2O	+	HCO	k17	8,5E-12
18	CH2O	+	HO2	->	HOCH2OO	+		k18	7,9E-14
19	CH2O	+	F	->	HCO	+	HF	k19	6,59E-11
20	HO2	+	HO2	->	H2O2	+	O2	k20	1,6E-12
21	OH	+	HO2	->	H2O	+	O2	k21	5E-11
22		+		->		+		k22	
23		+		->		+		k23	
24		+		->		+		k24	
25		+		->		+		k25	
26		+		->		+		k26	
27		+		->		+		k27	
28		+		->		+		k28	
29		+		->		+		k29	

21 OH + HO2 -> H2O + O2 5E-11 **Apply**

Résumé

Dans l'atmosphère, la dégradation des polluants organiques tels que les Composés Organiques Volatils (COV) est initiée par le principal oxydant de l'atmosphère : le radical OH. Cette dégradation conduit à la formation d'autres radicaux, de type peroxy : hydroperoxy HO_2 et alkylperoxy RO_2 . Ces radicaux jouent un rôle prépondérant dans la chimie de la troposphère. La réactivité des radicaux RO_2 et HO_x (HO_2 et OH) contrôle la capacité oxydante de l'atmosphère ainsi que la formation d'ozone troposphérique et de polluants secondaires. Dans les régions éloignées des activités humaines (dites également « environnements propres », par exemple les forêts tropicales ou la couche limite marine), où la concentration en oxydes d'azote (NO_x) est faible, les réactions entre les radicaux RO_2 et HO_x dominent la chimie troposphérique. Cependant, cette chimie est encore mal connue et fait l'objet de controverses dans les travaux de la littérature. Les incertitudes et/ou le manque de données sur les constantes de vitesse et les rapports de branchement de ces réactions radicalaires peuvent conduire à d'importantes erreurs sur la modélisation de la concentration en ozone mais également en radicaux.

C'est dans ce cadre qu'un nouveau dispositif expérimental innovant a été développé afin d'apporter de nouveaux résultats expérimentaux pour les réactions du type $\text{RO}_2 + \text{HO}_x$. Celui-ci est composé d'un réacteur à écoulement rapide couplé à trois techniques complémentaires : la Fluorescence Induite par Laser (FIL) pour la mesure du radical OH, la spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS : continuous wave Cavity Ring-Down Spectroscopy) pour la mesure des radicaux HO_2 et la Spectrométrie de Masse avec prélèvement par Faisceau Moléculaire (FM/SM) permettant la mesure d'espèces stables (produits de réaction) et radicalaires. Dans un premier temps, chacune des trois techniques expérimentales a été validée indépendamment, puis des mesures de constantes de vitesse de réactions connues, impliquant une espèce stable (éthane, propane, méthanol, CO) et le radical OH ont été réalisées afin de valider le dispositif expérimental dans son ensemble. Deux méthodes de génération des radicaux OH dans le réacteur ont été utilisées : à partir des réactions $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$ et $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$. Un phénomène inexplicable de recyclage de OH dans le réacteur a été observé pour tous les partenaires de réaction (excepté CO), lorsque les radicaux OH sont formés à partir de la réaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$. Ceci a été confirmé lors de l'étude de réactions faisant intervenir les mêmes espèces deutérées. Dans ce manuscrit sont recensés les différents tests ayant été réalisés afin de comprendre ce phénomène.

Mots-clés : chimie atmosphérique homogène, cinétique chimique, radicaux, réacteur à écoulement rapide, techniques optiques, spectrométrie de masse

Abstract

In the atmosphere, the degradation of organic pollutants such as Volatile Organic Compounds (VOCs) is induced by the most important atmospheric oxidant: the hydroxyl radical OH. This degradation leads to the formation of peroxy radicals: hydroperoxy HO_2 and alkylperoxy RO_2 . These radicals play a major role in tropospheric chemistry. The reactivity of RO_2 and HO_x (HO_2 and OH) radicals controls the oxidative capacity of the atmosphere and the formation of tropospheric ozone and secondary pollutants. In remote environments (or "clean environment" such as tropical forests or marine boundary layer), where the concentration of nitrogen oxides (NO_x) is low, the reactions between RO_2 and HO_x dominate the atmospheric chemistry. However, this chemistry is still poorly known and controversial in the literature. The uncertainties and/or lack of data on $\text{RO}_2 + \text{HO}_x$ reactions rates and branching ratios can lead to important errors on modelling of ozone and radical concentrations in the atmosphere.

The aim of the present work is the development of a new and innovative experimental device to bring new experimental results for the reactions $\text{RO}_2 + \text{HO}_x$. The new setup consists of a fast flow tube coupled to three complementary techniques: Laser Induced Fluorescence (LIF) for OH radical measurements, continuous wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) for HO_2 radical measurements and Mass Spectrometry with Molecular Beam sampling (MB/MS) for measurement of stable reaction products and radical species. First, each of the three techniques has been validated independently, and then the validation of the complete system was done through the study of different known reactions between a stable species (ethane, propane, methanol, CO) and OH radicals. Two methods of OH radicals generation in the reactor were used: through the reaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$ and the reaction $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$. An unexplained OH recycling phenomenon in the reactor has been observed for all reaction partners (except CO) when using $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ as precursors. This was confirmed during the study of reactions involving the same deuterated species. In this manuscript, the different tests that have been carried out in order to understand this phenomenon are described.

Key words: homogeneous atmospheric chemistry, chemical kinetics, radicals, fast flow tube, optical techniques, mass spectrometry