

THÈSE

Présentée à
L'Université de Lille Sciences et Technologies
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 Sciences et Technologies
École Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

Par
Mohamed Assali

*Réactivité des radicaux peroxy étudiée par photolyse
laser couplée aux techniques cw-CRDS et LIF*

Soutenue le 15 Décembre 2021 devant la commission d'examen composée de :

Véronique Daële	Chargée de recherche - CNRS-ICARE Orléans	Rapporteuse
Abdelkhaleq Chakir	Professeur - GSMA Reims	Rapporteur
Alexandre Tomas	Professeur - IMT Lille-Douai	Président de jury
Gisèle El Dib	Maitre de Conférence - IPR Rennes	Examinatrice
Christa Fittschen	Directrice de Recherche CNRS-PC2A Lille	Directrice de thèse
Coralie Schoemaeker	Chargée de Recherche CNRS-PC2A Lille	Co-encadrante de thèse

RÉSUMÉ

La dégradation des polluants organiques volatils, tels que les Composés Organiques Volatils (VOCs) dans les conditions troposphériques est généralement initiée par le radical OH. Elle est suivie par la formation des radicaux hydroperoxydes HO₂ et alkylperoxydes RO₂ par réaction des produits de réaction, notamment avec l'oxygène. Le devenir de ces radicaux joue un rôle important dans la chimie de la troposphère. Ils sont étroitement liés au cycle qui contrôle la capacité oxydante de l'atmosphère et la formation d'ozone troposphérique. Dans un environnement pollué, la chimie des radicaux peroxydes, impliquant NO, est bien connue et de nombreux résultats expérimentaux sont disponibles dans la littérature. Dans un environnement propre (où la concentration en oxyde d'azote NO_x (x=1,2) est faible) la réactivité entre HO_x (x=1,2) et RO₂ contrôlant la chimie de la troposphère est beaucoup moins bien connue. Dans le cadre de cette thèse, des études cinétiques expérimentales ont été effectuées afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation de ces espèces. Un dispositif expérimental de photolyse laser couplée à des techniques spectroscopiques de détection résolues dans le temps : Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique avec source continue (cw-CRDS : continuous wave Cavity Ring-Down Spectroscopy) permettant la détection des radicaux HO₂ et RO₂ et la Fluorescence Induite par Laser (FIL) pour la détection des radicaux OH ont été utilisées.

Différents systèmes réactifs ont été étudiés en utilisant les techniques expérimentales mentionnées ci-dessus : 1) la réaction de CH₃C(O)O₂ + CH₃C(O)O₂, et CH₃C(O)O₂ + CH₃O₂, 2) CH₃C(O)CH₂O₂ + CH₃C(O)CH₂O₂ et pour la première fois la réaction Cl + CH₃C(O)CH₂O₂, 3) DO₂ + DO₂ et pour la première fois la réaction HO₂ + DO₂. Les constantes de vitesse ont été déterminées pour ces six réactions à température ambiante. Pour les quatre premières réactions différentes voies réactionnelles sont possibles, et nous avons également déterminé le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux.

Mots-clés : Chimie de la troposphère, radicaux, Réactions radicalaires, Photolyse, Fluorescence induite par laser, spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique, acetylperoxyde, acetylperoxyde.

ABSTRACT

Degradation of volatile organic pollutants, such as Volatils Organic Compounds (VOCs), under tropospheric conditions is usually initiated by OH radical, followed by the formation of hydroperoxy radicals HO₂ and alkylperoxy radicals RO₂ by reaction of products with oxygen. The fate of these radicals plays an important role in tropospheric chemistry. They are closely linked to the cycle that controls the oxidative capacity of the atmosphere and the formation of tropospheric ozone. In a polluted environment, the chemistry of peroxy radicals is well known and many experimental results are available in the literature. In a clean environment (with low nitrogen oxides NO_x (x=1,2) concentration) the reactivity between HO_x (x=1,2) and RO₂ controls tropospheric chemistry. However, this chemistry is less well known. In the frame of this thesis, experimental kinetic studies have been carried out to better understand the oxidation mechanisms of these species. An experimental laser photolysis device coupled with time-resolved spectroscopic detection techniques: continuous wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) allowing the detection of HO₂ and RO₂ radicals and Laser Induced Fluorescence (LIF) for the detection of OH radicals were used.

Different reactive systems were studied using the experimental technique mentioned above: 1) the reaction of CH₃C(O)O₂ + CH₃C(O)O₂, and CH₃C(O)O₂ + CH₃O₂, 2) CH₃C(O)CH₂O₂ + CH₃C(O)CH₂O₂ and for the first time the reaction Cl + CH₃C(O)CH₂O₂, 3) DO₂ + DO₂ and for the first time the reaction HO₂ + DO₂. The rate constants were determined for these six reactions at ambient temperature. For the first four different reaction pathways are possible, and we have also determined the branching ratio of the pathway leading to the formation of radicals for these reactions.

keywords: Tropospheric chemistry, radicals, radical reactions, Photolysis, laser induced fluorescence, continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, acetylperoxy, acetylperoxy.

Chapitre 1 : Introduction.....	3
1.1 Atmosphère : Généralités	3
1.2 Chimie de RO ₂ et HO _x dans la troposphère	5
1.3 Méthodes de mesures cinétiques et de détection des radicaux HO _x et RO ₂	8
1.3.1 Méthodes de mesure de la constante de vitesse dans des systèmes complexes	9
1.3.1.1 Méthode relative.....	9
1.3.1.2 Méthode de pseudo premier-ordre, génération continue en réacteur à écoulement.....	10
1.3.1.3 Méthode de pseudo-premier ordre, génération pulsée	11
1.3.2 Techniques de détection des radicaux après amplification et conversion chimique	12
1.3.2.1 Technique PERCA.....	12
1.3.2.2 PERCIMS (Peroxy Radical Chemical Ionization Mass Spectroscopy).....	13
1.3.3 Techniques de détection des radicaux par spectroscopie d'absorption	14
1.3.3.1 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)	15
1.3.3.2 Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS).	16
1.3.3.2.1 Cavité optique simple.....	16
1.3.3.2.2 Condition de stabilité.....	16
1.3.3.2.3 Modes de résonance d'une cavité	18
1.3.3.3 CRDS : de la réflectivité des miroirs vers les propriétés des gaz.....	21
1.3.3.3.1 Signal CRDS sans absorbant.....	22
1.3.3.3.2 Signal CRDS en présence d'un absorbant	23
1.3.4 Fluorescence Induite par Laser et technique FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)	24
Conclusion	27
2 Chapitre 2 : Dispositif expérimental.....	28
2.1 Description	28

2.2	Cellule et source de photolyse	29
2.2.1	Cellule de photolyse	29
2.2.2	Source de photolyse	31
2.2.2.1	Uniformité de l'énergie, divergence et alignement du faisceau de laser de photolyse	32
2.3	Système de Fluorescence Induite par laser (FIL)	38
2.3.1	Source d'excitation.....	39
2.3.2	Système de l'étalon	41
2.4	Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS)	43
2.4.1	Diodes Laser	45
2.4.2	Le transducteur piézoélectrique et son système de tracking	47
2.4.3	Filtre des événements	50
2.5	Techniques de mesure	51
2.5.1	Application à la cinétique des radicaux.....	51
2.5.1.1	Effet du tir de photolyse sur les évènements de la cw-CRDS.....	55
2.5.2	Application spectroscopique	56
2.5.2.1	Mesures non résolues dans le temps	56
2.5.2.2	Mesures résolues dans le temps.....	56
2.6	Conclusion	58
3	Chapitre 3 : Etude expérimentale des constantes de vitesse des réactions HO ₂ + DO ₂ et DO ₂ + DO ₂	59
3.1	Introduction.....	59
3.2	Conditions expérimentales et caractéristiques du dispositif.....	61
3.3	Etude de la section efficace d'absorption des radicaux HO ₂ et DO ₂ dans la région du proche IR.	65
3.3.1	Détermination de la section efficace d'absorption des radicaux HO ₂ et DO ₂ par des mesures cinétiques	66
3.3.1.1	Section efficace d'absorption du radical HO ₂ pour une raie donnée dans la bande 2 ν ₁	66

3.3.1.2	Section efficace d'absorption du radical DO_2 pour une raie donnée dans la bande $\tilde{A} \ ^2A' \leftarrow X \ ^2A''$	73
3.4	Détermination des constantes de vitesse de la réaction $\text{HO}_2 + \text{DO}_2$ et $\text{DO}_2 + \text{DO}_2$	76
3.4.1	Constante de vitesse de la réaction $\text{HO}_2 + \text{DO}_2$	76
3.4.2	Constante de vitesse de la réaction $\text{DO}_2 + \text{DO}_2$	82
4	Chapitre 4 : Étude du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$: Spectre d'absorption et cinétique avec lui-même, CH_3O_2 et HO_2	88
4.1	Introduction.....	88
4.2	Spectre d'absorption et sections efficaces d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dans le proche IR	92
4.2.1	Spectre de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	93
4.2.1.1	Conditions expérimentales.....	93
4.2.1.2	Mesure de spectres d'absorption	93
4.2.2	Etalonnage du spectre de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	96
4.3	Section efficace d'absorption de HO_2 et CH_3O_2	102
4.3.1	Section efficace d'absorption de HO_2	102
4.3.2	Section efficace d'absorption de CH_3O_2	105
4.4	Quantifications de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2	108
4.4.1	Quantification de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	108
4.4.2	Quantification de HO_2	109
4.4.3	Quantification de CH_3O_2	110
4.5	Détermination de la constante de vitesse de la réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec lui-même et avec CH_3O_2	113
4.5.1	Photolyse d'acétone et biacétyle : rendement quantique de la formation de CH_3CO et de CH_3	114
4.5.1.1	Photolyse d'acétone et de biacétyle à 248 nm	114
4.5.1.3	Ajustement des profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2	119
4.5.1.4	Autres précurseurs	125
4.6	Conclusion	128

5	Chapitre 5 : Etude de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	131
5.1	Introduction.....	131
5.2	Conditions expérimentales et caractéristiques du dispositif.....	133
5.3	Section efficace d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	135
5.4	Quantification des radicaux	136
5.4.1	Quantification de CH_3O_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	136
5.4.2	Quantification de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	139
5.4.3	Quantification de HO_2	140
5.5	Ajustement des données expérimentales.....	142
5.5.1	Accumulation de CH_2O dans la cellule.....	142
5.5.2	Constante de vitesse de la réaction entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	143
5.5.3	Autres conditions pour la détermination de la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	149
5.5.4	Comparaison avec la littérature	154
5.6	Conclusion	156
	Bibliographie	160
6	Liste de réactions.....	172
	Annexes	178
	Annexe 1	178
	Procédure d'alignement de la cavité	178

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère à l'université de Lille.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directrices de thèse Christa Fittschen et Coralie Schoemaeker pour avoir dirigé ces travaux. Merci pour m'avoir fait confiance de rejoindre l'équipe. Je vous suis extrêmement reconnaissant pour tout ce que vous m'avez appris, ce fut un plaisir de travailler avec vous. J'apprécie profondément le soutien que vous m'avez accordé ainsi que vos conseils et encouragements.

Mes remerciements vont également à Laure pour sa grande sympathie, tous ses conseils et encouragements.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie, tout d'abord, Alexandre Tomas pour avoir accepté de présider le jury mais également présidé mon comité de suivi de thèse. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Véronique Daële et Abdelkhaleq Chakir pour avoir rapporté ces travaux. Leurs commentaires, remarques et conseils constructifs m'ont permis d'améliorer la qualité de mon travail. Merci également à Gisèle El Dib d'avoir examiné mon travail.

Je voudrais remercier Benjamin Hanoune, directeur du laboratoire PC2A, pour son accueil ainsi que tout le personnels technique et administratif du laboratoire PC2A. Un grand merci à Amaury, Pascal, Sébastien, Sylvie et Benjamin pour leurs disponibilités, encouragements et interventions.

Un énorme merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu évoluer dans une ambiance de travail très saine et amicale. Mes pensées vont d'abord à Sonia, Dorra, Lise, Florent, Mona, Eliane, Nesrine, Mirna, Tomas et à ceux que j'ai oublié. Merci pour ces trois années. Merci pour tous les moments partagés ensemble dans le laboratoire et à l'extérieur : pause-café/ resto/ journée sportifs et tout ce qui en suit.

Enfin mes pensées tournent vers ma famille, tout particulièrement mes parents qui ont consacré une grande partie de leur vie au bien-être de ses fils. Merci à mes frères et sœurs pour leur encouragement.

Encore merci à tous,

Mohamed

Introduction générale

Des composés chimiques sont émis en permanence dans l'atmosphère par des sources biogéniques et anthropogéniques. En raison de leur contribution à la formation de « smog photochimique », et des pluies acides, à la diminution de l'ozone stratosphérique ou au réchauffement climatique, par certains gaz à effet de serre, ces polluants affectent parfois de manière irréversible la qualité de vie. Les projections climatiques peuvent être modélisées grâce à l'étude de divers processus chimiques et physiques se déroulant dans l'atmosphère, en particulier la transformation chimique des espèces polluantes atmosphériques. Afin de développer, tester et améliorer ces modèles, il est nécessaire d'observer les constituants atmosphériques et de comprendre leur transformation par réactions chimiques à travers un travail expérimental mené en laboratoire.

La transformation chimique de la quasi-totalité des composés organique volatils (COVs) dans l'atmosphère est initiée par le radical hydroxyle (OH). La réaction des produits formés, notamment, avec l'oxygène conduit à la formation des radicaux peroxy RO_2 et hydroperoxy HO_2 . En l'atmosphère polluée, où la concentration de NO_x est élevée, le rôle de ces radicaux est bien connu et de nombreux résultats expérimentaux sont disponibles dans la littérature. Cependant, dans les régions éloignées des activités humaines (environnement propre), la réactivité des radicaux RO_2 et HO_2 est dominée par les réactions avec eux-mêmes, et les réactions $RO_2 + OH$, $RO_2 + RO_2$ restent méconnues.

Le chapitre 1 est un bref aperçu du rôle des radicaux peroxy RO_2 dans la photochimie de la troposphère en se concentrant sur le rôle des radicaux HO_2 comme intermédiaires de réaction et leur inter-conversion avec les radicaux OH. Les techniques existantes pour la détection de ces trois types de radicaux sont décrites brièvement, en tenant compte des atouts et des inconvénients de chacune.

Le chapitre 2 décrit en détail le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette thèse. Celui-ci regroupe la Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS) et Fluorescence Induite par Laser (FIL). Les deux techniques de détection ont été couplées à une cellule de photolyse où les réactions prennent place.

Le chapitre 3 est focalisé sur les radicaux DO_2 et HO_2 . Une étude spectroscopique des radicaux DO_2 et HO_2 est présentée. La section efficace d'absorption de la transition électronique des radicaux DO_2 dans la région du proche infrarouge à $7026,16 \text{ cm}^{-1}$ et celle

des radicaux HO₂ dans la bande 2ν₁ à 6638, 58 cm⁻¹ ont été effectuées à différentes pressions. Ensuite, les deux voies d'absorption cw-CRDS ont été utilisées pour des études cinétiques en mesurant simultanément les profils HO₂ et DO₂ pour en déduire la constante de vitesse de la réaction de DO₂ avec lui-même (auto-réaction) et pour la première fois la constante de vitesse de la réaction croisée entre HO₂ et DO₂.

Le chapitre 4 est centré principalement sur les radicaux CH₃C(O)O₂ et CH₃O₂. Il présente le spectre d'absorption et la section efficace d'absorption de la transition électronique $\tilde{A}-\tilde{X}$ pour différentes longueurs d'onde pour le radical CH₃C(O)O₂ à 50 Torr He. Les sections efficaces d'absorption des radicaux HO₂ dans la bande d'absorption 2ν₁ à 6638,2 et 6638,58 cm⁻¹ et des radicaux CH₃O₂ à 7489,16 et 7491, 31 cm⁻¹ ont été déterminées pour la première fois à 100 Torr d'O₂. La constante de vitesse de l'auto-réaction de CH₃C(O)O₂ et celle de sa réaction croisée avec CH₃O₂ ainsi que les rapports de branchement de la voie menant à la formation de radicaux ont été déterminés en utilisant l'acétone et le biacétyle comme précurseurs. Les constantes de vitesse de l'auto-réaction de CH₃C(O)O₂ et de sa réaction croisée avec HO₂ ont été étudiées à 50 Torr He en utilisant l'acétaldéhyde, le méthanol et Cl₂ comme précurseurs.

Dans le chapitre 5, la détection simultanée des 4 radicaux, à savoir CH₃C(O)CH₂O₂, CH₃O₂, CH₃COO₂ et HO₂ a été réalisée pour la première fois grâce au deux voies cw-CRDS. La section efficace d'absorption du radical CH₃C(O)CH₂O₂ a été déterminée pour la première fois dans la région du proche IR. La constante de vitesse de l'auto-réaction et le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux ont été déterminés. La constante de vitesse de la réaction croisée entre Cl + CH₃C(O)CH₂O₂ a été déterminée pour la première fois.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Atmosphère : Généralités

L'atmosphère est une couche de gaz entourant la planète Terre et qui est composée de constituants solides, liquides et principalement gazeux. Le rôle principal de cette couche est la protection de la terre en absorbant les rayonnements UV réduisant ainsi les effets néfastes du soleil, la réduction des températures extrêmes entre le jour et la nuit et le réchauffement de la surface par rétention de chaleur (effet de serre).

Les gaz présents dans l'atmosphère sont communément appelés air. Ses constituants majeurs sont N_2 (78,08 %), O_2 (20,95 %) et Ar (0,93%) [1]. Le troisième principal constituant est la vapeur d'eau dont la concentration est variable et peut atteindre 3 % dans la troposphère, couche inférieure de l'atmosphère. Enfin, des gaz à l'état de trace (concentration très faible, inférieure à 1 %) complètent la composition de l'atmosphère. On y trouve notamment, les composés organiques volatils (COVs). Ces gaz proviennent de sources naturelles et anthropogéniques. Parmi les processus naturels on peut citer les émissions des plantes et des arbres, les éruptions volcaniques, les orages, les incendies naturels et les processus biologiques. Les activités humaines source de COVs sont, notamment les transports, l'agriculture, les industries et les activités domestiques.

L'atmosphère est divisée en cinq couches de tailles différentes : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère, la thermosphère et l'exosphère. La répartition de ces différentes couches est basée sur la variation de la température entre la surface terrestre et des altitudes supérieures à 100 Km. La Figure 1 montre de manière schématique les cinq couches de l'atmosphère avec la variation de la température en fonction de l'altitude.

On distingue principalement la zone, formée par la troposphère et la stratosphère, qui contient 99% de la masse de l'atmosphère. La stratosphère occupe une région d'épaisseur de 35 km en moyenne dans l'atmosphère et elle commence entre 9 et 15 km d'altitude et va jusqu'à 50 km. Dans cette couche la température augmente lorsque l'on monte en altitude. Ce réchauffement est dû à l'absorption du rayonnement UV provenant du soleil, ce qui déclenche une série de réactions exothermiques impliquées dans la formation et la destruction de l'ozone. La lumière UV diminue lorsqu'elle passe aux niveaux inférieurs de

la stratosphère créant ainsi des couches avec différentes températures. C'est donc cette zone qui protège les êtres vivants contre ces rayonnements dangereux.

La couche en dessous de la stratosphère est appelée troposphère. Elle est située entre la surface du globe et une altitude d'environ 9-15 km qui dépend des conditions climatiques et le lieu où l'on se trouve. En effet, elle est comprise entre 13 et 16 km au-dessus des régions tropicales et 7 à 8 km au-dessus des régions polaires. Cette couche peut être divisée en deux régions appelées troposphère libre et la couche limite (0,5-2 km). C'est cette région de l'atmosphère qui est directement affectée par la surface de la terre.

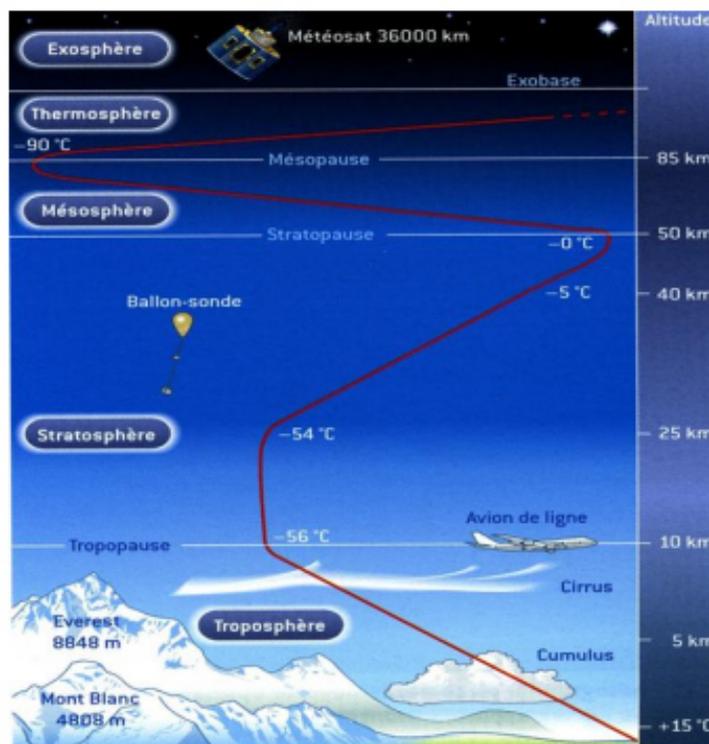


Figure 1: Représentation schématisée de la variation de la température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère [2].

Dans la troposphère la température diminue de façon régulière avec la hauteur, passant d'une valeur de 15°C au niveau du sol à -56°C pour une altitude de 10 km et donc une diminution de 6,5°C environ pour chaque kilomètre au-dessus de la surface de la terre. Ce profil de température provient largement du réchauffement de la surface par les rayonnements solaires. La surface de la terre absorbe la plus grande partie du rayonnement solaire et émet un rayonnement infrarouge qui est ensuite absorbé par l'atmosphère qui se réchauffe. A noter que cette couche contient 85 à 90 % de la masse de

l'atmosphère et environ 10% de la concentration totale d'ozone dans l'atmosphère. Celui-ci est une espèce polluante et irritante pour les espèces vivantes.

L'excès simultané d'émissions de certaines espèces comme les NO_x (somme de NO et NO₂) et les composés organiques volatils est la principale raison de la pollution troposphérique qui engendre des problèmes comme la formation du smog photochimique, entraînant l'augmentation de l'ozone troposphérique.

La transformation de la majorité des espèces chimiques (COVs, NO₂, SO₂...) émises de la surface terrestre dans la troposphère est initiée par photolyse directe sous l'effet des rayonnements solaires et par réaction avec d'autres espèces telles que le radical hydroxyle (OH) et l'ozone (O₃) ainsi que les nitrates (NO₃) et les atomes halogénés Br et Cl. Ces réactions mènent à la formation des radicaux peroxy (RO₂).

1.2 Chimie de RO₂ et HO_x dans la troposphère

Les radicaux peroxy RO₂ (où R=H, CH₃, C₂H₅...) jouent un rôle très important dans la chimie de la troposphère [3, 4, 5]. Ils sont des réactifs intermédiaires formés principalement par la dégradation troposphérique des composés organiques volatils. Il est donc essentiel de comprendre le rôle de ces radicaux comme intermédiaires réactionnels dans les processus de dégradation des COVs.

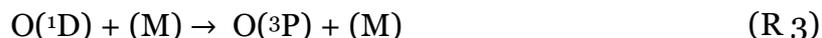
D'autre part, les radicaux peroxy sont impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires tels que les composés organiques oxygénés (COVOs).

Dans la troposphère, la formation des radicaux peroxy RO₂ est principalement liée au radical hydroxyle OH qui est formé par la réaction d'un atome d'oxygène excité O(¹D), généré suite à la photolyse d'une molécule d'ozone par le rayonnement solaire, avec la vapeur d'eau.

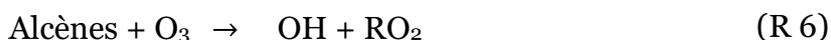


Seule une faible fraction de l'ordre de 10% de O(¹D) réagit avec H₂O et mène à la formation du radical OH ce qui limite la concentration de ce radical dans la troposphère [6]. La

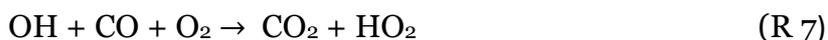
majorité est relaxée par collision avec un agent M (N₂ ou O₂) pour produire O (3P) qui se combine avec l'oxygène pour reformer l'ozone troposphérique.



Le radical OH peut se former aussi par la photolyse de HONO par le rayonnement solaire sous 350 nm et par la réaction de l'ozone avec les alcènes :



La majorité des OH formés va réagir avec les COVs émis dans la troposphère, principalement avec le monoxyde de carbone CO ainsi que le méthane CH₄ pour former les radicaux peroxy RO₂.

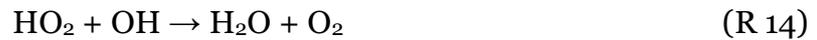


Les réactions de destruction des radicaux RO₂ et HO₂ dépendent de la concentration des NO_x dans l'atmosphère. En effet, dans les zones où la concentration de NO_x est élevée, généralement lorsque [NO] > 2×10¹⁰ cm⁻³ [7]. Les radicaux RO₂ et HO₂ peuvent former respectivement le radical alkoxy (RO) et OH via la réaction avec NO.



Les radicaux OH sont donc recyclés en même temps par la production et la destruction de HO₂. Le radical alkoxy RO entre dans une séquence de réactions complexe qui, en présence d'O₂, entraîne la formation de HO₂ et d'autres produits. NO₂ peut se dissocier par photolyse provoquée par le rayonnement solaire (à une longueur d'onde λ < 400 nm) pour produire NO + O. L'atome d'oxygène, généré par la photolyse de NO₂, peut réagir avec une molécule d'oxygène pour former l'ozone (R 3), (R 4). Ceci est la seule source importante de formation de l'ozone dans la troposphère. La distribution de l'ozone dans

la troposphère dépend des processus de formation et de destruction ainsi que du transport de l'ozone stratosphérique. Cependant, en l'absence de NO_x , la destruction de RO_2 et HO_2 se fait principalement par la réaction avec d'autres radicaux RO_2 , HO_2 et OH pour former des espèces stables comme ROOH et H_2O_2 ou les radicaux alkoxy (RO) :



La Figure 2 synthétise la production et l'inter-conversion des radicaux OH , HO_2 et RO_2 dans l'atmosphère.

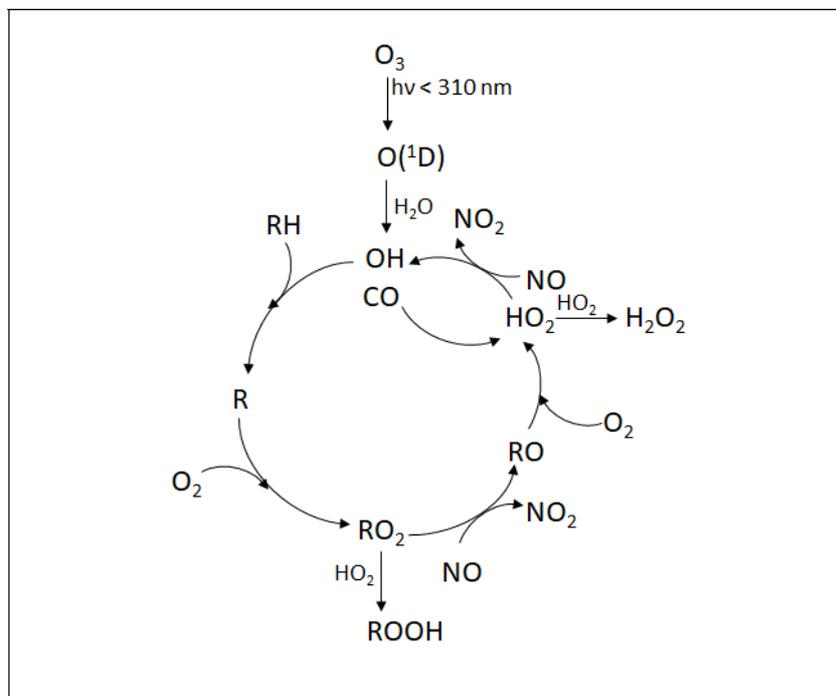


Figure 2: La production, l'inter-conversion et les produits de la chimie des radicaux OH , HO_2 et RO_2 dans l'atmosphère

La réactivité élevée des radicaux OH et HO₂ explique leurs faibles concentrations dans la troposphère, qui sont respectivement d'environ 10⁶ et 10⁸ cm⁻³ [7]. Comme ces radicaux sont générés dans le même mécanisme, le rapport [HO₂]/[OH] est un paramètre très important pour quantifier la capacité oxydante de l'atmosphère. Ce paramètre détermine en grande partie la durée de vie d'un grand nombre de composés organiques volatils dans la troposphère. Etant donné l'importance de ces radicaux dans la troposphère plusieurs techniques ont été développées afin de comprendre leur chimie troposphérique. Nous présenterons par la suite les techniques expérimentales permettant la détection des radicaux HO_x(x=1,2) et RO₂.

1.3 Méthodes de mesures cinétiques et de détection des radicaux HO_x et RO₂

Comme mentionné précédemment, l'atmosphère étant un système très complexe, il est difficile de comprendre tous les processus y prenant place à partir d'un seul type d'études. Par conséquent, les études atmosphériques sont subdivisées en plusieurs domaines tels que la mesure sur le terrain, les études sur les émissions, l'étude sur le transport atmosphérique ainsi que les études théoriques. En outre, des mesures cinétiques en laboratoire sont également effectuées pour déterminer les constantes de vitesse des réactions élémentaires et le rendement de la formation des produits qui seront utiles pour comprendre les mécanismes de la transformation des espèces chimiques atmosphériques. Les résultats de toutes ces études sont ensuite utilisés comme paramètres d'entrée pour les modèles chimiques computationnels qui peuvent interpréter les résultats expérimentaux des campagnes de terrain pour valider la bonne compréhension de la chimie, par exemple des COVs dans l'atmosphère et donner des prévisions sur l'évolution de l'atmosphère et le changement climatique.

La détection des radicaux HO₂ et RO₂ en laboratoire pose des difficultés en raison de leurs réactivités élevées. Pour cela, il est primordial d'utiliser des techniques de haute résolution temporelle. Il est également important de pouvoir mesurer sélectivement ces espèces radicalaires sans que les mesures soient affectées par les interférences avec d'autres espèces radicalaires et/ou moléculaires. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la détection des radicaux HO_x et RO₂. Nous nous proposons dans cette partie de

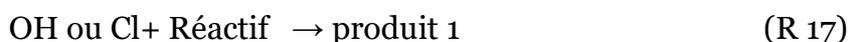
décrire certaines techniques utilisées aussi bien en campagne de mesure qu'en laboratoire.

Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons dans un premier temps les différentes méthodes utilisées pour générer les radicaux et étudier les réactions les impliquant puis nous présenterons les différentes techniques de détection des radicaux.

1.3.1 Méthodes de mesure de la constante de vitesse dans des systèmes complexes

1.3.1.1 Méthode relative

Cette méthode est basée sur le suivi simultané de la décroissance temporelle d'une espèce réactive à étudier réagissant avec un oxydant et une autre espèce de référence dont la constante de vitesse avec l'oxydant est connue [8]. Le rapport entre le taux de décroissance du réactif dû à la réaction avec l'oxydant, tel que le radical OH ou l'atome de Cl, et le taux de décroissance du composé de référence permet d'obtenir la constante de vitesse du réactif avec cet oxydant.



La concentration de OH ou Cl est considérée comme identique entre les réactions (R 17) et (R 18) et les profils temporels peuvent être écrits comme suit :

$$\frac{d[\text{Réactif}]}{dt} = k_{17} [\text{Radical}][\text{Réactif}] \quad \text{Équation 1}$$

$$\frac{d[\text{Référence}]}{dt} = k_{18} [\text{Radical}][\text{Référence}] \quad \text{Équation 2}$$

L'intégration et la combinaison des deux équations Équation 1 et Équation 2 conduit à l'équation ci-dessous.

$$\ln \left\{ \frac{[\text{Réactif}]_{t=0}}{[\text{Réactif}]_t} \right\} = \frac{k_{17}}{k_{18}} \left[\ln \left\{ \frac{[\text{Référence}]_{t=0}}{[\text{Référence}]_t} \right\} \right] \quad \text{Équation 3}$$

où $[]_t$ est la concentration à un temps donné t et $[]_0$ est la concentration initiale. $k_{R\ 17}$ et k_{18} sont respectivement les constantes de vitesse des réactions (R 17) et (R 18). Pendant les mesures, les concentrations du réactif et de l'espèce de référence sont suivies en fonction du temps. L'Équation 3 est exprimée comme une fonction linéaire dont la pente est donnée par le rapport $\frac{k_{17}}{k_{18}}$. Ainsi, la constante de vitesse de la réaction (R 17) peut être calculée en utilisant la pente de la droite et la valeur de la constante de vitesse k_{18} . L'inconvénient de cette méthode est que des réactions secondaires hétérogènes pourraient se produire et entraîner des erreurs systématiques dans la mesure de la constante de vitesse. Un autre inconvénient est l'incertitude sur la constante de vitesse de la réaction de référence. Cette technique expérimentale est souvent utilisée dans les chambres de simulation atmosphérique.

1.3.1.2 Méthode de pseudo premier-ordre, génération continue en réacteur à écoulement

Dans cette méthode les radicaux sont produits continuellement grâce à une décharge électrique ou microonde dans un système à écoulement rapide. Les radicaux sont générés à l'intérieur d'un injecteur mobile, puis mélangés avec le partenaire de réaction dans le réacteur. Différents temps de réaction entre les radicaux et le réactif peuvent être obtenus plaçant à différentes distances l'injecteur mobile. La concentration des espèces radicalaires ou des produits de réaction est mesurée à l'extrémité du réacteur, à ces différentes positions de l'injecteur. La détermination de la constante de vitesse d'une réaction donnée par cette méthode se fait en appliquant l'approximation de pseudo premier ordre. Dans cette approximation, on considère que la concentration de l'un des deux réactifs est constante durant la réaction. Pour cela, ce réactif doit être en grand excès par rapport à l'autre. Prenons pour exemple une réaction élémentaire bimoléculaire de type $A + B \rightarrow C$ dans laquelle le réactif B est en grand excès par rapport A. L'équation différentielle qui régit la consommation de A via cette réaction peut s'écrire :

$$\frac{dA}{dt} = -k[A] \times [B] = -k' [A] \quad \text{Équation 4}$$

où $k' = k \times [B]$ est la constante de pseudo premier ordre.

L'intégration de l'Équation 4 donne :

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k't + \text{constante} \quad \text{Équation 5}$$

k' est obtenue en mesurant la décroissance logarithmique de l'espèce A en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de l'espèce [B].

1.3.1.3 Méthode de pseudo-premier ordre, génération pulsée

La méthode basée sur la génération des radicaux par photolyse a été développée par Norrish et Porter pour étudier les réactions rapides [9]. Dans cette technique les réactifs et les précurseurs sont mélangés et introduits ensemble dans la cellule de photolyse à une pression appropriée. Les radicaux sont formés dans la cellule suite à la photolyse, généralement par un laser pulsé ou une lampe UV pulsée, d'un précurseur présent dans le milieu réactionnel et l'évolution de sa concentration peut ensuite être suivie en utilisant une technique de détection résolue dans le temps t . La durée de l'impulsion de photolyse doit être courte comparée au temps de la réaction à étudier. En effet, cette durée peut être sur une échelle de temps de l'ordre de quelques nanosecondes ou millisecondes pour une impulsion de photolyse laser et de lampe UV respectivement.

Les avantages principaux de cette technique sont :

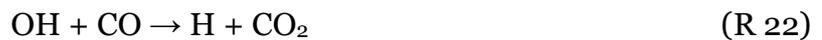
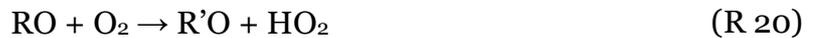
- 1-les réactifs et les radicaux ont une distribution de concentration homogène le long de la cellule
- 2- le temps zéro de la réaction est facile à déterminer et correspond à l'impulsion de photolyse et
- 3-.les radicaux sont créés et mesurés au centre du réacteur et donc les pertes sur les parois sont généralement minimisées.

Il est à noter que la technique de photolyse pulsée est utilisée durant cette thèse pour étudier la cinétique des radicaux HO_x et RO_2 .

1.3.2 Techniques de détection des radicaux après amplification et conversion chimique

1.3.2.1 Technique PERCA

La technique par amplification chimique (PERCA), inventée au début des années 1980 par Cantrell et coll. [10], permet de mesurer la somme des radicaux peroxy (RO_2 et HO_2). L'air ambiant est aspiré dans une cellule où la conversion des radicaux peroxy est assurée par la présence de NO et CO en NO_2 et CO_2 via des réactions en chaîne. Au cours de ces réactions, NO assure la conversion du RO_2 et HO_2 en OH et NO_2 . Le cycle de réaction est amplifié par CO qui réagit avec OH pour donner à nouveau le radical HO_2 .



L'espèce détectée est NO_2 . Le cycle est relativement rapide, car une concentration de CO élevée, autour de 10%, est ajoutée et la concentration de NO_2 finale est généralement 50-150 fois plus grande que la concentration initiale de RO_2 dans le mélange. La détection de NO_2 est effectuée par trois méthodes : soit par un détecteur de chimiluminescence avec luminol [11], par FIL [12] ou par CRDS [13]. La concentration des radicaux peroxy dans le réacteur peut être définie par la différence de la somme de la concentration de NO_2 et O_3 présent dans l'air ambiant (l' O_3 ambiante peut réagir avec NO pour former NO_2) et la concentration de NO_2 formée durant l'amplification divisée par le facteur d'amplification CL (Chain Length). Ce dernier est défini comme le nombre de NO_2 formés par un radical HO_2 initial.

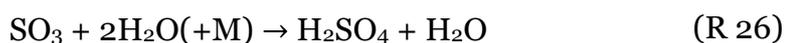
$$[HO_2 + RO_2] = \frac{\Delta NO_2}{CL} \quad \text{Équation 6}$$

Les désavantages les plus importants de la technique PERCA sont : (a) la dépendance du facteur d'amplification (CL), et donc la sensibilité de l'instrument, avec l'humidité ambiante [14, 15, 16], (b) la non sélectivité de détection entre les radicaux RO_2 et HO_2 .

Cependant, une nouvelle méthode a été développée afin de mesurer séparément les radicaux HO₂ et RO₂ à partir d'un instrument PERCA/FIL [12]. Cette méthode est basée sur le fait que les pertes dues à des réactions hétérogènes sont plus importantes pour HO₂ que pour les radicaux RO₂.

1.3.2.2 PERCIMS (Peroxy Radical Chemical Ionization Mass Spectroscopy)

La méthode CIMS est basée sur la conversion chimique de OH, dans un réacteur à pression atmosphérique, en acide sulfurique (H₂SO₄) qui sera ensuite détecté par spectroscopie de masse à ionisation chimique. Cette conversion chimique est effectuée en faisant réagir le radical OH avec SO₂ en présence de l'oxygène. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



La molécule d'acide sulfurique formée par la réaction (R 26) est ensuite ionisée en HSO₄⁻ par réaction de transfert de charge avec l'ion NO₃⁻, généré séparé de l'air de l'échantillon. La concentration des radicaux OH dans le réacteur est obtenue indirectement en utilisant les concentrations de H₂SO₄ et de NO₃⁻ mesurées par la technique de la spectroscopie de masse à ionisation chimique. La limite de détection en OH de cette technique est environ 10⁵ cm⁻³ pour un temps d'acquisition de 5 min [17].

La technique CIMS peut aussi être dédiée à la mesure de la somme des radicaux (RO₂ + HO₂) en le combinant avec un réacteur de conversion de ces radicaux en H₂SO₄ via l'enchaînement de réactions suivant, similaire à la technique PERCA :



Le radical OH formé par la réaction (R 29) est ainsi converti en H₂SO₄ via l'enchaînement des réactions (R24-R26). Dans ce cas, H₂SO₄ peut être aussi mesuré par la technique CIMS.

La spéciation entre les radicaux HO₂ et RO₂ est basée sur la dépendance de l'efficacité de conversion de RO₂ en fonction de la concentration de O₂ et de NO, permettant de mesurer la somme de HO₂ + RO₂ ou seulement HO₂.

1.3.3 Techniques de détection des radicaux par spectroscopie d'absorption

L'interaction rayonnement matière (atomes, molécules ou radicaux) peut provoquer l'absorption qui est suivie d'une émission de la lumière ou autres processus de transfert d'énergie. La spectroscopie est la science qui étudie cette interaction. Suite à l'absorption d'un photon, l'espèce peut se trouver dans un état d'énergie élevée appelée état excité. Le type d'excitation dépend de la longueur d'onde de la lumière émise mais également de la nature de la matière. En effet, les électrons sont généralement promus sur une orbitale d'énergie élevée par des sources de lumière qui émettent dans l'ultraviolet ou dans le visible, les vibrations sont excitées par la lumière infrarouge et les rotations sont excitées par des rayonnement microondes. Pour les radicaux peroxydes, les transitions électroniques peuvent avoir lieu également suite à des excitations par des rayonnements dans le proche IR.

L'énergie absorbée peut être cédée par l'émission d'un photon à différentes longueurs d'onde (phosphorescence, fluorescence) ou à la même longueur d'onde que l'excitation (diffusion). Le spectre d'absorption est le résultat de la mesure de l'absorption de la lumière par les espèces en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Ce spectre est utilisé pour identifier et quantifier une espèce grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\sigma(\lambda) \times C \times l} = I_0 e^{-\alpha(\lambda)} \quad \text{Équation 7}$$

avec : $I_0(\lambda)$ l'intensité initiale émise par la source de rayonnement

$I(\lambda)$ l'intensité de rayonnement après le passage à travers l'espèce absorbante,

l la longueur de chemin d'absorption,

C la concentration de l'espèce absorbante.

Le paramètre $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ . La section efficace d'absorption est une propriété caractéristique de chaque espèce.

Dans cette section nous nous proposons de décrire certaines techniques spectroscopiques utilisées pour la détection des radicaux HO_x (x= 1, 2) et RO₂.

1.3.3.1 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)

Le DOAS est une technique basée sur la spectroscopie d'absorption et est utilisée entre autres pour détecter les radicaux OH dans l'atmosphère ouverte. Pour cela, cette technique est composée de quatre éléments: (a) d'une cavité de réflexion de longueur de plusieurs mètres, formée par un miroir d'entrée et des miroirs de fond, (b) une source lumineuse (soit large bande, soit un laser dans le cas de la mesure de OH) dont la luminance doit être suffisamment élevée en raison de la longueur du chemin d'absorption et doit avoir un profil spectral homogène afin d'être sélectif: le faisceau doit faire plusieurs allers-retours dans la cellule pour avoir une bonne limite de détection, (c) dans le cas de l'utilisation d'une source large bande: un spectrographe à haute résolution pour distinguer les différentes raies d'absorption (d) une photodiode pour la détection de la lumière à la sortie de la cellule de réflexion.

L'avantage le plus important de la technique DOAS n'est qu'aucune calibration est nécessaire et elle repose sur la loi de Beer-Lambert décrite dans le paragraphe précédent. La concentration des radicaux OH peut être obtenue, ainsi, par une simple transformation mathématique de l'Équation 7.

$$[OH] = \frac{\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0}\right)}{\sigma_{OH,\lambda} \times l} \quad \text{Équation 8}$$

où $\sigma_{OH,\lambda}$ est la section efficace d'absorption de OH à longueur d'onde λ .

Pour le radical OH l'excitation, se fait autour de 308 nm où sa section efficace d'absorption est bien connue dans la littérature. La précision absolue de cette méthode n'est limitée que par la précision de la section efficace d'absorption et la longueur du chemin d'absorption. Cependant cette technique est beaucoup moins résolue spatialement que la technique FAGE (présentée dans la section 1.3.4) parce qu'elle nécessite un très long chemin d'absorption pour avoir une limite de détection de l'ordre de 10^6 cm^{-3} . Un seul instrument DOAS, installé dans la chambre SAPHIR à Jülich, est actuellement opérationnel dans le monde avec une limite de détection de $7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ à l'aide d'une cellule optique d'une longueur de 20 m [18].

1.3.3.2 Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS).

A la différence de la plupart des techniques de spectroscopie d'absorption, en CRDS, l'information sur l'absorption d'une espèce chimique à l'état gazeux n'est pas obtenue par la mesure directe de l'absorption mais en mesurant le taux de perte de lumière dans une cavité optique à haute finesse. Ce taux est obtenu à partir de la décroissance de l'intensité d'une impulsion laser injectée dans la cavité en fonction du temps.

Nous présentons dans ce paragraphe les propriétés d'une cavité optique simple. Ensuite, après une introduction historique, nous expliciterons le principe de mesure de la technique CRDS.

1.3.3.2.1 Cavité optique simple

Une cavité optique, souvent appelée résonateur optique, est un arrangement de différents composants optiques qui permet de confiner un rayon lumineux dans un chemin fermé grâce à des miroirs sur lesquels il se réfléchit. La cavité la plus simple est une cavité linéaire, ou à onde stationnaire, constituée de deux miroirs face à face de coefficient de réflectivité R et de rayon de courbure R_c séparés d'une distance L et perpendiculaires à un axe optique z [19]. Notons que pour confiner la lumière dans une cavité, sa géométrie doit répondre à certains critères de stabilité.

1.3.3.2.2 Condition de stabilité

Le mode stable pour une cavité optique est défini par sa capacité à supporter un rayon lumineux tout en maintenant une faible perte due à la diffraction sur les bords des miroirs. Géométriquement, c'est la condition dans laquelle le rayon lumineux fait un grand nombre d'aller-retour entre les miroirs de la cavité sans s'écarter de l'axe optique. On peut définir les deux paramètres géométriques associés à la cavité g_1 et g_2 en fonction de la distance entre les miroirs L et ces deux rayons de courbure R_{c1} et R_{c2} suivant les relations [19, 20]:

$$g_1 = 1 - \frac{L}{R_{c1}} \qquad g_2 = 1 - \frac{L}{R_{c2}} \qquad \text{Équation 9}$$

Théoriquement, la condition de stabilité d'une cavité optique linéaire, qui peut être obtenue à l'aide du formalisme matriciel de l'optique géométrique (souvent appelée loi ABCD), impose la relation suivante [19]:

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_{c1}}\right) \cdot \left(1 - \frac{L}{R_{c2}}\right) < 1 \quad \text{Équation 10}$$

Il est à noter que le signe des rayons de courbure R_{c1} et R_{c2} dépend du type des miroirs. En effet, il est négatif pour des miroirs convexes et positif pour des miroirs concaves.

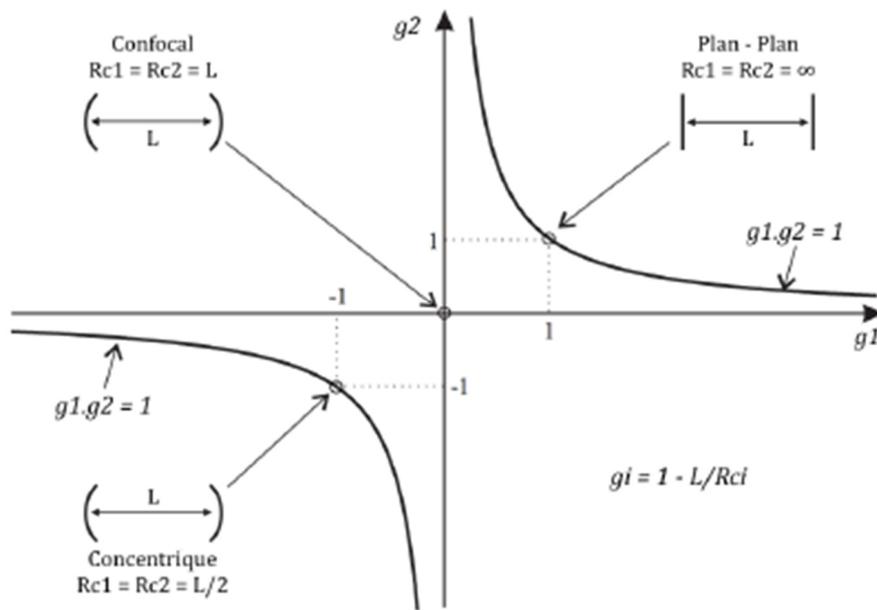


Figure 3: condition de stabilité d'une cavité optique

D'après la Figure 3, la condition de stabilité d'une cavité optique linéaire est représentée par deux hyperboles. Les zones d'instabilités sont en dehors du produit $g_1 g_2 = 1$ et les deux axes g_1 et g_2 . Dans la zone de stabilité, on distingue trois configurations stables différentes. La cavité est dite :

(a) concentrique si $R_{c1} = R_{c2} = \frac{L}{2}$,

(b) Plan-plan si $\frac{1}{R_{c1}} = \frac{1}{R_{c2}} = 0$ et

(c) confocal dans le cas où $R_{c1} = R_{c2} = L$. La cavité reste stable tant que la distance entre les deux miroirs L est inférieure ou égale à deux fois le rayon de courbure R_c ($L \leq 2R_c$).

1.3.3.2.3 Modes de résonance d'une cavité

La propagation d'une onde électromagnétique dans une cavité optique doit obéir aux équations de Maxwell en tenant en compte des conditions aux limites imposés par les miroirs de la cavité. Dans le cadre de l'approximation paraxiale d'un rayon lumineux qui se propage dans une cavité optique, en respectant une faible inclinaison par rapport à l'axe optique z , on montre que la forme du champ électromagnétique est décrite par des faisceaux gaussiens [20, 21].

La partie spatiale de chaque solution peut être écrite, selon le système de coordonnées choisi, comme la combinaison linéaire des modes d'Hermite-Gauss pour une symétrie rectangulaire ou des modes de Laguerre-Gauss pour une symétrie circulaire. Ces modes sont désignés par TEM_{mn} (pour un champ électromagnétique transverse). Les indices m et n sont respectivement les nœuds du mode TEM dans les directions x et y . La distribution spatiale de l'intensité de la lumière dans le plan (x,y) , orthogonal à l'axe optique z , pour une symétrie rectangulaire est représentée sur la Figure 4 (mode transverse) . L'expression de l'amplitude du champ électrique correspondant est donnée par [20, 21, 22]:

$$E_{mn} = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} H_m\left(\frac{\sqrt{2}x}{w(z)}\right) H_n\left(\frac{\sqrt{2}y}{w(z)}\right) e^{-\frac{r^2}{w(z)^2} + i\frac{kr^2}{2R(z)} - i(m+n+1)\arctan\frac{z}{z_R} + i(kz - \omega t)} \quad \text{Équation 11}$$

où $r^2 = x^2 + y^2$, $R(z) = z\left(1 + \frac{z_R^2}{z^2}\right)$ est le rayon de courbure du front d'onde,

$\omega(z) = \omega_0\left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)$ est le rayon de faisceau,

ω_0 est le waist indiquant le rayon minimale du faisceau,

$z_R = \pi \frac{\omega_0^2}{\lambda}$ est la longueur de Rayleigh.

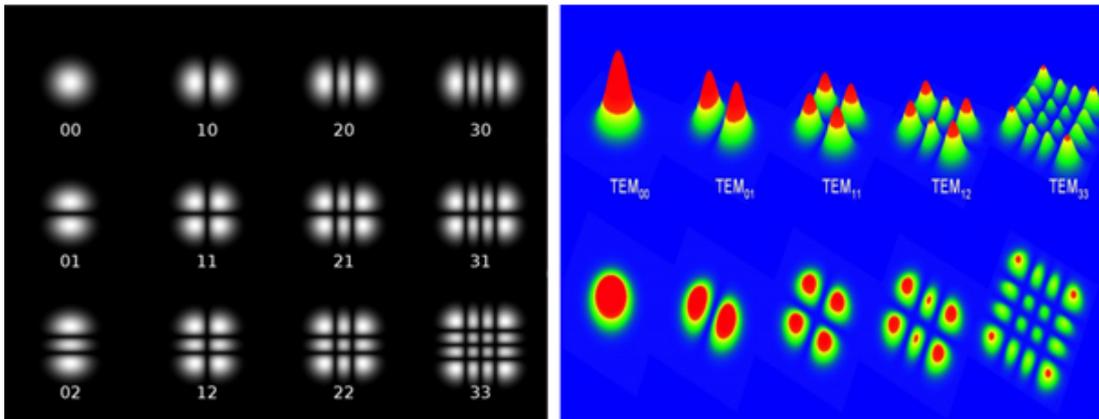


Figure 4: Répartition transverse de quelques modes TEM_{mn} pour une symétrie rectangulaire (modes d'Hermite-Gauss) [19].

Le mode TEM₀₀ (m=n=0) est le plus simple parmi les modes. Ce mode nommé mode fondamental, ou axial, a la plus forte intensité. La Figure 5 montre la propagation du mode axial TEM₀₀.

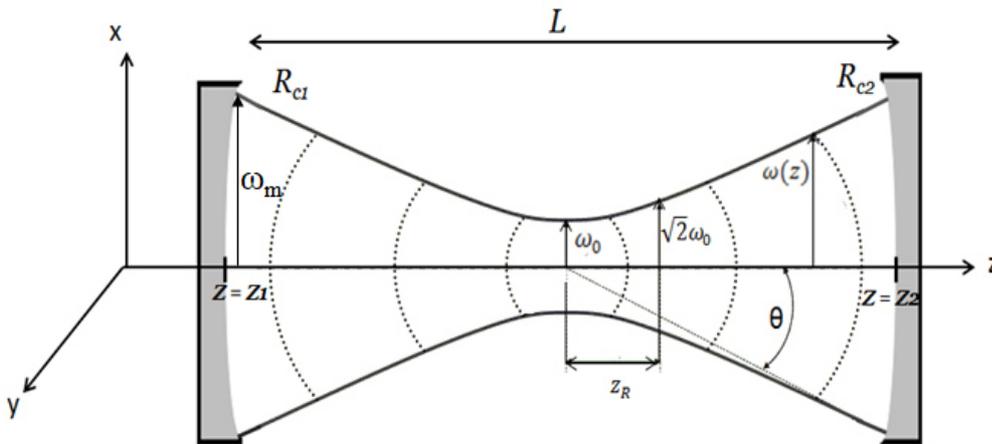


Figure 5: Représentation schématique du mode fondamentale TEM₀₀ d'une cavité optique.

Le paramètre ω₀ est le waist indiquant le rayon minimal du faisceau se situant au centre de la cavité, le paramètre ω_m = ω(z₁) = ω(z₂) est le rayon de faisceau à la surface des miroirs, z_R est la distance de Rayleigh. Pour une cavité confocale ces paramètres sont données par [19]:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \left[\frac{L}{4} (2R_c - L) \right]^{\frac{1}{4}} \quad \text{Équation 12}$$

$$\omega_m = \omega_0 \frac{2R_c}{2R_c - L} \quad \text{Équation 13}$$

$$z_R = \pi \frac{\omega_0^2}{\lambda} \quad \text{Équation 14}$$

Une condition supplémentaire pour piéger la lumière dans une cavité optique, est que l'interférence de la lumière, avec la cavité soit constructive lorsqu'elle se recouvre. En effet, le déphasage subi par le champ électromagnétique pour chaque aller-retour doit être un multiple entier de 2π . En tenant compte des deux termes $i(m + n + 1) \arctan \frac{z}{z_R}$ et $i(kz)$ figurant dans l'Équation 11, la fréquence de résonance associée au champ électromagnétique dans la cavité peut s'écrire [19] :

$$\nu_{mnq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) (\arctan \sqrt{\frac{z_2}{z_R}} - \arctan \sqrt{\frac{z_1}{z_R}}) \right] \quad \text{Équation 15}$$

où c est la vitesse de la lumière, q est l'ordre du mode longitudinal, z_1 et z_2 correspondent aux positions des deux miroirs. Cette relation montre qu'à chaque ordre (m, n) il existe une infinité de modes TEM_{mnq} . Par une simple transformation des positions des miroirs z_1 et z_2 en fonction de L , R_{c1} et R_{c2} , l'expression de la fréquence (Équation 15) devient :

$$\nu_{mnq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) (\arctan \sqrt{\pm g_1 g_2}) \right] \quad \text{Équation 16}$$

La différence en fréquence entre deux modes longitudinaux consécutifs d'ordre q et $q+1$, est appelée intervalle spectral libre de la cavité (ISL ou FSR en anglais pour Free spectral Range) qui peut s'écrire [19] :

$$\text{ISL} = \Delta\nu = \frac{c}{2L} \quad \text{Équation 17}$$

Si la longueur de cavité L est un multiple de la moitié de la longueur d'onde λ , alors la lumière piégée à l'intérieur de la cavité suit des interférences constructives, ce qui signifie qu'au moins un mode de la cavité sera en résonance avec la longueur d'onde du faisceau.

$$L = \frac{\lambda}{2} \quad \text{Équation 18}$$

Un schéma simple de la structure du mode à l'intérieur de la cavité est illustré sur la Figure 6.

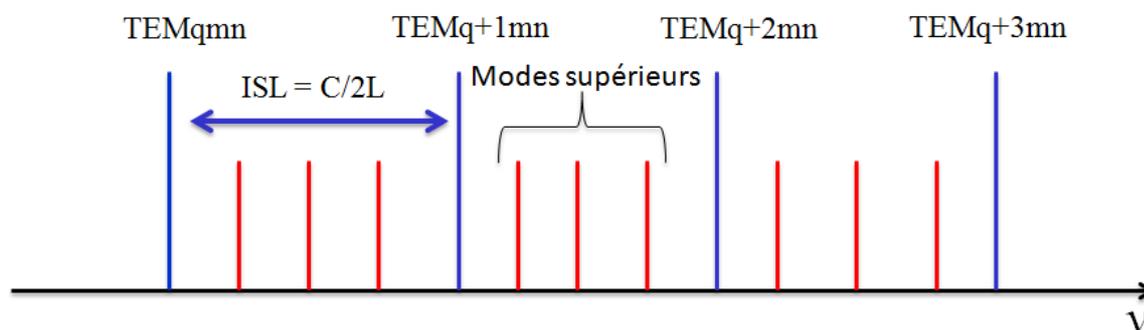


Figure 6: Représentation schématique de la structure des fréquences des modes de résonance dans une cavité optique.

1.3.3.3 CRDS : de la réflectivité des miroirs vers les propriétés des gaz

L'émergence des miroirs diélectriques de haute réflectivité dans les années 80 a ouvert la voie au développement de la CRDS. La mesure de leur coefficient de réflexion, n'est pas, en pratique, simple de part la faible différence d'intensité avant et après la réflexion du faisceau sur ces miroirs. Sander a donc pensé à l'utilisation d'une cavité optique à haute finesse [23].

En 1984 Anderson, Frisch et Masser [24] observent que la décroissance dans le temps, de l'intensité de la lumière transmise d'un faisceau piégé dans une cavité optique résonante est de forme exponentielle. Les auteurs établissent une relation entre la constante de temps et la perte sur les miroirs permettant de déterminer leur réflectivité de manière simple et précise.

Le premier dispositif CRDS appliqué à l'absorption de molécules, basé sur ces travaux, est présenté en 1988 dans la publication de O'Keefe et Deacon [25]. Ils montrent qu'un instrument qui avait été utilisé pour mesurer la réflectivité des miroirs peut aussi être utilisé pour étudier des propriétés d'un gaz absorbant. En effet, ils montrent expérimentalement que la constante de temps de la lumière dans la cavité est aussi liée à l'absorption du gaz présent dans la cavité optique. Huit ans plus tard, Lehman et al. [26] proposent l'utilisation des sources de grande cohérence temporelle comme les lasers continus et les diodes au lieu des lasers impulsionnels pour améliorer la sensibilité et la résolution spectrale de la technique.

1.3.3.3.1 Signal CRDS sans absorbant

La technique de la spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) est basée sur la mesure de la décroissance exponentielle, en fonction du temps, de l'intensité d'un faisceau lumineux confiné à l'intérieur d'une cavité optique à haute finesse. La figure ci-dessous montre de manière schématique une cavité optique linéaire formée par deux miroirs à haute réflectivité, de coefficient de réflectivité R et de transmission $T = 1 - R$, séparés par une distance L .

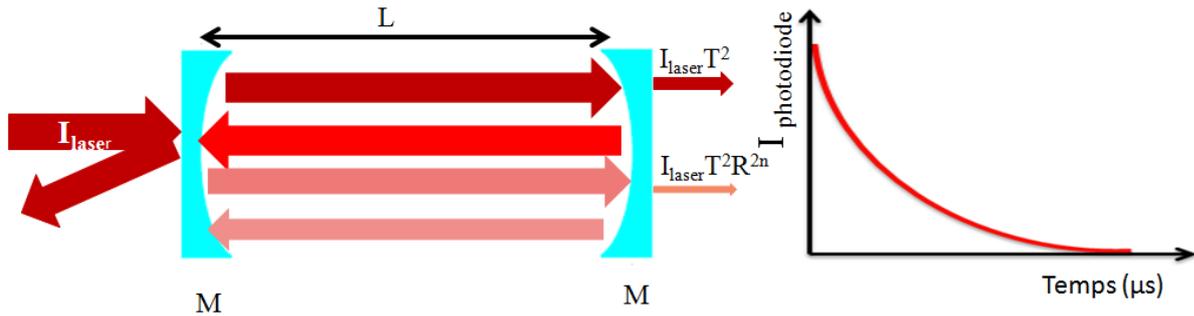


Figure 7: Représentation schématique du principe de la technique CRDS:

Considérons une impulsion laser d'intensité I_{laser} qui arrive au niveau de l'un des miroirs de la cavité (voir Figure 7). Le coefficient de réflexion des miroirs étant proche de l'unité, seule une faible quantité de photons est transmise au sein de la cavité, tandis que la majeure partie va se réfléchir. Le faisceau piégé dans la cavité va se réfléchir en perdant une partie de son énergie par transmission à chaque aller-retour sur les deux miroirs. Après un passage dans la cavité, l'intensité de la première impulsion à la sortie du second miroir peut s'écrire [27] :

$$I_0 = I_{laser} T^2 \quad \text{Équation 19}$$

Après le premier aller-retour l'intensité sera diminuée d'un facteur R^2 , due à la perte sur les miroirs, et d'un facteur R^{2n} après n allers-retours. L'expression de l'intensité I_n est donnée par [27]:

$$I_n = I_{laser} T^2 R^{2n} = I_0 e^{2n \ln(R)} \quad \text{Équation 20}$$

Le coefficient de réflectivité est proche de l'unité ce qui permet de décrire $\ln(R) \approx -(1-R)$. En substituant ce terme dans l'Équation 20 on obtient :

$$I_n = I_0 e^{-2n(1-R)} \quad \text{Équation 21}$$

Le temps mis par le rayon lumineux pour faire n allers-retours au sein de la cavité est $t = \frac{2nL}{c}$ ou c et L sont respectivement la vitesse de la lumière et la distance entre les deux miroirs de la cavité. En tenant compte de ce paramètre l'Équation 21 est donnée par :

$$I_n = I_0 e^{-\frac{tc}{L}(1-R)} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad \text{Équation 22}$$

où,

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad \text{Équation 23}$$

La constante du signal de décroissance τ_0 est appelée temps de déclin (ring-down) de la cavité. Ce paramètre correspond au temps durant lequel l'intensité I_0 est divisé par e . La décroissance de l'intensité d'un faisceau lumineux piégé dans une cavité optique à vide ne dépend que de la réflectivité des miroirs. Nous discutons dans le paragraphe suivant le cas où la cavité CRDS contient une espèce absorbante.

1.3.3.3.2 Signal CRDS en présence d'un absorbant

L'interaction entre le rayonnement laser et les molécules d'un absorbant présent au sein de la cavité CRDS augmente la vitesse d'atténuation de l'intensité lumineuse. Considérons un gaz présent à une concentration N dans la cavité et ayant une section efficace d'absorption σ_v , le temps de déclin τ_{abs} est donné par :

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c(1-R + N \cdot \sigma_v \cdot l)} \quad \text{Équation 24}$$

où l est le chemin d'absorption. Le produit $N \cdot \sigma_v$ est appelé coefficient d'absorption de l'espèce absorbante qui peut s'écrire en fonction du temps de déclin de la cavité à vide (Équation 23) et de la cavité qui contient l'espèce absorbante (Équation 24) comme suit:

$$N \cdot \sigma_v = \alpha = \frac{L}{l \cdot c} \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad \text{Équation 25}$$

Le coefficient d'absorption et la section efficace d'absorption étant connus, on peut alors déterminer la concentration absolue de l'espèce présente.

1.3.4 Fluorescence Induite par Laser et technique FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)

Le principe de la fluorescence induite par laser est basé sur l'interaction rayonnement matière. La technique consiste à exciter un atome, molécule, ou radical de son état électronique fondamental S_0 vers un état excité S_n en utilisant un rayonnement laser. La relaxation de l'espèce excitée est accompagnée par une émission radiative spontanée dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce. La relaxation peut se faire aussi via un processus non radiatif dans lequel l'excès d'énergie est cédé vers une autre molécule (O_2 , N_2 , He .). Le diagramme énergétique de Jablonski schématise l'ensemble de ces processus [28] (voir Figure 8)

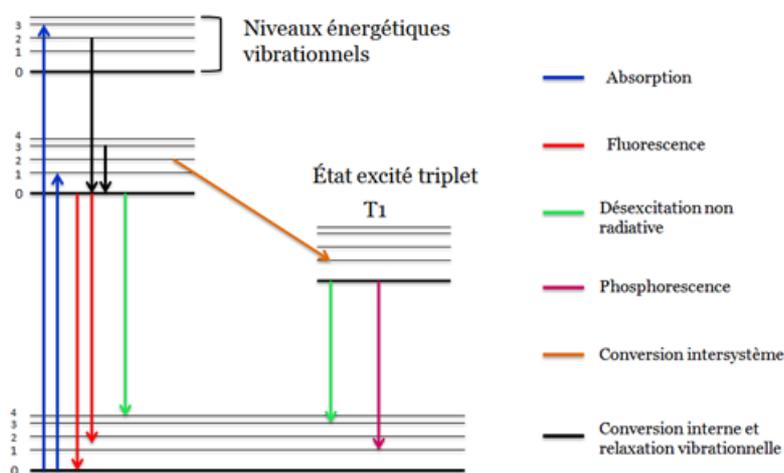


Figure 8: Diagramme énergétique de Jablonski [28]

Pour les transitions radiatives, le processus est appelé fluorescence si l'émission du photon se produit entre deux états de même spin ($S_1 \rightarrow S_0$). La durée de vie de la fluorescence est généralement entre 10^{-9} à 10^{-7} s. L'émission est appelée phosphorescence, si l'électron excité subit une conversion inter-système qui se traduit par la différence d'état de spin entre l'état électronique fondamental et excité. Pour les processus de désactivation non radiative il existe trois catégories. La conversion interne est une transition non radiative entre deux états électroniques de même spin. La relaxation vibrationnelle est une transition entre deux niveaux vibrationnels. La conversion inter-système est une transition entre deux états de spins différents.

Dans le cadre de cette thèse, la technique de la fluorescence induite par laser est utilisée pour détecter les radicaux OH.

Le radical OH est excité de son état électronique fondamental ($X^2\Pi$) vers le premier état vibrationnel excité du premier état électronique excité ($A^2\Sigma$) en utilisant des photons vers de 282 nm. La fluorescence de OH est détectée à 310 et 315 nm respectivement pour la transition A-X (1-1) et A-X (0-0). La Figure 9 montre le diagramme de la détection de OH par FIL.

L'intensité du signal de fluorescence observée dépend de plusieurs paramètres et peut être liée à la concentration de OH suivant la relation [29]:

$$I_{FIL} \propto G\theta\sigma[OH]I_{laser} \quad \text{Équation 26}$$

où I_{FIL} est l'intensité du signal de fluorescence, σ est la section efficace d'absorption du radical OH, G est l'efficacité de collection de la lumière, θ est le rendement quantique de la fluorescence.

Le rendement quantique de la fluorescence est défini comme la fraction de l'émission spontanée A sur la somme de tous les processus de relaxation comme l'émission spontanée A , la relaxation par quenching Q et la somme de tous les autres processus de relaxation [29].

$$\theta = \frac{A}{A + Q + \sum \text{autre processus de relaxation}} \quad \text{Équation 27}$$

La détection quantitative absolue du radical OH nécessite la connaissance de chaque processus de relaxation de chaque espèce présente dans le mélange réactionnel. Cela étant compliqué à déterminer, la FIL est plutôt utilisée, dans le cadre de ce travail, comme une technique relative mais elle peut être calibrée. Cette technique est très sensible avec une limite de détection de 10^9 - 10^{10} molécules/cm³ dans nos conditions. La configuration typique de cette technique nécessite : un laser d'excitation, un arrangement optique pour aligner le rayon lumineux dans le milieu d'absorption, une collection optique et un détecteur [29]. Il est à noter que la technique FAGE est aussi basée sur la fluorescence induite par laser. Cette technique est dédiée à la détection directe des radicaux OH et indirecte des radicaux HO₂ et RO₂ après conversion chimique en OH. Le radical OH est excité de son état électronique fondamental vers le premier état excité grâce à un laser à haute cadence qui émet dans l'ultraviolet à 308 nm (transition A-X(0-0)). Ce schéma d'excitation, qui nécessite la détection de la fluorescence à la même longueur d'onde que l'excitation (308 nm), est indispensable pour éviter le problème de photolyse de l'O₃ à 282 nm, qui en présence de H₂O va reformer OH et créera ainsi un signal parasite pour

les mesures atmosphériques. Le signal de fluorescence est directement proportionnel à la concentration de OH et est calibré pour accéder aux concentrations absolues.

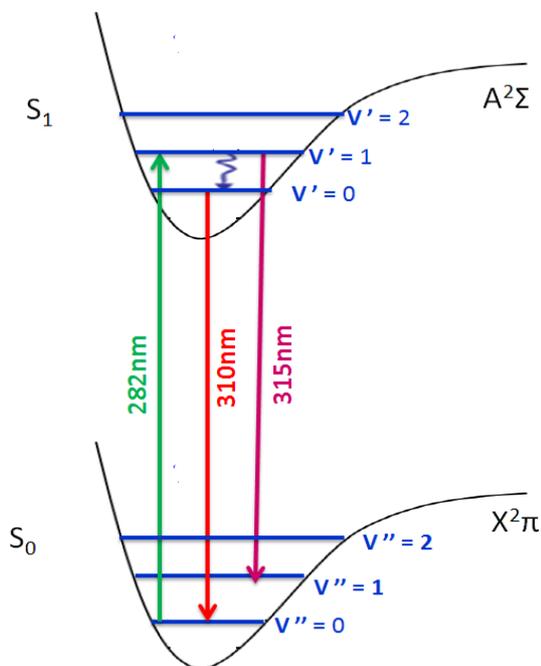


Figure 9: Courbe d'énergie potentielle du radical OH. La fluorescence de OH est détectée à 310 et 315 nm respectivement pour les transitions A-X(v'=1 - v''=1) et A-X(v'=0 - v''=0) [30].

Afin de limiter la relaxation collisionnelle, et donc avoir une durée de vie de fluorescence suffisamment longue comparée à celle de l'impulsion laser, les mesures sont effectuées à basse pression. L'utilisation d'un taux de répétition élevée du laser avec faible énergie par impulsion laser permet d'augmenter la sensibilité et la résolution temporelle.

Le radical HO₂ ne peut pas être mesuré par fluorescence parce qu'il se dissocie après l'excitation électronique. Pour cela ce radical est mesuré simultanément dans une seconde cellule de détection dans laquelle un excès de NO est ajouté au gaz échantillonné, ce qui conduit à la conversion de HO₂ en OH [31].



Certains radicaux RO₂ (précurseurs à double liaisons) peuvent être aussi convertis en OH par la réaction avec NO produisant ainsi le radical HO₂, qui sera ensuite converti en OH. Cette interférence est à quantifier dans chaque instrument FAGE.



La limite de détection est généralement de 10⁵ cm⁻³ pour les radicaux OH ambiants et de 10⁶ cm⁻³ pour les radicaux HO₂ [32]. La technique FAGE, en raison de sa grande sensibilité, est une technique bien adaptée pour les mesures sur terrain. Cette technique permet aussi des mesures cinétiques en laboratoire lorsqu'elle est couplée à un réacteur. L'inconvénient le plus important pour cette technique est l'interférence d'autres espèces.

Conclusion

Ce chapitre a décrit la structure de l'atmosphère en mettant l'accent sur la chimie troposphérique des radicaux RO₂ et HO_x. La complexité de cette chimie radicalaire a ouvert la voie au développement des différentes techniques dans le monde entier permettant de mieux comprendre la chimie de ces radicaux grâce à des mesures de terrain ou de laboratoire. Nous avons décrit certains dispositifs expérimentaux et techniques permettant de détecter des espèces radicalaires en laboratoire et dans l'atmosphère. Des notions de base théoriques de la technique de fluorescence induite par laser (FIL) et de spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS) ont été présentées. Ces deux techniques sont utilisées dans le dispositif expérimental mis en œuvre dans ce travail et seront décrites de façon détaillée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

2.1 Description

Nous présentons dans ce chapitre de façon détaillée le dispositif expérimental utilisé pour l'ensemble du travail de cette thèse. Ce dispositif est formé par une cellule de photolyse couplée à deux techniques de détection : la Fluorescence induite par laser (FIL) et la spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (ou cavity ring down spectroscopy, cw-CRDS) pour lesquelles deux axes de détection sont utilisés.

La cellule de photolyse est fabriquée de façon à pouvoir utiliser simultanément les deux techniques FIL et cw-CRDS, ce qui permet de mesurer simultanément trois espèces radicalaires. Les radicaux sont créés dans le réacteur grâce à un laser de photolyse qui émet dans l'ultraviolet (UV). Pour la détection, nous disposons de deux types de sources optiques d'excitation :

- 6 diodes laser à semi-conducteurs de type DFB (Distributed Feedback) émettant dans le proche infrarouge pour la technique CRDS,
- un laser à colorant qui émet dans l'UV à 282 nm pour la FIL.

La Figure 10 montre de manière schématique l'installation du dispositif expérimental. Le lecteur désirant plus d'informations pourra consulter les références [33, 34, 35].

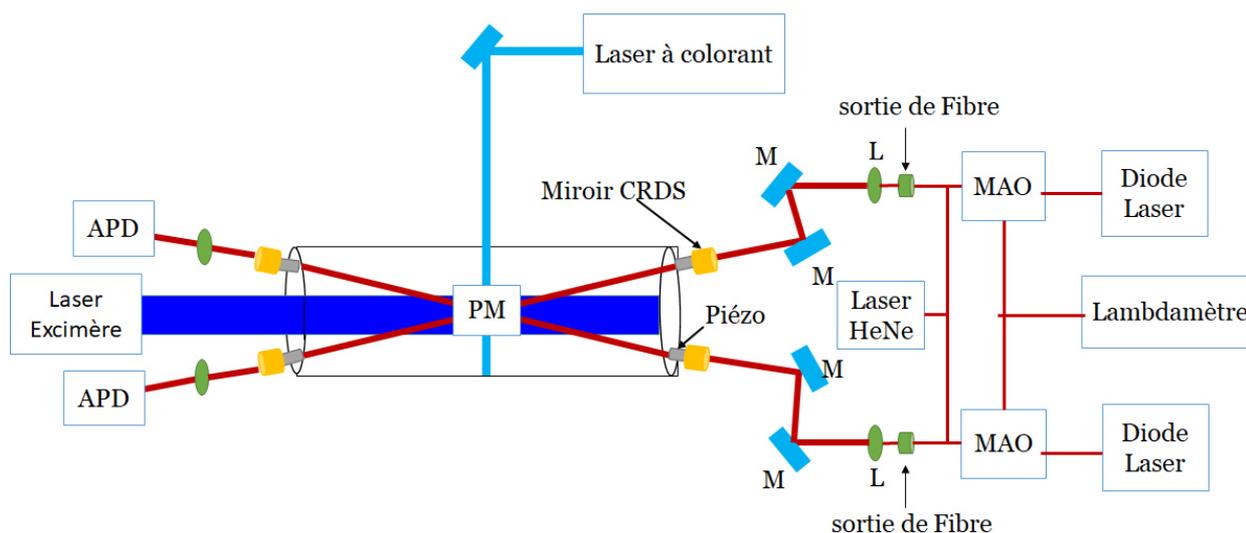


Figure 10: Vue schématique du dispositif expérimental, PM = Photomultiplicateur, APD = Avalanche photodiode, M = Miroir, MAO = Modulateur acousto-optique, L = Lentille.

Nous présentons dans le paragraphe suivant les trois parties du dispositif expérimental. La première partie détaille l'ensemble constitué de la cellule de photolyse, du laser de photolyse et de l'instrumentation dédiée à la gestion des gaz. La seconde partie décrit la technique FIL et la dernière partie détaille la technique cw-CRDS.

2.2 Cellule et source de photolyse

2.2.1 Cellule de photolyse

La cellule de photolyse est une enceinte en acier inoxydable formée de six tubes ayant chacun un diamètre interne de 6 cm. Ils sont assemblés selon trois axes XYZ, un long (X = 78cm) et deux courts (Y et Z = 27cm). Les six tubes sont connectés par l'intermédiaire d'une structure cubique centrale pour former une croix tridimensionnelle. La Figure 11 représente de manière schématique la cellule de photolyse.

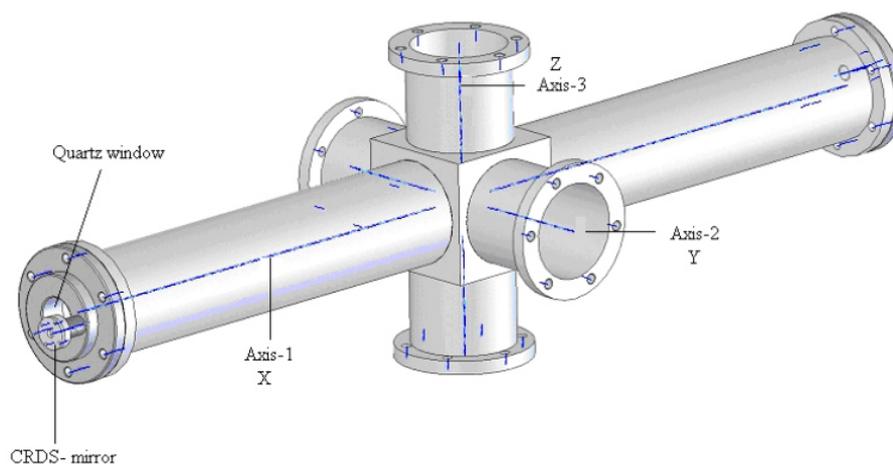


Figure 11: Représentation schématique de la cellule de photolyse [36].

Les trois axes X, Y et Z sont utilisés respectivement pour la photolyse ainsi que la détection de la CRDS, l'excitation de la FIL et la détection de la FIL.

La bride à l'extrémité de l'axe X fermant le tube est composée de trois parties (voir Figure 12). La première partie de diamètre légèrement supérieur à celui du tube, est directement fixée sur la cellule par des tiges filetées. Cette pièce est munie en son centre d'une ouverture circulaire de diamètre de 3 cm permettant l'entrée du faisceau de photolyse au travers d'une fenêtre en quartz transparente dans l'UV. Un tube de diamètre interne de 2

mm est fixé sur la bride permettant de passer un flux constant d'hélium pour protéger les miroirs contre les poussières et les gaz corrosifs.

La seconde pièce est un support de miroir cw-CRDS composé de deux brides, connectées entre elles par un transducteur piézoélectrique. L'utilisation des joints toriques pour connecter les différentes pièces permet de faciliter les mouvements afin d'aligner la CRDS et de protéger les deux brides (voir Figure 12).

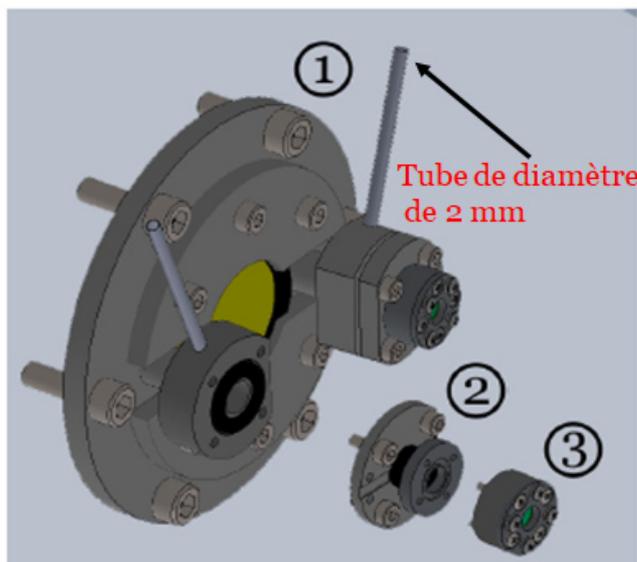


Figure 12: Brides de liaison entre les miroirs de la CRDS et le réacteur de photolyse [37].

L'angle entre l'axe de photolyse et l'axe CRDS est de 4° . L'ensemble a été conçu pour maximiser la longueur de chevauchement entre le volume où les radicaux sont générés par l'impulsion de photolyse laser et le faisceau laser cw-CRDS. La distance de chevauchement géométrique calculée est de 36 cm pour une largeur de faisceau de photolyse de 2,5 cm.

La bride fermant le tube à l'extrémité de l'axe Y est munie au centre d'une fenêtre de diamètre 2.5 cm permettant l'excitation de la FIL tandis que l'autre bride est conçue pour utiliser un thermocouple pour pouvoir mesurer la température du gaz à l'intérieur du réacteur.

La bride en haut de l'axe Z est aussi équipée d'une fenêtre en quartz transparente dans l'UV de diamètre de 6 cm permettant la détection du signal de FIL. L'ensemble du système

de détection est formé par deux lentilles (Thorlabs, focal 75 mm) pour collecter et focaliser le signal de fluorescence sur un photomultiplicateur (PM) fixé sur la bride.

Un filtre interférentiel (308 ± 10 nm) est monté devant le photomultiplicateur pour filtrer la diffusion de lumière issue du laser de photolyse et du laser d'excitation de la FIL.

2.2.2 Source de photolyse

Les radicaux sont générés dans le réacteur à l'aide d'un laser à excimère (abréviation de "excited state dimer" en anglais) Lambda Physik de série 202i. Celui-ci est composé d'une cavité dans laquelle un mélange gazeux formé par un gaz noble (choisi en fonction de la longueur d'onde voulue, Tableau 1) comme l'argon, le krypton ou le xénon combiné avec le fluor F_2 , est présent. L'état fondamental de la molécule excimère est instable. En effet, pour ce type de système, il n'existe pas d'état lié d'un atome du gaz noble et de l'atome de fluor dans le niveau fondamental mais, en revanche, il en existe dans les niveaux supérieurs (voir Figure 13) [38].

Tableau 1: Longueurs d'onde des photons émis par le dimère à l'état excité pour chaque type de gaz choisi.

Excimer	Longueurs d'onde (nm)
XeF	351
KrF	248
ArF	193

Le principe de fonctionnement du laser de photolyse est basé sur l'inversion de population. En effet, une décharge à haute tension appliquée au mélange gazeux mène à la création des molécules (Kr-F, Xe-F ou Ar-F) stables dans l'état excité et donc d'une inversion de population. Les molécules dans l'état électronique excité cèdent leur excès d'énergie par émission, rapide spontanée ou stimulée, d'un photon fortement énergétique dans l'UV qui dépend du gaz utilisé.

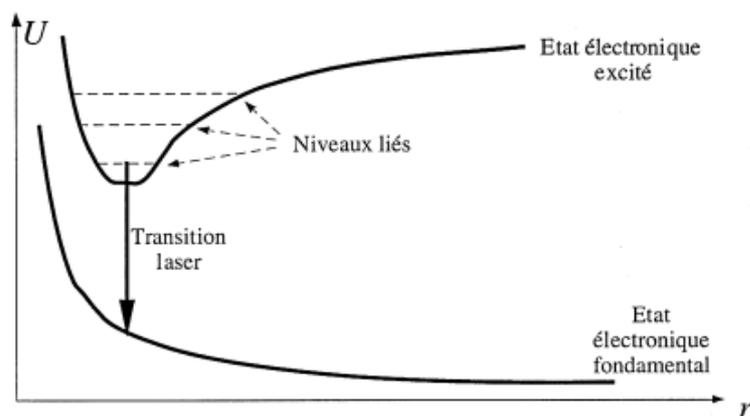


Figure 13: énergie d'interaction entre deux atomes de l'excimère en fonction de la distance interatomique r . La transition vers l'état fondamental est accompagnée par la dissociation de la molécule en deux éléments [38].

Le faisceau émis par le laser à excimère de forme rectangulaire de dimension 16 mm \times 28 mm à la sortie du laser, est redimensionné à 16 \times 20 mm à l'entrée du réacteur pour avoir une répartition homogène de l'énergie du faisceau de photolyse (voir paragraphe suivant). La durée de vie d'une impulsion laser est de l'ordre de 10 ns. L'énergie mesurée à la sortie du laser peut varier sur une grande plage de 200 à 600 mJ/impulsion (conduisant à des énergies de 50 à 150 mJ/cm² à l'intérieur de la cellule de photolyse) en fonction du mélange de gaz et de son vieillissement. Le taux de répétition maximal qui peut être atteint par le laser est 10 Hz.

2.2.2.1 Uniformité de l'énergie, divergence et alignement du faisceau de laser de photolyse

Dans le cadre de ce travail, des réactions radical-radical ont été étudiées et il est donc important de caractériser le faisceau de photolyse afin d'éviter l'inhomogénéité de la concentration des radicaux qui peut engendrer des erreurs sur la détermination de la concentration absolue et donc sur l'étude cinétique de ces radicaux. Il y a trois possibilités qui pourraient induire des erreurs systématiques dans notre configuration et qui sont schématisées sur la Figure 14.

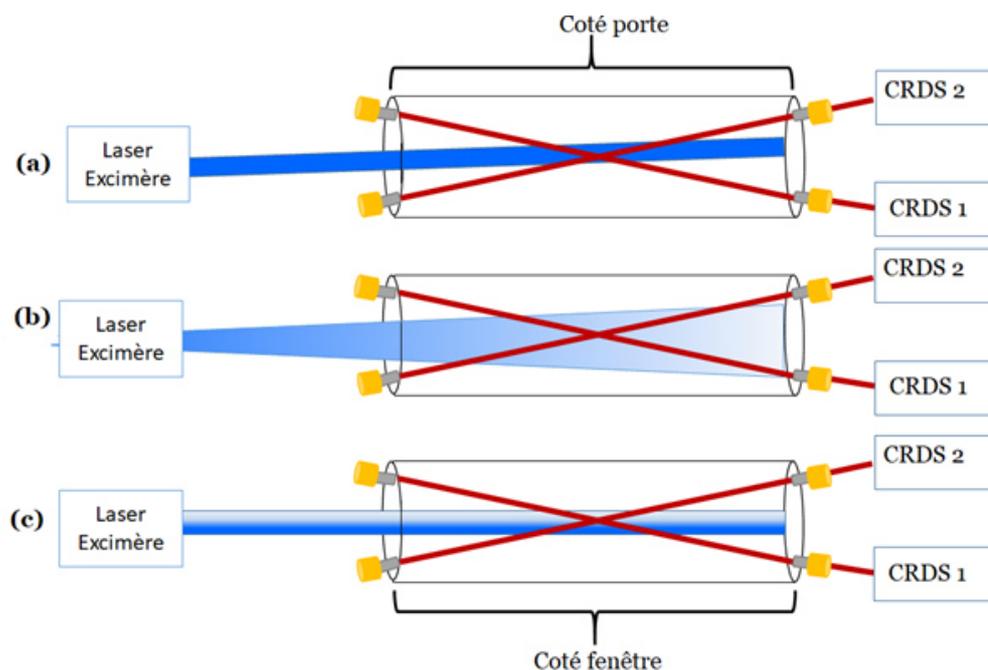


Figure 14: Trois problèmes possibles avec le laser de photolyse : (a) le laser n'est pas parfaitement aligné avec l'axe de la cellule (b) le faisceau est divergent (c) le profil d'énergie du faisceau est inhomogène.

(a) Si le faisceau du laser de photolyse n'est pas parfaitement aligné sur l'axe du réacteur cela aurait une influence sur la longueur du volume d'absorption, c'est-à-dire le chevauchement entre le faisceau cw-CRDS et le faisceau laser de photolyse, induisant des erreurs dans le calcul de la concentration absolue des radicaux générés dans le réacteur. Dans le cas où le laser est bien aligné, l'angle défini par l'axe des cavités optiques et l'axe de photolyse est de 4° ce qui donne pour une largeur de faisceau de photolyse de 2,5 cm une longueur d'intersection de 36 cm entre les rayonnements de photolyse et des cavités CRDS. Si le laser de photolyse est mal aligné, prenons par exemple une erreur de 1° sur l'alignement du faisceau de photolyse, cette erreur va changer la longueur de chevauchement de 36 cm à 48,07 pour un axe CRDS et à 28,7 cm pour l'autre. Dans ce cas, si on s'intéresse à la réaction de deux radicaux dont l'un est mesuré sur la voie cw-CRDS 1 et l'autre sur la voie cw-CRDS 2, les concentrations absolues seront affectées d'une erreur systématique qui impactera l'étude cinétique de cette réaction.

Pour pallier ce problème, les deux cw-CRDS sont d'abord alignées avec des miroirs de réflexion identique pour mesurer HO_2 sur les deux voies. Les profils temporels de la concentration (ou absorbance) du radical HO_2 sont mesurés simultanément sur les deux voies. Dans le cas où le faisceau du laser de photolyse entre avec un angle par rapport à

l'axe du réacteur, la longueur du chemin d'absorption serait plus longue pour une voie cw-CRDS que sur l'autre conduisant à une absorption, et donc une concentration de HO₂ apparente, différente de HO₂ sur les deux voies.

On estime que le laser est bien aligné lorsque les concentrations absolues de HO₂ mesurées sur les deux voies sont égales et diffèrent de moins de 5% (incertitude expérimentale). La Figure 15 montre un exemple de mesure de la variation de la concentration en fonction du temps de HO₂ sur les deux voies CRDS. Les radicaux HO₂ ont été générés par la photolyse de (COCl)₂ à 248 nm en présence de méthanol et d'oxygène. Les profils sont ajustés par une régression linéaire afin de déterminer le coefficient d'absorption de HO₂ à t = 0s. Sur la figure, la différence entre les coefficients d'absorption de HO₂ mesurée sur les deux voies est inférieure à 5% montrant que le faisceau de photolyse était bien aligné.

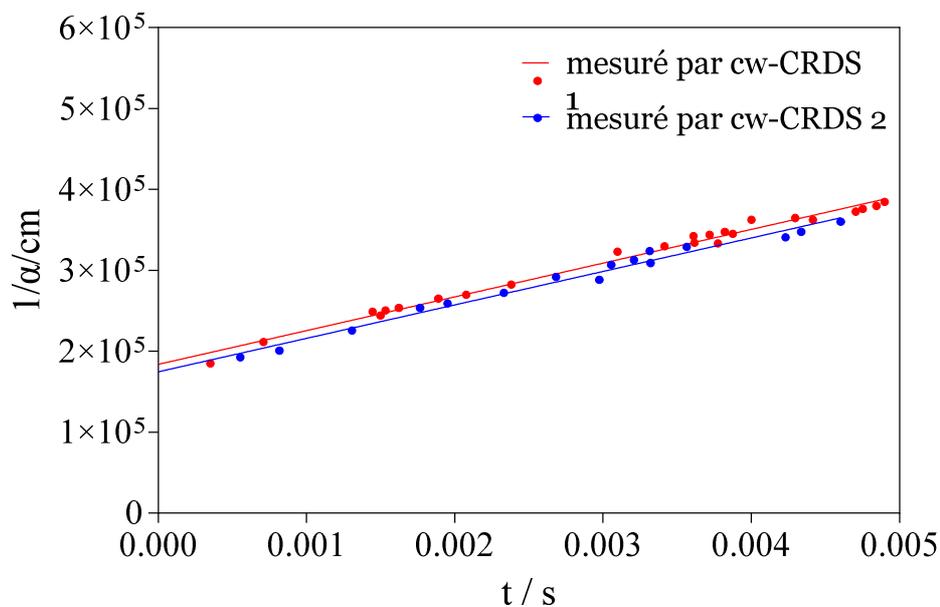


Figure 15: Variation de l'inverse du coefficient d'absorption de HO₂ en fonction du temps mesurée sur la voie cw-CRDS 2 (en bleu) et sur la voie cw-CRDS 1 (en rouge).

(b) Si le faisceau de photolyse est divergent, deux effets sur la détermination de la concentration absolue au sein du réacteur sont attendus :

- (i) une modification de la zone de chevauchement, plus longue par rapport au calcul fait avec un faisceau collimaté et,
- (ii) une concentration des radicaux plus élevée proche de la fenêtre d'entrée comparé à la fenêtre de sortie en raison de la diminution de l'énergie laser par cm² quand le faisceau s'approche de la fenêtre de sortie.

Pour vérifier la divergence du faisceau laser, dans un premier temps, la taille du faisceau, visualisée par un impact sur un papier photosensible à l'entrée, au centre et à la sortie de la cellule a été mesurée. Ce test montre une divergence à peine visible, en accord avec la spécification donnée par le constructeur Lambda Physik (divergence de $0,17^\circ$). Un second essai, plus précis, a été réalisé en mesurant le profil d'absorption du radical HO_2 en utilisant seulement une fraction du faisceau de photolyse dans la cellule en le divisant en deux parties égales (la largeur du faisceau est de 2,5 cm et donc une fraction de 1,25 cm est utilisée) grâce une fente de largeur et de hauteur ajustable. La fente a été également construite pour être mobile perpendiculairement au faisceau de photolyse (voir Figure 16).

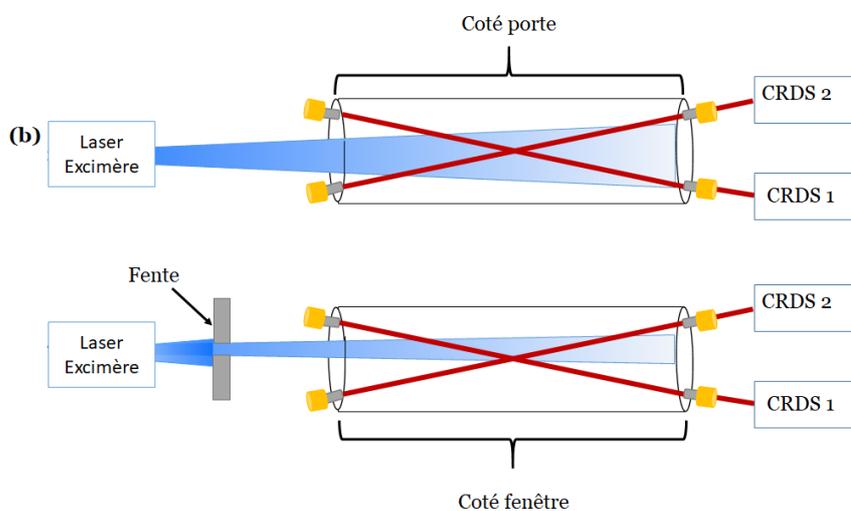


Figure 16: représentation schématique du système utilisé pour caractériser la divergence du faisceau.

Deux expériences ont été menées : une avec la partie côté *fenêtre du laboratoire* (venant de la configuration du laboratoire) ouverte (appelé F), l'autre avec la partie du côté *porte* du laboratoire de la fenêtre de photolyse est ouverte (appelé P). Par exemple, la cw-CRDS 1 sonde le volume à l'entrée de la cellule tandis que la cw-CRDS 2 sonde le volume à la sortie de la cellule. Si le faisceau de photolyse diverge, les coefficients d'absorption à $t=0$ s mesurés sur les deux voies cw-CRDS peuvent toujours être égaux, mais la décroissance sera différente : en effet, la CRDS 1 sonde un volume avec une concentration de radicaux plus élevée mais sur un chemin plus court que la CRDS 2 (décroissance plus lente sur la CRDS 2). Les résultats sont présentés sur la Figure 17 en forme de l'inverse de l'absorption de HO_2 . L'ordonnée à l'origine représente la concentration initiale ($I = 1 / ([\text{HO}_2] \times \sigma)$) : on observe que pour l'expérience P la concentration est plus élevée de 16% par rapport à l'expérience F : ceci peut être dû à une légère inhomogénéité du faisceau (voir plus bas).

Les pentes sont en bon accord entre les 4 signaux même si une petite (voir Tableau 2) déviation, en accord avec un faisceau légèrement divergent, est observée : les pentes des expériences CRDS2 F et CRDS1 P (sondant les volumes « concentrés ») sont légèrement plus élevés que les pentes des expériences CRDS2 P et CRDS1 F (sondant les volumes « dilués »). Les différences sont néanmoins très faibles, dans l'incertitude expérimentale, et nous pouvons considérer que notre faisceau de photolyse est collimaté.

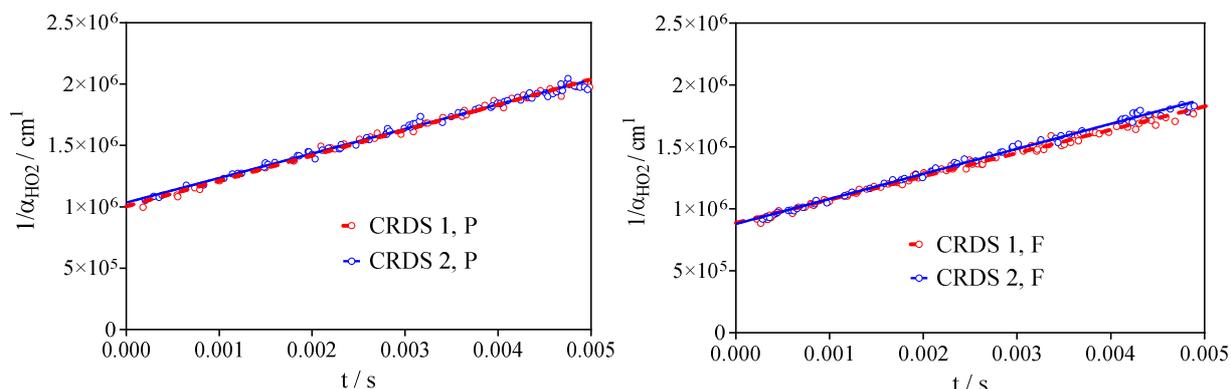


Figure 17: Variation de l'inverse du coefficient d'absorption du radical HO₂ en fonction du temps mesuré par les deux cw-CRDS dans le cas où la moitié du faisceau du côté fenêtre (figure à gauche) ou du côté porte (droite) entre dans la cellule.

Les résultats des régressions linéaires pour les 4 expériences sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2: L'ordonnée à l'origine (I) et la pente (m) obtenus à partir de la régression linéaire de chaque nuage de points de la Figure 17.

	CRDS 2, P	CRDS 1, P	CRDS 2 / CRDS 1	CRDS 2, F	CRDS 1, F	CRDS 2 / CRDS 1
I/ 10 ⁶ cm	1,03 ± 0,01	1,00 ± 0,02	1,03	8,78 ± 0,12	8,85 ± 0,10	0,99
m/10 ⁸ cm s ⁻¹	2,00 ± 0,04	2,07 ± 0,06	0,97	2,02 ± 0,04	1,89 ± 0,04	1,07

(c) Si l'énergie du laser est répartie de façon non homogène dans le faisceau, cela conduit à une distribution inhomogène de la concentration des radicaux et donc un taux de réaction radical-radical plus rapide dans un volume et plus lent dans l'autre. Ce dernier point ne pourra pas être mis en évidence par les techniques CRDS ou FIL parce qu'elles sondent toutes les deux la largeur totale du faisceau laser et donc seulement les

concentrations moyennes sur tout le chemin d'absorption sont observées. Pour quantifier l'homogénéité de l'énergie du faisceau à l'intérieur de la cellule, les profils de HO₂ ont été mesuré par la cw-CRDS 1 en utilisant une fraction de de la largeur du faisceau (0,5 cm) dans la cellule (voir Figure 18). A chaque position de la fente le coefficient d'absorption à t = 0 s du radical HO₂ a été mesuré.

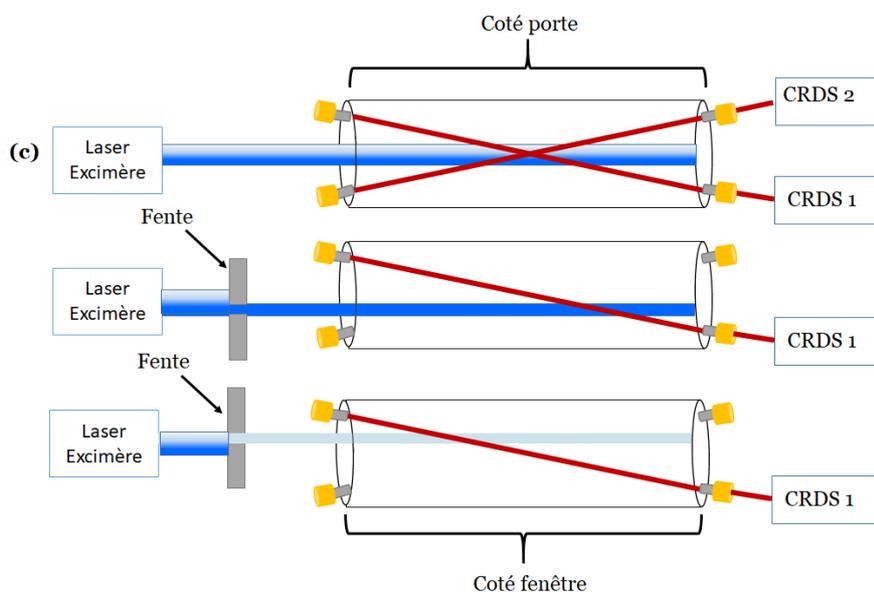


Figure 18: représentation schématique du système utilisé pour caractériser l'homogénéité de la distribution de l'énergie dans le faisceau.

Tableau 3 reporte le coefficient d'absorption du radical HO₂ mesuré à chaque position de la fente.

Tableau 3: Coefficient d'absorption du radical HO₂ mesuré à différentes positions de la fente limitant la largeur du faisceau de laser de photolyse. La direction de déplacement est du côté fenêtre vers le côté porte. La position de la fente (x/ cm) est choisie relativement au centre de sa largeur.

x/cm	$\alpha (\text{HO}_2)_{t=0\text{s}}/\text{cm}^{-1}$
0,25	$2,77 \times 10^{-6}$
0,75	$2,83 \times 10^{-6}$
1,25	$2,811 \times 10^{-6}$
1,75	$2,65 \times 10^{-6}$
2,25	$2,55 \times 10^{-6}$

Les résultats montrent que quatre positions ont la même absorbance α_{HO_2} à $t = 0$ s (et donc une concentration initiale égale) à 5% près et une valeur semble inférieure aux autres d'environ 10 %. Ceci est probablement dû à une légère inhomogénéité de la distribution de l'énergie, du côté porte du faisceau laser. Pour remédier à cela, le laser de photolyse a été réaligné et la partie présentant une inhomogénéité du faisceau a été enlevée, réduisant ainsi la largeur de faisceau de 2,5 cm à 2 cm en utilisant la même fente.

Pour vérifier l'homogénéité de la distribution d'énergie du faisceau laser réduit à 2 cm, la même procédure a été effectuée. Des profils identiques en absorbance initiale et décroissance ont été trouvés. L'alignement du faisceau laser a été aussi vérifié en mesurant simultanément le profil temporel d'absorbance du radical HO_2 en utilisant les deux voies cw-CRDS. La réduction de la largeur du faisceau de 2,5 cm à 2 cm entraîne une diminution du chemin d'absorption de 36 à 28,8 cm qui est prise en compte dans toutes les expériences.

La partie suivante décrit la partie expérimentale du dispositif dédié à la Fluorescence Induite par laser utilisée pour détecter les radicaux OH.

2.3 Système de Fluorescence Induite par laser (FIL)

La technique de fluorescence induite par laser consiste à collecter les photons émis par des espèces excitées électroniquement au cours de leur relaxation radiative vers l'état électronique fondamental. Dans ce travail, la FIL est utilisée pour détecter les radicaux OH.

Le radical OH est excité à 282 nm, de son niveau vibrationnel fondamental ($v'' = 0$) de l'état électronique fondamental ($X^2\Pi$) vers le premier niveau vibrationnel excité ($v'' = 1$) du premier état électronique excité ($A^2\Sigma$). L'excitation des radicaux est réalisée à l'aide d'un laser à colorant (Sirah Laser PrecisionScan PRSC-24-HPR) pompé à 532 nm par un laser Nd: YVO₄ (Spectra Physics Navigator II YHP40-532QW).

Le faisceau d'excitation entre dans la cellule perpendiculairement au faisceau de photolyse. La fluorescence est collectée perpendiculairement au faisceau d'excitation grâce à deux lentilles de collection et détectée par un photomultiplicateur (Hamatsu R212) muni d'un filtre interférentiel de 308 ± 10 nm.

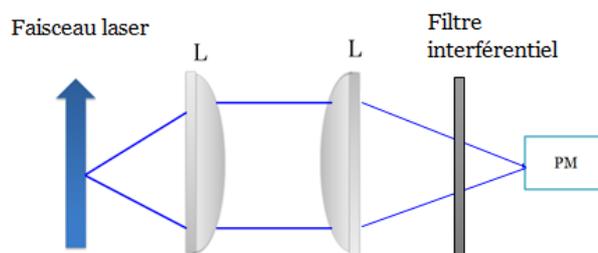


Figure 19: Collection de la fluorescence des radicaux OH. PM = photomultiplicateur, L = lentille.

Le signal émis par les radicaux OH excités est converti en signal électrique par le photomultiplicateur et envoyé vers un intégrateur boxcar (EG&G Model 4121B) puis transféré vers la carte d'acquisition. Le boxcar est déclenché par une photodiode en utilisant la réflexion du laser YAG. Comme la décroissance de la fluorescence de OH dans les conditions expérimentales de ce travail est de quelques centaines de nanosecondes, le signal est intégré sur une porte de 100 ns positionnée à 80 ns après l'impulsion laser YAG pour ne collecter que les photons de fluorescence (le pulse laser ne dure lui que quelques nanosecondes). Un bornier de collecte de signal, une carte National Instruments et un programme sur Labview permettent d'acquérir le signal tous les 100 μ s et de le convertir numériquement.

2.3.1 Source d'excitation

L'excitation de la FIL est réalisée grâce à un laser à colorant pompé par un laser Nd: YVO₄ émettant à 10 kHz. Le laser Nd: YVO₄ est pompé optiquement par des diodes laser et émet dans la gamme de l'infrarouge à 1064 nm. Il est équipé par une option de doublage de fréquence permettant de générer un rayonnement laser à la longueur d'onde de 532 nm qui est utilisée pour pomper le colorant. Le colorant utilisé, est un mélange de rhodamine 6G dilué dans de l'éthanol qui fluoresce dans le domaine du visible à la longueur d'onde de 564 nm suite à l'excitation par le faisceau du laser Nd:YVO₄. Le colorant circule rapidement dans une cuvette couplée à un grand réservoir refroidi pour éviter son échauffement dû au pompage et également pour éviter la dégradation du mélange sous l'influence de la lumière.

L'émission de fluorescence du colorant est doublée grâce à un cristal de doublage pour obtenir une émission dans UV à 282 nm. La puissance maximale mesurée à la sortie est entre 20 et 30 mW.

La Figure 20 représente de manière schématique le diagramme du laser à colorant utilisé dans le cadre de ce travail.

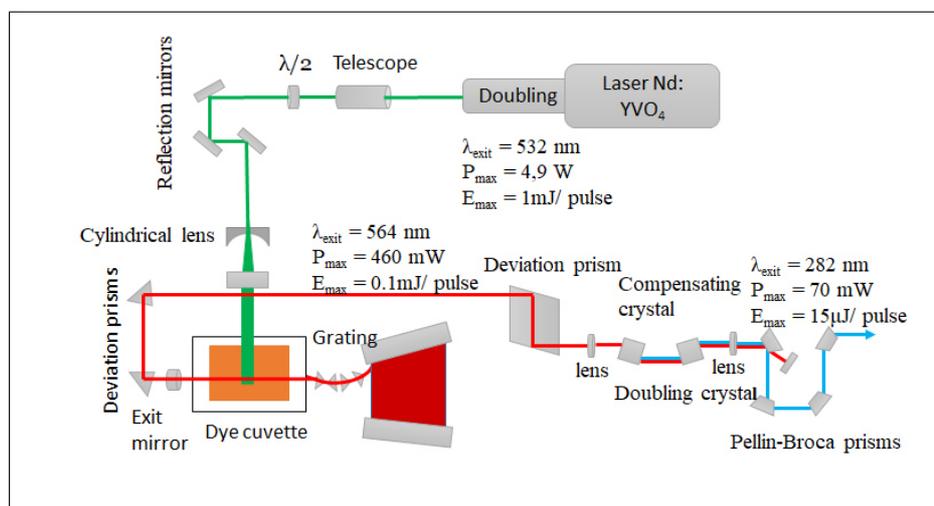


Figure 20: Diagramme du laser à colorant pompé par laser Nd:YVO₄ [39].

La sortie accordable en longueur d'onde du laser à colorant excite les radicaux OH dans la bande vibrationnelle (1-0) Q₁(4) de la transition A-X à 282,522 nm représentée par une flèche sur la Figure 21.

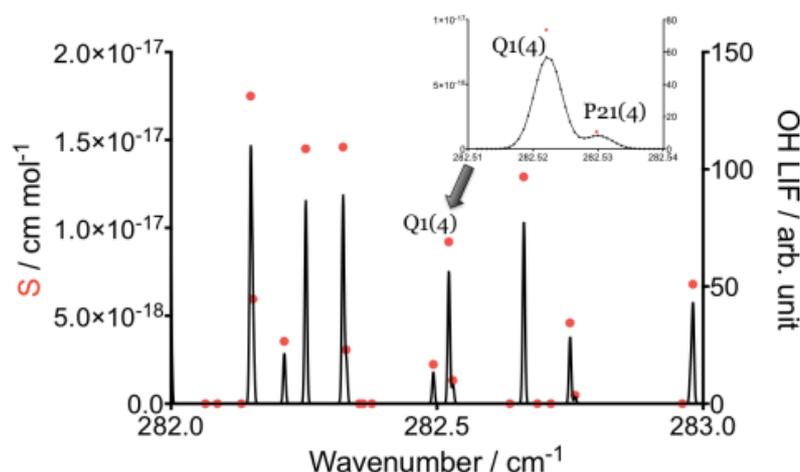


Figure 21: Spectre d'excitation du radical OH entre 282 et 283 nm (ligne noire) et la force de raie correspondante (points rouges) à partir de la base de données HITRAN [40].

Cette bande est choisie car elle correspond à l'une des plus intenses de cette gamme de longueurs d'onde et la structure du spectre est facilement identifiable.

La Figure 21 présente une partie du spectre de OH mesuré dans la gamme de longueur d'onde entre 282 et 283 nm. Les forces de raies de la base de données HITRAN des raies de transition A-X 1-0 correspondantes sont également présentées sous forme de points rouges.

2.3.2 Système de l'étalon

La longueur d'onde du laser d'excitation (Sirah Laser PrecisionScan PRSC-24-HPR) utilisé dans notre système expérimental n'est pas stable ce qui a pour effet la diminution rapide de l'intensité de fluorescence. Afin de stabiliser le laser à la longueur d'onde d'excitation des radicaux OH (282,438 nm) un étalon à température contrôlée a été construit. La Figure 22 montre une représentation schématique de l'étalon.

Le système d'étalon est placé directement à la sortie du laser à colorant. Le faisceau laser incident traverse une fenêtre en quartz, d'épaisseur 6,3 mm, permettant de transmettre 96% de l'intensité et de réfléchir 2% sur la surface avant et 2% sur la surface arrière de la fenêtre. Les faisceaux réfléchis sont donc géométriquement bien séparés. Le premier faisceau réfléchi est aligné sur une photodiode afin de mesurer la puissance de l'émission laser. Le second faisceau réfléchi est aligné vers l'étalon grâce à un prisme en quartz comme le montre la Figure 22.

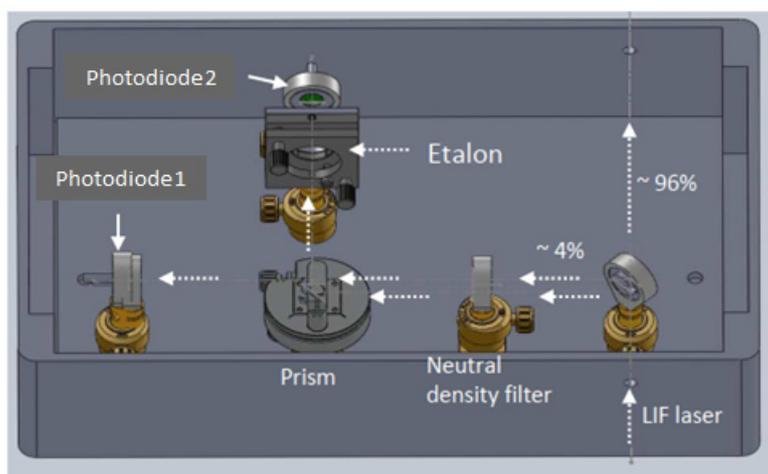


Figure 22: Représentation schématique du système de l'étalon à température contrôlée.

Le système d'étalon consiste en une fenêtre en quartz épaisse formée par deux surfaces réfléchissantes qui peut être considéré comme une cavité (interféromètre de Fabry Pérot).

Quand le faisceau traverse l'étalon à un angle (φ) il subit plusieurs réflexions entre les surfaces de la fenêtre (voir Figure 23).

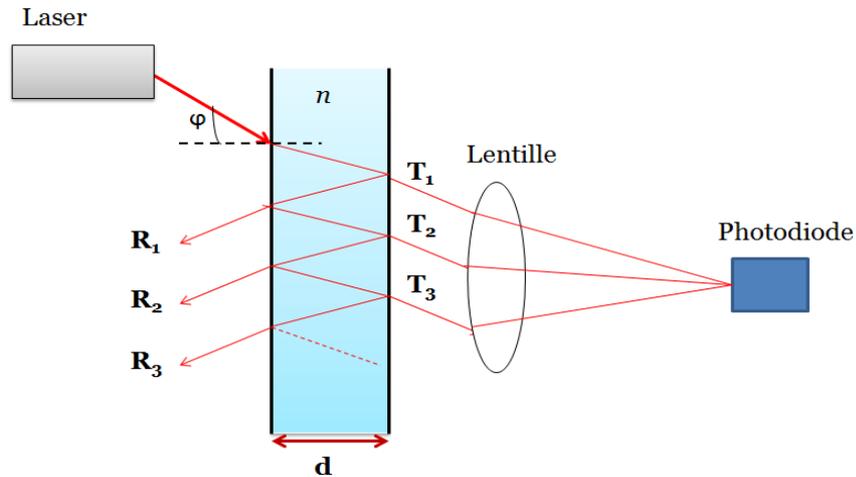


Figure 23: Principe de fonctionnement de l'interféromètre de Fabry-Pérot

La réflexion à l'intérieur de l'étalon dépend de la longueur d'onde du faisceau incident, l'angle d'incidence, la distance entre les deux surfaces de l'étalon et de l'indice de réflexion des surfaces de l'étalon. La transmission de la lumière dépend de la nature de l'interférence produite à l'intérieur de la cavité. En effet, si l'interférence est constructive, l'intensité transmise est maximale tandis qu'elle est minimale quand l'interférence est destructive. La distribution spatiale de la lumière transmise aura des franges sombres et brillantes qui correspondent respectivement à une transmission minimale et maximale.

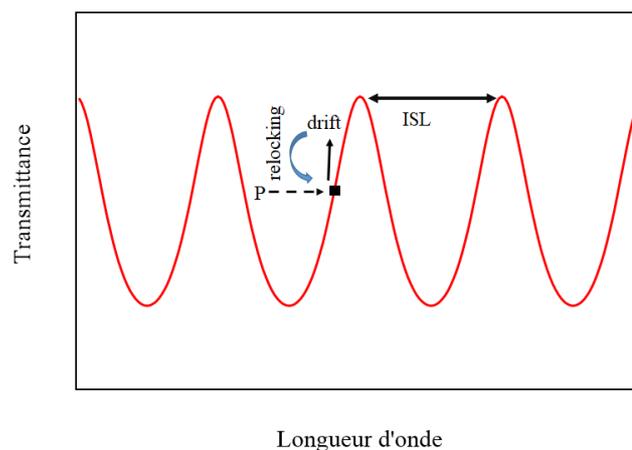


Figure 24: Transmittance de l'étalon en fonction de la longueur d'onde

En pratique, le faisceau d'excitation entre perpendiculairement à l'étalon. Le faisceau fait des allers-retours entre les deux surfaces réfléchissantes et l'intensité transmise dépend

de la nature de l'interférence. La différence de longueur d'onde entre deux pics consécutifs est appelée intervalle spectral libre (Figure 24).

La position des pics de transmission dépend fortement de la distance entre les deux surfaces réfléchissantes. Comme cette distance dépend de la température, la position de ces pics de transmission peut être contrôlée en changeant la température de l'étalon. Ainsi, pour un étalon stabilisé en température, pour une longueur d'onde donnée l'intensité transmise est constante, et un changement de la longueur d'onde se traduit par un changement de l'intensité transmise. Pour cela, l'étalon est placé à l'intérieur d'une enceinte à température contrôlée dont la température est maintenue avec une variation inférieure à $\sim 0,1$ K à l'aide d'un système de stabilisation de la température.

En pratique, l'étalon est utilisé pour détecter et ensuite stabiliser la longueur d'onde de l'émission du laser à colorant à la longueur d'onde d'excitation des radicaux OH. En premier lieu, la longueur d'onde est réglée au maximum du pic d'absorption du radical OH en mesurant l'intensité du signal de fluorescence quand OH est généré dans le réacteur. Ensuite, la température de l'étalon est ajustée de telle sorte que la transmission de l'intensité par l'étalon à cette longueur d'onde corresponde au centre d'un front montant (position p, voir Figure 24). Comme la température de l'étalon est maintenue constante, chaque dérive de la longueur d'onde du laser d'excitation mène à l'augmentation ou à la diminution de l'intensité transmise selon qu'elle dérive vers des longueurs d'onde inférieures ou supérieures. Un programme labview permet de réajuster la longueur d'onde du laser en fonction de la direction de la dérive.

2.4 Spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS)

Le dispositif expérimental comporte deux cavités cw-CRDS, formées chacune de deux miroirs hautement réfléchissants de coefficient de réflectivité $R > 99.995$ (Layertec). Les deux cw-CRDS sont installées sur le réacteur pour pouvoir mesurer simultanément plusieurs espèces radicalaires. La Figure 25 montre une représentation schématique des détections par CRDS.

Pour détecter différentes espèces, trois types des miroirs de réflectivité maximale dans différentes gammes de longueur d'onde infrarouge (IR à 1280 nm, 1392 nm et 1510 nm) sont disponibles. Le miroir du côté de l'entrée du faisceau laser est monté sur un

transducteur piézoélectrique (P-010-00H) permettant de moduler périodiquement la longueur de la cavité en lui appliquant un signal triangulaire (voir 2.4.2). L'amplitude de ce signal est légèrement supérieure à l'intervalle spectral libre (ISL) permettant d'obtenir une excitation des modes fondamentaux TEM₀₀ deux fois par période : une excitation est réalisée sur le front montant et l'autre sur le front descendant du signal. Nous disposons de deux miroirs réfléchissants, montés avant les miroirs d'entrées de la cw-CRDS pour envoyer le faisceau laser à l'intérieur de la cavité.

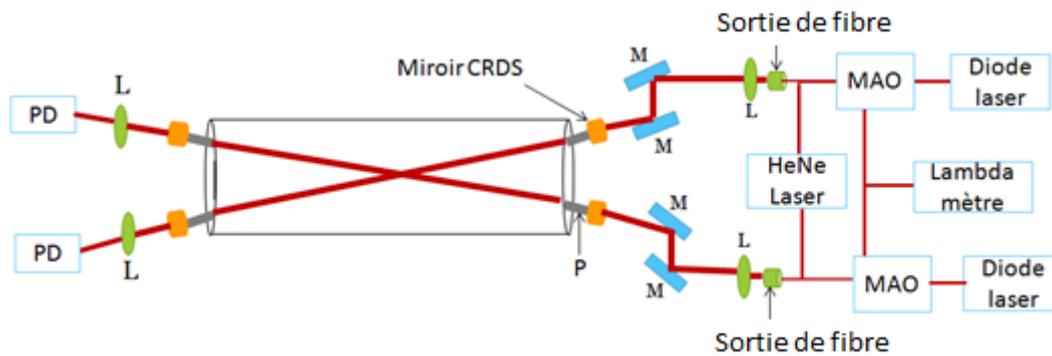


Figure 25: Représentation schématique de la cw-CRDS. PD=Photodiode, M=miroir, P = transducteur piézoélectrique, L = Lentille, MAO = Modulateur acousto-optique.

Nous disposons de cinq sources continues qui sont des diodes laser à semi-conducteurs réparties de type DFB (distributed feed-back). Les caractéristiques de ces diodes sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Numéro de référence fabricant	Gamme de longueurs d'onde d'émission
Fitel FOL15DCWB-A81-W1509	7014±18
NELNLK1E5GAAA	6629±17
NEL NLK1B5EAAA	7480±20
Alcatel A1905LMI 3CN004 1 oCR	6497±18
DFB-1312-BF-20-CW-F1-H2-N127	7616 ±18

Un laser He/Ne émettant un rayonnement continu dans le visible à 632 nm est aligné colinéairement avec les lasers IR. Celui-ci est utilisé pour aligner les cavités cw-CRDS.

Afin d'éviter les problèmes de réflexion qui peuvent perturber la stabilité du laser, le rayonnement laser passe au travers d'une fibre optique munie d'un isolateur. Ce rayonnement est injecté dans un modulateur acousto-optique (MAO, AA optoelectronics MT110-IIR25-3Fio-PM0,5-J3-A). Ce dernier, composé d'un cristal TeO_4 et d'un module de fréquence (80 MHz), joue le rôle d'un interrupteur rapide. En effet, en mode « on », le modulateur va appliquer une onde acoustique au cristal qui va se comporter comme un réseau de diffraction et générer l'ordre 1 du faisceau. Le MAO est doté de 2 sorties de fibre pour l'ordre 0 et l'ordre 1, et c'est l'ordre 1 qui, en sortant de la fibre, est collimaté par une lentille convergente de focal $f = 10$ mm et ensuite envoyé vers la cavité. Cette lentille de courte distance focale permet de focaliser le faisceau laser au centre de la cavité afin d'exciter seulement le mode fondamental TEM_{00} .

Le faisceau transmis par la cavité est focalisé par une lentille de focale $f = 5$ cm sur la photodiode (Perking Elmer C30662E). Le signal détecté par la photodiode est converti en courant et envoyé vers un détecteur de seuil : l'intensité transmise augmente lorsque la cavité entre en résonance avec la longueur d'onde du faisceau laser. Dès que l'intensité franchit un seuil défini par l'utilisateur sur le détecteur de seuil, le signal envoyé sur le MAO est interrompu, le MAO se met en mode « off » et l'ordre 1 disparaît. Ceci a pour effet d'éteindre rapidement et totalement l'injection de lumière dans la cavité pour pouvoir mesurer ensuite la décroissance de l'intensité lumineuse au sein de la cavité.

L'ordre 0 du MAO, quant à lui, est injecté dans un lambdamètre (Burleigh WA-1100), ayant une précision de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ afin de connaître la longueur d'onde émise par le laser.

2.4.1 Diodes Laser

Les diodes laser qui émettent dans le domaine du proche infrarouge sont utilisées comme sources pour la CRDS à onde continue (cw-CRDS). Ces diodes sont constituées de deux couches de matériaux semi-conducteurs de type p et n . La couche p est dopée avec des impuretés accepteuses d'électrons (les trous sont les porteurs majoritaires) et la couche n est dopée avec des impuretés donneuses d'électrons (les électrons sont les porteurs majoritaires) (voir Figure 26) [41].

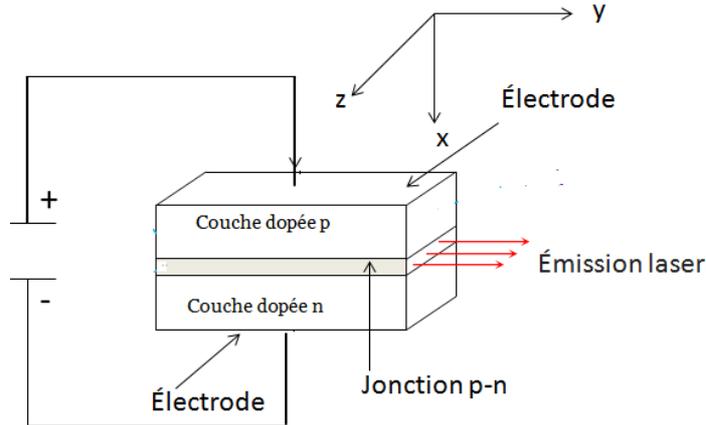


Figure 26: Représentation schématique du principe d'une diode laser [41].

En absence de polarisation, le niveau de Fermi (μ) est constant dans toute la structure. En effet, les deux régions ne contiennent pas d'électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence, ce qui est nécessaire pour obtenir une inversion de population (voir Figure 27). Lorsqu'une polarisation directe (1) s'établit, un courant d'électrons (trous) s'établit de la zone n (p) vers la zone p (n) et, donc, une zone active peut se créer dans la jonction. Dans cette région les électrons se recombinent avec les trous en émettant un photon de longueur d'onde dans le proche infrarouge.

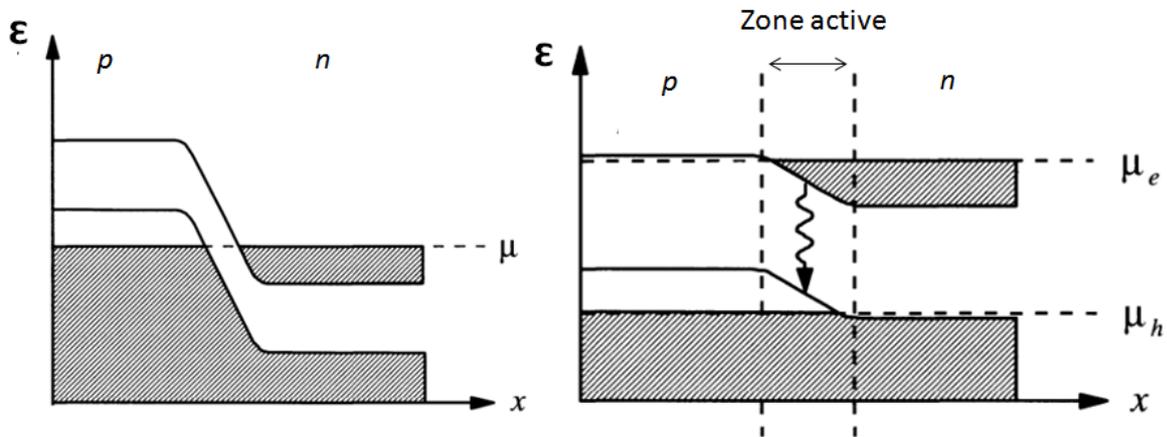


Figure 27: Energie de l'électron et occupation suivant la direction perpendiculaire à la jonction $p-n$ en absence (gauche) et en présence (droite) d'une polarisation directe. μ_e et μ_h sont respectivement le potentiel chimique des électrons et des trous. μ est le niveau de Fermi [41].

Les diodes lasers de type Distributed feedback (DFB) sont composées d'un réseau périodique gravé sur la zone active permettant d'obtenir une grande pureté spectrale. La puissance et la longueur d'onde du laser sont liées à la température et au courant du laser.

Lorsque ces deux paramètres sont contrôlés avec précision la longueur d'onde peut varier sur une gamme d'environ 25 cm⁻¹. Les diodes lasers utilisées dans ce travail ont une puissance de sortie d'environ 15 mW avec une fluctuation de 2% à 25°C et une bande passante de l'émission laser autour de 2 MHz.

2.4.2 Le transducteur piézoélectrique et son système de tracking

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la longueur de la cavité est modulée par un transducteur piézo-électrique pour assurer la condition de résonance entre les modes de la cavité et la longueur d'onde du laser IR (la longueur de la cavité est un multiple de la moitié de la longueur d'onde de la diode laser). Le transducteur piézoélectrique est un composant en céramique qui subit une expansion ou une contraction lorsqu'il est soumis à une tension électrique. Ainsi, en appliquant un signal de tension triangulaire, la longueur de la cavité va être modulée périodiquement afin de trouver des conditions de résonance.

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit en augmentant le nombre d'événements (un événement correspond au passage en résonance et à l'enregistrement d'une décroissance) par unité de temps, un système de suivi ou tracking a été fabriqué [34]. Cette unité de tracking permet, lorsque la position de résonance est détectée, que le transducteur piézo-électrique continue de balayer dans la même direction pendant un court laps de temps (un peu plus long que le temps des allers-retours du faisceau dans la cavité) puis qu'il inverse sa direction de mouvement pour retrouver la même position de résonance sans continuer la période du balayage. Cela réduit le temps nécessaire pour retrouver une autre position résonante et permet d'augmenter le nombre d'événements par unité de temps.

Lorsque la position de résonance est perdue à cause de l'instabilité mécanique de la cavité, le transducteur piézo-électrique augmente progressivement le chemin de balayage jusqu'à ce que l'évènement soit de nouveau retrouvé. Cela évite au transducteur piézoélectrique de faire un balayage complet et permet d'augmenter le nombre d'événements détectés pour un temps d'acquisition donné. Le nombre d'événements peut être augmenté d'un facteur 4 par rapport à un balayage complet.

La Figure 28 représente le résultat du balayage du transducteur piézo-électrique et le nombre d'événements correspondants.

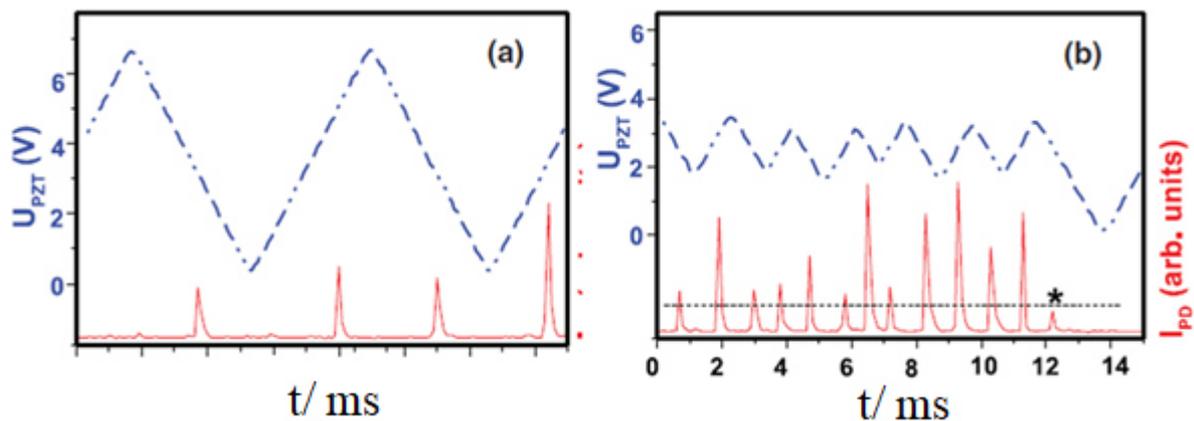


Figure 28: Signal du transducteur piézo-électrique (lignes pointillées) et signal de la photodiode correspondante (ligne continue) sans (a) et avec (b) tracking [34].

Pour illustrer les avantages de l'utilisation du tracking pour la cw-CRDS, la Figure 29 montre un exemple de deux signaux typiques du radical HO₂ mesurés dans les mêmes conditions sans (signal en haut) et avec (signal en bas) le tracking.

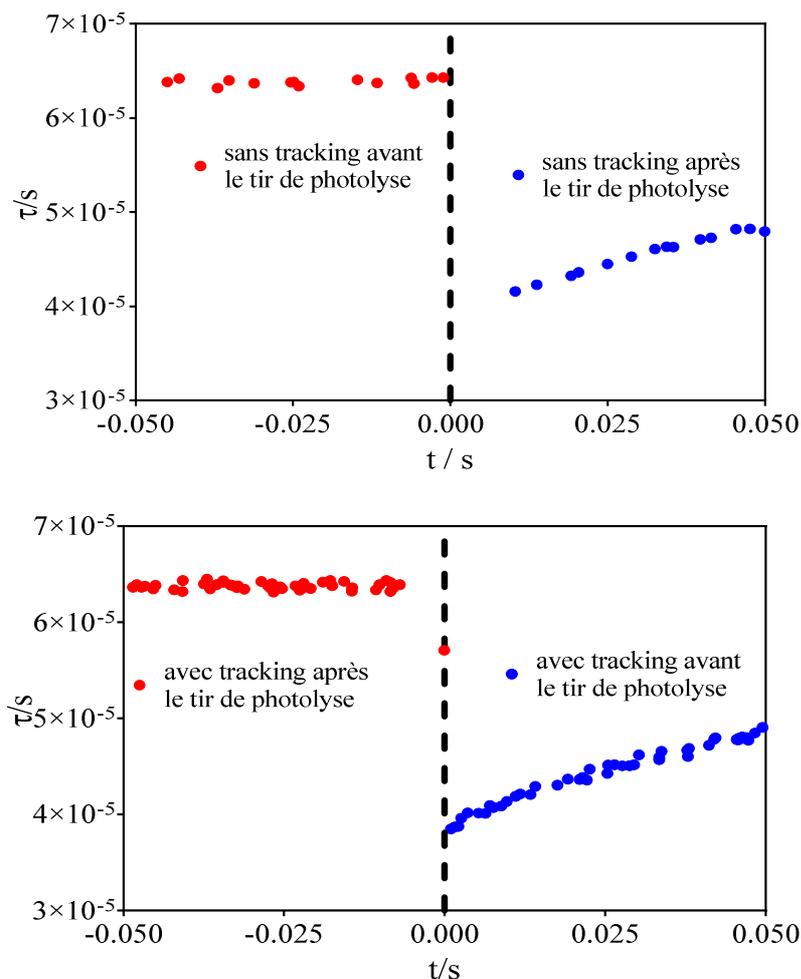


Figure 29: Signal typique du radical HO₂ mesuré sans (en haut) et avec (en bas) le tracking enregistré pour 7 tirs du laser de photolyse.

La génération du radical HO₂ est effectuée via la photolyse de Cl₂ en présence de méthanol à 100 Torr d'O₂. Le nombre de tirs du laser de photolyse est égal à 7. Les points rouges et bleus représentent respectivement les mesures avant et après le tir de photolyse.

Le tracking permet donc d'augmenter le nombre d'évènements, et ainsi d'améliorer le rapport signal sur bruit. Pour avoir un nombre de points suffisants permettant de comparer le signal sur bruit d'une cinétique mesurée sans et avec tracking, nous avons effectué la même mesure mais en augmentant le nombre de tirs de photolyse jusqu'à 63 tirs. Comme on ne peut pas comparer directement les deux signaux car le nombre d'évènements accumulés n'est pas le même (le nombre d'évènements accumulés sans et avec tracking est respectivement 29 et 99 évènements/ tir), nous avons moyenné les évènements de chaque signal dans une fenêtre temporelle de 1 ms grâce à un programme Labview. Le nombre de points résultants de ce moyennage est le même pour les deux signaux. La Figure 30 montre le résultat de ce moyennage. Les points de chaque signal sont ajustés dans la même fenêtre temporelle grâce à un programme Labview. Les points rouges et bleus sont ajustés respectivement par une fonction linéaire et exponentielle. Les graphiques en bas montrent la déviation entre la mesure et la courbe

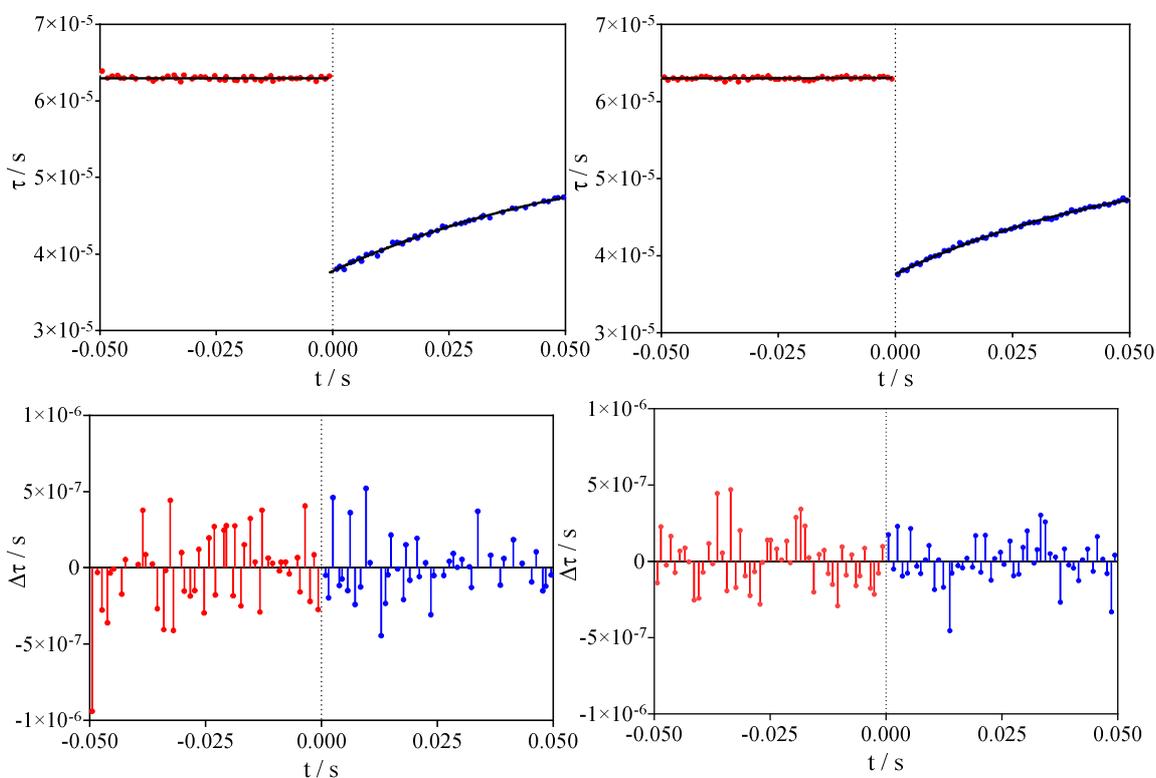


Figure 30: Signal typique du radical HO₂ mesuré sans (à gauche) et avec (à droite) le tracking, enregistré pour 63 tirs du laser de photolyse.

De plus, chaque partie du signal a été ajustée, selon sa forme, par une fonction adaptée. Les points accumulés avant le tir de photolyse ont été ajustés par une fonction linéaire tandis que ceux accumulés après le tir laser par une fonction exponentielle. L'ajustement par une fonction exponentielle permet de reproduire les points mesurés dans les 50 premières ms.

En utilisant l'équation de chaque courbe et le temps de mesure d'ajustement chaque point des deux signaux a été recalculé. La qualité du signal peut être représentée en calculant le résidu ($\Delta\tau$) qui représente la différence entre les points mesurés et calculés :

$$\Delta\tau = \tau_{calculé} - \tau_{mesuré} \quad \text{Équation 28}$$

Le résultat de ce calcul est illustré en bas de la Figure 30 et la moyenne des déviations absolues montrée sur la Figure 30 est de $1,92 \times 10^{-7}$ pour le signal de gauche sans tracking et $1,20 \times 10^{-7}$ pour le signal de droite avec tracking, montrant ainsi l'amélioration du rapport signal sur bruit grâce au tracking.

2.4.3 Filtre des événements

Les signaux de la photodiode et du déclenchement du modulateur acousto-optique sont collectés par une carte d'acquisition (une carte PCI-6259 pour chaque cw-CRDS), avec une fréquence d'acquisition de 1,25 MHz. Ces signaux sont entachés de bruits provenant de nombreuses sources telles que la lumière parasite, des interférences par rapport à la déviation du laser par le MAO, et les modes secondaires de la cavité. Le programme d'acquisition Labview fonctionne comme un filtre d'événements qui acquiert le signal de la photodiode lorsque la cavité est en résonance (lorsque le MAO est en position de dévier le faisceau laser) tandis qu'il maintient le signal de la photodiode à 0 V le reste du temps.

Il est à noter qu'on peut aussi filtrer les modes fondamentaux TEM₀₀ de la cavité en plaçant la valeur du seuil de déclenchement supérieure à l'intensité des modes secondaires et du bruit. La Figure 31 montre le signal filtré de la photodiode en utilisant le filtre des événements.

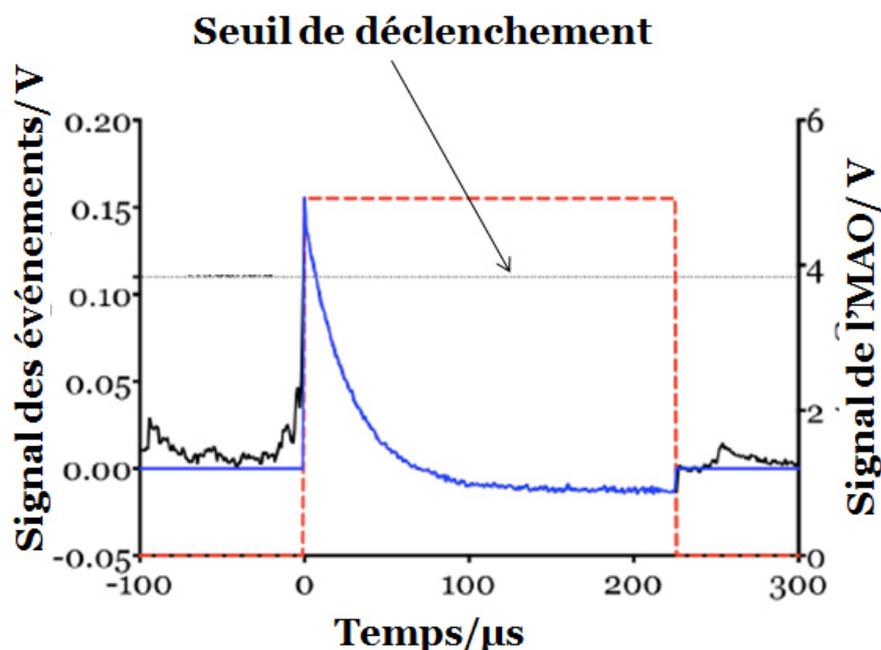


Figure 31: Schéma du filtrage du signal de la photodiode. Les courbes en noir et en bleu représentent respectivement le signal acquis par la photodiode et le signal filtré. Les lignes en rouge représentent le signal du modulateur acousto-optique.

2.5 Techniques de mesure

2.5.1 Application à la cinétique des radicaux

Le dispositif expérimental est utilisé dans le cadre de ce travail pour effectuer deux principaux types de mesure :

(a) les études cinétiques, c'est à dire les mesures des concentrations absolues en fonction du temps des radicaux HO_x (OH et HO_2) et RO_2 . Pour ce type de mesure, la connaissance de la concentration absolue est primordiale afin d'étudier la réactivité de ces radicaux, le rendement de la formation des produits stables et radicalaires des différentes voies réactionnelles ainsi que le rendement quantique de la photolyse.

(b) les études spectroscopiques permettant de mesurer les spectres d'absorption. Les applications spectroscopiques peuvent être réalisées de deux façons :

- soit en mode continu pour les espèces stables, en générant de façon continue une concentration stable de ces espèces,

Le DG₂ reçoit continuellement, à 10 kHz, les impulsions de déclenchement du DG₁, cependant, dans notre cas le taux de répétition du laser de photolyse désiré est généralement inférieur à 1 Hz. Pour cela, un délai fictif de 1 s ou plus (selon le taux de répétition du laser de photolyse souhaité) est réglé sur un canal de sortie du DG₂ pour diminuer le taux de répétition du cycle de déclenchement. De cette façon, le DG₂ n'accepte une nouvelle impulsion de déclenchement du DG₁ que lorsque le délai fictif est terminé. Ainsi, la position de l'impulsion laser de photolyse par rapport au début du temps d'acquisition des données et à l'excitation de la FIL est connue.

Le DG₂ assure aussi le déclenchement de l'acquisition des données de la technique cw-CRDS. Puisque l'apparition de l'impulsion du laser de photolyse par rapport au début de la fenêtre d'acquisition de données est connue, les événements ring-down sont acquis de manière continue pendant toute la période de mesure cinétique (généralement pour un total de 1,5 s : 0,5 s avant et 1 s après l'impulsion de photolyse). Le délai de chaque événement ring-down par rapport à l'impulsion laser de photolyse peut être déterminé par sa position dans la fenêtre de temps d'acquisition. Ainsi, un nombre variable d'événements ring-down se produit au hasard, mais un délai bien déterminé est enregistré pour chaque événement ring-down.

Le nombre de tirs laser de photolyse utilisés pour enregistrer une cinétique complète dépend du nombre d'événements CRDS qui se produisent entre deux impulsions de photolyse. En effet, si le nombre d'événements CRDS est très grand, le temps nécessaire pour enregistrer une cinétique complète se réduit et donc le nombre de tirs laser nécessaire diminue. Typiquement, les événements ring-down sont enregistrés pour un nombre d'impulsions de photolyse laser entre 20 et 40.

La constante de déclin τ de chaque événement CRDS est obtenu dans un processus à deux étapes. Le temps de déclin est tout d'abord estimé par une régression linéaire du logarithme du signal de décroissance sur les premières 20 μ s. Puis, le signal de décroissance est ajusté sur un intervalle de temps correspondant à 7 fois la durée de vie déterminée précédemment en utilisant un ajustement exponentiel de Levenberg-Marquardt intégré dans le programme labVIEW.

Le nombre d'événements ring-down dépend fortement de la qualité de l'alignement de la CRDS. Pour chaque impulsion de photolyse le nombre d'événements obtenus sur une fenêtre temporelle de 1 s est typiquement entre 150 et 500 événements.

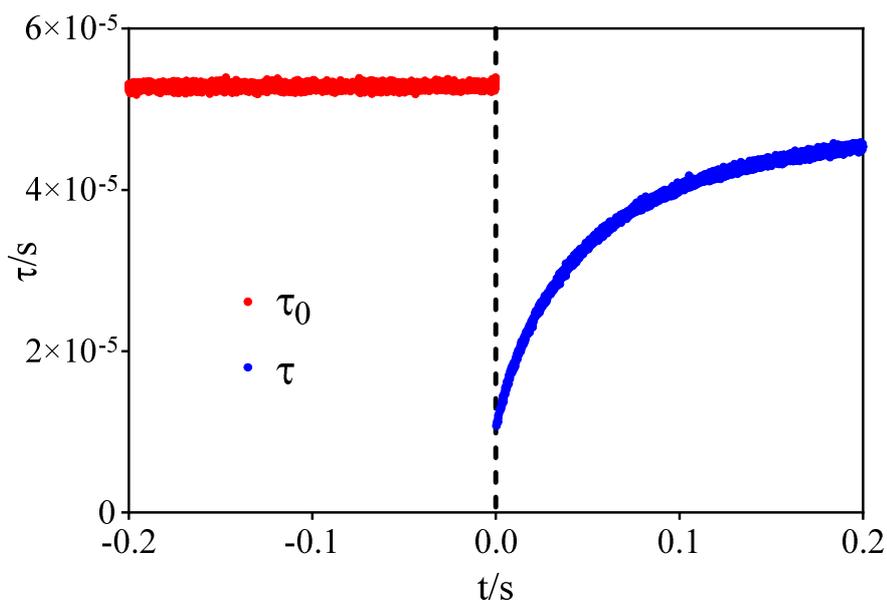


Figure 33: Signal typique du radical HO₂. $t = 0$ correspond au tir de photolyse. Les points rouges et bleus correspondent respectivement à la variation temporelle de τ en absence et en présence du radical HO₂.

La Figure 33 présente un signal typique de la cinétique du radical HO₂, générés par photolyse de Cl₂ à 351 nm en présence de méthanol et d'oxygène dans 50 Torr He, avec l'ensemble des événements enregistrés. Ces événements peuvent ensuite être moyennés en utilisant un programme d'analyse de données labview lorsqu'un meilleur rapport signal sur bruit est souhaité. La figure ci-dessous montre le résultat du moyennage du signal du radical HO₂ pour trois fenêtres temporelles différentes.

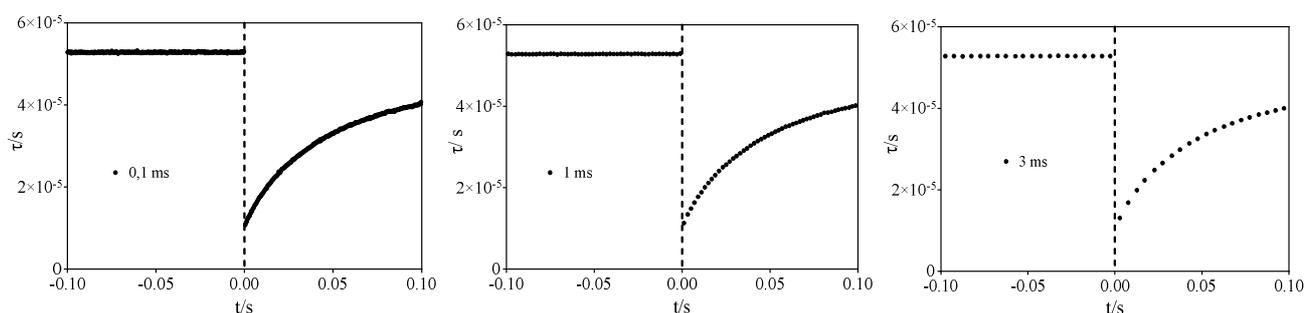


Figure 34: Comparaison de la qualité du profil de HO₂ moyenné sur trois fenêtres temporelles différentes.

La largeur de la fenêtre temporelle sur laquelle les événements sont moyennés est adaptée en fonction de la dynamique du signal : pour une décroissance rapide, il peut être

nécessaire de limiter le moyennage à 100 μ s tandis que pour une décroissance lente la fenêtre peut être 1 ms ou plus.

2.5.1.1 Effet du tir de photolyse sur les évènements de la cw-CRDS

En mesurant le profil de HO₂, un manque d'évènements est parfois observé dans les premières ms après la photolyse. La Figure 35 montre un exemple de la cinétique du radical HO₂ dans laquelle il n'y a aucun évènement dans la fenêtre temporelle située entre 0 et 1 ms. La raison de cette observation est dû à une absorption trop forte des radicaux. En effet, lorsque la concentration des radicaux HO₂ est élevée il n'est pas possible d'effectuer des mesures sur la raie qui a la plus forte intensité de la bande de vibration 2 ν_1 car l'intensité des évènements devient trop petite pour passer au-dessus du seuil. La concentration de HO₂ entraînant la saturation du signal est généralement supérieure à 1 \times 10¹⁴ cm⁻³.

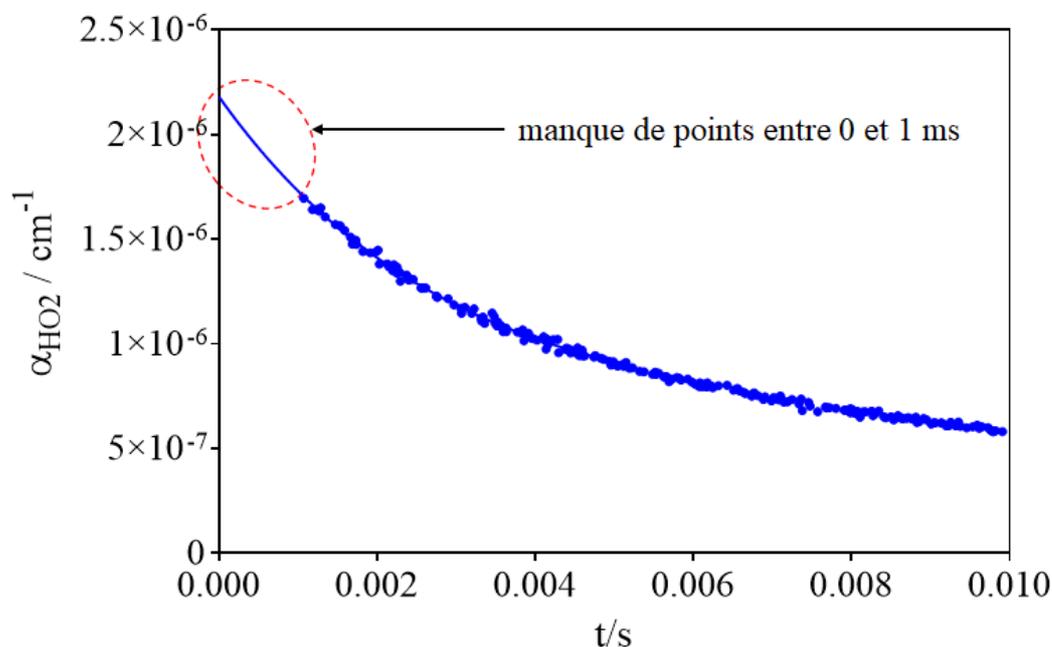


Figure 35: Evolution temporelle du coefficient d'absorption de l'HO₂ sur les 10 premières ms. Le cercle rouge indique un manque de points dans les premières ms.

2.5.2 Application spectroscopique

La technique de la cw-CRDS peut être utilisée aussi pour mesurer le spectre d'absorption d'une espèce radicalaire ou moléculaire. Pour cela il existe deux configurations : une configuration non résolue (non synchronisée) dans le temps pour mesurer le spectre d'absorption d'une espèce stable (molécules) et une configuration avec une résolution temporelle liée à la photolyse laser pour mesurer les spectres d'absorption des espèces réactives (radicaux). Les deux configurations seront décrites dans le paragraphe suivant.

2.5.2.1 Mesures non résolues dans le temps

La technique de mesure non-résolue dans le temps est dédiée à la détection des espèces stables. Dans celle-ci, le laser de photolyse n'est pas nécessaire et la ligne de base du temps de déclin τ_0 doit d'abord être mesurée séparément en l'absence de l'espèce stable. Ensuite, l'absorption de l'espèce stable est enregistrée dans la même gamme de longueur d'onde.

Le balayage de la longueur d'onde λ est obtenu en appliquant une tension I désirée par petit incrément au contrôleur de diodes laser en utilisant la carte d'acquisition de données via un programme LabVIEW. Pour chaque longueur d'onde, un nombre d'événements allers-retours (généralement 50 événements) défini par l'utilisateur est accumulé. La longueur d'onde mesurée par le lambdamètre est enregistrée toutes les 10 incréments, car chaque incrément individuel est généralement plus faible ($\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$) que la résolution du lambdamètre (limitée à $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$). Par conséquent, on obtient deux fichiers : le premier fichier contient les valeurs de la constante de déclin τ , en fonction de la tension I appliquée au contrôleur de la DFB. Le second fichier contient la longueur d'onde en fonction de la tension appliquée au contrôleur de la diode laser $\lambda=f(I)$ et contient donc 10 fois moins de données que le premier fichier. Les données du second fichier sont d'abord ajustées par une fonction polynôme menant à une relation mathématique entre la tension et la longueur d'onde. La relation obtenue est ensuite appliquée aux données I du premier fichier afin d'obtenir des longueurs d'onde précises. Le traitement des données est effectué grâce à un programme LabVIEW.

2.5.2.2 Mesures résolues dans le temps

La configuration de mesures résolues dans le temps est dédiée à la détection des espèces formées par photolyse. Le principe de cette configuration consiste à mesurer une

cinétique, généralement sur une fenêtre de 1,5 s, à chaque longueur d'onde dans la gamme spectrale considérée. La Figure 36 présente un signal typique obtenu suite à la photolyse de CH_3I à 248 nm en présence d'oxygène. Le signal de gauche est enregistré à une longueur d'onde où absorbe le radical CH_3O_2 , formé juste après le tir laser, le signal de droite est obtenu à une longueur d'onde où absorbe HO_2 , formé lentement par la réaction du radical CH_3O_2 avec lui-même. Les cinétiques de gauche et de droite sont ajustées en utilisant respectivement une décroissance et une association-dissociation exponentielles.

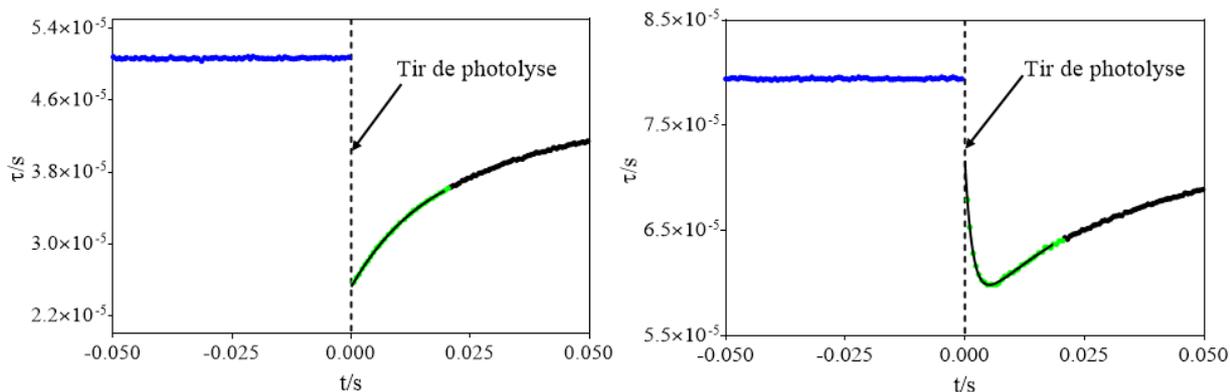


Figure 36: Signal typique de CH_3O_2 (gauche) et HO_2 (droite), en bleu la ligne de base permettant de déterminer la valeur du τ_0 , et en vert les fenêtres utilisées pour obtenir la valeur de τ .

Les évènements ring down sont ensuite traités dans deux fenêtres temporelles différentes : une avant (points bleus) et une après (points noirs) le tir de photolyse. La première fenêtre temporelle sert à moyenniser les valeurs de tous les évènements enregistrés avant le tir de photolyse pour obtenir la ligne de base τ_0 (taux des évènements en absence des radicaux). Dans la seconde fenêtre temporelle, une fonction adaptée est utilisée pour reproduire les évènements pour obtenir le temps de déclin désiré, soit à $t = 0$ s (gauche) ou τ_{\min} (droite). Pour avoir suffisamment de points pour ajuster la fonction choisie, l'utilisateur peut définir un certain nombre d'évènements ring-down requis dans une fenêtre temporelle, typiquement 30-40 évènements entre $t = 0$ (temps de tir de photolyse) et $t = 20$ ms, avant que le programme passe à la longueur d'onde suivante.

Les constantes de déclin τ et τ_0 mesurées à chaque longueur d'onde sont ensuite converties en coefficient d'absorption en utilisant l'Équation 25 afin d'obtenir un spectre d'absorption dans la gamme de longueur d'onde choisie.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit l'ensemble du dispositif expérimental, avec le couplage inédit des techniques de détection cw-CRDS et FIL, utilisé dans le cadre de cette thèse pour mesurer les radicaux RO_2 et HO_x en laboratoire. La technique cw-CRDS est utilisée pour étudier les radicaux RO_2 et HO_2 tandis que la technique de FIL est dédiée à la détection des radicaux OH. Le principe de fonctionnement de chaque technique ainsi que la procédure de mesure de la cinétique des radicaux ont été présentés. Nous nous proposons dans la suite d'étudier la cinétique des radicaux HO_2 et DO_2 .

Chapitre 3 : Etude expérimentale des constantes de vitesse des réactions $\text{HO}_2 + \text{DO}_2$ et $\text{DO}_2 + \text{DO}_2$

3.1 Introduction

Le radical HO_2 joue un rôle majeur dans des nombreux processus chimiques tant dans la phase gazeuse qu'en chimie hétérogène. Dans l'atmosphère, celui-ci se forme durant l'oxydation des COVs impliqués dans le cycle de formation de l'ozone troposphérique initié par les radicaux OH. Ainsi, sa concentration est étroitement liée au radical OH qu'il reforme par la réaction avec NO. Sa réactivité avec lui-même et avec d'autres radicaux présente une source majeure de formation de nouvelles espèces dans l'atmosphère. Par exemple, la réaction de ce radical avec lui-même mène à la formation de la molécule H_2O_2 dans la stratosphère [42]. Au cours des dernières décennies, cette réaction a suscité un grand intérêt et sa constante de vitesse présente des caractéristiques intéressantes telles que la dépendance négative à la température et la dépendance à la pression [43]. Il est également à noter que cette constante de vitesse augmente en fonction de la concentration en vapeur d'eau et de méthanol, mais elle est ralentie en présence d'une concentration élevée de NH_3 [44, 45, 46, 47]. Un autre exemple de mécanisme qui joue un rôle clé dans l'oxydation du méthane dans l'atmosphère terrestre est la réaction des radicaux méthylperoxy (CH_3O_2) avec HO_2 . Des études expérimentales ont montré que la voie attendue de réaction via un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène, conduisant à la formation de la molécule CH_3OOH et O_2 comme produits était dominante à la température ambiante mais elles ont mis en évidence également l'existence d'une faible contribution d'une autre voie conduisant à la formation de O_2 , HCHO et H_2O comme produits [48, 49].

Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliquant le radical HO_2 , l'utilisation du radical DO_2 pour des études mécanistiques en laboratoire peut être utile : même si ce dernier ne joue aucun rôle dans la transformation des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère. La réaction du radical DO_2 avec lui-même montre un comportement similaire à celui de HO_2 mais avec une constante de vitesse environ quatre fois plus lente et la dépendance de pression est environ un facteur de 2 fois plus faible.

La dépendance en pression moins prononcée pour DO_2 par rapport au HO_2 est attribuée à l'atteinte plus rapide de la limite de haute pression pour le radical DO_2 alors que l'effet

isotopique cinétique fort a été expliqué dans un premier travail par Mozurkewich et Benson [43] en utilisant un état de transition cyclique au lieu de l'état de transition tétraoxyde favorisé par Patrick et al [50].

À notre connaissance, la constante de vitesse de la réaction croisée entre les deux isotopologues HO₂ et DO₂ n'a jamais été mesurée. Bien que cette réaction n'ait aucune importance dans l'atmosphère, elle pourrait jouer un rôle dans les expériences en laboratoire, lorsque des composés deutérés sont utilisés pour comprendre les mécanismes réactionnels [51]. La principale difficulté dans la mesure de cette constante de vitesse est que les deux radicaux doivent être détectés de manière sélective. Cependant, dans la plupart des travaux antérieurs, les radicaux HO₂ ou DO₂ ont été détectés par la technique de la spectroscopie d'absorption UV qui ne permet pas une séparation entre les deux isotopologues, car leurs spectres d'absorption y sont larges et non structurés.

La détection sélective des deux radicaux HO₂ et DO₂ a été réalisée en 1982 par Thrush et Tyndall et en 1988 par Martin et Thrush respectivement en utilisant des diodes laser dans l'IR [52, 53]. Les auteurs ont mesuré le radical HO₂ dans la bande ν_3 à 1117 cm⁻¹ et le radical DO₂ dans la bande ν_2 à 1020 cm⁻¹ ainsi que la constante de vitesse de l'auto-réaction de chaque radical. Cependant, dans la littérature, il n'existe aucun travail sur la détection simultanée, avec une détection sélective à haute résolution temporelle des deux isotopologues.

Dans ce travail, la technique de cw-CRDS couplée à la photolyse laser est utilisée pour détecter simultanément les radicaux HO₂ et DO₂ dans le proche infrarouge. Dans cette gamme, les longueurs d'onde des transitions électroniques $\tilde{A}_2A' \leftarrow \tilde{X}2A''$ sont assez proches pour les deux isotopologues et rendent possible leur détection en utilisant les mêmes miroirs de réflexion CRDS.

Ce chapitre a deux objectifs principaux : le premier est de déterminer la section efficace d'absorption du radical HO₂ dans la bande $2 \nu_1$ autour de 6600 cm⁻¹ et la section efficace d'absorption du radical DO₂ dans la bande $\tilde{A} 2A' \leftarrow \tilde{X}2A''$ autour de 7000 cm⁻¹ en étudiant l'effet de pression sur ces sections efficaces. Cette étape est nécessaire pour accéder aux concentrations absolues en HO₂ et DO₂. Le second objectif est l'étude de la constante de vitesse de la réaction avec lui-même du radical DO₂ et la réaction croisée (*cross reaction*

en anglais) entre HO₂ et DO₂. Dans ce contexte, nous verrons le rôle du changement de la pression et de la concentration en D₂O sur la valeur de ces constantes de vitesse.

Nous nous proposons dans le paragraphe suivant de décrire les différentes méthodes permettant de déterminer la section efficace d'absorption de chaque radical à une longueur d'onde donnée.

3.2 Conditions expérimentales et caractéristiques du dispositif

La génération des radicaux dans le réacteur est réalisée grâce à la photolyse laser impulsionnelle ; sa détection est faite *in-situ* par spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS). La configuration utilisée repose sur deux chemins cw-CRDS permettant la détection simultanée, résolue temporellement et absolue des deux espèces radicalaires. Les miroirs de réflexion utilisés dans les deux voies cw-CRDS ont un coefficient de réflectivité $R > 99.995$ (Layertec) ; maximum à la longueur d'onde $\lambda = 1510$ nm ($6622,52$ cm⁻¹).

L'enregistrement des signaux dédiés à la détection des radicaux HO₂ et DO₂ est effectué en utilisant deux diodes laser (DFB) différentes qui émettent dans le proche IR, respectivement autour de 6638 et 7000 cm⁻¹. En raison de la variation de la réflectivité des miroirs cw-CRDS en fonction de la longueur d'onde, les temps de déclin de la cavité à vide τ_0 étaient de 80 μ s autour de 6638 cm⁻¹ (la gamme la plus proche de la réflectivité maximale des miroirs) et entre 20 et 40 μ s dans la gamme autour de 7000 cm⁻¹. Deux diodes laser différentes ont été choisies pour les deux cw-CRDS pour deux raisons. La première est de pouvoir mesurer les deux radicaux simultanément en utilisant les deux cw-CRDS. La seconde est que la section efficace du radical HO₂ pour la raie la plus intense dans la bande $2 \nu_1$ est bien connue (voir paragraphe 4.3.1.1) et que le radical DO₂ n'absorbe pas dans cette gamme de longueur d'onde.

Les radicaux HO₂ furent générés dans le réacteur par la séquence de réactions suivante :



Dans les conditions expérimentales choisies, les réactions (R 34) et (R 35) sont rapides; leurs constantes de vitesse sont $k_{34} = 5,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{35} = 9,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [54]. Ces constantes de vitesse mènent, en présence de $[\text{CH}_3\text{OH}] \approx 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{O}_2] \approx 1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, à des constantes de vitesse de pseudo-premier ordre de $k'_{34} = 4,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $k'_{35} = 1,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Dans ces conditions les réactions se terminent en quelques microsecondes (μs).

Ils existent deux conditions permettant de générer le radical DO_2 selon le rapport $[\text{DO}_2]_0/[\text{HO}_2]_0$ désiré. Dans le cas d'un excès de HO_2 par rapport à DO_2 , la génération des radicaux (HO_2 et DO_2) dans le réacteur est initiée par la présence simultanée d'un débit élevé de CH_3OH et d'un faible débit de D_2O . En effet, l'échange rapide d'isotopes H/D entre la liaison $-\text{OH}$ de la molécule CH_3OH (présent en concentration élevée) et D_2O conduit à la formation d'une certaine concentration de CH_3OD [55]. La molécule de CH_3OD va réagir avec Cl en présence de l'oxygène pour former le radical DO_2 . Le mécanisme réactionnel est le suivant :



Les atomes de chlore (Cl) ont été obtenus par la photolyse de Cl_2 à 351 nm. En considérant la densité d'énergie du laser généralement mesurée entre 30 et 40 mJ cm^{-2} , on obtient un rendement de photolyse d'environ 1 % des molécules de Cl_2 dans le réacteur. Le débit de gaz dans la cellule de photolyse a été contrôlé à l'aide de débitmètres étalonnés (Tylan FC-260) connectés directement à des bouteilles d'hélium et d'oxygène (qualité Alphagaz 2) et de Cl_2 (à 5 % de Cl_2 dans l'hélium, Alpha Gaz (He > 99.9995%)). Le précurseur D_2O a été préparé en mélange : 2% dans l'hélium, dans un ballon en verre de 20 L. Le méthanol a été introduit dans le réacteur à partir d'un bulleur en verre contenant du méthanol liquide placé dans un bain thermostaté (Huber 240 CC) par lequel passe une partie du flux d'hélium. La concentration de Cl_2 a été réglée entre 2×10^{15} et $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ conduisant à des concentrations initiales de $[\text{HO}_2] + [\text{DO}_2]$ comprises dans la gamme $(2-10) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Les concentrations d'oxygène et de méthanol ont été respectivement $[\text{O}_2] = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En faisant varier la concentration de D_2O , on peut changer la fraction d'atomes Cl qui sera convertie en DO_2 et ainsi jouer sur le rapport $\text{HO}_2 / \text{DO}_2$

(voir graphique de gauche sur la Figure 37). Les mesures ont été réalisées à 50 Torr d'He. La concentration initiale du chlore atomique est $[Cl]_0 = 1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

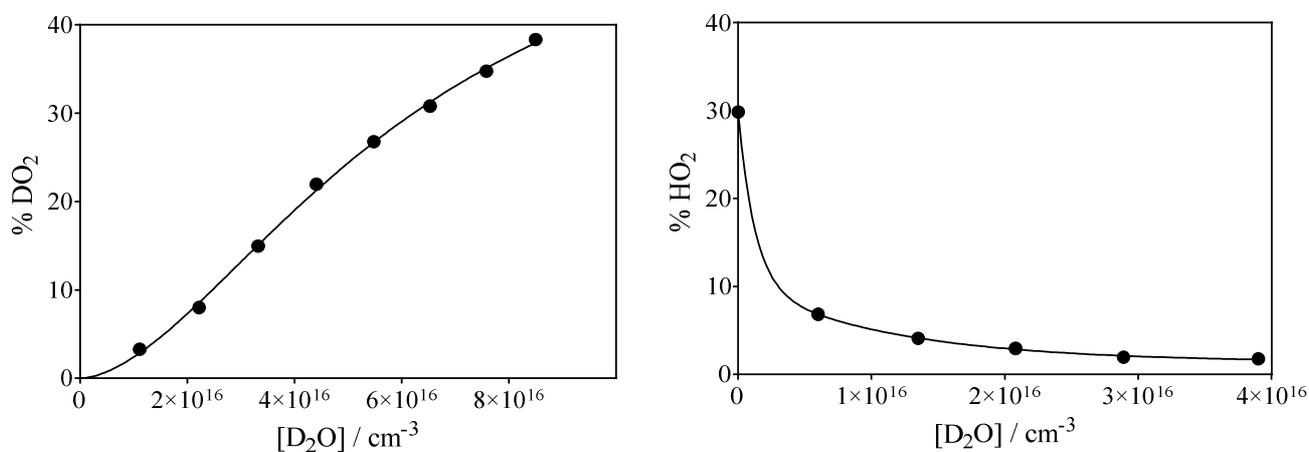


Figure 37: Graphique de gauche: Fraction d'atomes de Cl convertis en DO₂ en fonction de la concentration de D₂O ajouté au mélange Cl/CH₃OH/O₂. Graphique de droite : Le pourcentage de HO₂ restant après avoir ajouté différentes concentrations de D₂O au mélange Cl/CD₃OD/O₂ afin de diminuer la concentration de HO₂ généré en même temps.

Dans le cas où l'on souhaite avoir un excès du radical DO₂ sur le HO₂, le radical DO₂ est généré dans le réacteur par une autre méthode : via la réaction de Cl avec le méthanol deutéré (CH₃OD) en présence d'oxygène



Dans ce cas, la présence inévitable des traces de H₂O dans le système (surtout dans les tubes en Téflon permettant d'envoyer les débits des précurseurs vers le réacteur) conduit, à travers l'échange H/D avec la molécule CD₃OD, à la formation d'une certaine concentration de CD₃OH et par la suite HO₂ à travers les réactions suivantes :



La concentration en HO₂ dépend de la concentration de H₂O dans les tubes en Téflon. Dans le cas d'une concentration élevée de H₂O, le rapport [DO₂]₀/[HO₂]₀ s'approche de l'unité ce qui rend difficile l'étude de la cinétique de DO₂. Afin de diminuer la fraction de CD₃OH et donc de HO₂, le flux gazeux a été partiellement saturé en D₂O en faisant passer une fraction variable du débit d'hélium principal par un bulleur en verre placé dans un bain thermostaté (Huber 240 CC) dans lequel se trouve le D₂O à l'état liquide. Ainsi, en variant la fraction du débit d'hélium qui traverse le bulleur contenant le D₂O, on peut faire varier la concentration restante de HO₂ et ainsi jouer sur le rapport DO₂ / HO₂ (voir graphe de droite sur la Figure 37).

Aucune constante de vitesse pour les réactions correspondantes à (R 34) et (R 35) avec les espèces deutérées n'est disponible dans la littérature, mais on peut s'attendre à ce que ces réactions soient plus lentes en raison de l'effet isotopique sur la cinétique. Le radical DO₂ sera également formé à l'échelle de la microseconde (μs) et la réaction sera dans tous les cas beaucoup plus rapides que l'auto-réaction et la réaction croisée qui elles ont lieu sur l'échelle de temps de la milliseconde (ms). Le rapport de [HO₂] / [DO₂] est donné par le rapport de $k_{34} \times [\text{CH}_3\text{OH}] / k_{37} \times [\text{CH}_3\text{OD}]$ (ou $k_{39} \times [\text{CD}_3\text{OD}] / k_{42} \times [\text{CD}_3\text{OH}]$ respectivement), où les 2 derniers termes ne sont pas connus. Cependant, une variation presque linéaire de la concentration initiale de DO₂ en fonction de l'augmentation de [D₂O] dans le mélange Cl/CH₃OH/O₂ a été observée, tandis que la fraction de radicaux HO₂ dans le mélange Cl/CD₃OD/O₂ a diminué très rapidement avec l'ajout d'un petit flux de D₂O. Des exemples pour les deux systèmes expérimentaux sont présentés sur la Figure 37.

Les profils des radicaux HO₂ et DO₂ ont été mesurés pour toutes les expériences à température ambiante et une gamme de pression comprise entre 25 et 200 Torr. Le débit total du mélange gazeux est de 400 cm³ min⁻¹.

Par la suite, nous nous intéresserons à la description des différentes méthodes adoptées pour déterminer la section efficace d'absorption en fonction de la pression pour une raie d'absorption donnée du HO₂ dans la bande $2\nu_1$ et du DO₂ dans la bande $\tilde{A} \ ^2A' \leftarrow \tilde{X} \ ^2A''$.

3.3 Etude de la section efficace d'absorption des radicaux HO₂ et DO₂ dans la région du proche IR.

Les spectres d'absorption du HO₂ et du DO₂ dans la région spectrale du proche infrarouge sont constitués de transitions vibrationnelles, rotationnelles, et de transitions électroniques. En raison de son rôle majeur dans l'atmosphère, plusieurs travaux précédents ont contribué à la détection du radical HO₂ dans la gamme spectrale du proche infrarouge. En ce qui concerne les transitions vibrationnelles, notons, en particulier, que la bande de la première harmonique $2\nu_1$ pour le radical HO₂, se trouve à environ 6600 cm⁻¹ et a été précédemment étudiée [47, 56, 57] et que sa bande d'absorption à 6638,205 cm⁻¹ a déjà été bien décrite et utilisée dans le cadre d'études en laboratoire [58, 59, 60]. Cependant, celle du radical DO₂, qui est située à 5000 cm⁻¹, n'a pas été étudiée, à notre connaissance, probablement en raison de la difficulté expérimentale survenant dans cette gamme de longueur d'onde par rapport à 6600 cm⁻¹.

Les transitions rovibroniques des deux radicaux HO₂ et DO₂ sont associées à la même gamme de longueur d'onde dans le proche infrarouge : environ 7000 cm⁻¹. La Figure 38 présente une partie du spectre de cette transition électronique. Le spectre a été mesuré à température ambiante et à pression P = 25 Torr selon les données de la référence [55]. La raie marquée par une étoile, situé à 7026,16 cm⁻¹, est utilisée dans le cadre de ce travail pour quantifier l'absorbance de DO₂.

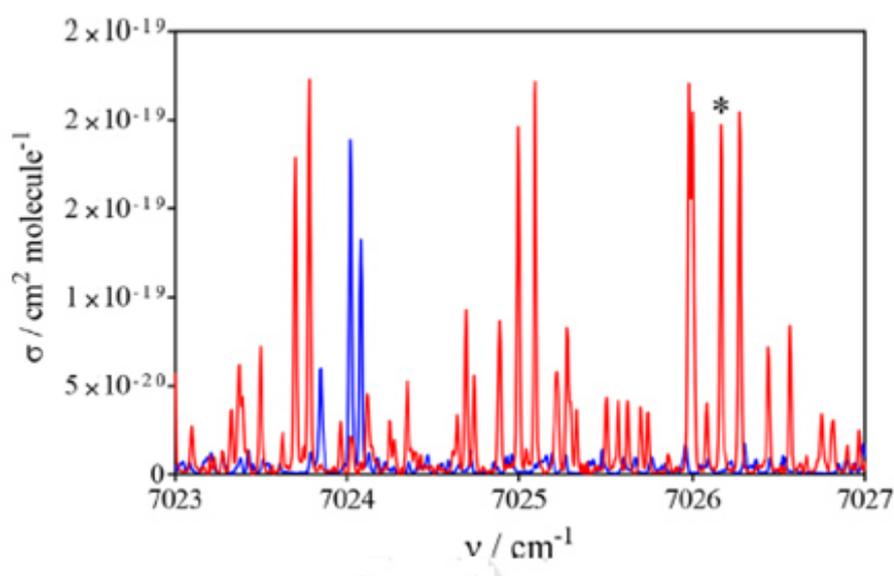


Figure 38: Partie du spectre de HO₂ (bleu) et DO₂ (rouge) mesurée entre 7023 et 7027 cm⁻¹ et associée à la transition électronique $\tilde{A} \ ^2A' \leftarrow \tilde{X} \ ^2A''$ de la bande 000-000 [55].

Dans cette gamme, la transition rovibronique de la bande $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ 000-000 a été mesurée en utilisant la spectroscopie d'émission FTIR par Fink et Ramsay en 1997 pour le radical HO₂ [61] et en 2002 pour le radical DO₂ [62]. Il convient de mentionner une étude plus récente publiée par Assaf *et al.* en 2017 [55]. Dans cette étude, les auteurs ont mesuré, en utilisant la technique de détection cw-CRDS dans la même gamme, la transition électronique $\tilde{A} \ ^2A' \leftarrow \tilde{X} \ ^2A''$ de la bande 000-000 des deux radicaux HO₂ et DO₂.

La partie du spectre de la Figure 38 a été choisie dans le but de trouver une longueur d'onde de détection adaptée à DO₂ tout en limitant les interférences dues aux transitions électroniques du radical HO₂. En effet, dans la gamme spectrale 7023-7027 cm⁻¹, on observe seulement trois pics associés au radical HO₂ donc son absorption à d'autres longueurs d'onde est presque nulle. La raie marquée par une étoile sur la portion du spectre, centrée à 7026,16 cm⁻¹, a été choisie dans le cadre de ce travail pour détecter le radical DO₂.

Le résultat de ce travail a ouvert la voie à une possible détection simultanée et sélective du HO₂ et DO₂. L'étude de la cinétique de la réaction croisée entre ces deux radicaux est ainsi rendue possible.

Pour étudier la cinétique entre HO₂ et ou DO₂, il faut connaître leurs concentrations absolues dans le réacteur ce qui nécessite de connaître la section efficace d'absorption de chaque radical sur une longueur d'onde donnée aux conditions expérimentales utilisées. Le spectre de la Figure 38 mesuré à pression P = 25 Torr et la section efficace d'absorption à cette pression et dans la gamme de longueur d'onde mentionnée est bien connue. L'objectif de ce travail est l'étude de la cinétique réactionnelle entre HO₂ et DO₂ à différentes pressions ; il est donc primordial de déterminer la section efficace d'absorption de ces radicaux dans la gamme de pression considérée.

3.3.1 Détermination de la section efficace d'absorption des radicaux HO₂ et DO₂ par des mesures cinétiques

3.3.1.1 Section efficace d'absorption du radical HO₂ pour une raie donnée dans la bande 2 v₁

La raie la plus connue du radical HO₂ dans la bande 2v₁ est aussi la plus intense, centrée à 6638,205 cm⁻¹ [47, 63, 64, 57]. En raison de sa grande section efficace d'absorption, 2,7×10⁻¹⁹ cm² à 50 Torr hélium, cette raie a été choisie dans ce travail uniquement pour

les expériences utilisant des faibles concentrations de HO₂. En effet, les concentrations élevées de HO₂ (de l'ordre de 10¹⁴ cm⁻³) entraînent un problème de saturation des signaux ce qui rend des mesures cinétiques quasi-impossibles. Pour éviter ce problème nous avons choisi d'utiliser une raie moins intense et moins étudiée, centrée à 6638,58 cm⁻¹, dont la section efficace d'absorption est environ 10 fois plus faible que celle centrée à 6638,205 [55].

En absence du D₂O, tout le chlore (Cl) va être transformé en HO₂. À notre échelle de temps les signaux de formation des radicaux HO₂ apparaissent instantanément après le tir laser de photolyse et la décroissance de ses concentrations se fait en quelques millisecondes (Figure 39).

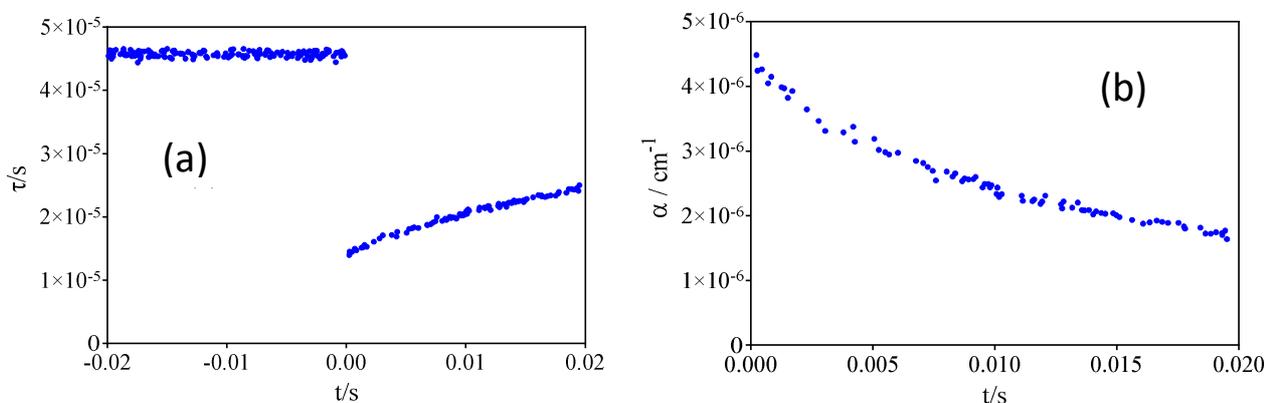
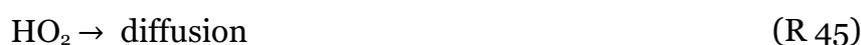
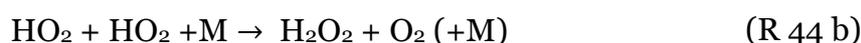


Figure 39: Mesure cinétique du radical HO₂ enregistrée à 6638,58 cm⁻¹ pour une concentration de Cl₂ = 6 × 10¹⁵ cm⁻³. (a) signal typique du temps de déclin τ par rapport au tir du laser de photolyse. (b): profil temporel du coefficient d'absorption du radical HO₂ déterminé à partir du signal typique en utilisant la relation $\alpha = \frac{L}{l.c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$.

Dans cette fenêtre temporelle, la consommation des radicaux HO₂ est due majoritairement à la réaction avec lui-même et minoritairement à la diffusion hors du volume de photolyse :



Si l'on se place dans l'approximation où le processus de diffusion est régi par une décroissance exponentielle, le profil temporel décrit par la concentration de HO₂ peut

s'écrire, en fonction de la constante de vitesse de la réaction (R 44) et de la constante de vitesse de diffusion (k_{diff}) de la réaction, comme suit :

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = -2k_{44}[HO_2]^2 - k_{diff}[HO_2] \quad \text{Équation 29}$$

Dans le cas où la concentration de HO_2 est élevée et pour un délai court (généralement 5 ms) le processus prépondérant de la consommation de HO_2 est la réaction (R 44). Dans ces conditions, la cinétique du radical HO_2 peut être exprimée approximativement selon la relation linéaire :

$$\frac{1}{[HO_2]} = \frac{1}{[HO_2]_0} + \left(\frac{k_{diff}}{[HO_2]_0} + 2k_{44} \right) t \quad \text{Équation 30}$$

avec $[HO_2]_0$ et $[HO_2]$ respectivement les concentrations du radical HO_2 à $t = 0$ s et à un instant t . k_{diff} est le paramètre de diffusion de HO_2 , k_{44} est la constante de vitesse de la réaction du réactif avec lui-même. Le résultat d'un tracé de l'Équation 30, avec $\frac{1}{[HO_2]} = f(t)$, est une droite de pente $m = \left(\frac{k_{diff}}{[HO_2]_0} + 2k_{44} \right)$ et d'ordonnée à l'origine $I = \frac{1}{[HO_2]_0}$. En multipliant l'Équation 30 par l'inverse de la section efficace d'absorption $\frac{1}{\sigma}$ on obtient:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_0} + \left(\frac{k_{diff}}{\alpha_0} + \frac{2k_{44}}{\sigma} \right) t \quad \text{Équation 31}$$

avec $\alpha = [HO_2] \times \sigma$ et $\alpha_0 = [HO_2]_0 \times \sigma$ respectivement les coefficients d'absorption à un instant t et t_0 . De la même manière, le résultat d'un tracé de

$$\frac{1}{\alpha} = f(t) \quad \text{Équation 32}$$

est une ligne d'ordonnée à l'origine

$$I = \frac{1}{\alpha_0} \quad \text{Équation 33}$$

et de pente

$$m = \left(\frac{k_{diff}}{\alpha_0} + \frac{2k_{44}}{\sigma} \right) \quad \text{Équation 34}$$

Les signaux de la Figure 40 sont obtenus en traçant $\frac{1}{\alpha} = f(t)$ du radical HO_2 mesuré au sommet de la raie $6638,58 \text{ cm}^{-3}$ à 50 Torr d'He et pour trois concentrations de Cl_2 , $[Cl_2]=4,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (en noir), $5,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (en bleu) et $6,87 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (en rouge).

Les concentrations de O_2 et de CH_3OH étaient respectivement $3,18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $9,17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Les lignes en trait plein correspondent à l'ajustement linéaire des points de données entre 0 et 5 ms après l'impulsion du laser de photolyse. Dans cette fenêtre temporelle, l'ajustement linéaire est bien corrélé avec les points de données ($R^2 = 0,99$). Ainsi, l'approximation introduite pour l'Équation 29 à la concentration initiale élevée de HO_2 peut être considérée validée. Cependant, après les 8 premières millisecondes (environ), on observe une légère déviation des nuages de points mesurés par rapport à la droite de l'ajustement. Dans ce cas, l'approximation introduite par l'Équation 29 n'est plus valable.

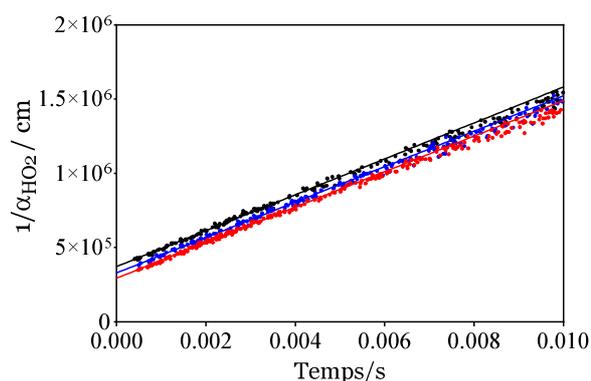


Figure 40: $1/\alpha$ associés à des mesures cinétiques effectuées au sommet de la raie $6638,58 \text{ cm}^{-1}$.

Il est à noter que la pente m des signaux $\frac{1}{\alpha}$ de la Figure 40 augmente à mesure que la concentration initiale des radicaux HO_2 diminue. Cette légère augmentation est expliquée par le fait qu'avec la concentration initiale qui diminue, les pertes du réactif via le processus de diffusion augmente par rapport au processus de sa réaction avec lui-même.

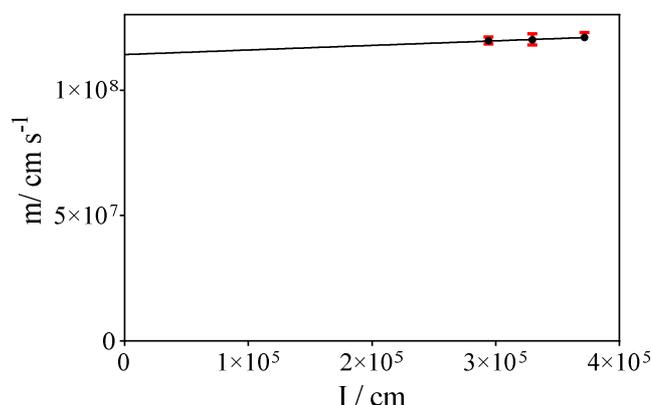


Figure 41: La pente m tracée en fonction de l'ordonnée à l'origine I obtenue par régression linéaire des données de mesures cinétiques à 50 Torr He et à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ de la Figure 40. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance de 95 % de la régression linéaire à partir de la Figure 40.

L'extrapolation de la régression linéaire à $I = 0$, c'est-à-dire pour une concentration « infinie » de HO_2 (voir Figure 41), conduit à la disparition du terme de diffusion figurant dans l'Équation 31. Dans ce cas, la valeur de la pente m dépend uniquement de la constante de vitesse de l'auto-réaction de HO_2 . Comme le montre l'Équation 34, la pente est liée à la diffusion et ne devrait dépendre que de la pression et non de la longueur d'onde.

$$m = \frac{2k_{44}}{\sigma} \quad \text{Équation 35}$$

La constante de vitesse de la réaction du radical HO_2 avec lui-même recommandée par l'IUPAC est donnée par [65, 66] :

$$k_{44} = k_{44a} + k_{44b} = 1,6 \times 10^{-12} + 4,5 \times 10^{-32} \times [\text{O}_2] \quad \text{Équation 36}$$

Dans la plupart des études visant à mesurer la constante de vitesse de la réaction (R 44), les auteurs ont utilisé le méthanol comme précurseur pour générer HO_2 . Cependant, cette constante de vitesse est connue pour être influencée par le méthanol et d'autres espèces, à savoir H_2O , CH_3OH et NH_3 à température ambiante, mais plus particulièrement à des températures plus basses [67, 68, 45, 47]. L'étude de Tyndall et al. [47] sur l'influence de H_2O ou CH_3OH sur la cinétique de la réaction HO_2 avec lui-même suggère une réinterprétation des données expérimentales obtenues. Dans cette étude, les auteurs ont conclu que la présence de CH_3OH et H_2O provoque respectivement une augmentation de la constante de vitesse k_{44} de $1,58 \times 10^{-29} \times [\text{CH}_3\text{OH}]$ et $6,14 \times 10^{-30} \times [\text{H}_2\text{O}]$ à température ambiante.

Dans nos conditions expérimentales où $[\text{O}_2] = 2 \times 10^{17}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,1 \times 10^{15}$ et $[\text{H}_2\text{O}] = 7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, la constante de vitesse k_{44} augmente de $2,64 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 298 K, soit une augmentation de moins de 2 %. Il est à noter que dans notre système, H_2O est présent dans les lignes permettant d'envoyer les précurseurs vers le réacteur. La mesure de la concentration en eau par cw-CRDS est réalisée à $7022,88 \text{ cm}^{-1}$. Cette raie a été choisie car elle présente la section efficace d'absorption la plus importante dans la gamme de longueur d'onde accessible par notre laser.

Le pourcentage des radicaux HO_2 piégés par la formation des complexes $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ est d'environ 1% ce qui nous permet de négliger la contribution de ces espèces sur l'accélération de la réaction de HO_2 . Par conséquent, nous avons adopté

$1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ comme valeur de la constante de vitesse de l'auto-réaction de HO_2 et la valeur de la section efficace d'absorption de la raie située à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ mesurée à 50 Torr hélium et à $T = 298 \text{ K}$ est $(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

En utilisant la même procédure, la section efficace d'absorption du radical HO_2 au sommet de la raie à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ a été mesurée sur une gamme de pressions comprise entre 25 et 200 Torr. Dans cette gamme de pression, la valeur de la section efficace d'absorption σ est passée de $(3,3 \pm 1,65) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($P = 25 \text{ Torr}$) à $(1,4 \pm 0,7) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ à $P = 200 \text{ Torr}$. Le Tableau 4 présente la valeur de la section efficace d'absorption σ mesurée à chaque pression. Ces valeurs sont tracées en fonction de la pression sur la Figure 42.

Tableau 4: Section efficace d'absorption du radical HO_2 à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ mesurée sur une gamme de pressions entre 25 et 200 Torr hélium. Les incertitudes sur les valeurs des sections efficace d'absorption sont statistiques.

P / Torr	$\sigma_{\text{HO}_2} / 10^{-20} \text{ cm}^2$ à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$
25	$3,3 \pm 0,3$
50	$2,8 \pm 0,3$
75	$2,4 \pm 0,2$
100	$2,1 \pm 0,2$
150	$1,7 \pm 0,2$
200	$1,4 \pm 0,1$

Les valeurs de la section efficace d'absorption de HO_2 mesurées à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ figurant dans le Tableau 4 vont être utilisées pour transformer les profils temporels d'absorption en concentration absolue et donc pour étudier la cinétique de HO_2 avec lui-même et avec DO_2 . Une erreur sur la valeur de la section efficace d'absorption d'un radical provoque une erreur systématique sur l'étude de sa cinétique. Pour éviter cela, nous avons confirmé les résultats mentionnés dans le Tableau 4.

Pour cela, les profils de HO₂ mesurés dans toute la gamme de pressions ont été transformés en concentration en utilisant les valeurs de la section efficace σ obtenues précédemment puis ajustés par un programme de simulation numérique (Chemical Kinetics) dont les paramètres sont la constante de vitesse k_{44} et k_{diff} .

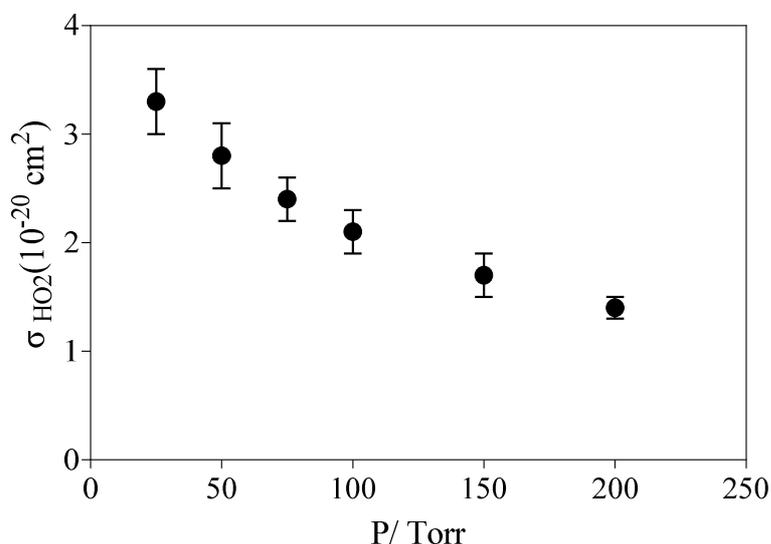


Figure 42: Variation de la section efficace d'absorption du radical HO₂ mesurée à 6638,58 cm⁻¹ en fonction de la pression.

La Figure 43 montre un exemple d'ajustement du profil en concentration de HO₂ effectué pour déterminer la section efficace d'absorption σ à une pression $P = 50$ Torr d'He. Nous observons que le processus de diffusion (en trait plein vert) est négligeable comparé au processus de l'auto-réaction de HO₂ sur toute la fenêtre située entre 0 et 10 ms. D'autre part, une erreur de $\pm 20\%$ sur la section efficace d'absorption (courbes en tirets noirs et bleus) montre un désaccord entre le profil mesuré et calculé. Notons par exemple que si on augmente la section efficace d'absorption de $+20\%$ (-20%), le profil calculé va montrer une décroissance plus lente (rapide) que le profil mesuré (points rouges). Pour corriger ce désaccord provoqué, il faudrait augmenter ou diminuer (selon le changement de la valeur de la section efficace d'absorption) la constante de vitesse de l'auto-réaction de HO₂ alors qu'elle est connue.

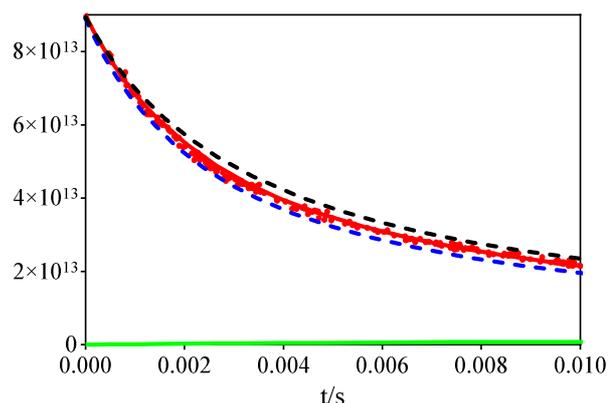


Figure 43: Profil de concentration du radical HO₂ mesuré à 6638,58 cm⁻¹. Le trait plein rouge est obtenu par simulation numérique sous Labview.

Les valeurs de σ obtenues par cette méthode sont différentes de $\pm 10\%$ par rapport aux résultats obtenus par la méthode précédente.

3.3.1.2 Section efficace d'absorption du radical DO₂ pour une raie donnée dans la bande $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, qu'il était possible de confirmer voire d'extraire la section efficace d'absorption du HO₂ en utilisant sa décroissance qui dépend de sa concentration initiale et de la constante de vitesse de l'auto-réaction. Contrairement au radical HO₂, la constante de vitesse de la réaction du radical DO₂ avec lui-même est moins bien connue. D'autre part, même si la constante de vitesse de l'auto-réaction était connue, il ne sera pas possible d'obtenir le radical DO₂ tout seul dans le réacteur, car nous avons vu plus haut que le CD₃OD peut échanger un isotope H/D avec l'eau présente dans les tuyaux en Téflon pour former la molécule CD₃OH et donc HO₂. De ce fait les décroissances de DO₂ seront toujours en partie dues à la réaction avec HO₂. Cette contrainte nous oblige à employer une autre méthode permettant la détermination de la section efficace d'absorption du radical DO₂ sans utiliser la constante de vitesse de l'auto-réaction.

La méthode consiste à déterminer indirectement la section efficace d'absorption du radical DO₂ en mesurant sa concentration initiale créée dans le réacteur. Pour cela, la concentration initiale du radical HO₂ est d'abord mesurée sans DO₂ dans le cas d'une concentration élevée d'atomes de chlore (Cl) et du méthanol (CH₃OH). Dans les mêmes conditions expérimentales, un faible débit du D₂O est ensuite ajouté au débit principal

menant à la formation DO_2 . La différence entre la concentration initiale des radicaux HO_2 mesurée sans et avec D_2O est alors considérée comme la concentration initiale des radicaux DO_2 :

$$[DO_2]_0 = [HO_2]_0(\text{sans } D_2O) - [HO_2]_0(\text{avec } D_2O) \quad \text{Équation 37}$$

Les profils temporels des radicaux HO_2 sont mesurés sur une voie cw-CRDS et ceux du radical DO_2 sur l'autre voie. La concentration initiale de HO_2 a été déterminée, en absence et en présence de D_2O grâce à la section efficace d'absorption déterminée dans le paragraphe précédent. La section efficace d'absorption du radical DO_2 est donnée par la relation :

$$\sigma(DO_2) = \frac{\alpha_0(DO_2)}{[DO_2]_0} \quad \text{Équation 38}$$

où $[DO_2]_0$ et $\alpha_0(DO_2)$ sont respectivement la concentration et l'absorbance du radical DO_2 mesurés à $t = 0$ s (juste après le tir de photolyse).

La Figure 44 montre une expérience typique à 50 Torr d'hélium : La courbe en noir représente l'inverse de la variation de la concentration de HO_2 mesurée en l'absence de D_2O , et en vert après addition d'un petit débit de D_2O au débit principal du gaz et la courbe en bleu montre l'inverse de l'absorbance de DO_2 correspondante mesurée simultanément sur la seconde voie cw-CRDS. Pour chaque courbe, il est possible de déterminer l'ordonnée à l'origine I par régression linéaire.

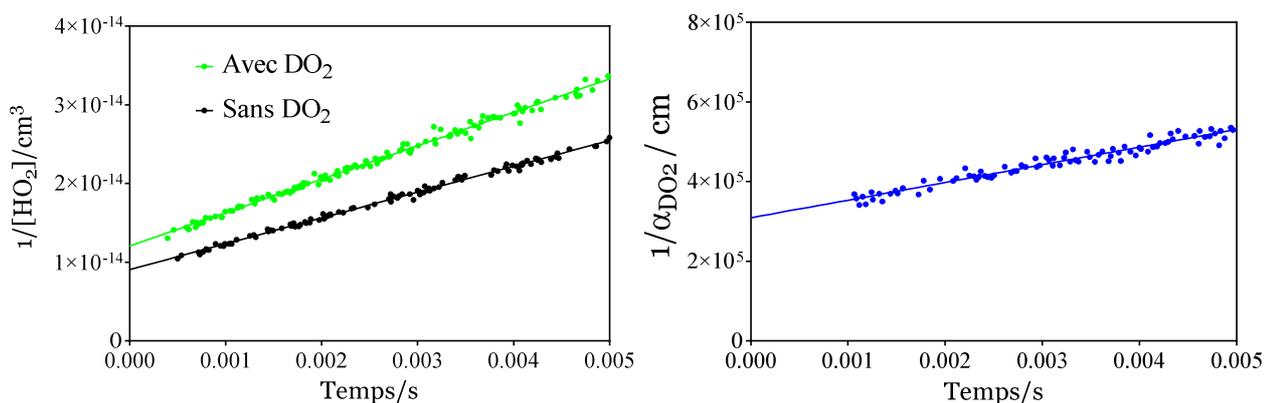


Figure 44: (gauche) Variation de l'inverse de la concentration de HO_2 en fonction du temps mesurée en absence (noir) et présence (vert) de D_2O . (droite) Variation de l'inverse du coefficient d'absorption de DO_2 mesurés simultanément sur la seconde voie cw-CRDS.

Comme pour HO₂, la section efficace d'absorption de DO₂ à 7026,16 cm⁻¹ a été mesurée sur une gamme de pression entre 25 et 200 Torr. Dans cette gamme de pression la valeur de la section efficace d'absorption σ_{DO_2} varie de $(2,0 \pm 2) \times 10^{-19}$ cm² (p = 25 Torr) à $(4,5 \pm 0,4) \times 10^{-20}$ cm² (p = 200 Torr). Les sept valeurs de σ_{DO_2} mesurées à différentes pressions sont listées dans le tableau ci-dessous. La figure insérée en bas du tableau met en évidence l'influence de la variation de la pression sur σ_{DO_2} .

Tableau 5: Section efficace d'absorption du radical DO₂ à 7021,16 cm⁻¹ mesurée sur une gamme de pression entre 25 et 200 Torr. Les incertitudes sur les valeurs des sections efficace d'absorption sont statistiques.

P (Torr)	σ_{DO_2} (10^{-20} cm ² à 7027,16cm ⁻¹)
25	20 ± 2
50	13 ± 1
75	12 ± 1
100	9,3 ± 0,9
150	6,3 ± 0,6
200	4,5 ± 0,4

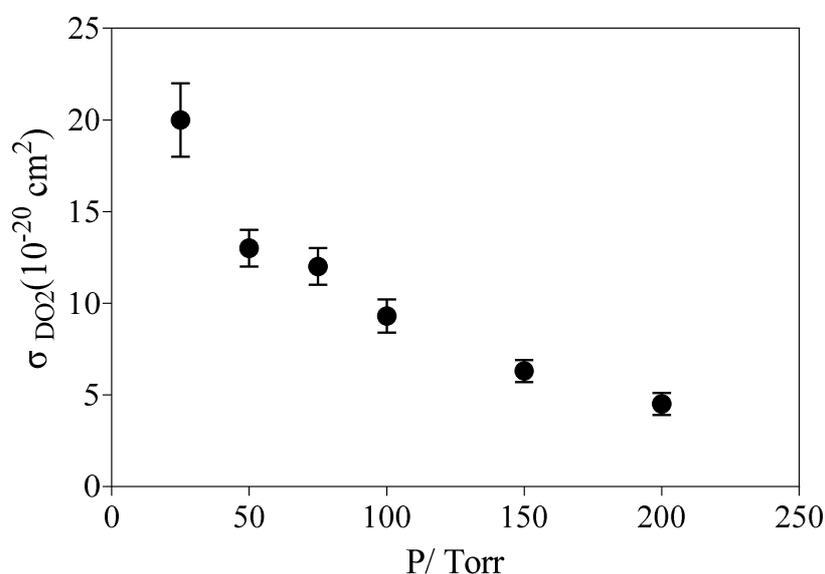


Figure 45: Variation de la section efficace d'absorption du radical DO₂ à 7026,16 cm⁻¹, en fonction de la pression.

Pour conclure cette partie, nous pouvons rappeler que nous avons mesuré la section efficace d'absorption du radical HO₂ et du radical DO₂ dans la gamme de pressions entre 25 et 200 Torr. Les valeurs de la section efficace d'absorption de ces deux radicaux montrent un comportement similaire : elles diminuent à mesure que la pression augmente. Les résultats obtenus seront utilisés dans le paragraphe suivant pour étudier la cinétique de l'auto-réaction de DO₂ ainsi de sa réaction avec HO₂.

3.4 Détermination des constantes de vitesse de la réaction HO₂ + DO₂ et DO₂ + DO₂

Comme mentionné précédemment, la constante de vitesse de l'auto-réaction de DO₂ est peu connue et la constante de vitesse de la réaction croisée entre HO₂ et DO₂ n'a pas été mesurée précédemment en raison de la non-sélectivité des mesures d'absorption dans l'UV des études précédentes. Dans ce paragraphe, nous présentons tout d'abord les mesures de la constante de vitesse de réaction entre HO₂ + DO₂ puis l'auto-réaction de DO₂ en étudiant également l'effet de la variation de la pression et de la concentration de D₂O sur ces constantes de vitesse.

3.4.1 Constante de vitesse de la réaction HO₂ + DO₂

Nous avons d'abord étudié la réaction croisée entre HO₂ et DO₂ pour deux raisons. La première raison est que la section efficace d'absorption et la constante de vitesse de HO₂ avec lui-même sont connues et cela va nous permettre de travailler dans les conditions où HO₂ est en excès. La seconde raison est que comme il est difficile de générer DO₂ sans avoir HO₂ dans le système réactionnel, la connaissance de la réaction croisée est primordiale pour étudier la réaction de DO₂ avec lui-même. Comme dans les expériences décrites dans le paragraphe précédent, les radicaux sont générés par photolyse de Cl₂ à 351 nm en présence d'une concentration élevée de CH₃OH et O₂ et d'une concentration faible de D₂O. Après leur formation, les radicaux vont réagir suivant le schéma réactionnel suivant :





En pratique, pour déterminer la constante de vitesse de la réaction (R 47), les profils temporels de HO₂ et de DO₂ ont été mesurés par une série d'expériences à différentes concentrations de Cl₂ (généralement 6 profils à chaque pression). Ensuite, ils ont tous été convertis en profils temporels de concentration en utilisant les sections efficaces d'absorption comme décrit dans les paragraphes précédents. Le Tableau 6 montre, comme exemple pour la série à 50 Torr, les valeurs de la concentration initiale des radicaux HO₂ et DO₂ mesurée pour chaque concentration de Cl₂. La variation de ces concentrations en fonction de [Cl₂] est présentée sur la Figure 46. La concentration de Cl₂ varie entre $4,3 \times 10^{15}$ et $8,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

La variation de la concentration des radicaux avec la concentration de Cl₂ n'est pas parfaitement linéaire (courbe pointillée forcée par l'origine), mais une légère saturation est observée pour les concentrations les plus élevées de Cl₂. Cela peut être dû à une réaction rapide comme Cl + CH₂OH ($k = 6,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) [69], qui peut entrer en compétition avec la réaction (R 35) ou (R 43) avec une concentration croissante de Cl. Une seule détermination est disponible pour la constante de vitesse de la réaction Cl + CH₂OH, et des expériences pourraient éventuellement être conçues de manière à faire varier la concentration d'O₂ à haute concentration de Cl afin de remesurer cette constante de vitesse (mais elles n'ont pas été faites durant ce travail).

Tableau 6: Évolution des concentrations initiales de HO₂ et de DO₂ en fonction de la concentration de Cl₂ mesurée à 50 Torr.

Cl ₂ / 10 ¹⁵ cm ⁻³	HO ₂ / 10 ¹⁴ cm ⁻³	DO ₂ / 10 ¹⁴ cm ⁻³	HO ₂ + DO ₂ / 10 ¹⁴ cm ⁻³
8,30	1,20	0,45	1,65
7,52	1,15	0,43	1,58
6,73	1,05	0,35	1,40
5,93	0,98	0,30	1,28
5,12	0,88	0,25	1,13
4,31	0,75	0,20	0,945

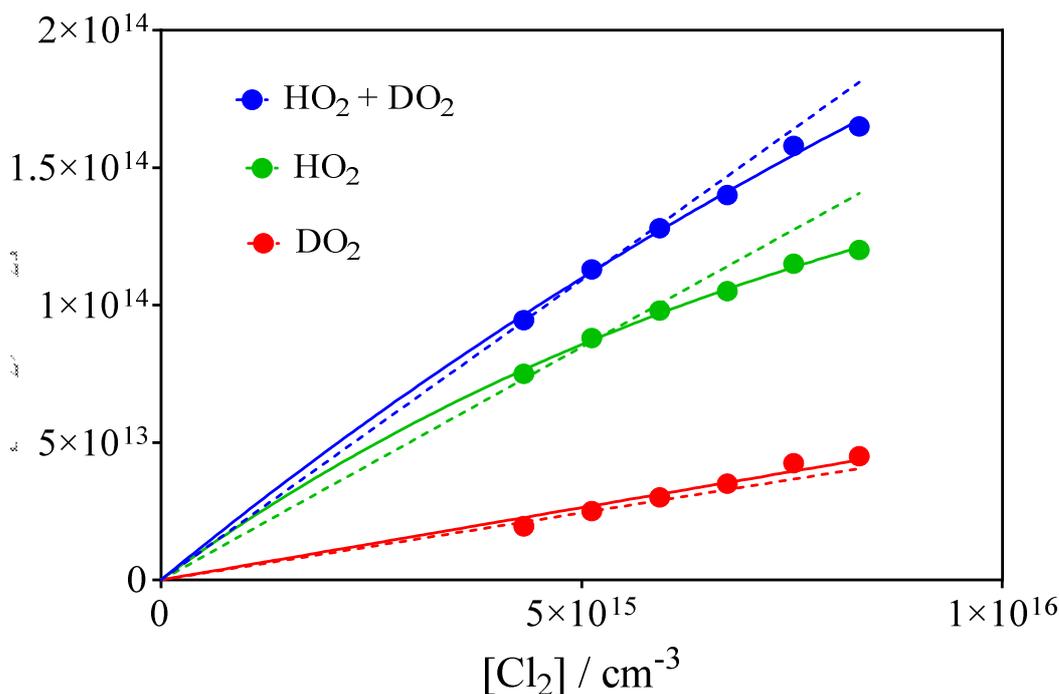


Figure 46: Données du Tableau 6, montrant les concentrations initiales de HO₂ et de DO₂ et la somme des deux en fonction de la concentration de Cl₂. Les courbes pointillées représentent une régression linéaire des données expérimentales.

Les six profils de concentration de HO₂ et DO₂ ont été ajustés simultanément en utilisant le mécanisme mentionné précédemment. La diffusion est prise en compte dans le mécanisme comme une réaction unimoléculaire et peut être obtenue expérimentalement en ajustant la décroissance à long temps de réaction. La diffusion ne représente qu'une perte mineure pour les radicaux DO₂ et HO₂.

La Figure 47 montre une série de quatre profils de concentration de HO₂ et DO₂ mesurés simultanément à 50 Torr d'He et pour différentes concentrations de Cl₂.

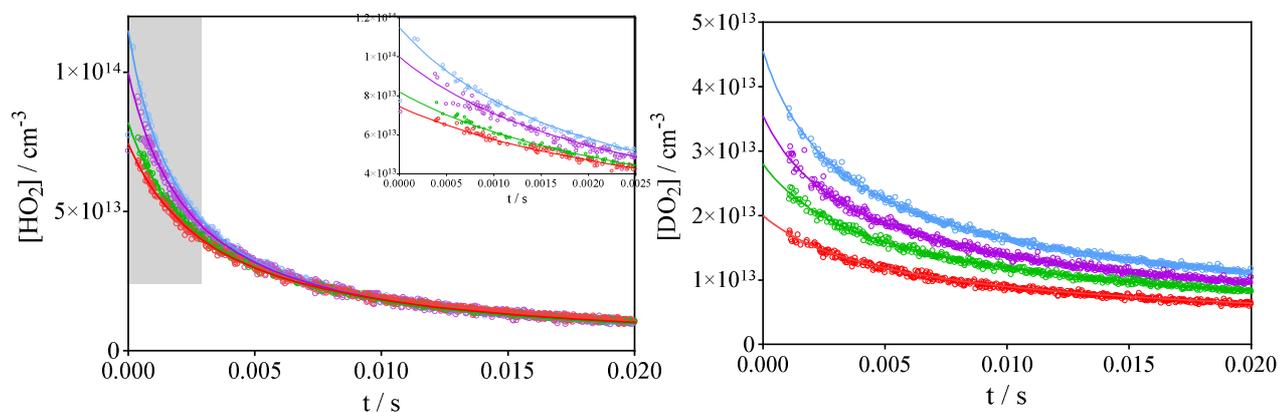


Figure 47: Série de profils de concentrations de HO₂ (gauche) et DO₂ (droite).

Les deux autres profils de chaque radical ne sont pas montrés pour une meilleure visibilité. Les traits pleins montrent que l'ajustement des nuages de points expérimentaux est le même pour toutes les concentrations de Cl. L'insert du graphique de gauche montre un zoom des profils de concentration de HO₂ sur les 2,5 premières ms. Aucun évènement n'est produit pendant la première ms sur le profil de DO₂. Ceci est probablement dû à la perturbation de la photodiode par les photons dispersés émis par le laser de photolyse à 351 nm. Ce phénomène n'est pas observé lors de la photolyse à 248 nm.

Dans les conditions où HO₂ est en excès, la consommation des radicaux HO₂ est presque exclusivement régie par la constante de vitesse de sa réaction avec lui-même (k_{44}) et sa concentration initiale (donc sa section efficace d'absorption), alors que la décroissance du radical DO₂ avec lui-même ne joue qu'un rôle mineur en raison de sa faible concentration et de la faible constante de vitesse de l'auto-réaction k_{46} . Comme la constante de vitesse de HO₂ avec lui-même est bien connue, le désaccord entre les profils de concentration de [HO₂] mesurée et calculée est directement lié à l'incertitude sur la valeur de la section efficace d'absorption. Cette incertitude peut être due à l'instabilité en longueur d'onde des diodes laser DFB lors de la mesure des cinétiques. En effet, les raies d'absorption de ces radicaux dans le proche IR sont très étroites (voir Figure 38) surtout à basse pression et une légère dérive dans la longueur d'onde émise par le laser DFB lors de la mesure entraîne un changement de la section efficace d'absorption. C'est pour cette raison la section efficace d'absorption de HO₂ est affinée pour chaque expérience en ajustant sa concentration en gardant une valeur fixe de la constante de vitesse k_{44} . La valeur absolue de la section efficace d'absorption de DO₂ n'a quant à elle qu'un impact mineur pour la détermination de k_{44} .

La décroissance de DO₂ est quant à elle presque exclusivement régie par sa réaction avec l'excès de HO₂, c'est-à-dire par la constante de vitesse k_{47} et la concentration absolue du radical HO₂. Ces conditions expérimentales aboutissent donc à la détermination fiable de la constante de vitesse de la réaction croisée entre HO₂ et DO₂, si la concentration absolue du radical HO₂ est bien déterminée. Ceci est possible en utilisant les valeurs de la section efficace d'absorption du radical HO₂ déterminées précédemment pour convertir les profils temporels en concentration absolue.

Même si HDO₂ formé par la réaction entre HO₂ et DO₂ n'est pas quantifiable par notre système expérimental, il est possible de le modéliser.

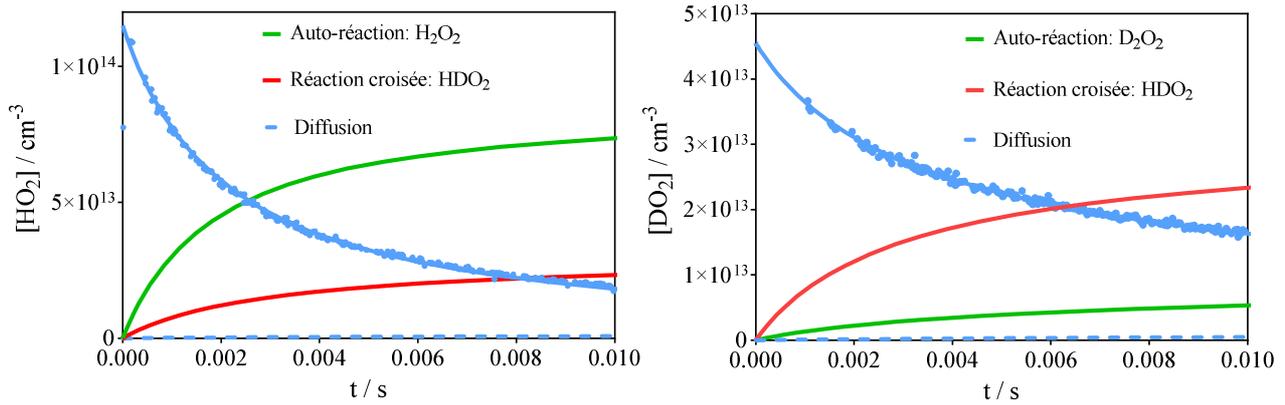


Figure 48: Profils mesurés et modélisés montrant les produits formés pour la concentration la plus élevée de Cl_2 de la Figure 47. La courbe bleue de la figure à gauche et à droite représente le profil de concentration de HO_2 et DO_2 respectivement. La courbe verte représente le produit formé par l'auto-réaction de HO_2 (figure à gauche) et de DO_2 (figure à droite) et la courbe rouge représente le produit formé par la réaction croisée.

La Figure 48 montre la distribution des produits pour les deux partenaires de réaction (HO_2 sur le graphique de gauche, DO_2 sur le graphique de droite, vert pour l'auto-réaction, rouge pour la réaction croisée) pour l'expérience avec la concentration initiale de radicaux la plus élevée de la Figure 47. On peut voir que pour HO_2 l'auto-réaction est la voie de perte majeure, alors que pour DO_2 l'auto-réaction est mineure et la consommation est presque exclusivement régie par sa réaction avec HO_2 .

Tableau 7: Mécanisme de réaction et paramètres utilisés pour reproduire les profils temporels de concentration de DO_2 et HO_2 .

No.	Réaction	Constante de vitesse	Références
(R 44)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,58 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[66]
(R 46)	$\text{DO}_2 + \text{DO}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[66]
(R 47)	$\text{HO}_2 + \text{DO}_2 \rightarrow \text{HDO}_2 + \text{O}_2$	$1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	ce travail
(R 48)	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{diffusion}$	3 s^{-1}	ce travail
(R 49)	$\text{DO}_2 \rightarrow \text{diffusion}$	3 s^{-1}	ce travail

La Figure 49 montre la sensibilité des profils à la constante de vitesse k_{47} . Points noirs : profil expérimental de la concentration de HO_2 ; points rouges : profil expérimental de la

concentration de DO_2 (zoomé dans le graphique de droite). Traits pleins: simulation avec le modèle du Tableau 7: Mécanisme de réaction et paramètres utilisé pour reproduire les profils temporels de concentration de DO_2 et HO_2 , les traits au-dessus et en dessous montrent la variation du profil en considérant la concentration de HO_2 avec une modification de $\pm 20\%$ de la concentration initiale par rapport à la concentration pour ajuster au mieux les profils (pour une meilleur visibilité, ces profils ont été normalisés par rapport à la concentration initiale du meilleur accord).

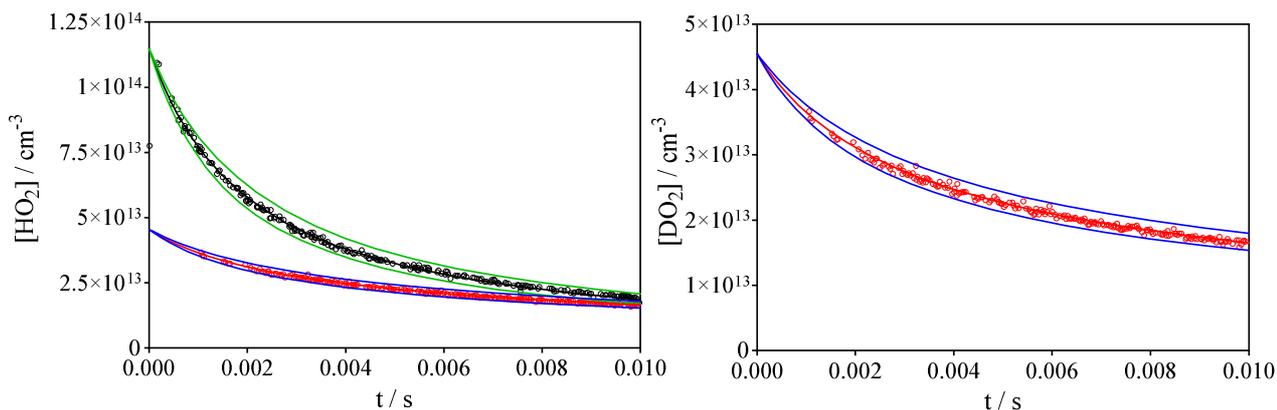


Figure 49: Simulation montrant la sensibilité des profils à la concentration initiale de HO_2 pour une expérience mesurée à 50 Torr d'He.

Nous observons que le profil temporel de la concentration de HO_2 n'est plus bien reproduit avec un changement de 20% dans la concentration initiale, autrement dit : à une constante de vitesse fixe pour l'auto-réaction de HO_2 , la concentration absolue du HO_2 peut être déterminée à mieux que 20 % près par notre système expérimental. Dans le même temps, une variation de 20 % de la concentration initiale de HO_2 entraîne une modification du profil temporel de la concentration du DO_2 bien en dehors de l'incertitude expérimentale (traits pleins en bleu).

Les résultats de la constante de vitesse k_{46} et k_{47} mesurée entre 25 et 200 Torr He sont présentés sur la Figure 52 et dans le Tableau 8. La constante de vitesse de la réaction croisée des radicaux HO_2 et DO_2 peut être donnée comme indépendante de la pression dans la gamme 25 – 200 Torr (hélium), soit :

$$k_{47} = (1,6 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Équation 39}$$

La barre d'erreur correspond à une incertitude de 10 % à partir de l'ajustement de la décroissance et une incertitude de 10 % liée à la constante de vitesse de l'auto-réaction de HO₂.

Tableau 8: Constantes de vitesses utilisées dans le programme de modélisation pour toutes les expériences. Les valeurs k₄₄ sont mesurées en l'absence de D₂O ajoutée. Les valeurs pour k₄₄ sont calculées à partir de la publication de Sander et al. [62].

P / Torr	k ₄₇ / 10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹	k ₄₆ / 10 ⁻¹³ cm ³ s ⁻¹	k ₄₄ / 10 ⁻¹² cm ³ s ⁻¹	Diffusion / s ⁻¹
25	1,70	4,0	1,56	5
50	1,60	4,1	1,58	3
75	1,61	4,2	1,60	2
100	1,63	4,3	1,61	1
150	1,61	4,4	1,65	1
200	1,62	4,5	1,69	0

3.4.2 Constante de vitesse de la réaction DO₂ + DO₂

Pour extraire la constante de vitesse de la réaction de DO₂ avec lui-même, il faut le générer seul dans le réacteur ou en excès par rapport à un autre radical dont la constante de vitesse de la réaction croisée est connue. Pour générer DO₂, Cl₂ est photolysé à 351 nm en présence de CD₃OD et d'O₂. Cependant, la génération de DO₂ seul dans notre réacteur n'est pas possible car la présence de H₂O dans les tuyaux en Téflon, probablement due à la perméation de l'humidité ambiante au travers des parois, mène à la formation de CD₃OH, via l'échange d'un H/D avec le CD₃OD, et par la suite à la formation de HO₂. Mais l'étude cinétique de DO₂ avec lui-même reste possible tant que la constante de vitesse de la réaction croisée a été bien étudiée et que la concentration de HO₂ formée est inférieure à celle de DO₂.

La détermination de la constante de vitesse de l'auto-réaction de DO₂ nécessite la connaissance de la concentration absolue de DO₂. Nous avons montré au paragraphe

3.3.1.2 que notre dispositif permettait de déterminer la section efficace d'absorption de DO_2 en étudiant la variation de HO_2 en absence et présence de DO_2 (méthode a). Nous pouvons également utiliser une autre méthode (b): ajuster la décroissance de HO_2 en présence d'un excès de DO_2 en utilisant le système de réactions mentionné dans le Tableau 7, en gardant la valeur de la constante de vitesse k_{47} fixe. En excès de DO_2 , la décroissance de HO_2 ne va dépendre presque exclusivement que de la concentration initiale de DO_2 . Dans ce cas, la décroissance de HO_2 est ajustée en modifiant la concentration initiale de DO_2 .

Les deux méthodes (a) et (b) ont donné des valeurs cohérentes pour la concentration initiale de DO_2 mais également pour les σ_{DO_2} obtenues précédemment. La section efficace d'absorption ainsi obtenue pour DO_2 a ensuite été utilisée pour déterminer la constante de vitesse pour l'auto-réaction de DO_2 .

Afin de minimiser la concentration de HO_2 , qui est toujours formé par (R 41), (R 42) et (R 43) un flux de D_2O a été ajouté au flux de gaz par l'écoulement d'une fraction du gaz d'hélium dans un bulleur en verre contenant D_2O à l'état liquide placé dans un bain thermostaté. Le rôle de D_2O est de diminuer la quantité de H_2O en le transformant en HDO via l'échange d'un D/H avec la quantité de CD_3OH . Dans la Figure 50, on peut observer que le changement de la concentration initiale de HO_2 dépend fortement de la concentration de D_2O . La fraction d'atomes de Cl convertis en HO_2 a diminué rapidement, passant d'environ 30 % en l'absence de D_2O ajouté à moins de 2 % avec $[\text{D}_2\text{O}] \approx 3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

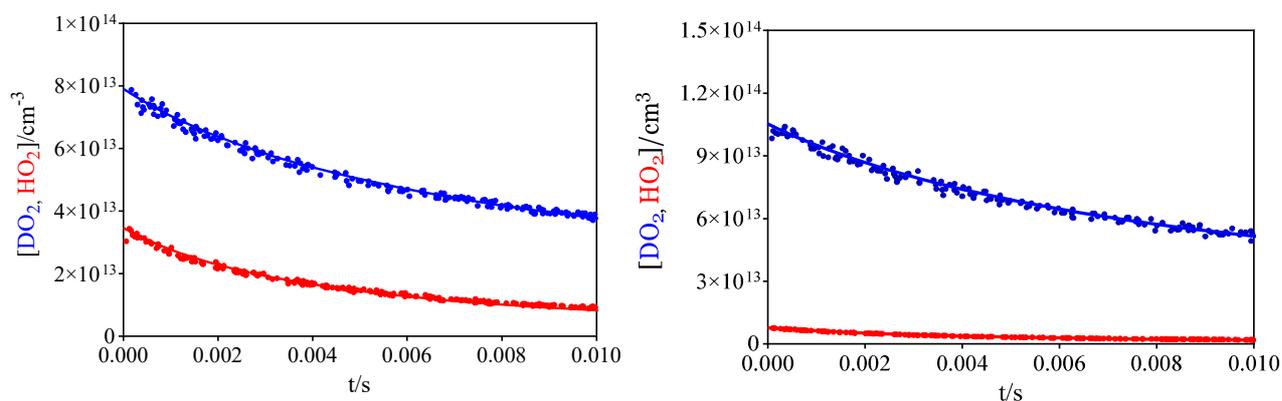


Figure 50: variation des concentrations de HO_2 et de DO_2 en fonction du temps en absence (à gauche) et en présence (à droite) d'une concentration de $\text{D}_2\text{O} = 3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

D₂O peut être un bon candidat pour diminuer la concentration initiale de HO₂ sans générer d'autres espèces réactives, mais sa présence en concentration élevée va influencer la cinétique des deux réactions (R 46) et (R 47). En effet, nous avons observé que la décroissance de la concentration de DO₂ et HO₂ en fonction du temps devient de plus en plus rapide au fur et à mesure que la concentration de D₂O augmente. Ce phénomène se traduit par l'augmentation des deux constantes de vitesse k₄₆ et k₄₇ en fonction de l'augmentation de concentration de D₂O, comme le montre la Figure 51.

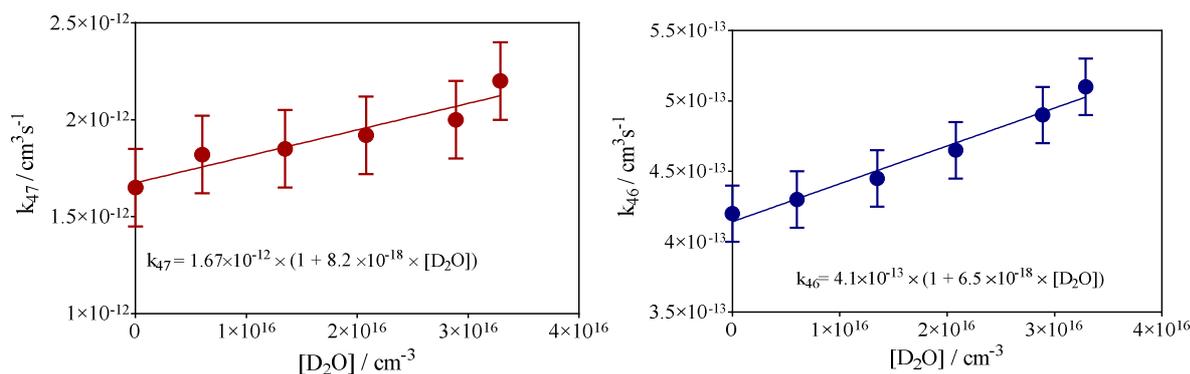


Figure 51: Constante de vitesse de la réaction de HO₂+ DO₂ (graphique de gauche) et de la réaction de DO₂+DO₂ (graphique de droite) en fonction de la concentration de D₂O. Le travail a été réalisé à 50 Torr He et à température ambiante.

Cela concorde avec les observations d'une augmentation de k₄₄ avec l'augmentation de la concentration de H₂O. Les barres d'erreur comprennent une incertitude de 10% à partir de l'ajustement des décroissances des profils temporels de concentration de HO₂ et DO₂ et une incertitude de 10% pour la constante vitesse de l'auto-réaction de HO₂. La variation de la constante de vitesse de la réaction croisée entre DO₂ et HO₂ et de la réaction de DO₂ avec lui-même peuvent s'écrire en fonction de la concentration de D₂O comme :

$$k_{46} = (4,14 \pm 0,02) \times 10^{-13} \times (1 + (6,5 \pm 1,3) \times 10^{-18} \times [\text{D}_2\text{O}]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Équation 40}$$

$$k_{47} = (1,67 \pm 0,03) \times 10^{-12} \times (1 + (8,2 \pm 1,6) \times 10^{-18} \times [\text{D}_2\text{O}]) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Équation 41}$$

Ici, l'effet avec D₂O est 2 à 3 fois plus grand que l'effet de la concentration de H₂O sur la constante de vitesse k₄₄, observé par Kircher et Sander [70], dont la variation peut s'écrire comme suit :

$$k_{44} = 1,6 \times 10^{-12} \times (1 + 2,25 \times 10^{-18} \times [\text{H}_2\text{O}]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Équation 42}$$

Afin d'étudier l'effet de la pression sur la constante de vitesse de la réaction $\text{DO}_2 + \text{DO}_2$, nous nous plaçons à une concentration faible de D_2O pour ne pas influencer la cinétique de réaction. Pour être certain de cette condition, l'évolution de la concentration de DO_2 ainsi que celle de HO_2 a été mesurée à 50 Torr He et ajustée par un programme écrit sous Labview avec les mêmes paramètres, à savoir k_{46} et k_{47} .

Nous avons ensuite effectué des mesures à 100 et 200 Torr He (les valeurs sont indiquées en caractères gras dans le tableau 8 et une très faible dépendance à la pression a été observée :

$$k_{46} = (4.1 \pm 0.6) \times 10^{-13} + (2 \pm 2) \times 10^{-20} \times [\text{He}] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Équation 43}$$

Les données sont illustrées sur la Figure 52, ainsi que les valeurs de k_{46} obtenues dans le cadre de ce travail, et des k_{46} tirées de la littérature. Aucune donnée pour k_{46} dans l'hélium n'a pu être trouvée dans la littérature, mais l'extrapolation à $p = 0$ montre un très bon accord des résultats obtenus dans ce travail avec les données de la littérature. Il est intéressant de noter que dans les travaux de Sander et al. [66], la valeur k_{46} a été déterminée à 760 Torr en utilisant deux précurseurs différents : soit en utilisant la photolyse Cl_2 en présence de $\text{CD}_3\text{OD}/\text{O}_2$, soit en présence de D_2/O_2 .

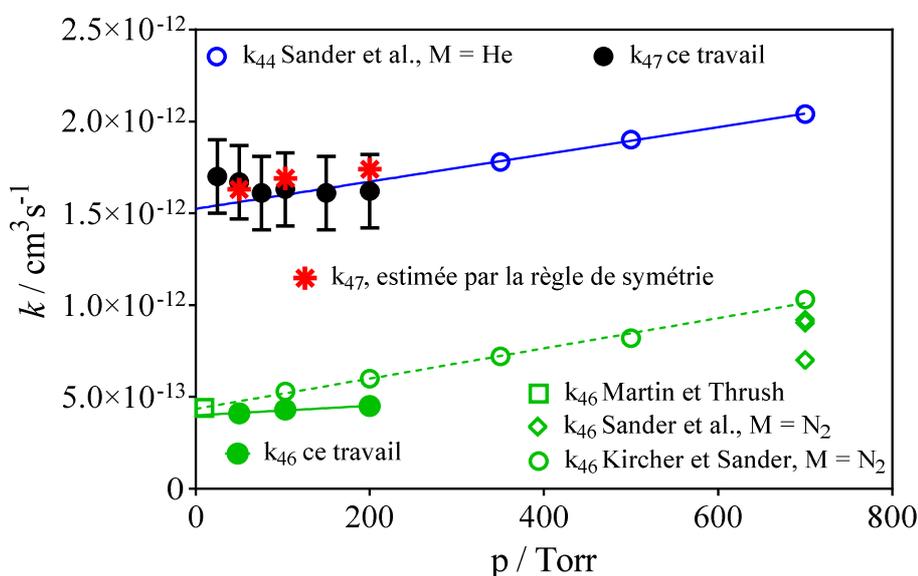


Figure 52: Comparaison de la variation de k_{47} (points noirs) et k_{46} (points verts) en fonction de la pression obtenue dans ce travail avec les données disponibles dans la littérature. Les cercles et les diamants ouverts sont respectivement les données de Kircher et Sander [70] et de Sander et al. [66] et le carré ouvert la valeur de Martin et Thrush [71]. Les symboles rouges montrent la constante de vitesse de la réaction croisée entre HO_2 et DO_2 .

La constante de vitesse obtenue à l'aide du premier système était significativement plus élevée que lorsqu'ils utilisaient le second système, une différence qui a été considérée par les auteurs au-delà de l'incertitude expérimentale et n'a pu être expliquée. Une explication possible serait que dans leurs expériences, H₂O était également présent dans le système, ce qui a conduit à la formation de radicaux HO₂ via l'échange d'un H avec le D de CD₃OD. Cependant, leur méthode de détection (spectroscopie d'absorption UV) ne permettait pas de distinguer DO₂ de HO₂, et donc leur signal représentait la somme de HO₂ et DO₂ et la décroissance était partiellement due à la réaction plus rapide de DO₂ avec HO₂. Lors de l'utilisation de D₂ comme précurseur, aucune formation de HO₂ n'est attendue, et la décroissance observée n'est due qu'à l'auto-réaction plus lente de DO₂.

La règle de la symétrie géométrique [72] permet d'estimer la constante de vitesse pour la réaction croisée entre deux radicaux A et B si les constantes de vitesse pour les deux auto-réactions sont connues :

$$k_{A+B} = 2 \times \sqrt{k_{A+A} \times k_{B+B}} \quad \text{Équation 44}$$

Comme il n'y a aucune valeur disponible dans la littérature pour la constante de vitesse k_{47} la validation des résultats peut être effectuée uniquement sur la base de la règle de l'Équation 44.

Dans la Figure 52, les valeurs indiquées sous forme d'étoiles rouges correspondent aux valeurs pour k_{47} calculées en utilisant la règle de symétrie géométrique appliquée aux valeurs de la littérature pour k_{44} et k_{46} . Les résultats montrent un excellent accord avec les valeurs de k_{47} obtenues par nos résultats expérimentaux.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de nos travaux sur les sections efficaces d'absorption de HO₂ et DO₂ mesurées pour une longueur d'onde donnée dans la région proche IR et à différentes pressions. Les cinétiques de l'auto-réaction de DO₂ (R 46) et de la réaction croisée avec HO₂ (R 47) ont également été étudiées à différentes pressions. La constante de vitesse de la réaction croisée entre les radicaux HO₂ et DO₂ a été mesurée pour la première fois grâce à une technique de mesure simultanée et sélective des concentrations absolues des deux radicaux HO₂ et DO₂ dans le proche IR, à savoir la cw-CRDS. La constante de vitesse k_{47} a été trouvée indépendante de la pression

dans la gamme de 25 à 200 Torr d'hélium mais elle augmente avec la concentration de D₂O :

$$k_{47} = (1,67 \pm 0,03) \times 10^{-12} \times (1 + (8,2 \pm 1,6) \times 10^{-18} \times [D_2O]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

La comparaison indirecte de cette constante de vitesse, en utilisant la règle de symétrie géométrique, montre un bon accord avec les résultats de la littérature et confirme une faible influence de la pression.

Nous avons aussi déterminé la constante de vitesse pour l'auto-réaction de DO₂ en mesurant la concentration de DO₂ de deux manières différentes. Les deux méthodes ont donné des concentrations constantes et ont mené à une constante de vitesse légèrement dépendante de la pression pour l'auto-réaction de DO₂ qui est en accord avec les données de la littérature disponibles :

$$k_{46} = (4,1 \pm 0,.) \times 10^{-13} + (2 \pm 2) \times 10^{-20} \times [He] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Pour cette réaction, on a également constaté une augmentation de k avec une concentration croissante de D₂O:

$$k_{46} = (4,1 \pm 0,02) \times 10^{-13} \times (1 + (6,5 \pm 1,3) \times 10^{-18} \times [D_2O]) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Chapitre 4 : Étude du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$: Spectre d'absorption et cinétique avec lui-même, CH_3O_2 et HO_2

4.1 Introduction

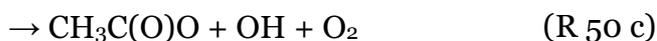
Le radical acétyle peroxy ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) est généré dans la troposphère par la dégradation et le photo-oxydation d'un grand nombre de COVs d'origine biogénique non méthaniques émis dans la troposphère comme l'isoprène et les monoterpènes (représentant respectivement 53 % et 16 % des émissions) et de leurs produits d'oxydation [73].

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ peut être également formé par la photolyse d'espèces carbonylées (qui ont une liaison $\text{C}=\text{O}$) comme l'acétone [74] et d'espèces dicarboxylées comme le méthylglyoxal mais également par l'oxydation de la méthyle-vinyle-cétone (produit d'oxydation de l'isoprène) par le radical OH [75].

Dans sa réaction avec NO_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ forme du nitrate de peroxyacétyle (PAN) qui est un polluant atmosphérique secondaire toxique. De plus, le PAN est la principale espèce réservoir troposphérique de NO_x [76]. Sa durée de vie atmosphérique relativement longue, d'environ deux semaines, permet son transport sur de longues distances. La seule source pertinente dans la troposphère provient de ce processus photochimique, de sorte que le PAN est un indicateur de l'oxydation photochimique.

Les modèles de chimie atmosphérique sous-estiment généralement les concentrations de radicaux HO_x ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) mesurées dans différentes études sur le terrain dans les régions éloignées où les émissions des composés organique volatils (COVs) proviennent majoritairement des sources biogéniques [77, 78, 79, 80]. Étant donné que les radicaux acétylperoxy sont formés à partir de précurseurs biogéniques et servent de source pour HO_2 , la compréhension de leurs propriétés est importante.

Des études montrent que la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$, qui est la réaction troposphérique la plus importante pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dans les régions où l'émission de NO_x est faible, ne conduit pas seulement à des produits de terminaison de chaîne radicalaire (R 50 a) et (R 50 b) mais peut mener également à la formation du radical OH et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ (R 50 c) [81, 82, 83, 84, 85].

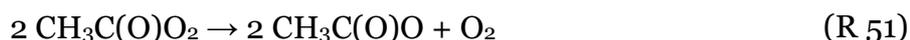


Avant 2004, il était admis que la réaction (R 50) ne procède que par des voies réactionnelles menant à des produits moléculaires. Hasson et al. [81] ont réalisé des expériences dans une chambre de simulation et ont détecté les produits stables formés pendant la réaction en utilisant les méthodes FTIR et HPLC. Par comparaison des résultats expérimentaux avec un modèle, les auteurs ont déduit l'existence de la voie radicalaire (R 50 c) et ont déterminé une constante de vitesse k (298 K) = $2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ avec un rapport de branchement de 0,4 pour la voie radicalaire. Dillon et Crowley [82] ont mesuré, pour la première fois, directement, le radical OH formé par la réaction entre $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ et HO_2 en utilisant la technique de photolyse laser pulsée couplée à la technique de détection par Fluorescence Induite par Laser (FIL). Les auteurs déterminent un rapport de branchement de $0,5 \pm 0,2$ qui est indépendant de la pression en considérant une constante de vitesse de $(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Une autre étude, utilisant la technique FIL pour mesurer les radicaux OH et la technique de spectroscopie d'absorption transitoire (TAS) pour détecter l' O_3 formé par la voie de réaction (R 50 b) a été réalisée par Gross et al. [83]. Le rapport de branchement obtenu à 298 K pour la voie radicalaire est $(0,61 \pm 0,09)$ et est indépendant de la pression.

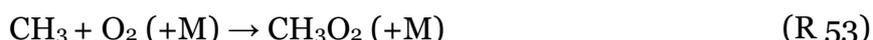
Le rapport de branchement de chaque voie de la réaction (R 50) a été mesuré pour la première fois dans la chambre de simulation HIRAC en combinant trois techniques de détection à savoir la FIL, la FTIR et un analyseur d'ozone [84]. Les rapports de branchement déterminés sont : $0,37 \pm 0,1$ pour la voie (R 50 a) = $0,12 \pm 0,04$ pour la voie (R 50 b) et $0,51 \pm 0,12$ pour la voie (R 50 c). Hui et al. [85] ont récemment publié une étude sur le rapport de branchement menant à la formation du radical OH ainsi que sur la constante de vitesse k_{50} en fonction de la température à $P = 100 \text{ Torr}$. Dans cette étude les radicaux HO_2 et OH ont été mesurés de façon directe en utilisant la spectroscopie IR et UV. Le rendement de la voie menant à la formation du radical OH déterminé par cette étude est $0,48 \pm 0,09$ à $T = 298 \text{ K}$. Le tableau ci-dessous résume ces études.

$k_{50} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	k_{50c} / k_{50}	Référence
2,2	$0,4 \pm 0,16$	Hasson et al., 2004 [81]
$(1,4 \pm 0,5)$	$0,5 \pm 0,2$	Dillon et Crowley, 2008 [82]
$(2,1 \pm 0,4)$	$(0,61 \pm 0,09)$	Gross et al., 2014 [83]
$(2,4 \pm 0,4)$	$0,51 \pm 0,12$	Winiberg et al., 2016 [84]
$(1,72 \pm 0,22)$	$0,48 \pm 0,09$	Hui et al., 2019 [85]

Afin de comprendre la cinétique de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$, il est nécessaire également de comprendre la chimie secondaire qui pourrait se produire lors d'expériences et affecter les résultats. Par exemple, l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ entre en compétition avec la réaction croisée avec HO_2 , pour former le même produit $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$, rendant difficile la distinction entre les deux réactions.



L'étude de la cinétique de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est difficile également car par exemple, le produit formé, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$, se décompose rapidement et conduit, après addition d' O_2 , à la formation des radicaux CH_3O_2 .



La décroissance de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est ainsi accélérée par sa réaction avec CH_3O_2 pour donner :



Pour rendre les choses encore plus complexes, la réaction (R 54 a) a deux voies, dont l'une recycle CH_3O_2 par (R 52) et (R 53) et génère simultanément des radicaux HO_2 :



Ces radicaux HO_2 vont réagir à leur tour avec les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 , ce qui rend difficile la distinction entre toutes les réactions.

Les études publiées relevant des mesures de la cinétique de l'auto-réaction de l'acétyl peroxy et avec CH_3O_2 étaient au nombre de quatre [86, 87, 88, 89] au démarrage de nos travaux. Dans ces études la même technique de détection a été utilisée à savoir la spectroscopie UV. Les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 ont été générés en utilisant les mêmes précurseurs à partir de la photolyse du mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2$ pour le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et la photolyse du mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ pour le radical CH_3O_2 .

Un bon accord sur la constante de vitesse pour l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $k_{51} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$, a été trouvé dans trois études [86, 87, 88]. Il en est de même pour (R 54), $k_{54} = 1,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$: un bon accord a été trouvé dans trois études [87, 88, 89]. Cet accord doit cependant être fortuit, car les auteurs ont utilisé des rapports de branchement très différents pour la réaction (R 54 a) allant de 0 à 0,9 pour k_{54a}/k_{54} . Les trois rapports de branchement sont donnés dans le tableau ci-dessous.

k_{54a}/k_{54}	Référence
0,9	Roehl et al.,1996 [87]
0,65	Villenave et Lesclaux, 1996 [89]
0	Maricq et Szente, 1996 [88]

De plus, toutes les études précédentes ont été réalisées par photolyse flash couplée à une détection par spectroscopie d'absorption UV non sélective : le chevauchement spectral de différentes espèces des radicaux peroxy dans cette région est une source d'erreurs systématiques dans l'obtention de données quantitatives [87, 88, 89].

Dans nos travaux, nous utilisons une détection par cw-CRDS dans la région proche infrarouge pour les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 dans la transition électronique $\tilde{\text{A}}-\tilde{\text{X}}$, et pour les radicaux HO_2 dans la bande de vibration $2\nu_1$.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à étudier la cinétique de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec lui-même, avec CH_3O_2 et HO_2 . Les radicaux vont être formés en utilisant comme précurseurs : Cl , CH_3CHO et CH_3OH à 50 Torr d'un mélange He/N_2 et la photolyse de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ à 100 et 200 Torr d' O_2 .

Pour réaliser ces études, nous avons besoin de quantifier les différents radicaux et donc de leur section efficace d'absorption à chaque pression. Les sections efficaces d'absorption de CH_3O_2 [90] et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ sont indépendantes de la pression et ne sont pas bien connues dans la littérature. La section efficace de HO_2 pour la raie la plus intense dans la bande $2\nu_1$ est bien connue à 50 Torr He : $\sigma_{\text{HO}_2 6638,2 \text{ cm}^{-1}} = 2,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [91] et à 50 Torr N_2 : $\sigma_{\text{HO}_2 6638,2 \text{ cm}^{-1}} = 2,01 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [63]. Cependant il n'existe aucune mesure de la section efficace de HO_2 à 100 et 200 Torr d' O_2 . Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons le spectre d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dans la région du proche infrarouge et déterminerons sa section efficace d'absorption. Nous présenterons ensuite des résultats de mesures de la section efficace d'absorption de CH_3O_2 et de HO_2 à 100 Torr d' O_2 . La dernière partie détaille les études cinétiques sur les réactions $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$.

4.2 Spectre d'absorption et sections efficaces d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dans le proche IR

Comme indiqué précédemment, la détection du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été principalement effectuée dans la région UV. Le chevauchement spectral de différents radicaux peroxytes dans cette région peut conduire à des erreurs systématiques sur la détection quantitative. Pour éviter le problème de chevauchement spectral des différentes espèces il est possible de travailler dans la région du proche IR où l'absorption des radicaux se présente sous forme de raies plutôt que de bandes larges. L'absorption des radicaux peroxytes dans cette région est due à la transition électronique $\tilde{\text{A}}-\tilde{\text{X}}$ (de l'état fondamental $\tilde{\text{X}}$ vers le premier état excité $\tilde{\text{A}}$). Le spectre d'absorption de l'acétyle peroxyte qui correspond à cette transition a déjà été mesuré par Zalyubovsky et al. [92] dans une grande gamme de longueurs d'onde. La raie d'absorption la plus intense est observée par les auteurs à $\nu = 5582 \text{ cm}^{-1}$ et la valeur associée à sa section efficace d'absorption a été estimée à $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} = (1 \pm 0,5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Dans ce travail, la configuration de cw-CRDS couplée à la photolyse laser est utilisée pour déterminer la section efficace d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dans deux régions du proche infrarouge $6094-6180 \text{ cm}^{-1}$ et $6420-6600 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la torsion de COO et à l'harmonique de l'étirement de la liaison O-O, respectivement. La concentration absolue de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est déterminée relativement à partir de la section efficace d'absorption du radical HO_2 mesurée à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$.

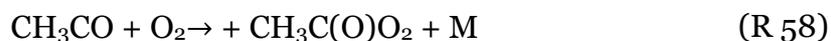
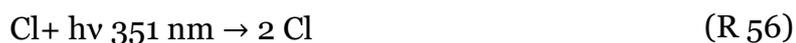
4.2.1 Spectre de CH₃C(O)O₂

4.2.1.1 Conditions expérimentales

La technique de détection ainsi que la procédure permettant de mesurer un spectre ont été déjà décrites de façon détaillée dans le chapitre 1.

Les deux cw-CRDS sont utilisées avec deux paires de miroirs de réflexion identique. L'enregistrement du spectre d'absorption de CH₃C(O)O₂ a été effectué grâce à une source laser Agilent 81680A couplée avec une voie cw-CRDS, alors qu'un laser DFB émettant à environ 6638 cm⁻¹ a été couplé sur l'autre voie cw-CRDS pour calibrer sa concentration initiale par la mesure de HO₂ lors de la réaction Cl + CH₃OH (+O₂).

Dans notre système, les radicaux CH₃C(O)O₂ ont été générés par la photolyse de Cl₂ à 351 nm en présence d'acétaldéhyde et d'oxygène par les réactions suivantes :



Le précurseur Cl₂ a été injecté dans le réacteur à partir d'un cylindre commercial (5 % de Cl₂ dans l'hélium ; Alpha Gaz (He >99.9995%). La concentration d'atome de Cl pour la mesure du spectre était d'environ 1,7×10¹² cm⁻³ et a été variée de 1 à 8×10¹² cm⁻³ pour les mesures dédiées à la détermination de la section efficace d'absorption. CH₃CHO a été préparé en mélange avec de l'hélium dans un ballon en verre de 20 L. La concentration d'acétaldéhyde était de 2,5×10¹⁴ cm⁻³, suffisante pour convertir tous les atomes Cl en CH₃C(O)O₂. Le spectre d'absorption a été enregistré à une pression totale de 50 Torr N₂ et à T = 298 K. N₂ (Praxair, 4.5), He (Praxair, 4.5) et O₂ (Praxair, 4.5) ont été utilisés sans autre purification. Tous les débits de gaz ont été contrôlés par des régulateurs de débit massique (Tylan ou Bronckhorst) préalablement étalonnés.

4.2.1.2 Mesure de spectres d'absorption

Pour obtenir le spectre d'absorption, un signal typique de CH₃C(O)O₂, présenté sur la Figure 53, a été enregistré pour chaque longueur d'onde.

Comme mentionné dans le chapitre 1, les événements CRDS doivent être mesurés en absence et en présence de l'absorbant.

Dans cette étude, les temps de déclin τ_0 (sans absorbant) et τ (avec absorbant) sont mesurés respectivement avant et après le tir de laser de photolyse : les points noirs (partie gauche de la Figure 53) représentent le temps de déclin τ_0 des événements CRDS avant la photolyse, i.e. en absence de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Ces événements sont utilisés pour déterminer τ_0 . τ_0 dépend majoritairement de la réflectivité des miroirs et minoritairement de la faible absorption de CH_3CHO dans cette gamme de longueurs d'onde. A $t = 0$ s, le tir de laser de photolyse se produit, le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ se forme et le temps de déclin des événements CRDS (en vert) diminue rapidement. Cette diminution dépend de la concentration initiale et de la section efficace d'absorption de l'acétyle peroxy. L'extrapolation à $t = 0$ s d'un ajustement bi-exponentiel reproduisant les temps de déclin survenant pendant les 50 premières ms après l'impulsion de photolyse (ligne noire dans l'insert) est utilisée pour déterminer la valeur τ quand la concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est maximale.

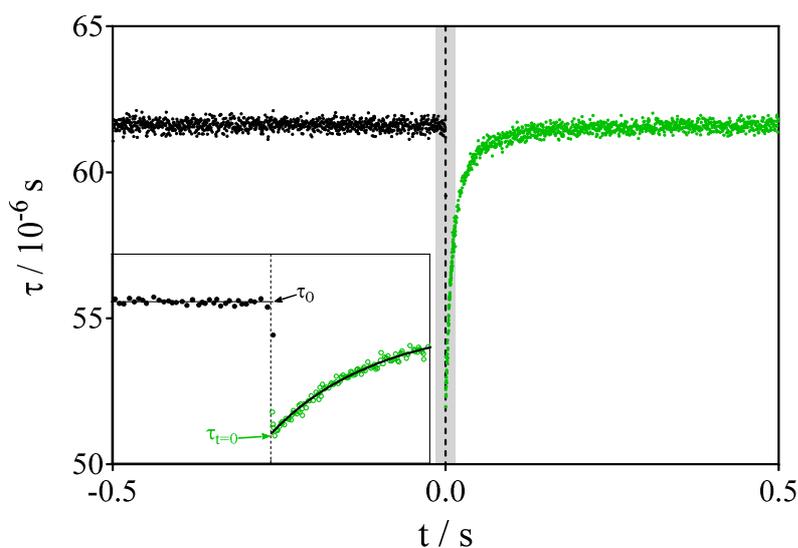


Figure 53 : Temps de déclin τ tracé en fonction du délai par rapport au tir de laser de photolyse, l'insert présente le zoom de la zone grisée (+/- 15 ms). La ligne pointillée représente le temps de l'impulsion de photolyse ($t = 0$ s).

Dans la fenêtre temporelle entre 0 et 50 ms, le temps de déclin τ augmente progressivement en raison de la diminution de la concentration de l'absorbant ici $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. La perte de radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est principalement due à la réaction avec lui-même et à la réaction avec les produits radicalaires de cette auto-réaction, à savoir CH_3O_2 et HO_2 . Dans les dernières millisecondes, la concentration des radicaux est faible et la diffusion hors du volume de photolyse devient le processus de perte majeur.

Le coefficient d'absorption α dépend de τ_0 , τ , de la concentration de l'espèce absorbante $[A]$ et de sa section efficace d'absorption et s'écrit comme suit :

$$\alpha = [A] * \sigma_A = \frac{R_L}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad \text{Équation 45}$$

avec R_L le rapport entre la longueur de la cavité (79 cm) et la longueur du chemin d'absorption (37,7 cm), et c la vitesse de la lumière.

L'évolution des temps de déclin τ_0 et τ en fonction du temps peut être déterminée en ajustant le profil de la Figure 53 par une fonction linéaire et bi-exponentielle, respectivement. Différentes fonctions ont été testées pour déterminer τ au moment de la photolyse par ajustement, et il s'est avéré qu'une fonction bi-exponentielle sur les 50 premières ms suivant l'impulsion de photolyse reproduit bien les données et permet une extrapolation fiable à $t = 0$ s. Cependant, il faut garder à l'esprit que la consommation de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est due à un schéma de réactions complexe, et que l'objectif d'ajuster les mesures avec une fonction bi-exponentielle n'est que de déterminer la valeur de τ au moment de la génération de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

Les événements ont été accumulés sur plusieurs impulsions laser, généralement 10 à 20 (dépend de la qualité de l'alignement de la cavité), pour obtenir une meilleure couverture de la plage de temps. Pour obtenir un spectre d'absorption, il faut calculer le coefficient d'absorption α figurant dans l'Équation 45 pour chaque longueur d'onde dans la gamme considérée. Pour cela, le spectre de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été mesuré avec une résolution de 0,1 cm^{-1} pour la gamme de longueurs d'onde 6094 - 6180 cm^{-1} et 0,2 cm^{-1} pour la gamme de longueurs d'onde 6480 - 6600 cm^{-1} , correspondant à la torsion de la liaison COO et à l'harmonique de l'étirement de la liaison O-O, respectivement étudié par [92]. Les deux régions de longueurs d'onde ont été balayées en augmentant la longueur d'onde du laser tandis qu'une quantité constante de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été générée dans le réacteur durant toute la période de la mesure.

La Figure 54 représente une partie du spectre d'absorption mesuré dans la gamme de longueurs d'onde associée à l'harmonique d'étirement de OO. Chaque point du spectre, correspondant à une longueur d'onde, est extrait d'une décroissance cinétique telle qu'illustrée à la Figure 53. Les temps de déclin τ des événements sont extrapolés à $t = 0$ s (courbe en vert) comme illustré à la Figure 53, τ_0 est considéré comme la moyenne de tous les temps de déclin accumulés avant l'impulsion de photolyse (points noirs). Le coefficient

d'absorption α (courbe en bleu) a été calculé à chaque longueur d'onde en appliquant l'Équation 45 à chaque paire de données τ et τ_0 .

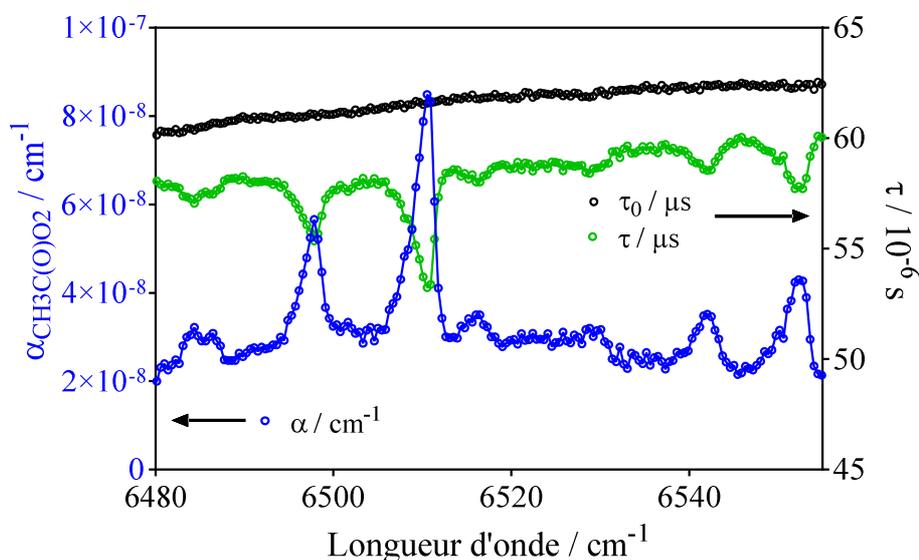


Figure 54: Portion du spectre d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ mesurée sur la gamme de longueur d'onde entre 6480 et 6555 cm^{-1} .

La transition due à l'harmonique de l'étirement du spectre d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ présente une caractéristique d'absorption assez large avec cinq maxima distincts situés à 6484,35 ; 6497,83 ; 6510,52 ; 6542,04 et 6552,32 cm^{-1} .

Pour étudier la cinétique de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec lui-même et avec d'autres espèces radicalaires, il est primordial de connaître la section efficace d'absorption pour chaque longueur d'onde dans la gamme considérée. Celle-ci nécessite la connaissance de la concentration absolue de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ généré dans le réacteur durant la mesure du spectre d'absorption. Nous présentons dans le paragraphe suivant la méthode employée pour la déterminer.

4.2.2 Etalonnage du spectre de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

La procédure d'étalonnage vise à mesurer la concentration de Cl générée dans le réacteur durant l'enregistrement du spectre. Pour ce faire, l'acétaldéhyde est remplacé par le méthanol, dans les mêmes conditions, pour former le radical HO_2 selon le mécanisme réactionnel suivant :



Pour une concentration suffisamment élevée de méthanol, tous les atomes de Cl sont convertis en radicaux HO₂, qui peuvent être mesurés de façon fiable par la technique cw-CRDS dans la région IR en particulier sur la raie d'absorption (la plus intense de la bande 2ν₁), centrée à 6638,205 cm⁻¹ [47, 63, 64, 57].

La mesure de la section efficace d'absorption de HO₂ est basée sur la mesure de la décroissance HO₂ pendant l'auto-réaction, ce qui permet d'obtenir la concentration initiale, et donc de calculer la section efficace d'absorption, car la constante de vitesse est connue. L'incertitude sur la mesure de la décroissance de HO₂ est faible (10 %).

En supposant que la concentration de HO₂ correspond à la concentration des radicaux Cl, la section efficace d'absorption du radical CH₃C(O)O₂ peut être calculée en utilisant le rapport d'absorbance mesuré pour CH₃C(O)O₂ et HO₂ et la section efficace de HO₂ selon :

$$\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} = \alpha_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} \frac{\sigma_{\text{HO}_2}}{\alpha_{\text{HO}_2}} \quad \text{Équation 46}$$

Cependant, l'hypothèse ne s'applique pas entièrement, car la réaction CH₃CO + O₂ conduit également à la formation de radicaux hydroxyyles (OH).



Le rendement de cette voie dépend de la pression et de la nature du précurseur de CH₃CO [93, 94, 95]. Un rendement en OH de 0,25 a été déterminé pour une pression totale de 50 Torr N₂ [93]. Les concentrations de radicaux OH peuvent en principe être mesurées par cw-CRDS dans la gamme de longueurs d'onde autour de 7028 cm⁻¹ [96]. Cependant, ici, les concentrations de OH étaient inférieures à la limite de détection, probablement en raison de sa réaction rapide avec l'acétaldéhyde [97]. En effet, dans nos conditions expérimentales, la concentration en CH₃CHO est de 2,5 × 10¹⁴ cm⁻³, menant avec k₆₀ = 1,5 × 10⁻¹¹ cm³ s⁻¹ à une durée de vie de 250 μs pour le radical OH.



Dans nos conditions, (R 60) est la seule réaction pour les radicaux OH, et pour cette raison l'existence de (R 59) n'a pas d'influence sur la concentration finale de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$: tous les atomes Cl seront finalement convertis en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

Cependant, en mesurant les produits formés par l'auto-réaction du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ nous avons observé que le profil mesuré à la longueur d'onde de HO_2 , à savoir $6638,2 \text{ cm}^{-1}$, ne commence pas à 0 après le tir de photolyse laser (points noirs dans le graphique suivant à gauche). Un exemple de mesure cinétique pour HO_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est illustré sur la Figure 55.

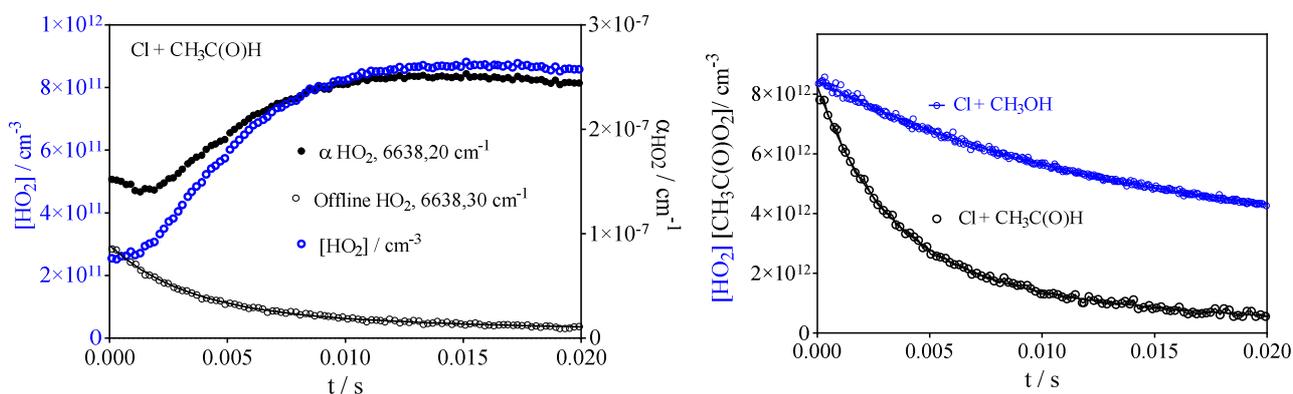
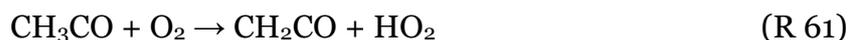


Figure 55: Profils temporels (graphique de gauche) du coefficient d'absorption de HO_2 ($6638,20 \text{ cm}^{-1}$, points noirs) et offline (absorption de HO_2 proche de zéro à $6638,30 \text{ cm}^{-1}$, symboles noirs ouverts), axe y à droite et de la concentration de HO_2 (symboles bleus, axe y à gauche) mesurée après photolyse du mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2$; (graphique de droite) de la concentration de HO_2 à partir de photolyse du mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ (symboles bleus) et de la concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ à partir de la photolyse de $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2$ (symboles noirs). La concentration de Cl_2 est la même pour les deux expériences.

Pour comprendre cette absorption immédiate, le profil temporel a été également mesuré à $6638,3 \text{ cm}^{-1}$ (cercles noirs vides de la figure à gauche), ce qui correspond à une longueur d'onde où l'absorption de HO_2 est quasi-nulle (dénommée « offline HO_2 »). La forme des deux profils temporels obtenus est différente. En effet, le profil mesuré à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$ montre une formation immédiate et une décroissance entre 0 et 2 ms puis une formation lente entre 2 et 5 ms tandis que le profil mesuré à $6638,3 \text{ cm}^{-1}$ montre une formation immédiate puis une décroissance lente. Cela s'explique par l'existence d'une autre espèce radicalaire qui absorbe dans la gamme d'absorption de HO_2 . Cette absorption est attribuée au radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ car d'une part il se forme immédiatement après la photolyse et d'autre part il a un spectre qui présente une absorption large bande [92]. Ceci a été confirmé par comparaison de deux profils « offline HO_2 » avec « $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ » : une fois normalisé par le coefficient d'absorption, les deux profils sont identiques. Par

conséquent, les concentrations absolues de HO₂ sont obtenues à partir de la différence entre le signal d'absorption online (6638,2 cm⁻¹) et offline (6638,3 cm⁻¹). Le profil de concentration ainsi obtenu est illustré en cercles bleus vides sur le graphique de gauche. Nous pouvons alors constater que la concentration de HO₂ formée immédiatement après l'impulsion de photolyse n'est pas nulle. L'origine de cette formation rapide de HO₂ n'est pas claire, mais peut-être due à la réaction :



Les symboles bleus sur le graphique de droite montrent le profil temporel de la concentration de HO₂ dans les mêmes conditions, mais avec CH₃OH au lieu de CH₃CHO. La comparaison des concentrations de HO₂ mesurées à partir de mélanges de Cl₂/CH₃OH/O₂/N₂ et celles mesurées à t=0 à partir de mélanges Cl₂/ CH₃CHO /O₂/N₂ montre qu'environ 3 % des atomes de Cl sont convertis en HO₂ dans le cas où le précurseur est CH₃CHO. Cette valeur est obtenue à partir du rapport de la concentration initiale mesurée dans les deux cas :

$$\delta_{\text{HO}_2} = \frac{[\text{HO}_2]_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{[\text{HO}_2]_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad \text{Équation 47}$$

En tenant compte de cette correction dans l'Équation 46 la section efficace d'absorption du radical CH₃C(O)O₂ peut s'écrire :

$$\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} = \alpha_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} \frac{\sigma_{\text{HO}_2}}{\alpha_{\text{HO}_2}} \times \frac{1}{(1-\delta_{\text{HO}_2})} \quad \text{Équation 48}$$

Notons que cette formation rapide de HO₂ avec des rapports de branchement similaires avait déjà été observée par Morajkar et al. [98] avec un rapport de branchement d'environ 7%, indépendant de la pression entre 10 et 90 Torr hélium, suite à la photolyse à 248 nm de CH₃CHO, et aussi par Hui et al. [85] avec un rapport de branchement de 2-3% suite à la réaction des atomes Cl avec CH₃CHO à 100 Torr N₂.

Les concentrations de HO₂ à 50 Torr N₂ ont été calculées à l'aide de la section efficace d'absorption de HO₂, 6638,20cm⁻¹ = σ_{HO₂,6638,20cm⁻¹} = 2,01 × 10⁻¹⁹ cm², obtenue à partir de l'expression empirique mentionnée dans les travaux de Assaf et al. [99].

Pour l'étalonnage du spectre d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, les sections efficaces d'absorption ont été mesurées pour 8 longueurs d'onde dans l'air synthétique et pour 2 longueurs d'onde dans l'hélium. Les dix raies sont listées dans le Tableau 9:

Tableau 9: Coefficients d'absorption obtenus pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ à partir de la mesure du spectre complet pour 8 nombres d'onde (marqués par des lignes pointillées dans le spectre complet de la Figure 57) et sections efficaces d'absorption pour les mêmes lignes, déterminés par rapport à la section efficace d'absorption de HO_2 pour 8 nombres d'onde à 50 Torr N_2 et pour 2 nombres d'onde à 50 Torr d'hélium.

ν / cm^{-1}	$\alpha / 10^{-8} \text{cm}^{-1}$	$\sigma / 10^{-20} \text{cm}^2$
6121,08	$5,65 \pm 0,28$	$3,4 \pm 0,68$
6164,75	$2,75 \pm 0,14$	$1,7 \pm 0,34$
6108,74	$4,01 \pm 0,20$	$2,2 \pm 0,44$
6114,53	$1,59 \pm 0,08$	$0,9 \pm 0,18$
6497,94	$5,35 \pm 0,27$	$3,2 \pm 0,64$
6697,94 (hélium)		$3,3 \pm 0,66$
6502,80	$3,03 \pm 0,15$	$1,7 \pm 0,34$
6552,76	$4,29 \pm 0,21$	$2,5 \pm 0,5$
6510,74	$8,49 \pm 0,42$	$4,9 \pm 0,98$
6638,30 (hélium)		$0,8 \pm 0,16$

La section efficace d'absorption associée au nombre d'onde $6697,94 \text{ cm}^{-1}$ mesurées à 50 Torr Hélium, correspond à un pic de la bande de transition de l'harmonique de l'étirement O-O tandis que celle à $6638,30 \text{ cm}^{-1}$ correspond au nombre d'onde que nous utilisons couramment pour mesurer le signal offline de HO_2 (les cercles noirs ouverts de la Figure 55). Les incertitudes sur les coefficients d'absorption sont uniquement statistiques et sont données à 5 %, obtenues à partir de l'intervalle de confiance de 95 % de l'extrapolation de l'ajustement bi-exponentiel à $t = 0 \text{ s}$ (courbe noire dans l'insertion de la Figure 53, généralement inférieure à 4 %) ainsi que l'intervalle de confiance sur le τ_0 (moyenne de tous les événements avant l'impulsion de photolyse : généralement inférieure à 1%).

Les incertitudes pour les sections efficace d'absorption sont données à 20% et sont composées : de l'incertitude d'extrapolation à $t = 0 \text{ s}$ du profil temporel de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ pour déterminer le coefficient d'absorption initial et du profil de la concentration de HO_2

pour savoir la concentration de Cl généré dans le réacteur, et une incertitude de 10% est ajoutée pour prendre en compte de l'incertitude de la section efficace d'absorption de HO₂.

La Figure 56 est obtenue en traçant les valeurs de la section efficace d'absorption σ en fonction des valeurs des coefficient d'absorption α illustrés dans le Tableau 9.

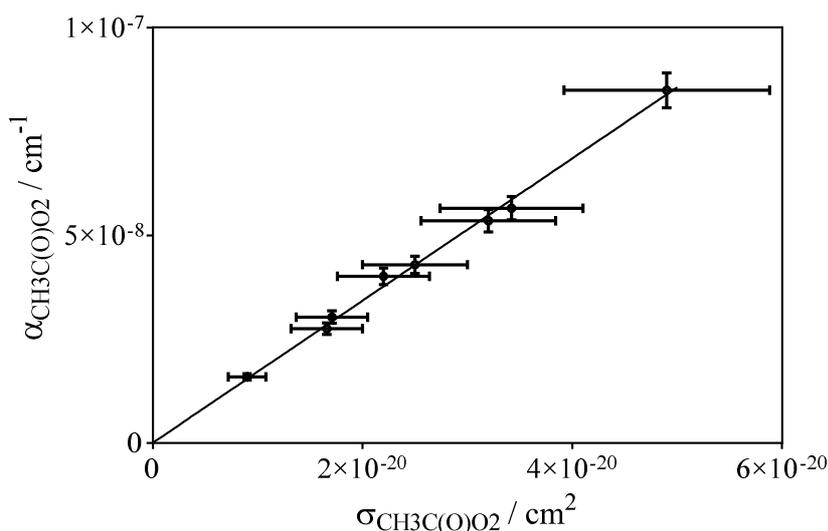


Figure 56: Coefficients d'absorption en fonction des sections efficaces d'absorption de CH₃C(O)O₂ issus du Tableau 9.

Une bonne linéarité est observée, assurant que la concentration initiale de CH₃C(O)O₂ était stable pendant la mesure du spectre complet. La régression linéaire est tracée par un trait plein et constitue la droite d'étalonnage dont la pente est égale à la concentration de CH₃C(O)O₂ qui a été générée lors de la mesure du spectre complet ($1,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Cette concentration a été utilisée pour convertir les coefficients d'absorption des spectres relatifs (ligne bleue de la Figure 54) pour les deux gammes de longueurs d'onde en sections efficace d'absorption absolue. Les deux portions de spectre sont illustrées sur la Figure 57.

Une comparaison avec un spectre précédemment publié [92] montre un excellent accord entre les positions et les intensités relatives des différents maxima d'absorption : Zalyubovsky et al. [92] ont déterminé $\sigma = (1 \pm 0,5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ à $5582,5 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est en bon accord avec $\sigma = (4,9 \pm 2,4) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ mesurée ici au maximum du pic situé à $6510,71 \text{ cm}^{-1}$. Dans le spectre de Zalyubovsky et al. [92], ce pic a une intensité relative environ 2 fois inférieure au maximum d'absorption à $5582,5 \text{ cm}^{-1}$.

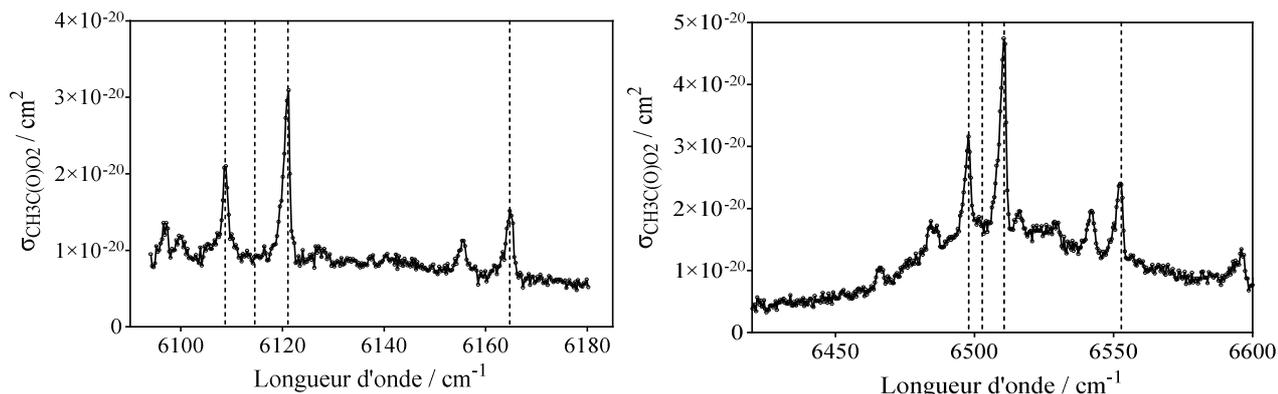


Figure 57: Spectre d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Les traits verticaux pointillés indiquent les longueurs d'onde où les sections efficaces d'absorption absolues ont été déterminées par rapport à la section efficace d'absorption de HO_2 (voir Tableau 9).

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail seront utilisés dans les études sur la cinétique de réaction des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ avec lui-même et avec d'autres radicaux peroxy. En fonction de la qualité de l'alignement, de la propreté des miroirs, etc., une fluctuation du temps de déclin inférieure à $0,5 \mu\text{s}$ sur un $\tau_0 = 50 \mu\text{s}$ typique peut être obtenue dans des expériences à résolution temporelle, conduisant à une limite de détection de $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2] = 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

4.3 Section efficace d'absorption de HO_2 et CH_3O_2

Dans le cadre de ce travail, la plupart des mesures cinétiques simultanées des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 ont été effectuées à 100 Torr d' O_2 . Afin de déterminer la concentration absolue de ces radicaux, il est primordial de connaître la section efficace d'absorption de chaque radical à cette pression.

4.3.1 Section efficace d'absorption de HO_2

La section efficace d'absorption de HO_2 a été mesurée plusieurs fois sur la raie la plus intense dans la bande $2 \nu_1$ (centrée à $6638,205 \text{ cm}^{-1}$) dans l'hélium ($\sigma_{50 \text{ Torr He}} = 2,72 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) [91, 47] et dans l'air synthétique [64, 63] ($\sigma_{100 \text{ Torr N}_2} = 1,44 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$). Pour la petite raie utilisée à forte concentration de HO_2 (centrée à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$), la section efficace d'absorption de HO_2 n'a été mesurée qu'une seule fois à 50 Torr He ($2,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) et 100 Torr He ($2,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ respectivement) [100]. Aucune mesure à 100 Torr d' O_2 n'a été effectuée précédemment.

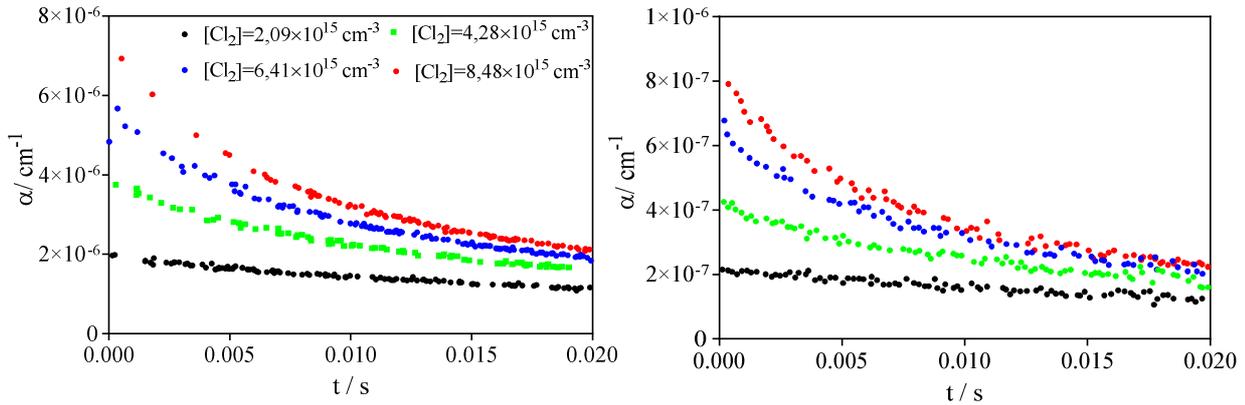


Figure 58: Coefficient d'absorption α en fonction du temps à 100 Torr d'O₂ à 6638,2 cm⁻¹ (gauche) et 6638,58 cm⁻¹ (droite).

La Figure 58 montre un exemple typique des profils mesurés à 100 Torr d'O₂ : les décroissances de HO₂ ont été mesurées à 6638,205 cm⁻¹ (à gauche) et à 6638,58 cm⁻¹ (à droite) pour 4 concentrations de Cl₂ (en 10¹⁵ cm⁻³) : 8,48 (rouge), 6,41 (bleu), 4,28 (vert) et 2,09 (noir). Pour extraire la section efficace de HO₂, nous avons utilisé la méthode cinétique, décrite de façon détaillée en 3.3.1.1.

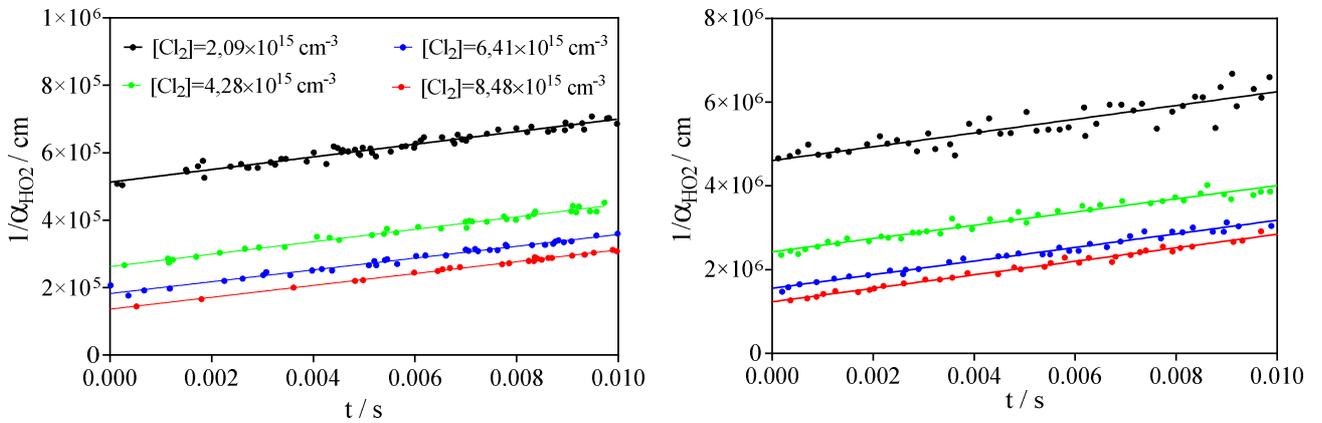


Figure 59: $1/\alpha=f(t)$ pour les mesures cinétiques à 100 Torr à 6638,2 cm⁻¹ (gauche) et 6638,58 cm⁻¹ (droite) présentées sur la Figure 58 . Les traits pleins sont obtenus à partir d'une régression linéaire des points entre 0 et 10 ms après le tir de photolyse.

Les profils de la Figure 59 sont obtenus en traçant $1/\alpha = f(t)$ au sommet des deux pics d'absorption à 6638,58 cm⁻¹ et 6638,2 cm⁻¹. La variation de $1/\alpha$ en fonction du temps est une droite d'équation :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_0} + \left(\frac{k_{diff}}{\alpha_0} + \frac{2k_{44}}{\sigma} \right) t \quad \text{Équation 31}$$

avec $\alpha = [\text{HO}_2] \times \sigma$ et $\alpha_0 = [\text{HO}_2]_0 \times \sigma$ respectivement les coefficients d'absorption aux instants t et t_0 . $I = \frac{1}{\alpha_0}$ et $m = \left(\frac{k_{\text{diff}}}{\alpha_0} + \frac{2k_{44}}{\sigma} \right)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine. Pour les quatre concentrations de HO_2 , on observe une légère augmentation de la pente m lorsque la concentration initiale de HO_2 diminue. En effet, la pente passe de $1,60 \times 10^8$ à $1,64 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ pour le pic à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ et $1,72 \times 10^7$ à $1,87 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ pour le pic à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$. Cela est dû au fait que l'influence de la diffusion sur la perte de HO_2 augmente avec la diminution de la concentration initiale de HO_2 . A partir de ces expériences, la pente m est tracée en fonction de l'ordonnée à l'origine I , comme le montre la Figure 60.

L'extrapolation de la régression linéaire à $I = 0$, c'est-à-dire pour une concentration « infinie » de HO_2 , conduit à la disparition du terme de diffusion figurant dans l'Équation 31. Dans ce cas, la valeur de la pente m dépend uniquement de la constante de vitesse de l'auto-réaction de HO_2 . La section efficace d'absorption σ_λ peut être calculée à partir de la pente $m_{I=0} = 2k_{44} / \sigma_\lambda$. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance de 95 % de la régression linéaire de la Figure 59.

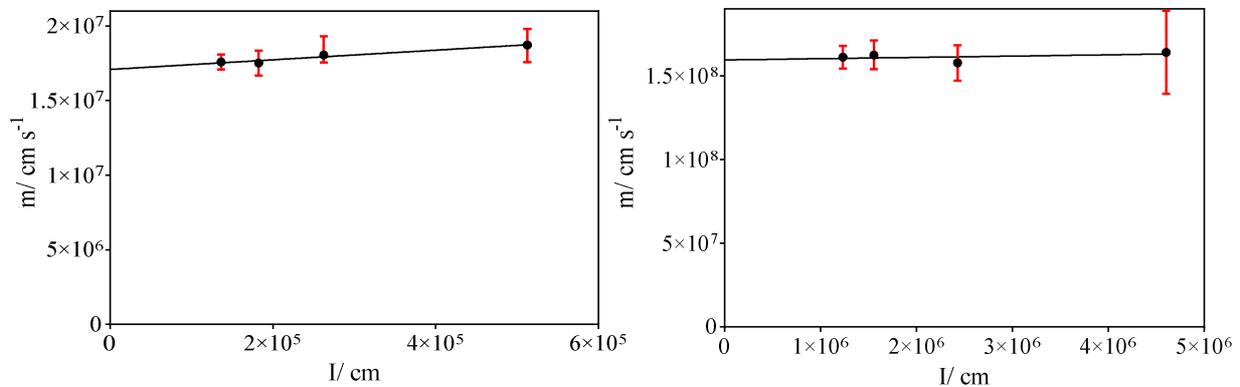


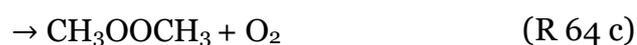
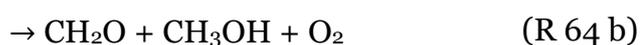
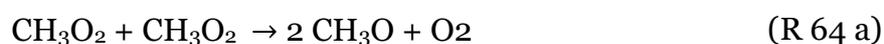
Figure 60: La pente m tracée en fonction de l'ordonnée à l'origine I obtenue par la régression linéaire des données de mesures cinétiques à 100 Torr d' O_2 à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$ (gauche) et $6638,58 \text{ cm}^{-1}$ (droite) présentées à la Figure 59.

Tableau 10: Section efficace d'absorption de HO_2 mesurée à $6638,58$ et $6638,2 \text{ cm}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées à 100 Torr d' O_2 .

ν / cm^{-1}	$\sigma (\text{HO}_2, 100 \text{ Torr d}'\text{O}_2) / 10 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$
6638,2	$(2 \pm 0,2)$
6638,58	(21 ± 2)

4.3.2 Section efficace d'absorption de CH₃O₂

La valeur de la section efficace d'absorption de CH₃O₂, à 7489,16 cm⁻¹, a été déterminée récemment (en 2019) dans les travaux de Fittschen [101]. Dans ces travaux une valeur de $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2} = 2,2 \times 10^{-20}$ cm² a été déterminée à 50 Torr He. Dans ce paragraphe nous présentons la mesure de la section efficace d'absorption de CH₃O₂ à 100 Torr d'O₂ à 7489,16 cm⁻¹ (au sommet de la raie d'absorption) mais également à 7491,3 cm⁻¹ (offline). Le CH₃O₂ est formé à la suite de la photolyse de CH₃I à 248 nm en présence d'O₂ :



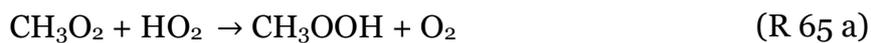
La méthode cinétique décrite précédemment pour HO₂ est utilisée dans le cadre de ce travail pour déterminer la section efficace d'absorption de CH₃O₂. La diffusion peut être bien représentée dans la configuration actuelle par une perte exponentielle k_{diff} , et avec ceci le profil temporel de concentration de CH₃O₂ peut être décrit par l'équation suivante en utilisant l'approximation que l'auto-réaction de CH₃O₂ est le processus de perte principal.

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{O}_2] \times \sigma} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{O}_2]_0 \times \sigma} + \left(\frac{k_{\text{diff}}}{[\text{CH}_3\text{O}_2]_0 \times \sigma} + \frac{2k_{\text{obs } t}}{\sigma} \right) \quad \text{Équation 49}$$

La constante de vitesse de l'auto réaction de CH₃O₂ a été mesurée plusieurs fois [102, 103, 104, 105], et la valeur recommandée [106] est $k_{64} = 3,5 \times 10^{-13}$ cm³ s⁻¹ à 298 K.

Le rapport de branchement de la voie (R 64 a) a été mesuré deux fois [107, 108] et la valeur recommandée [106] à 298 K est 0,37. Le CH₃O formé pendant la réaction (R 64 a) peut réagir avec l'O₂ pour former HO₂ (R 55), ce qui induit une réaction secondaire avec CH₃O₂: avec une constante de vitesse recommandée de $k_{65} = 5,2 \times 10^{-12}$ cm³ s⁻¹ [106].





Cette chimie secondaire mène à l'accélération de la décroissance de CH_3O_2 et la constante de vitesse observée de l'auto réaction de CH_3O_2 recommandée est $k_{\text{obs}} = 4,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Un tracé de l'Équation 49 aboutit à une droite de pente $m = (k_{\text{diff}} / [\text{CH}_3\text{O}_2]_0 \times \sigma + 2k_{\text{obs}} / \sigma)$ et l'ordonnée à l'origine $I = 1 / [\text{CH}_3\text{O}_2]_0 \times \sigma$. En conséquence, la mesure des décroissances à différentes concentrations initiales de CH_3O_2 permet de distinguer les pertes dues à l'auto-réaction et les pertes dues à la diffusion. Tracer m en fonction de I et extrapoler vers $I = 0$, c'est-à-dire pour une concentration infinie de CH_3O_2 , permet de déterminer la valeur de la section efficace d'absorption. La Figure 61 montre la variation de la pente m en fonction de I mesuré dans le cadre de ce travail. Une extrapolation de la régression linéaire vers $I = 0$ donne $m = 4 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$.

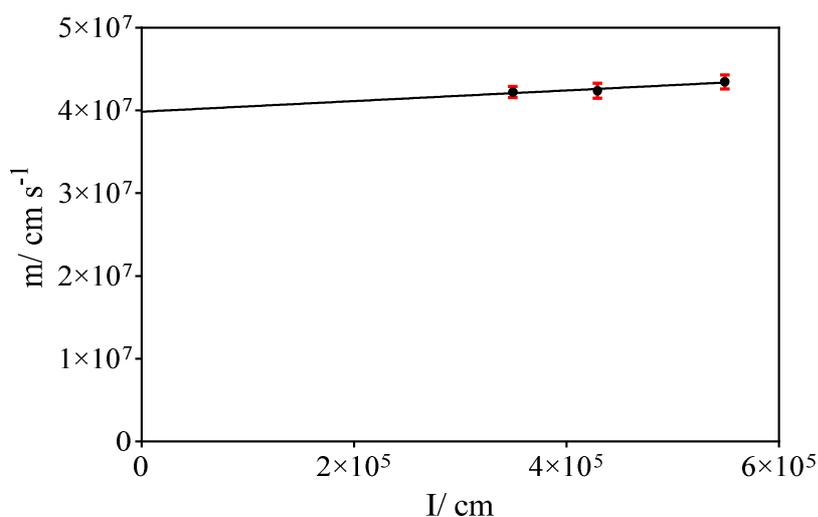


Figure 61: Tracé de la pente m en fonction de I à partir de l'Équation 49 pour les décroissances de CH_3O_2 mesurées à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$. CH_3O_2 est obtenu par photolyse de CH_3I à 100 Torr d' O_2 . $[\text{CH}_3\text{I}] / 10^{15} \text{ cm}^{-3} = 3,2, 4,4$ et $5,6$. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance de 95 % de la régression linéaire de $1/\alpha_{\text{CH}_3\text{O}_2} = f(t)$.

De cette façon, la section efficace d'absorption a été extraite à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant la valeur $4,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour la constante de vitesse observée de l'auto réaction de CH_3O_2 . La valeur de $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 7489,16 \text{ cm}^{-1}}$ déterminée est de $(2,4 \pm 0,48) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, qui est en bon accord avec la valeur de Fittschen [101].

Pour déterminer la section efficace d'absorption du radical CH_3O_2 sur la longueur d'onde dite offline, une série de mesures a été effectuée indépendamment des mesures décrites précédemment. Les profils temporels de CH_3O_2 ont été mesurés à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$ (au sommet de la raie) et $7491,3 \text{ cm}^{-1}$ (à côté de la raie, ou « offline ») à 100 Torr d' O_2 et pour une concentration de $\text{CH}_3\text{I} = 1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La concentration initiale de CH_3O_2 a été déterminée grâce à $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 7489,16 \text{ cm}^{-1}}$ déterminée précédemment. La section efficace de CH_3O_2 à $7491,3 \text{ cm}^{-1}$ a été, ensuite, ajustée afin d'obtenir la même concentration initiale de CH_3O_2 pour chaque profil temporel mesuré. Les profils temporels de concentration sont présentés sur la Figure 62.

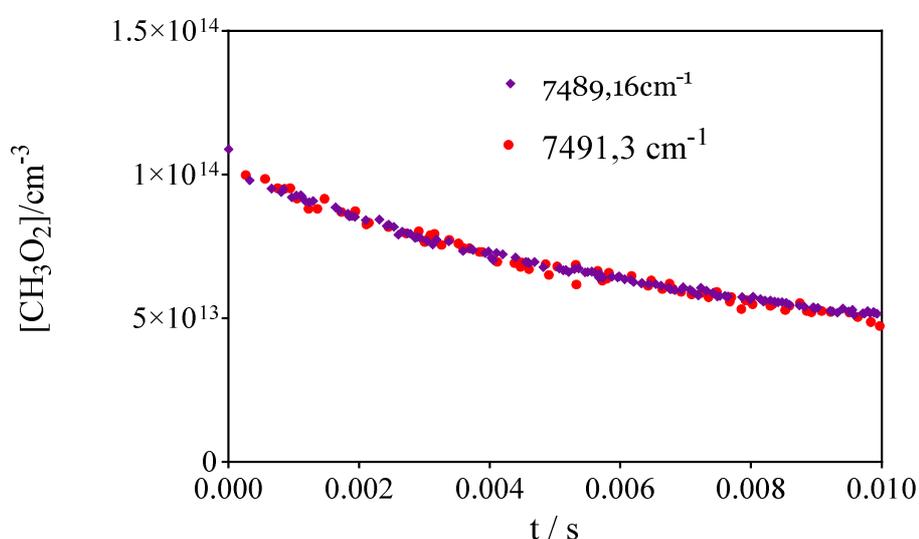


Figure 62: profils temporels de concentration de CH_3O_2 mesurés à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$ (en mauve) et à $7491,3 \text{ cm}^{-1}$ (en rouge). La section efficace à la longueur d'onde offline est $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 7491,3 \text{ cm}^{-1}} = (6,5 \pm 1,3) \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

Pour conclure cette partie, nous rappelons que nous avons mesuré la section efficace d'absorption pour deux longueurs d'onde différentes pour chacun des deux radicaux HO_2 et CH_3O_2 à 100 Torr d' O_2 . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 11: Section efficace de CH_3O_2 et de HO_2 mesurées à 100 Torr d' O_2 .

$\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 7489,16 \text{ cm}^{-1}} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 7491,3 \text{ cm}^{-1}} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{HO}_2, 6638,2 \text{ cm}^{-1}} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{HO}_2, 6638,58 \text{ cm}^{-1}} / \text{cm}^2$
$(2,4 \pm 0,48) \times 10^{-20}$	$(6,5 \pm 1,3) \times 10^{-21}$	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-19}$	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-20}$

4.4 Quantifications de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2

Dans la région du proche IR les spectres du radical CH_3O_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ présentent une absorption large bande en plus des raies. Cela peut induire un problème de chevauchement des larges bandes de ces différentes espèces. Dans ce cas, lors des mesures simultanées de ces radicaux, les signaux obtenus peuvent être une somme de contribution de deux ou trois radicaux qui absorbent à la même longueur d'onde. Pour vérifier cela, nous avons effectué des mesures pour savoir s'il y a des chevauchements spectraux entre ces trois radicaux.

4.4.1 Quantification de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

Dans le cadre de ce travail, le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été mesuré à $6697,94 \text{ cm}^{-1}$, avec une section efficace d'absorption $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} = 3,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Le spectre de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dans cette gamme se compose d'une absorption large bande, qui représente environ la moitié de l'absorption, et un grand pic avec une FWHM (Full width half maximum) d'environ $2,5 \text{ cm}^{-1}$. Afin de s'assurer que les décroissances mesurées au sommet de la raie de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ sont sélectives pour ce radical, des cinétiques dans des conditions identiques ont été mesurées à différentes longueurs d'onde. La Figure 63 montre deux décroissances de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ mesurées au sommet et à côté du pic, obtenues après la photolyse à 248 nm de $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] = 8,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

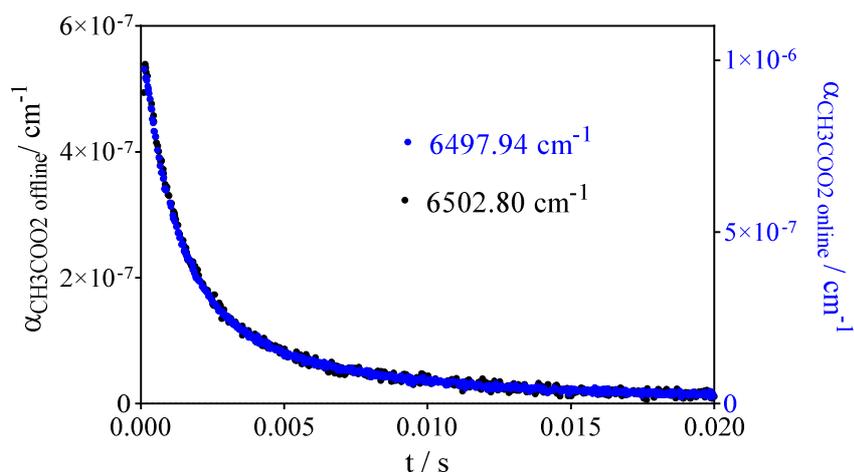


Figure 63: Variation du coefficient d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ en fonction du temps mesuré sur deux longueurs d'onde différentes.

Aucune différence de forme ne peut être observée, seule l'intensité globale varie. Par conséquent, nous considérons que nos mesures à $6697,94 \text{ cm}^{-1}$ sont sélectives pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

4.4.2 Quantification de HO_2

Le spectre d'absorption de HO_2 est très structuré avec des pics fins, il est donc facile de vérifier la sélectivité de la mesure vers HO_2 en prenant des décroissances à la longueur d'onde associée au pic d'absorption, et juste à côté, où l'absorption de HO_2 est proche de zéro. La Figure 64 montre un exemple de la variation du coefficient d'absorption de HO_2 mesurée au sommet à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$ (points noirs) et à côté de la raie à $6637,15 \text{ cm}^{-1}$ (cercles noirs) ainsi que la différence entre les deux (carrés ouverts), l'axe y gauche s'applique. A titre de comparaison, le $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ correspondant (triangles rouges, $6697,94 \text{ cm}^{-1}$) a été mis à l'échelle sur l'axe y droit pour correspondre au signal offline de HO_2 .

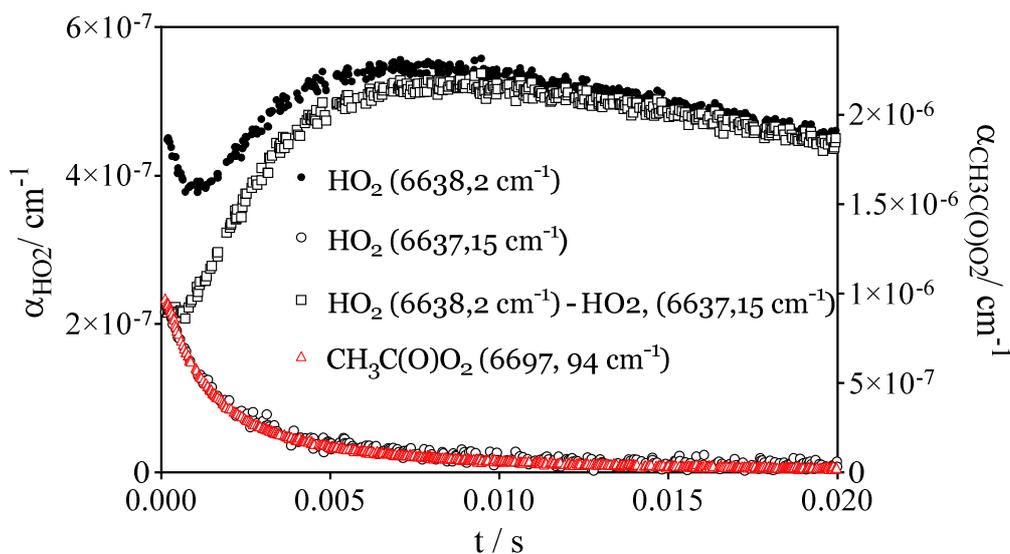


Figure 64: Décroissances obtenues à partir de la photolyse à 351 nm de $[\text{Cl}_2] = 4,49 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en présence de $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 8,38 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Le signal offline de HO_2 correspond parfaitement au signal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$: il n'est pas surprenant que $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ absorbe toujours dans cette gamme de longueurs d'onde, car il a une absorption large bande. De cette observation, nous considérons que les concentrations de HO_2 peuvent être obtenues de manière sélective en prenant la différence entre les mesures online et offline.

4.4.3 Quantification de CH₃O₂

Pour rappel, le CH₃O₂ a été détecté sur la transition ν_{12} de la torsion méthylique, le maximum étant situé à 7488 cm⁻¹. Le spectre dans cette gamme de longueurs d'onde a été mesuré plusieurs fois [90, 109] et est semblable au spectre de CH₃C(O)O₂ : le spectre présente une absorption large bande avec trois raies distinctes. Afin de vérifier la sélectivité de la détection CH₃O₂ dans ce système, nous avons mesuré des cinétiques à différentes longueurs d'onde : au sommet des trois pics, ainsi qu'à différentes longueurs d'onde où l'absorption de CH₃O₂ est minimale, présenté Figure 65. Il y a une nette différence de forme entre les signaux mesurés au sommet des trois raies et ceux mesurés sur les longueurs d'onde de fond pour lesquels nous observons une décroissance plus rapide. Cette différence est expliquée par le fait que le signal mesuré est dû à la somme de l'absorption d'au moins deux espèces : une espèce qui se forme, qui est dans ce cas CH₃O₂, et une seconde espèce qui décroît en fonction du temps. Pour que les profils obtenus à des longueurs d'ondes de fond deviennent plats, la seconde espèce doit décroître à peu près à la même échelle de temps que la formation du radical CH₃O₂, et l'intensité de son signal doit être comparable à celle de CH₃O₂ sur les longueurs d'onde de fond.

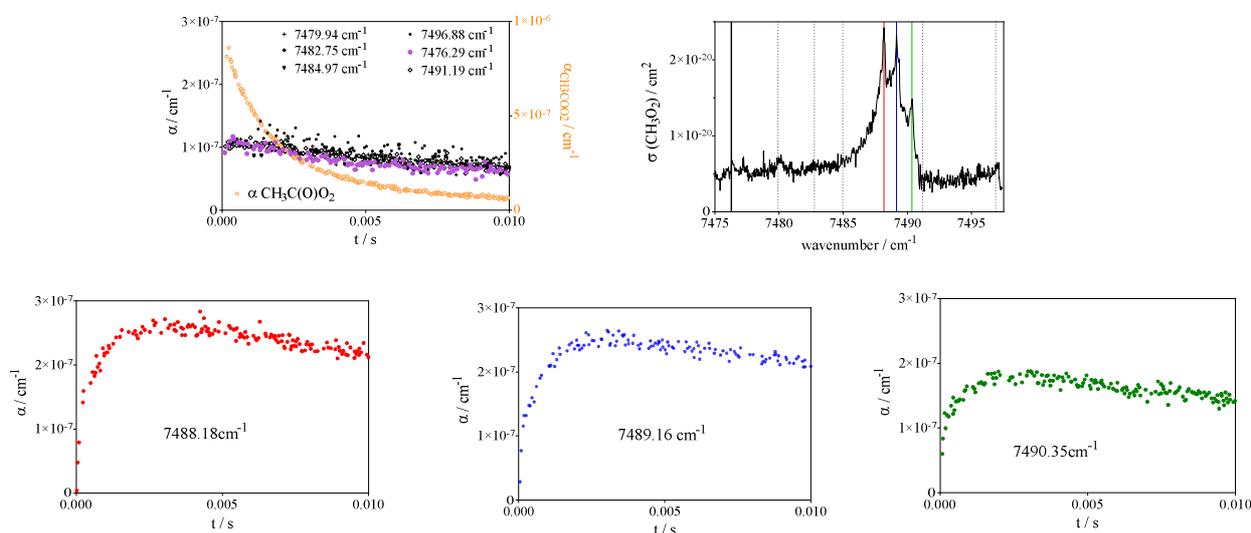


Figure 65: Spectre d'absorption du radical CH₃O₂ mesuré dans le proche infrarouge, d'après Faragó et al. [90] (en haut à droite) et décroissances cinétiques mesurées à partir de la photolyse à 351 nm de [CH₃CHO] = 1,66 × 10¹⁵ / [Cl₂] = 4,5 × 10¹⁵ cm⁻³. Les graphiques en bas montrent les décroissances mesurées sur les trois raies du spectre. Le graphique en haut à gauche montre toutes les décroissances mesurées aux longueurs d'onde indiquées par des lignes verticales dans le spectre (le signal mesuré à 7476,29 cm⁻¹ est utilisé dans Figure 67 comme exemple). La décroissance de CH₃C(O)O₂ est donnée à titre indicatif sous forme de cercles orange dans le même graphique (axe y à gauche).

La deuxième espèce qui a une absorption dans cette gamme de longueurs d'onde ne peut pas être le radical HO₂ car (a) on sait que ni l'harmonique de l'étirement de OH [110] ni la transition électronique $\tilde{A}-\tilde{X}$ [55, 61] de HO₂ ne se situent dans cette gamme de longueurs d'onde ; (b) le spectre de HO₂ est structuré, alors qu'il semble que la deuxième espèce a une absorption de type large bande. En effet, tous les signaux mesurés dans la région de fond ont la même intensité et la même forme.

La troisième espèce présente dans ce système est le radical CH₃C(O)O₂. Bien que le spectre de ce radical ait été mesuré dans une large gamme de longueurs d'onde du proche infrarouge [92], il n'a jamais été mesuré autour de 7500 cm⁻¹ et il n'est pas considéré comme susceptible d'absorber dans cette région. Un soupçon portait initialement sur la formation possible du radical peroxy vinoxy, O₂CH₂C(O)H, formé à partir de l'addition d'O₂ au radical vinoxy CH₂CHO [111], lui-même formé potentiellement dans la réaction entre Cl et CH₃CHO. La transition électronique $\tilde{A}-\tilde{X}$ de ce radical n'a jamais été mesurée à notre connaissance, mais peut raisonnablement être attendue dans cette gamme de longueurs d'onde, car sa structure est proche de celle des radicaux alkyle peroxy. Cependant, le rapport de branchement de la voie menant à la formation du radical vinoxy dans la réaction des atomes de Cl avec CH₃CHO est estimée à seulement 7 % [112], ce qui nécessiterait une section efficace d'absorption élevée pour expliquer nos observations, rendant ainsi improbable que cette absorption soit due à O₂CH₂C(O)H.

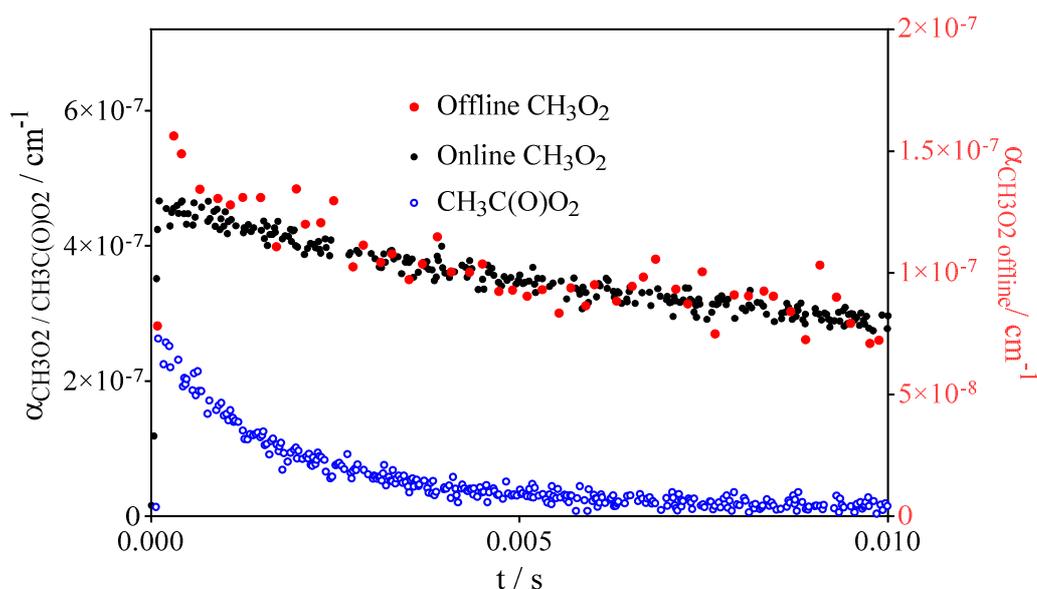


Figure 66: Photolyse de [CH₃C(O)CH₃] = 8,48 × 10¹⁵ cm⁻³ à 248 nm. Les cercles noirs montrent le signal « online » de CH₃O₂, les cercles rouges sont des mesures « offline » CH₃O₂ (axe y droit).

Afin de comprendre l'origine de cette absorption, une autre méthode de génération des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 a été utilisée : la photolyse à 248 nm de l'acétone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) en présence d'oxygène. Dans ce système, seuls CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (avec une faible concentration de HO_2 et de OH) sont attendus. La Figure 66 montre un exemple typique : le produit principal est CH_3O_2 (cercles noirs) qui représente 70% de tous les produits formés. Les cercles bleus présentent le signal de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Pour le signal offline de CH_3O_2 (mis à l'échelle sur l'axe y droit pour correspondre à la mesure CH_3O_2 au sommet de la raie), seuls quelques points de données dans la première milliseconde montrent un petit écart par rapport à celui mesuré au sommet de la raie. Cette différence renforce l'hypothèse que le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ absorbe en effet autour de la gamme d'absorption de CH_3O_2 . Par conséquent, le signal du radical CH_3O_2 mesuré au sommet de la raie (à $7488,18 \text{ cm}^{-1}$) n'est pas sélectif pour CH_3O_2 et doit être traité comme la somme de deux espèces.

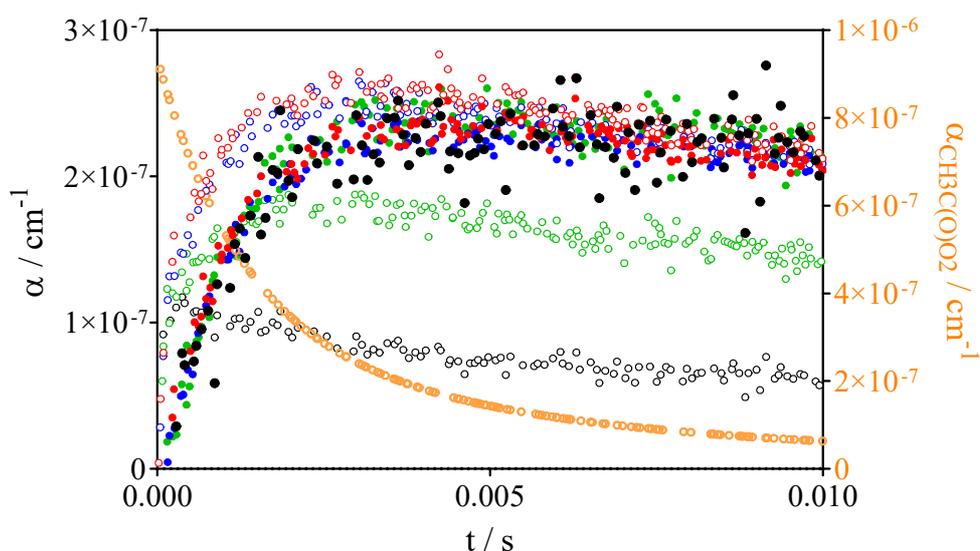


Figure 67: Signaux d'absorption de la Figure 65 pour 4 longueurs d'onde différentes : Les cercles vides rouges, bleus et verts représentent les signaux bruts mesurés sur les longueurs d'onde $7488,18$, $7489,16$ et $7489,35 \text{ cm}^{-1}$, un exemple de signal offline (mauve dans la Figure 65) est montré en cercles vides noir.

La Figure 67 montre quatre signaux d'absorption de la Figure 65: trois décroissances ont été mesurées au sommet de chaque raie ainsi qu'une mesurée à une longueur d'onde offline (mise en surbrillance en mauve dans la Figure 65). Le signal du $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est à nouveau représenté sous forme de cercles orange. Les signaux bruts sont donnés en cercles ouverts, montrant à nouveau des formes très différentes entre les signaux online et offline. Les cercles pleins ont été obtenus par (i) soustrayant $0,13 \times \alpha_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2}$ des signaux bruts et (ii) en multipliant les signaux obtenus par un coefficient approprié pour

les amener au même niveau absolu : 1 ; 1,02 ; 1,6 et 4,1 pour les cercles rouges, bleus, verts et noirs, en excellent accord avec les sections efficaces d'absorption de CH_3O_2 à ces longueurs d'onde : le facteur de $0,13 \times \alpha_{\text{CH}_3\text{C(O)O}_2}$ a été ajusté de manière à donner à tous les signaux de la Figure 67 la même forme après multiplication avec la section efficace d'absorption correspondante. Ce test montre que les signaux à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être utilisés pour obtenir des informations sélectives sur la variation de la concentration du radical CH_3O_2 en fonction du temps, tant que le signal sélectif du radical $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ est mesuré dans les mêmes conditions. À partir de ces expériences, nous pouvons estimer que la section efficace d'absorption de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ autour de 7488 cm^{-1} est de 13 % de sa valeur à $6697,94 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire $\sigma_{\text{CH}_3\text{C(O)O}_2,7489 \text{ cm}^{-1}} = 4,3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

4.5 Détermination de la constante de vitesse de la réaction de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ avec lui-même et avec CH_3O_2

Pour rappel les constantes de vitesse k_{51} et k_{54} ont été reportées trois fois dans la littérature. Un bon accord sur les valeurs de la constante de vitesse est trouvé avec un rapport de branchement très différent pour la voie qui mène à la formation de CH_3O et CH_3 . Cependant, il est primordial de tenir compte de ce rapport de branchement pour pouvoir étudier la cinétique de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ avec lui-même et avec CH_3O_2 . En effet, prenons l'exemple de la réaction de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ avec lui-même qui mène à la formation de CH_3O_2 . Dans ce cas, la décroissance de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ va dépendre aussi de la concentration de CH_3O_2 formée et donc du rapport de branchement k_{54a} / k_{54} . L'extraction des constantes de vitesse k_{51} et k_{54} va dépendre aussi de ce rapport de branchement. Il est donc important d'étudier les réactions (R 51) et (R 54) en utilisant des méthodes de détection plus sélectives.

Pour étudier la cinétique de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ avec lui-même et avec les radicaux peroxydes, dans différentes conditions, nous avons utilisé différents précurseurs selon la réaction à étudier. (a) Pour l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ et sa réaction avec CH_3O_2 , les radicaux ont été générés simultanément via la photolyse d'acétone à 248 nm et de biacétyle à 248 nm et à 351 nm. L'acétone et le biacétyle ont été préparés en mélange de 20% et 14 % respectivement avec l'hélium dans un ballon en verre de 20 L. Nous avons également utilisé le Cl_2 en présence d'acétaldéhyde et de l' O_2 comme précurseurs à 50 Torr He pour générer les radicaux $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$. Les conditions expérimentales ont été déjà décrites dans le paragraphe 4.2.1.1. (b) La réaction croisée de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ avec HO_2 a été initiée par photolyse de Cl_2 à 351 nm en présence de CH_3CHO et CH_3OH . Le méthanol a été utilisé

sous forme liquide dans un bulleur en verre placé dans un bain thermostaté par lequel passe une partie du flux d'hélium. Les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 ont été détectés sur une voie cw-CRDS à $6497,94 \text{ cm}^{-1}$ et $6638,2 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Les radicaux CH_3O_2 ont été détectés sur la seconde voie de la cw-CRDS à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$. Le Tableau 12 résume les conditions expérimentales.

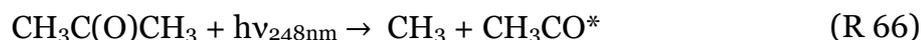
Tableau 12: Conditions expérimentales utilisées pour étudier la cinétique de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, sa réaction croisée avec CH_3O_2 et sa réaction croisée avec HO_2 .

Reaction	% $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	% CH_3O_2	% HO_2	Pression
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cl}$	100	0	0	50 Torr d'He
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{351 \text{ nm}}$	88	11	1	100 Torr d'O ₂
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{248 \text{ nm}}$	42	56	2	100 Torr d'O ₂
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{248 \text{ nm}}$	34	64	2	100 Torr d'O ₂
$\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}$	70	0	30	50 Torr d'He

4.5.1 Photolyse d'acétone et biacétyle : rendement quantique de la formation de CH_3CO et de CH_3

4.5.1.1 Photolyse d'acétone et de biacétyle à 248 nm

La photolyse de l'acétone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) à 248 nm a été largement étudiée dans la littérature [113, 114, 115] et conduit à la formation des deux radicaux CH_3 et CH_3CO^* :



où l'astérisque indique des radicaux acétyles excités. Les radicaux acétyles excités ainsi formés peuvent se dissocier pour former $\text{CO} + \text{CH}_3$ [113] :



Le rendement quantique $\Phi(\text{CO})$ a été mesuré entre 15 et 975 Torr N_2 par TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy) [115]. Dans cette étude $\Phi(\text{CO})$ varie entre $0,44 \pm 0,10$ à 15 Torr et $0,26 \pm 0,06$ à 975 Torr.

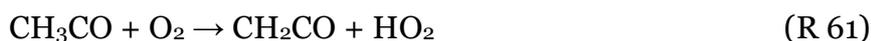
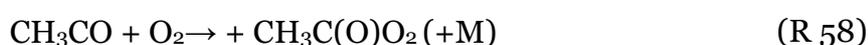
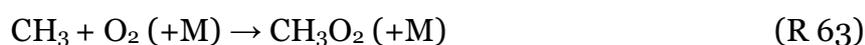
Le rendement quantique à 248 nm $\Phi(\text{CH}_3)$ a été mesuré par Khamaganov et al. [114] à température ambiante et dans la gamme de pression entre 4 et 166 Torr N_2 par des

mesures directes de CH_3 à 216,4 nm par la technique de spectroscopie d'absorption transitoire. Les auteurs déterminent un rendement quantique de $(1,42 \pm 0,15)$ pour une pression $P = 5$ Torr. Le rendement quantique $\Phi(\text{CH}_3)$ diminue au fur et à mesure que la pression augmente et s'approche de l'unité à pression atmosphérique. D'autres mesures directes du rendement quantique $\Phi(\text{CH}_3\text{CO})$ par la technique CRDS [116] sont en bon accord avec les travaux de Khamaganov et al. [114]. Un rendement $\Phi(\text{CH}_3\text{CO}) = (0,539 \pm 0,09)$ a été déterminé par extrapolation à $P = 0$ de la courbe de la variation de $\Phi(\text{CH}_3\text{CO})$ dans la gamme de pression 60-669 Torr. Pour résumer pour les trois études, la photolyse de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ à 248 nm mène à la formation de CH_3 avec un rendement de $\sim 70\%$ et de CH_3CO avec un rendement de $\sim 30\%$ pour les basses pressions.

La photolyse de biacétyle ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) à 248 nm conduit à la formation de deux radicaux CH_3CO^* par la réaction :



Le rendement quantique $\Phi(\text{CH}_3\text{CO})$ a été étudié par Rajakumar et al. [117] par CRDS sur une gamme de pression entre 61 et 643 Torr N_2 , la valeur de $\Phi(\text{CH}_3\text{CO})$ varie de 0,76 à 0,96, et donc le rendement quantique $\Phi_{\text{CH}_3} = 2 - \Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$ varie également. Pour les basses pressions, la photolyse de biacétyle mène à la formation de CH_3 avec un rendement de $\sim 62\%$ et de CH_3CO avec un rendement de $\sim 38\%$. Dans cet optique, nous avons employé notre dispositif de photolyse couplé à la technique de détection cw-CRDS pour générer, en présence d'oxygène, les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 via la photolyse de l'acétone et du biacétyle à 248 nm et à 351 nm.



Dans le cadre de ce travail, la réaction a été initiée, en premier lieu, par la photolyse à 248 nm de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ en présence d'un excès d'oxygène : $[\text{O}_2] \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dans ces conditions, les radicaux CH_3 sont convertis en CH_3O_2 selon la réaction (R 63), les radicaux CH_3CO sont convertis majoritairement en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ selon la réaction

(R 58) et minoritairement en OH et HO₂ selon (R 59) et (R 61). Les radicaux peroxyes formés ont été mesurés pour trois concentrations différentes pour chaque précurseur et les profils temporels de concentration ont été obtenus en utilisant les valeurs de la section efficace d'absorption obtenues comme décrit ci-dessus. Ces profils ont été ajustés par un programme de modélisation (voir plus bas) et les concentrations initiales de CH₃ et de CH₃CO nécessaires pour reproduire les concentrations initiales sont résumés dans le Tableau 13 et le Tableau 14:

Tableau 13: Concentration initiale de CH₃ et CH₃CO utilisée pour simuler la concentration initiale des radicaux peroxyes mesurées à partir de la photolyse d'acétone à 248 nm.

P/ Torr	CH ₃ C(O)CH ₃ /10 ¹⁶ cm ⁻³	CH ₃ CO/ 10 ¹³ cm ⁻³	CH ₃ /10 ¹³ cm ⁻³
100	1,21	1,95	3,2
	0,86	1,48	2,35
	0,4	0,82	1,28
200	2,39	2,5	3,8
	1,70	1,7	2,7
	0,98	1,1	1,7

Tableau 14: Concentration initiale de CH₃ et CH₃CO utilisée pour simuler la concentration initiale des radicaux peroxyes mesurées à partir de la photolyse de biacétyle à 248 nm.

P/ Torr	CH ₃ C(O)C(O)CH ₃ /10 ¹⁶ cm ⁻³	CH ₃ CO/ 10 ¹³ cm ⁻³	CH ₃ /10 ¹³ cm ⁻³
100	0,93	2,35	2,6
	6	1,8	1,95
	2,56	1,03	1,12
200	8,67	2,87	3
	5,79	2,15	2,2
	2,85	1,4	1,6

Tracer la concentration initiale de CH₃CO et CH₃ en fonction de la somme des concentrations CH₃+CH₃CO permet d'obtenir le rendement quantique. La Figure 68 représente le résultat :

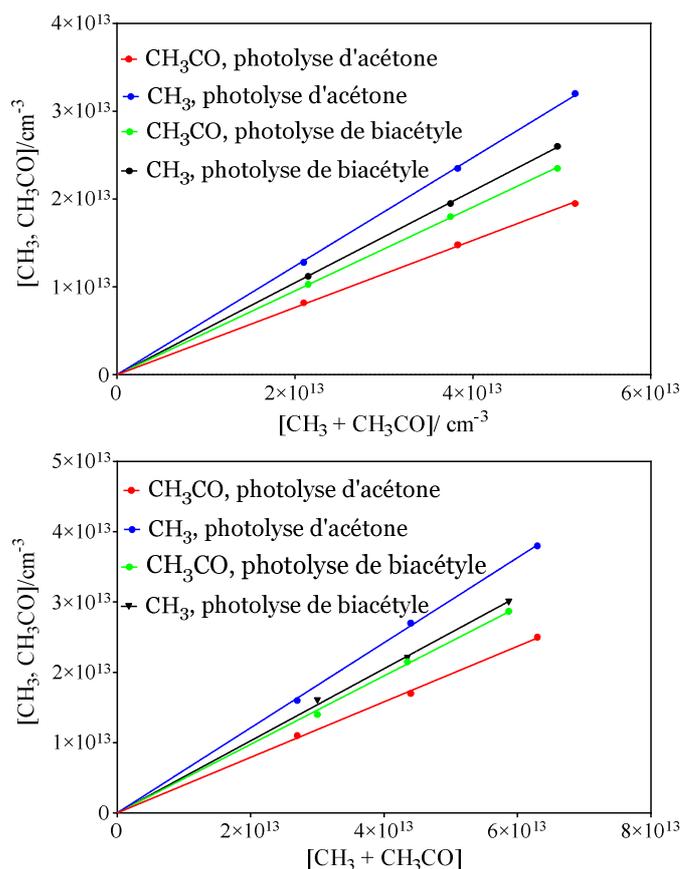


Figure 68: Variation de la concentration de $[\text{CH}_3]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}]$ en fonction de la somme des concentrations des radicaux $[\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}]$ utilisée dans le programme de modélisation pour la photolyse d'acétone et de biacétyle à 100 Torr d' O_2 (en haut) et 200 Torr O_2 (en bas).

Tableau 15: Les pentes (m) obtenues à partir de la régression linéaire de $[\text{CH}_3\text{CO}] = f([\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}]$ de la Figure 69 $[\text{CH}_3\text{CO}] = f([\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}]$ de la Figure 68.

Précurseurs	m (100 Torr d' O_2)	m (200 Torr d' O_2)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{248 \text{ nm}}$	0,38	0,39
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{248 \text{ nm}}$	0,47	0,48

Tableau 16: Les pentes (m) obtenues à partir de la régression linéaire de $[\text{CH}_3] = f([\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}]$ de la Figure 68.

Précurseurs	m (100 Torr d' O_2)	m (200 Torr d' O_2)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{248 \text{ nm}}$	0,62	0,61
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + h\nu_{248 \text{ nm}}$	0,53	0,52

Les rendements quantiques pour la formation de CH_3CO et CH_3 ainsi obtenus sont de 38 et 62% respectivement pour la photolyse d'acétone et de 48 et 52% pour la photolyse du biacétyle. Ces résultats sont en accord avec les travaux mentionnés précédemment sur le rendement quantique de la formation de CH_3 et CH_3CO [113, 114, 115].

4.5.1.2 Photolyse du biacétyle à 351 nm

Dans ce paragraphe les résultats obtenus par photolyse du biacétyle à 351 nm sont présentés. Nous avons réalisé une série de mesures à 100 Torr d'O₂ pour trois concentrations différentes de biacétyle : [CH₃C(O)C(O)CH₃] = 7,4 ; 6,3 et 5,5×10¹⁶ cm⁻³. La concentration de O₂ = 3×10¹⁸ cm⁻³. Notons que le rendement quantique de la formation de CH₃ et CH₃CO à partir de la photolyse du biacétyle à 351 nm n'a jamais été étudié. Le

Tableau 17 donne les concentrations initiales de CH₃CO et CH₃ obtenues lors de la modélisation des profils de concentrations (voir plus bas), le pourcentage de la formation de CH₃CO et CH₃ est présenté par la Figure 70.

Tableau 17: Concentrations initiales de CH₃ et CH₃CO utilisées pour simuler la concentration initiale des radicaux peroxy mesurées à partir de la photolyse de biacétyle à 351 nm.

P/ Torr	CH ₃ C(O)C(O)CH ₃ /10 ¹⁶ cm ⁻³	CH ₃ CO/ 10 ¹³ cm ⁻³	CH ₃ /10 ¹² cm ⁻³
100	7,4	1,55	2,8
	6,3	1,24	2,5
	5,5	0,95	2,2

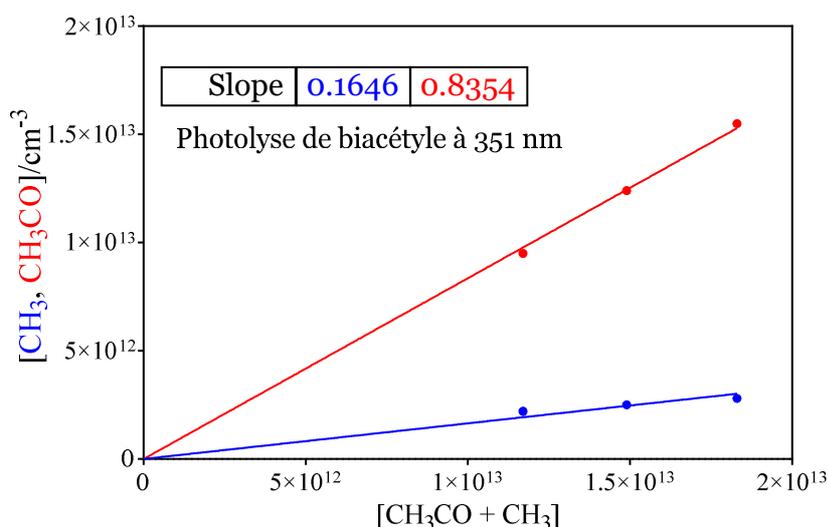


Figure 70: Variation des concentrations de CH₃ et CH₃CO en fonction de la somme [CH₃CO + CH₃] utilisée pour simuler la concentration initiale des radicaux peroxy formés suite à la photolyse du biacétyle à 351 nm et à 100 Torr d'O₂.

Les taux de formation de CH_3CO et CH_3 pour la photolyse du biacétyle à 351 nm sont 84 et 16% respectivement, i.e. les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ sont en grand excès par rapport aux CH_3O_2 .

4.5.1.3 Ajustement des profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2

Les six profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 formés via la photolyse de l'acétone et du biacétyle à 248 nm à chaque pression ont été ajustés simultanément en utilisant le mécanisme mentionné dans le Tableau 18.

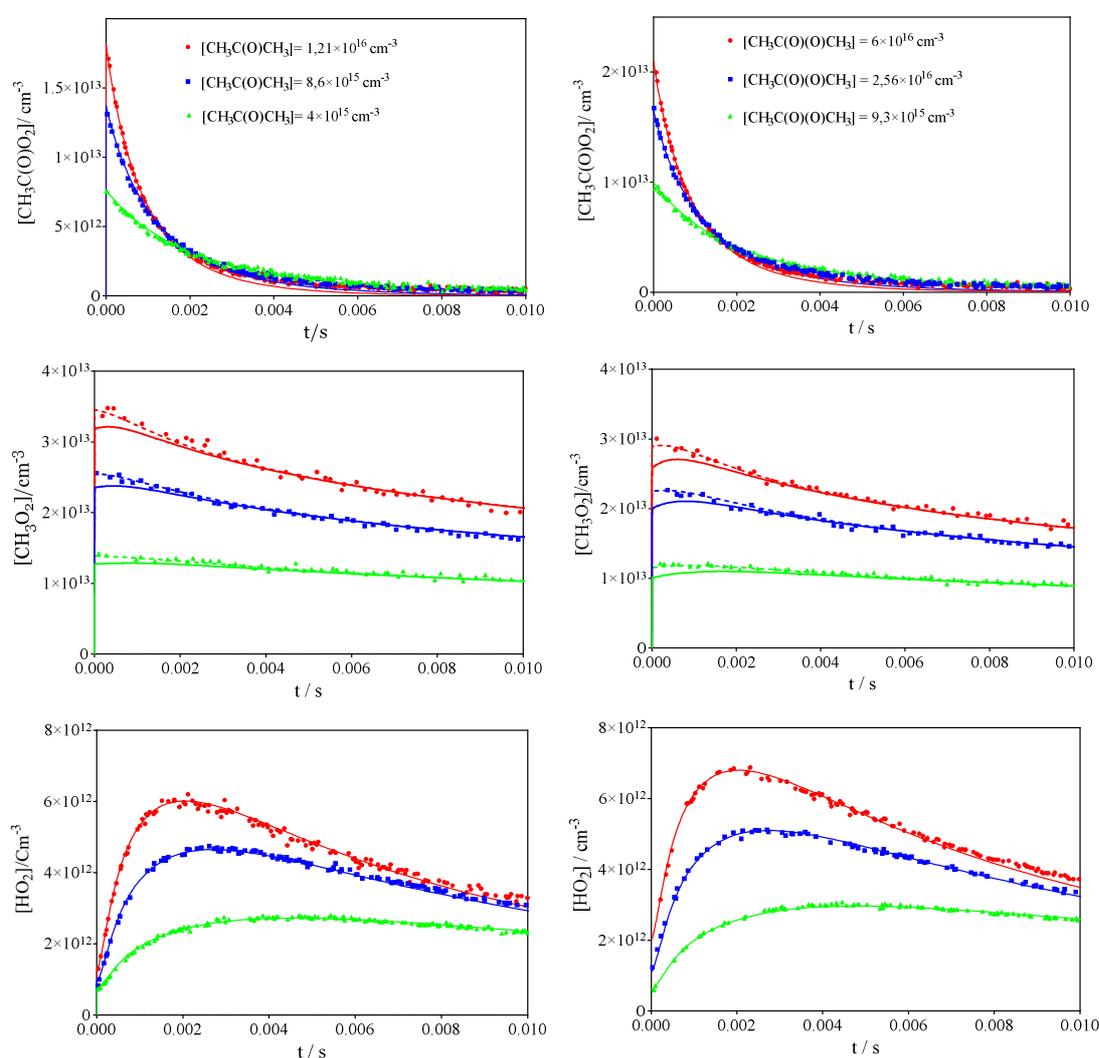


Figure 71: Série de profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (en haut), CH_3O_2 (au centre) et HO_2 (en bas) mesurés simultanément à 100 Torr d' O_2 et pour trois concentrations différentes de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (gauche) et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (droite). Trait : modèle comme donné au Tableau 18. Pour les profils de $[\text{CH}_3\text{O}_2]$, trait en pointillé $[\text{CH}_3\text{O}_2] + 0,13 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]$. Pour les profils de HO_2 , la section efficace d'absorption de HO_2 a été varié entre 2,0 et $2,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

La Figure 71 représente l'ajustement des profils de concentration des radicaux mesurés lors de la photolyse d'acétone (à gauche) et biacétyle (à droite) pour trois concentrations différentes pour chaque précurseur à 100 Torr d'O₂. Dans les premières millisecondes, la décroissance de CH₃O₂ et de CH₃C(O)O₂ est gouvernée par l'auto-réaction de CH₃C(O)O₂ et la réaction croisée avec CH₃O₂. L'auto-réaction de CH₃O₂ (R 64) est trop lente par rapport aux deux réactions (R 51) et (R 54). Dans cette fenêtre temporelle les radicaux HO₂ sont formés à partir de la réaction croisée entre CH₃O₂ et CH₃C(O)O₂ mais également par la faible quantité de CH₃CO qui est convertie en HO₂ via la réaction avec O₂. Dans les dernières millisecondes, la concentration de CH₃C(O)O₂ est déjà basse et la décroissance de CH₃O₂ est gouvernée majoritairement par la réaction avec HO₂ pour former des produits stables, et minoritairement avec lui-même pour former également des produits stables mais aussi reformer HO₂. Les constantes de vitesse de ces deux réactions sont bien connues dans la littérature et ont été utilisées comme paramètres constants dans le programme de modélisation. La faible quantité de OH formée par la réaction entre CH₃CO + O₂ va réagir avec les concentrations élevées des précurseurs et avec les radicaux peroxy.

De cette façon, l'ajustement simultané des décroissances de CH₃O₂, HO₂ et CH₃C(O)O₂ nous a permis de déterminer la constante de vitesse des deux réactions (R 51) et (R 54). Notons que la formation de HO₂ dépend de la constante de vitesse (R 54 a) et le rapport de branchement $k_{54 a} / k_{54}$ mais également de la réaction CH₃CO + O₂ qui peut former quelques radicaux OH et HO₂ selon le précurseur et la pression. La constante de vitesse de cette réaction a été ajustée aussi dans le programme de modélisation pour tenir compte de la concentration initiale de HO₂ formée juste après l'impulsion de photolyse.

Nous observons que les profils théoriques et expérimentaux de CH₃O₂ sont en bon accord. Seule la concentration la plus élevée d'acétone et de biacétyle, dévie légèrement du profil de concentration théorique pour CH₃C(O)O₂ à partir de la 3^{ème} milliseconde et pour HO₂ à partir de la 8^{ème} milliseconde.

Rappelons que nous avons travaillé dans les conditions où CH₃O₂ est en excès par rapport à CH₃C(O)O₂ pour déterminer les constantes de vitesse k_{54} et k_{51} ainsi que le rapport de branchement $k_{54 a} / k_{54}$.

Tableau 18: Mécanisme de réaction utilisé pour ajuster les profils de temps de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2

No	Réactions	$k/\text{cm}^3\text{s}^{-1}$	Réf.
(R 51)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,35 \times 10^{-11}$	ce travail
(R 54 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$1,35 \times 10^{-11}$	ce travail
(R 54 b)	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	7×10^{-12}	ce travail
(R 50 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Produits} + \text{O}_3$	1×10^{-11}	[106]
(R 50 b)	$\rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2$	1×10^{-11}	[106]
(R 65 a)	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{produits}$	$5,2 \times 10^{-12}$	[106]
(R 64 a)	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1,3 \times 10^{-13}$	[106]
(R 64 b,c)	$\rightarrow \text{produits}$	$2,2 \times 10^{-13}$	[106]
(R 44)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,63 \times 10^{-12}$	[65]
(R 69)	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1×10^{-10}	[106]
(R 70 a)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$	$9,6 \times 10^{-11}$	[118]
(R 70 b)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{Produits}$	$2,4 \times 10^{-11}$	[118]
(R 71)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{produits}$	$1,8 \times 10^{-13}$	[106]
(R 60)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{produits}$	$1,5 \times 10^{-11}$	[106]
(R 52)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	2×10^5	[87]
(R 58)	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$5,2 \times 10^{-11}$	[106]
(R 59)	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}_2 + \text{OH} / \text{CH}_2\text{CO} + \text{HO}_2$	$5,6 \times 10^{-13}$	ce travail
(R 53)	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$3,4 \times 10^{-13}$	[119, 120]
(R 55)	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,9 \times 10^{-15}$	[106]
(R 72)	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{produits}$	$1,1 \times 10^{-10}$	[121]
(R 49)	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{Diff HO}_2$	2 s^{-1}	ce travail
(R 73)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{Diff CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	1 s^{-1}	ce travail
(R 74)	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{Diff CH}_3\text{O}_2$	1 s^{-1}	ce travail

Nous cherchons à étudier ces constantes de vitesse dans une autre condition où le $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est en excès par rapport à CH_3O_2 .

Nous pouvons ainsi ajuster les profils de concentration des radicaux peroxydes formés à partir de la photolyse du biacétyle à 351 nm. Dans ce cas, la décroissance de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ va dépendre majoritairement de la constante de vitesse de son auto-réaction et minoritairement de la constante de vitesse de sa réaction croisée avec CH_3O_2 . La concentration maximale de CH_3O_2 est un équilibre entre sa vitesse de formation par l'auto-réaction du $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et la vitesse de sa réaction avec $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. La contribution de la réaction (R 64 a) est négligeable et les radicaux HO_2 vont être formés quasiment uniquement à partir de la réaction croisée entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 . L'ajustement du profil de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ va nous permettre de déterminer la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. L'ajustement des profils de CH_3O_2 et HO_2 va nous permettre de déterminer la constante de vitesse de la réaction croisée et du rapport de branchement k_{54a}/k_{54} .

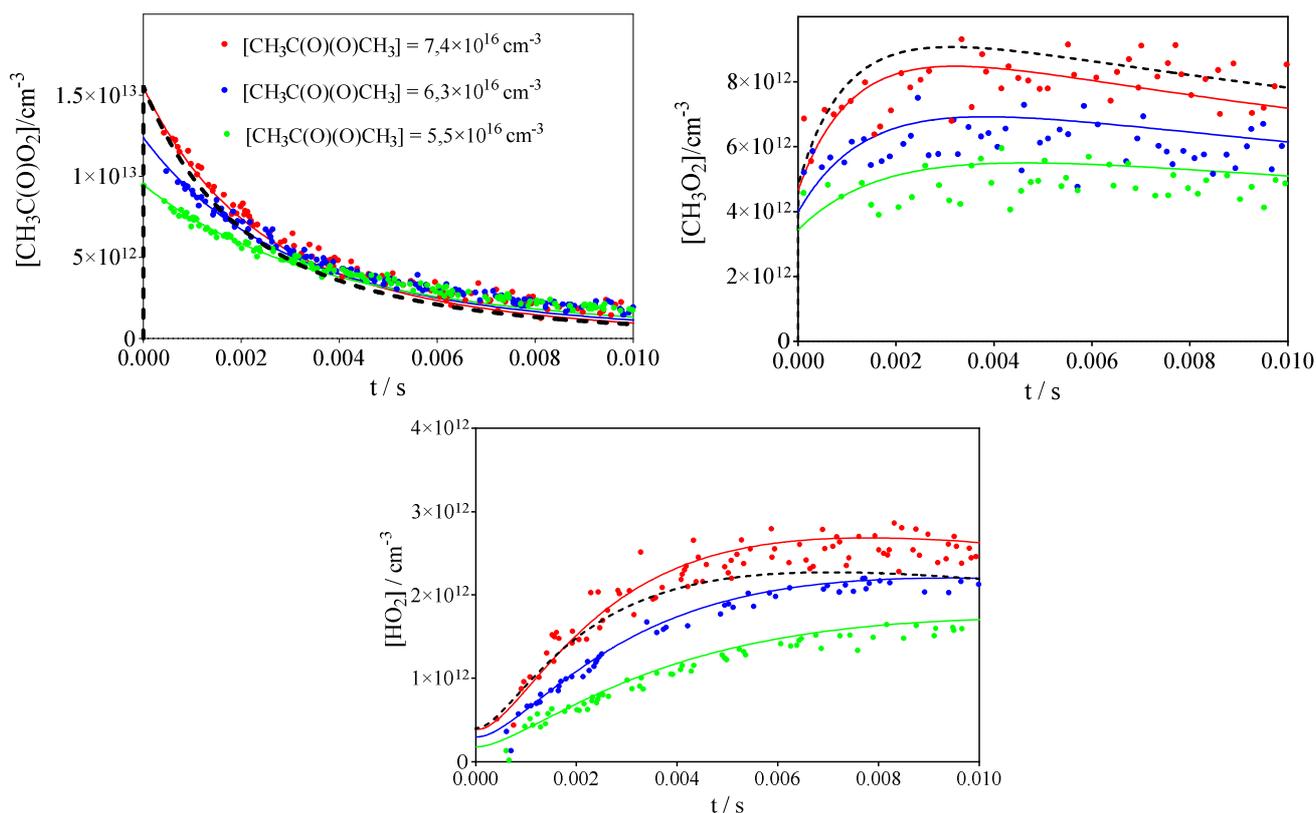


Figure 72: Série de profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (graphique à gauche) et CH_3O_2 (graphique à droite) et de HO_2 (graphique en bas) mesurés simultanément à 100 Torr d' O_2 suite à la photolyse du biacétyle à 351 nm.

Pour ce faire nous avons utilisé le même mécanisme réactionnel mentionné dans le Tableau 18, sauf que pour ajuster les profils, nous avons dû diminuer la constante de vitesse de la réaction (R 51) de $1,35 \times 10^{-11}$ à $1,15 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour ajuster la concentration de HO_2 à $t=0$, nous avons également diminué la constante de vitesse de la réaction (R 59), qui forme HO_2 , de $5,6 \times 10^{-13}$ à $8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, cela est un indicateur que le radical CH_3CO formé par la photolyse du biacétyle à 351 nm est moins énergétique que les radicaux formés dans la photolyse à 248 nm. Les résultats de l'ajustement de tous les profils de concentration sont présentés sur la Figure 72.

Nous avons par la suite ajusté les données expérimentales en utilisant les constantes de vitesse recommandées par l'IUPAC [106] pour l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et sa réaction croisée avec CH_3O_2 . Les valeurs de ces constantes de vitesse sont données dans le Tableau 19.

Tableau 19: Constantes de vitesse recommandées par l'IUPAC des réactions (R 51) et (R 54)

No	Réactions	$k/ 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
(R 51)	$2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	(1,6±0,1)
(R 54 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	(1,1±0,15)
(R 54 b)	$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	(0,1±0,1)

La figure ci-dessous montre un exemple d'ajustement des données expérimentales mesurées à partir de la photolyse d'acétone à 248 nm pour trois concentrations d'acétone, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] = 1,21 \times 10^{16}$ (rouge) ; $8,64 \times 10^{15}$ (bleu) et $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (vert), à 100 Torr d' O_2 . La concentration d'oxygène d' O_2 est $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les traits représentent l'ajustement des données expérimentales en utilisant les constantes de vitesse mentionnées dans le Tableau 19.

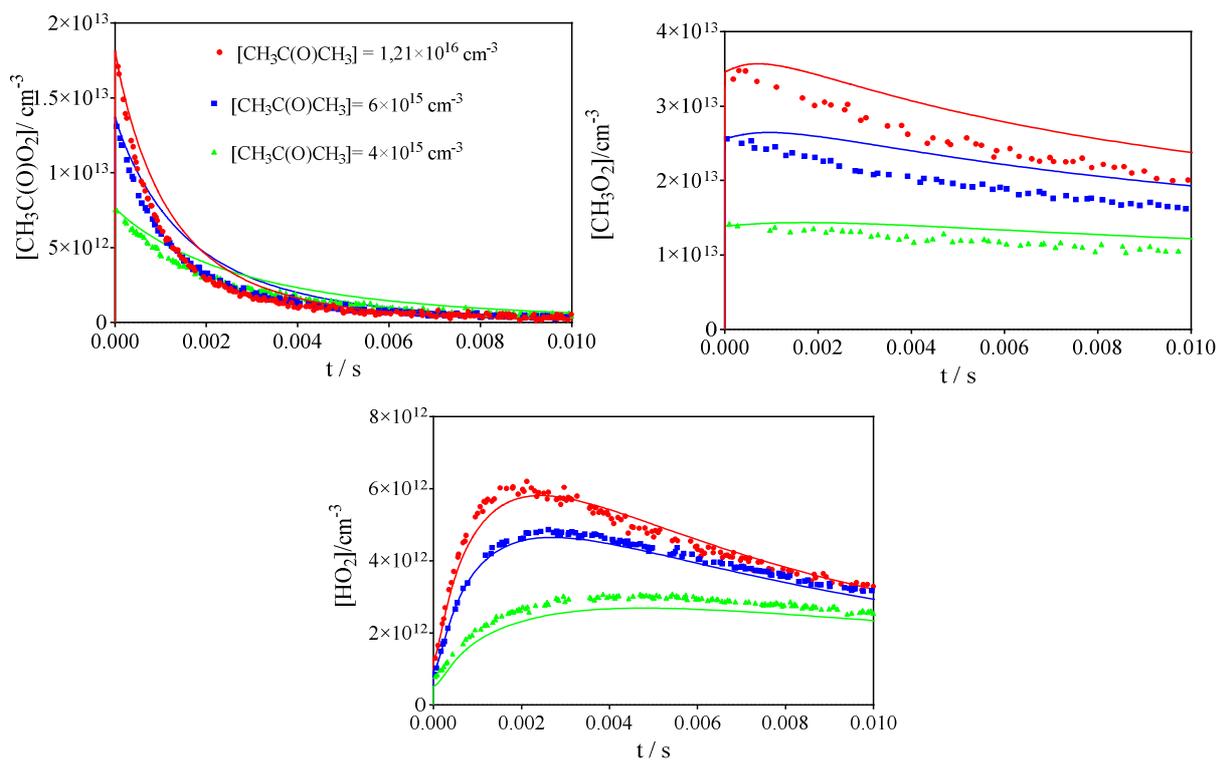


Figure 73: Série de profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (en haut à gauche) et CH_3O_2 (en haut à droite) et de HO_2 (en bas) mesurées simultanément à 100 Torr d' O_2 et pour trois concentrations différentes de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Nous observons pour les trois profils de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et de CH_3O_2 que la décroissance théorique est trop lente par rapport à la décroissance mesurée. De plus le modèle prévoit une formation lente de CH_3O_2 dans la fenêtre temporelle entre 0 et 2 ms tandis que le profil mesuré montre une lente décroissance dans la même fenêtre temporelle. Pour le radical HO_2 , qui est formé au début de la réaction majoritairement par la réaction croisée entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 (l'auto-réaction de CH_3O_2 devient majoritaire après ≈ 2 ms quand $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]$ a diminué) nous observons que la montée du profil de concentration mesuré est plus rapide que celui calculé, surtout visible pour la concentration la plus élevée d'acétone (en rouge).

Nous avons, aussi, essayé d'ajuster les données expérimentales pour différents rapports de branchement k_{54a}/k_{54} tout en laissant les valeurs recommandées par l'IUPAC [106] pour k_{54} et k_{51} . Si on diminue le rapport k_{54a}/k_{54} , la concentration des radicaux formés par la réaction croisée (HO_2 et CH_3O_2) diminue, cela peut corriger un peu le désaccord entre le profil de concentration théorique et mesuré du radical CH_3O_2 . Cependant, la vitesse de la décroissance du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ diminue et le désaccord entre le profil de concentration théorique et mesuré augmente. En effet, la décroissance de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

dépend majoritairement de sa réaction croisée avec CH_3O_2 (qui est en excès) et de son auto-réaction, donc au fur et à mesure que la concentration de CH_3O_2 formée par la réaction croisée diminue, la décroissance de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ diminue aussi. D'autre part, la vitesse de la formation de HO_2 sur les premières millisecondes est gouvernée par la réaction croisée entre CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$ et sa décroissance dépend quasiment que de sa réaction avec CH_3O_2 . Dans ce cas, la diminution du rapport $k_{54\text{ a}}/k_{54}$ va ralentir la vitesse de la formation et de la décroissance de HO_2 ce qui va changer la forme entre le profil de concentration théorique et mesuré.

En conclusion, nous avons déterminé les constantes de vitesse des réactions (R 51) et (R 54) à partir de l'ajustement des profils temporels de concentrations de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 résultants de la photolyse de l'acétone à 248 nm et du biacétylène à 248 et 351 nm. La comparaison avec les données de l'IUPAC [106] montre un bon accord pour la constante de vitesse de la réaction (R 51) et un désaccord pour la constante de vitesse de la réaction (R 54). Les incertitudes sur les constantes de vitesse des réactions (R 51) et (R 54) sont dues principalement aux écarts inacceptables des profils temporels de concentrations des radicaux simulés par rapport à ceux mesurés.

Tableau 20: Comparaison entre les constantes de vitesse des réactions (R 51) et (R 54) obtenues dans le cadre de ce travail et celles recommandées par l'IUPAC [106].

$k/ 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Ce travail	IUPAC
k_{51}	$(1,35 \pm 0,3)$	$(1,6 \pm 0,1)$
k_{54}	$(2,0 \pm 0,2)$	$(1,1 \pm 0,15)$
$k_{54\text{ a}}$	$(1,35 \pm 0,1)$	$(0,1 \pm 0,1)$

Nous nous proposons dans le paragraphe suivante d'étudier les constantes de vitesse des réactions (R 51), (R 54) et (R 50) en utilisant d'autres précurseurs.

4.5.1.4 Autres précurseurs

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus lors d'expériences avec les radicaux générés à partir de la photolyse d'un mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2$ pour étudier les constantes de vitesse (R 51) et (R 54) et $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ pour étudier la constante de vitesse (R 50). Les mesures ont été réalisées à 50 Torr d'He et à $T = 298 \text{ K}$.

La Figure 74 présente les profils de concentration en fonction du temps des trois espèces, à savoir $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 . Les concentrations des précurseurs durant les mesures étaient : $\text{O}_2 = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $\text{CH}_3\text{CHO} = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $\text{Cl}_2 = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dans ces conditions, seul le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ va se former après l'impulsion de photolyse, les radicaux CH_3O_2 et HO_2 vont être formés à partir des réactions (R 51) et (R 54 a).

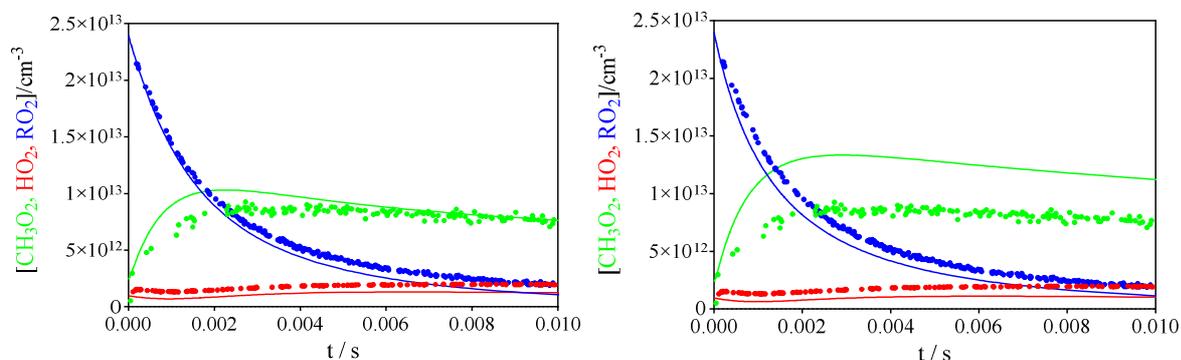


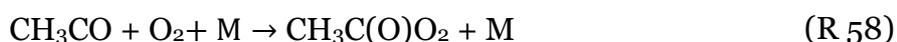
Figure 74: Profil temporel de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (bleu), CH_3O_2 (vert) et observée de HO_2 ($\text{HO}_2 + 0,04 \times \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) (rouge). Les traits pleins sont les résultats de la simulation des données expérimentales en utilisant les constantes de vitesse obtenues dans le cadre de ce travail (à gauche) et celles validées par l'IUPAC [103] (à droite).

Sur la figure à gauche, est montré le résultat de la modélisation en utilisant les constantes de vitesse données dans le Tableau 18. La réaction entre $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CHO}$ n'as pas été pris en compte dans le programme de modélisation car la concentration de $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ est suffisante pour transformer toute la concentration de chlore atomique Cl en $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

Pour le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, on observe un bon accord entre le profil expérimental et la courbe de simulation dans la fenêtre temporelle entre 0 et 2 ms. Cette décroissance dépend de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et de sa réaction avec CH_3O_2 . Par contre, la montée du profil expérimental de CH_3O_2 formé à partir des réactions (R 51) et (R 54 a) est trop rapide dans la simulation par rapport à la mesure. Ce désaccord ne peut pas être dû à une erreur dans la valeur de la section efficace d'absorption utilisée pour transformer les profils de CH_3O_2 en concentration car la forme des deux profils, simulé et expérimental est différente. La reproduction du profil de HO_2 par le modèle est acceptable. Sur la figure de droite est montré la simulation de ces mêmes profils en utilisant les constantes de vitesse recommandées actuellement par le comité IUPAC [106] : nous observons un désaccord entre les profils simulés et celui mesuré pour les trois radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 .

Il est à noter que nous avons utilisé plusieurs valeurs pour la constante de vitesse de la réaction k_{51} et k_{54} ainsi que le rapport de branchement k_{54a}/k_{54} dans le programme de simulation pour pouvoir ajuster les données expérimentales en 50 Torr hélium, mais on observe toujours des formes différentes entre les profils de concentration mesurés et simulés pour HO_2 et CH_3O_2 . Cela peut être dû à une chimie secondaire plus complexe que nous n'avons pour l'instant pas encore comprise.

La Figure 75 présente les profils de concentration en fonction du temps des trois espèces, à savoir $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 , mesurés à une pression totale de 50 Torr d'He et à $T = 298$ K. Les concentrations des précurseurs étaient : $\text{O}_2 = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{CHO} = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $\text{Cl}_2 = 2,76 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; $\text{CH}_3\text{OH} = 5,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Le mécanisme réactionnel menant à la formation des radicaux est le suivant :



La concentration initiale de HO_2 a été toujours mesurée en excès par rapport à la concentration initiale de $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$. Pour le produit radicalaire formé par la réaction croisée entre HO_2 et $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$, nous avons pu mesurer le profil de concentration de CH_3O_2 . La concentration de OH était inférieure à la limite de détection en raison de la réactivité élevée entre OH et CH_3CHO .

Les traits pleins sont les résultats de la modélisation des données expérimentales en utilisant les constantes de vitesse obtenues dans le cadre de ce travail (en haut à gauche) et celles recommandées par l'IUPAC [106] (en haut à droite). Pour reproduire les données expérimentales (figure en bas), nous avons diminué le rapport de branchement de la voie radicalaire de la réaction (R 50) de $\sim 30\%$ par rapport à celui validée par l'IUPAC [106] tout en gardant une constante de vitesse constante de la réaction entre HO_2 et $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2$.

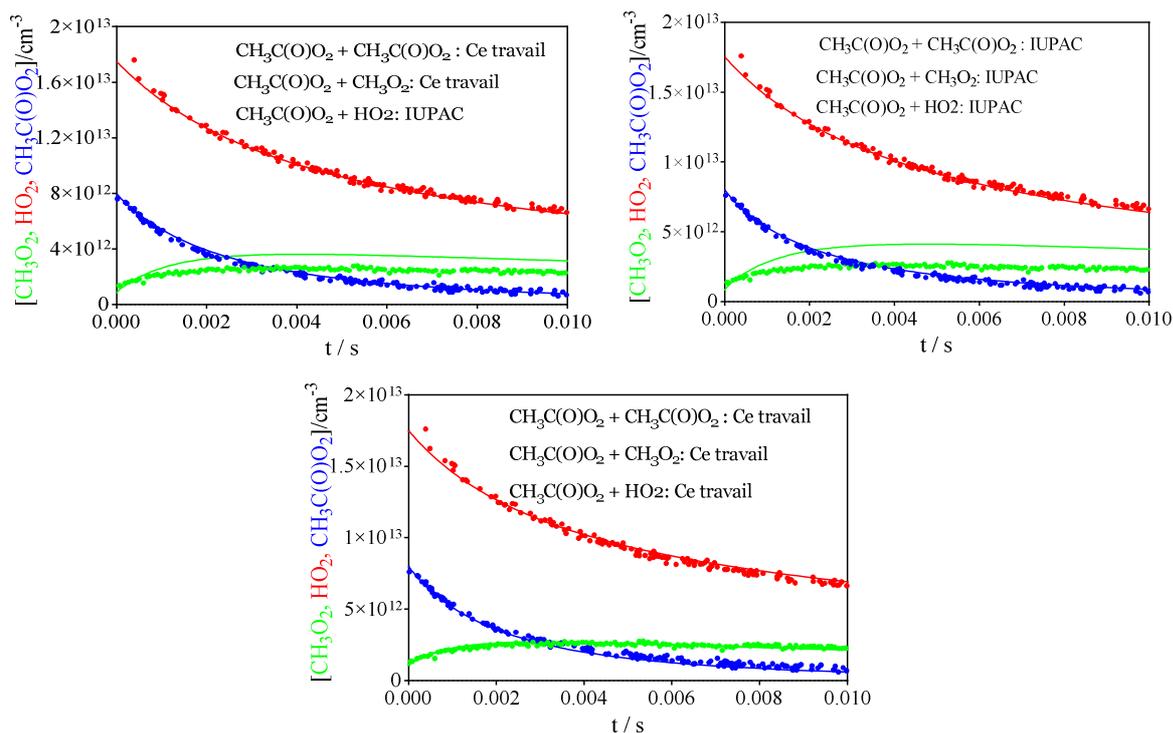


Figure 75: Profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (en bleu), CH_3O_2 (en vert) et HO_2 (en rouge).

La décroissance de HO_2 dépend de sa concentration initiale ainsi que la constante de vitesse de son auto-réaction. Cependant, la décroissance de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ dépend majoritairement de la constante de vitesse de sa réaction avec HO_2 .

Dans les deux cas de Figure 75, les profils de concentration de HO_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ sont bien reproduits avec le modèle. Cependant, le profil de CH_3O_2 modélisé surestime les mesures. Aucune explication pour la faible concentration de CH_3O_2 mesuré ne peut être donnée pour l'instant, d'autres expériences par exemple dans 100 Torr d' O_2 , sont prévus dans le futur.

4.6 Conclusion

Le spectre d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été mesuré pour la gamme de longueur d'onde dans le proche IR situé entre $6094 - 6180 \text{ cm}^{-1}$ et $6480 - 6600 \text{ cm}^{-1}$ correspondant respectivement à la torsion de la liaison COO et l'harmonique de l'étirement de la liaison O-O. Les sections efficaces d'absorption ont été obtenues à quelques longueurs d'onde correspondant au sommet des larges pics ont été mesurées pour convertir le coefficient d'absorption en section efficace d'absorption pour l'ensemble du spectre. Le $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

a été détecté par la suite à $6697,94 \text{ cm}^{-1}$ avec une section efficace d'absorption de σ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $6697,94 \text{ cm}^{-1}$) = $3,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, indépendante de la pression.

La section efficace d'absorption de CH_3O_2 à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que celle de HO_2 à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$ ont été mesurées à 100 Torr d' O_2 en utilisant la méthode cinétique. Les valeurs déterminées sont respectivement σ (CH_3O_2 , $7489,16 \text{ cm}^{-1}$) = $2,4 \times 10^{-20}$ (indépendante de la pression) cm^2 et σ (HO_2 , $6638,2 \text{ cm}^{-1}$) = $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

La connaissance de la section efficace d'absorption dans la région du proche IR de chaque radical peroxyde à savoir $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 nous a permis de les quantifier de manière sélective. La constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et celle de la réaction croisée avec CH_3O_2 ont été déterminées à 100 et 200 Torr O_2 en utilisant l'acétone et le biacétyle comme précurseurs. La constante de vitesse de l'auto-réaction du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été déterminée à $k_{51} = (1,35 \pm 0,3) \times 10^{-11}$ et celle de la réaction entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 a été déterminée à $k_{54} = (2 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Le rapport de branchement $k_{54 \text{ a}} / k_{54}$ a été déterminé comme étant égal à $(0,65 \pm 0,5)$. Ces résultats montrent un bon accord pour la constante de vitesse de la réaction (R 49) et un désaccord pour la constante de vitesse de la réaction (R 54) comparés avec les valeurs recommandées par l'IUPAC [106]:

Tableau 21: Comparaison entre les constantes de vitesse des réactions (R 51), (R 54) et (R 54 a) obtenues dans le cadre de ce travail et celles recommandées par l'IUPAC [106].

$k / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Ce travail	IUPAC
k_{51}	$(1,35 \pm 0,3)$	$(1,6 \pm 0,1)$
k_{54}	$(2,0 \pm 0,2)$	$(1,1 \pm 0,15)$
$k_{54 \text{ a}}$	$(1,35 \pm 0,1)$	$(0,1 \pm 0,1)$

Cette différence peut être expliquée par le fait que toutes les mesures réalisées dans la littérature l'ont été en utilisant la spectroscopie UV qui ne peut pas quantifier simultanément les radicaux de manière sélective. L'ajustement des données expérimentales obtenues à 100 et 200 Torr d' O_2 montre toujours une décroissance rapide du profil temporel de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ par rapport à celui mesuré à partir de la 3^{ème} milliseconde. Cependant, aucune explication ne peut être donnée concernant cette déviation de la décroissance théorique de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

L'ajustement des données expérimentales obtenues à 50 Torr He avec les mélanges Cl/CH₃CHO/O₂ et Cl/CH₃CHO/CH₃OH/O₂ montre toujours un désaccord entre les profils temporels de concentration mesurés et théoriques. Cela peut être dû à une chimie secondaire que nous n'avons pas encore comprise.

Chapitre 5 : Etude de l'auto-réaction de CH₃C(O)CH₂O₂

5.1 Introduction

Dans la troposphère, les émissions directes de la végétation, l'oxydation des hydrocarbures anthropogéniques et biogéniques mènent à la formation de l'acétone, qui est l'un des COVs oxygénés les plus abondants dans l'atmosphère [122, 123, 124]. Le radical acétonyl peroxy est un produit direct de l'oxydation de l'acétone, d'où l'intérêt d'en étudier la réactivité.

La constante de vitesse de la réaction croisée entre CH₃C(O)CH₂O₂ et HO₂ a été étudiée pour la première fois par Bridier et al. [125] en 1993 dans une cellule de photolyse dans laquelle les radicaux ont été détectés par la spectroscopie UV. Les auteurs ont déterminé une constante de vitesse k (298 K) = 9×10^{-12} cm³ s⁻¹. Dans cette étude une seule voie réactionnelle, menant à la formation de l'hydroperoxyde et de l'O₂, a été mise en avant :



Cette voie a été confirmée par Hasson et al. [81] en 2004 par l'étude de produits de réaction en utilisant la méthode de détection FTIR/ HPLC. Les auteurs mettent aussi en évidence une voie radicalaire par l'observation de la formation d'autres produits à savoir CO₂, CH₃C(O)OH, HCHO et CO :



Le rendement de chaque voie radicalaire a été analysé par simulation à l'aide d'un mécanisme chimique détaillé en utilisant la constante de vitesse déterminée par Bridier et al. [125]. Le rapport de branchement déterminé est $k_{75 \text{ a}}/k_{75} = 0,33 \pm 0,1$ et $k_{75 \text{ b}} / k_{75} = 0,67 \pm 0,2$. Cela suggère que la voie radicalaire (R 75 a) est la voie majoritaire pour la réaction entre CH₃C(O)CH₂O₂ + HO₂, ce qui en fait une réaction importante pour la propagation des radicaux a ouvert la voie à de nouvelles études de cette réaction.

En 2008, Jenkin et al [126], ont mesuré indirectement les radicaux OH formés par la voie (R 75 b), dans une chambre de simulation atmosphérique à température ambiante et à 700 Torr, par l'ajout du benzène qui forme du phénol en présence de OH et c'est ce phénol qui est mesuré par FTIR. Dans cette étude le rendement de la voie (R 75 b) menant à la formation des radicaux est $0,15 \pm 0,08$, et donc en désaccord avec la valeur déterminée

par Hasson et al. [81] en 2008. Ce rapport de branchement a été confirmé par des mesures du radical OH par FIL dans une cellule de photolyse [82]. Plus récemment (en 2020) Zuraski et al. [127] ont publié une étude sur l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et de sa réaction avec HO_2 . Dans cette étude, les radicaux OH ont été mesurés de façon directe dans une cellule de photolyse par la spectroscopie IR. À $P = 100$ Torr et à température ambiante une constante de vitesse $k_{75} = (5,5 \pm 0,5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ainsi qu'un rapport de branchement $k_{75 \text{ b}}/k_{75} = (0,3 \pm 0,04)$ ont été déterminés. Cette valeur de constante de vitesse est $\sim 2/3$ inférieure à celle déterminée dans les travaux précédents. Les valeurs de k_{75} ainsi que de $k_{75 \text{ b}}/k_{75}$ disponibles dans la littérature sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 22: Etudes de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$.

$k_{75} / 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{75 \text{ b}}/k_{75}$	Référence
(9 ± 1)	-	Bridier et al., 1993 [125]
(9 ± 1)	$0,67 \pm 0,20$	Hasson et al., 2004 [81]
(9 ± 1)	$0,15 \pm 0,1$	Jenkin et al., 2008 [126]
$(5,5 \pm 0,5)$	$(0,3 \pm 0,04)$	Zuraski et al., 2020 [127]

Pour l'auto réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, il existe trois voies possibles : deux voies menant à la formation des produits stables et une formant une espèce radicalaire :



Le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ formé par la réaction (R 76 c) va se décomposer rapidement pour former CH_3CO et CH_2O . La réaction de CH_3CO avec l'oxygène va mener à la formation de l'acétyle peroxy $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, mais peut également conduire à la formation de radicaux HO_2 en présence d'oxygène.

Les études publiées sur des mesures de la constante de vitesse de la réaction (R 76) sont au nombre de quatre [125, 127, 128, 129]. Bridier et al. [125] ont mesuré une constante de vitesse $k_{76} = (8,0 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ avec un rapport de branchement de $0,75 \pm 0,1$ pour la voie menant à la formation des radicaux. L'observation indirecte du rapport de

branchement k_{76c}/k_{76} par Emricha et Warneck [129] n'était pas en accord avec les résultats de Bridier et al. [125] montrant un rendement radicalaire plus faible : $k_{76c}/k_{76} = (0,5 \pm 0,05)$. Dans cette étude le rapport de branchement k_{76c}/k_{76} a été déterminé en mesurant le nitrate de peroxyacétyle (formé dans le système à partir de la décomposition de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ en présence de NO_2 et d' O_2).

Dans l'étude récente de Zuraski et al. [127] les auteurs déterminent une constante de vitesse $k_{76} = (4,8 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ avec un rapport de branchement de $(0,33 \pm 0,13)$ pour la voie radicalaire. Les valeurs disponibles dans la littérature pour la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ainsi que le rapport de branchement sont donc différentes et il est nécessaire d'étudier la cinétique de cette réaction de nouveau.

Tableau 23: Etude de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$.

$k_{76} / 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	k_{76c} / k_{76}	Référence
$\leq 8,3$	-	Cox et al., 1990 [128]
$(8,0 \pm 0,2)$	$0,75 \pm 0,10$	Bridier et al., 1993 [125]
$(8,0 \pm 0,2)$	$0,5 \pm 0,05$	Emricha et al., 2003 [129]
$(4,8 \pm 0,8)$	$(0,33 \pm 0,13)$	Zuraski et al., 2020 [127]

Ce travail présente la première étude permettant de suivre simultanément les profils temporels de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, HO_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 . Le but de ce travail est d'étudier la cinétique de l'auto réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et le rapport de branchement pour la voie radicalaire de cette réaction. La première partie détaille la détermination de la section efficace d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ dans la région du proche infrarouge. Dans la seconde partie, nous présenterons les résultats de la mesure de la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ en prenant compte la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ également présente dans notre système.

5.2 Conditions expérimentales et caractéristiques du dispositif

Dans ce travail le mélange dans le réacteur est constitué d'hélium, d'oxygène, de dichlore et d'acétone. Le débit principal est composé d'oxygène et d'hélium provenant de deux bouteilles de types Alphagaz ($\text{He} > 99,9995\%$). Le précurseur Cl_2 est issu d'une bouteille commerciale (5 % de Cl_2 dans l'hélium ; Alpha Gaz). $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ a été utilisé à l'état

liquide dans un bulleur en verre placé dans un bain thermostaté par lequel passe une partie du flux d'hélium. Les différents débits de gaz introduits dans la cellule ont été contrôlés par des régulateurs de débit massique préalablement étalonnés. L'acétone absorbe de façon non-négligeable à la longueur d'onde à laquelle est quantifié le radical HO₂. Afin de tirer profit de cette absorption (qui diminue la sensibilité de la technique par une diminution de τ₀) la section efficace de l'acétone a été mesurée en préparant un ballon avec une concentration d'acétone connue et en mesurant la diminution du temps de déclin à différentes concentrations. A 6638,2 cm⁻¹, une section efficace d'absorption de σ = 1,38×10⁻²³ cm² a été déterminée et cela nous a permis par la suite de déterminer la concentration d'acétone introduite dans le réacteur grâce à l'Équation 25.

Les radicaux ont été générés par photolyse laser pulsée de Cl₂ à 351 nm, conduisant à des atomes Cl, qui en présence de CH₃C(O)CH₃ et de l'O₂, vont générer des radicaux CH₃C(O)CH₂O₂ :



Les constantes de vitesse des réactions (R 77) et (R 78) sont respectivement (2,1 ± 0,18)×10⁻¹² cm³ s⁻¹ et (1,5 ± 0,5)×10⁻¹² cm³ s⁻¹ [106]. Les concentrations des réactifs étaient : [O₂] = 3×10¹⁸ cm⁻³, [CH₃C(O)CH₃] entre 0,5 - 7,2×10¹⁶ cm⁻³ et [Cl₂] entre 4-9×10¹⁵ cm⁻³. Les mesures cinétiques furent réalisées à température ambiante, soit T = 298 K et à une pression constante de 100 Torr.

Le radical CH₃C(O)CH₂O₂ ainsi que les trois radicaux CH₃C(O)O₂, HO₂ et CH₃O₂ formés à partir de l'auto-réaction de CH₃C(O)CH₂O₂ et de la chimie secondaire ont été quantifiés simultanément grâce aux deux voies cw-CRDS. Les radicaux CH₃C(O)O₂ et HO₂ ont été quantifiés sur une voie aux longueurs d'onde 6697,94 cm⁻¹ et 6638,205 cm⁻¹ respectivement. L'acétonyle peroxy a été détecté à 7491,31 cm⁻¹, soit la même gamme de longueur d'onde que le radical CH₃O₂. Cette longueur d'onde est souvent utilisée dans nos travaux pour mesurer les profils temporels offline (où l'absorption est minimale) de CH₃O₂. Les concentrations absolues des radicaux mesurés autre que l'acétonyle peroxy ont été obtenues par leur profils temporels mesurés en utilisant les sections efficaces d'absorption déterminées à 100 Torr d'O₂ dans le chapitre précédent.

La quantification de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ repose sur la valeur de la section efficace d'absorption qui n'a jamais été étudiée, à notre connaissance dans cette région de longueur d'onde. Une première étape a donc été la détermination de la section efficace d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ dans le proche IR.

5.3 Section efficace d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$

La détermination de la section efficace d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ à $7491,31 \text{ cm}^{-1}$ ne peut pas être faite par la méthode cinétique mentionnée dans le chapitre précédent comme cela a été utilisé pour HO_2 et CH_3O_2 . D'une part la constante de vitesse de son auto-réaction n'est pas bien connue et d'autre part, dans cette région de longueur d'onde, au moins deux autres espèces potentiellement présentes dans le mélange (CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) absorbent également (voir paragraphe 4.4.3). Le coefficient d'absorption à $7491,31 \text{ cm}^{-1}$ sera donc la somme des coefficients d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Cela peut engendrer des incertitudes sur la détermination du $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2}$. Pour cela, une autre méthode a été employée.

La méthode consiste à mesurer indirectement la concentration initiale de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ en mesurant la concentration initiale de Cl créé dans le réacteur. Ceci est rendu possible en remplaçant dans les mêmes conditions l'acétone par le méthanol et en mesurant la concentration initiale de HO_2 , comme cela a déjà été fait pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Les profils de HO_2 (mesurés à $6638,58 \text{ cm}^{-1}$) et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ont été obtenus à 100 Torr d' O_2 et pour quatre concentrations de Cl_2 : $4,0$, $5,7$, $7,3$ et $9,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La Figure 76 montre l'inverse de la variation du coefficient d'absorption de HO_2 (gauche) et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (droite) obtenu à chaque concentration de chlore. Le coefficient d'absorption initial de HO_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire de chaque nuage de point correspondant (Trait plein).

Pour HO_2 , les valeurs α à $t=0$ ms peuvent être converties en concentrations absolues ($[\text{HO}_2]_{t=0 \text{ ms}}$) en utilisant la section efficace d'absorption déterminée dans le chapitre précédent ($\sigma_{\text{HO}_2, 100 \text{ Torr}} = (2,1 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). En supposant que chaque atome de Cl soit converti en soit un radical HO_2 ou en un radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, un tracé de $\alpha(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2)_{t=0} = f([\text{HO}_2]_{t=0})$ conduit à une relation linéaire dont la pente représente la section efficace d'absorption absolue de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$.

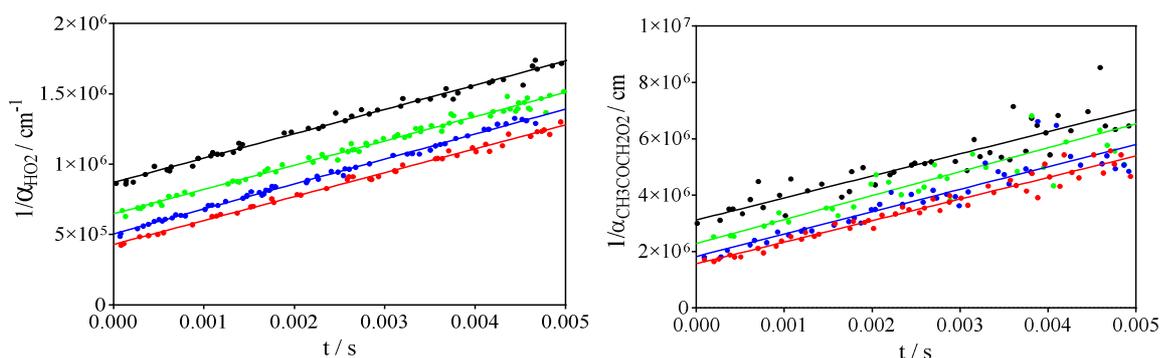


Figure 76: L'inverse du coefficient d'absorption de HO₂ (à gauche) et de CH₃C(O)CH₂O₂ (à droite) en fonction du temps. Les mesures ont été effectuées pour quatre concentrations de Cl₂ (en 10¹⁵ cm⁻³) : 4,0 (en noir), 5,7 (en vert), 7,3 (bleu) et 90 (en rouge) et pour une concentration de CH₃C(O)CH₃ = 7,2 × 10¹⁶ cm⁻³.

A partir de ces expériences, une section efficace d'absorption pour CH₃C(O)CH₂O₂ à 7491,31 cm⁻¹ de $\sigma = (6,5 \pm 1) \times 10^{-21}$ cm² est obtenue, et une valeur identique a été obtenue à 7489,16 cm⁻¹, longueur d'onde « pic » de CH₃O₂. L'incertitude sur σ est principalement due à l'incertitude dans la constante de vitesse de l'auto-réaction HO₂, à laquelle la section efficace d'absorption de CH₃C(O)CH₂O₂ est directement liée.

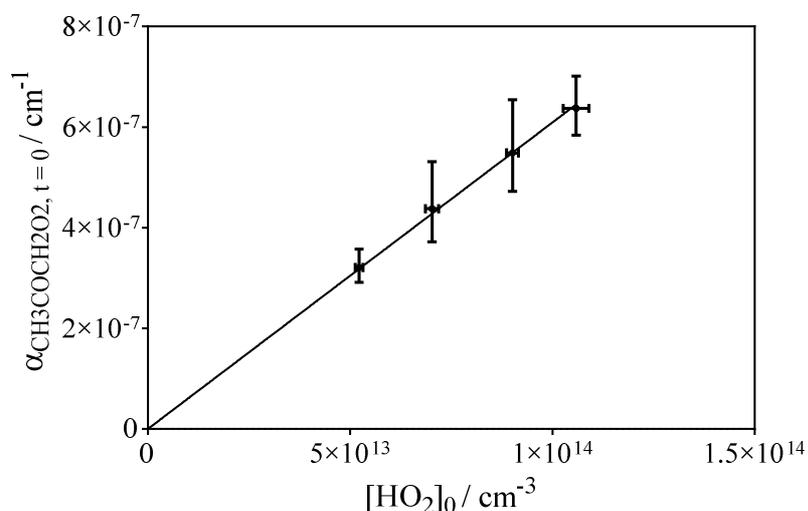


Figure 77: Les coefficients d'absorption en fonction de la concentration obtenus à partir de Figure 76. Les barres d'erreur correspondent à l'intervalle de confiance de 95 % de la régression linéaire de $1/\alpha=f(t)$ de la Figure 76.

5.4 Quantification des radicaux

5.4.1 Quantification de CH₃O₂ et de CH₃C(O)CH₂O₂

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le radical CH₃C(O)O₂ absorbe dans la gamme de longueurs d'onde d'absorption de HO₂ et CH₃O₂.

Dans ce chapitre, le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ a été détecté avec une absorption faible à la longueur d'onde utilisée pour détecter offline CH_3O_2 ($\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2, 7491,31 \text{ cm}^{-1}} = 6,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$). Le signal d'absorption observé de CH_3O_2 représente donc la somme d'absorption entre les trois radicaux CH_3O_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$:

$$\alpha(\text{CH}_3\text{O}_2)_{obs_t} = \alpha(\text{CH}_3\text{O}_2)_t + \alpha(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)_t + \alpha(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2)_t \quad \text{Équation 50}$$

Les coefficients d'absorption peuvent s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption et la concentration comme suit :

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CH}_3\text{O}_2)_{obs_t} = & \sigma(\text{CH}_3\text{O}_2)_\nu \times [\text{CH}_3\text{O}_2]_t & \text{Équation 51} \\ & + \sigma(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)_\nu \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]_t \\ & + \sigma(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2)_\nu \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_t \end{aligned}$$

Pour distinguer au mieux ces trois radicaux, les profils d'absorptions ont donc été mesurés pour chaque condition expérimentale à deux longueurs d'onde, 7489,16 et 7491,31 cm^{-1} . A la première longueur d'onde, la section efficace est maximale pour CH_3O_2 alors qu'elle est identique aux deux autres longueurs d'onde pour les deux autres radicaux. La Figure 78 montre un exemple des profils aux deux longueurs d'onde :

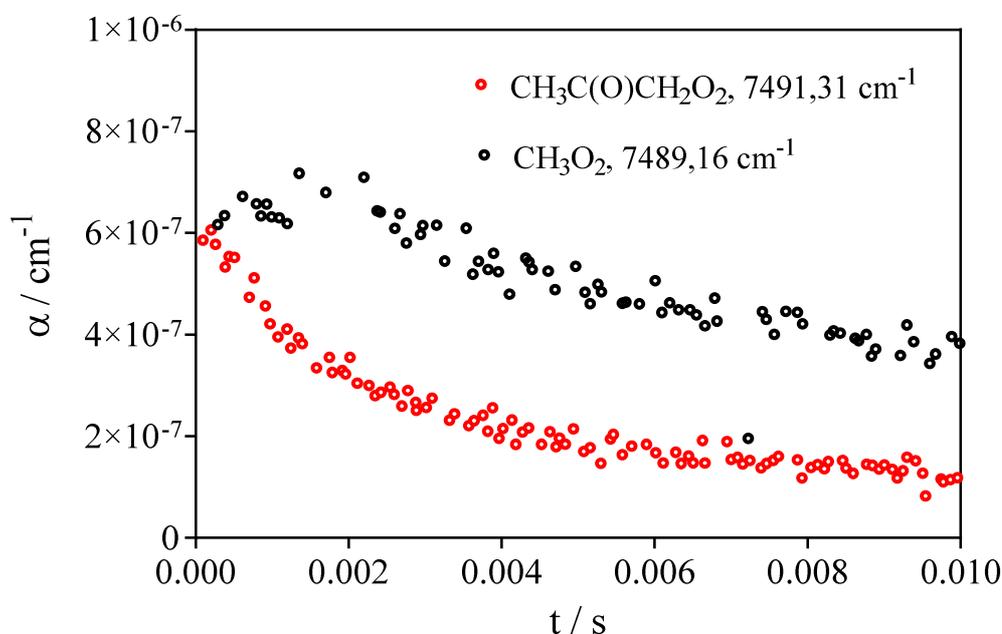


Figure 78: Profil temporel à 7491, 31 cm^{-1} (majoritairement $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, rouge) et à 7489,16 cm^{-1} (majoritairement CH_3O_2 , noir). Les mesures ont été réalisées à 100 Torr d' O_2 pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 = 7,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et pour $\text{Cl}_2 = 7,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Nous constatons que le coefficient d'absorption à $t = 0$ s est le même pour les deux longueurs d'onde et que donc, dans l'hypothèse de $[\text{CH}_3\text{O}_2]_{t=0} = 0$, la section efficace d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ est la même pour les deux longueurs d'onde, à savoir $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2} = 6,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

Le Tableau 24 résume les coefficients d'absorption pour les 4 radicaux aux 4 longueurs d'onde utilisées pour l'étude de ce système réactionnel :

Tableau 24: Sections efficace d'absorption des radicaux, HO_2 , CH_3O_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$

	$\sigma / \text{cm}^2 \text{ à } 7491,31 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^2 \text{ à } 7489,16 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^2 \text{ à } 6638,58 \text{ cm}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^2 \text{ à } 6497,94 \text{ cm}^{-1}$
HO_2	-	-	$2,1 \times 10^{-20}$	-
CH_3O_2	$6,1 \times 10^{-21}$	$2,4 \times 10^{-20}$	-	-
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$3,3 \times 10^{-21}$	$3,3 \times 10^{-21}$	$8,0 \times 10^{-21}$	$3,3 \times 10^{-20}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	$6,5 \times 10^{-21}$	$6,5 \times 10^{-21}$	-	-

A partir d'un mécanisme détaillé (voir Tableau 28 paragraphe 5.5), nous avons calculé pour les deux profils de la Figure 78, les profils temporels d'absorption pour les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 , et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$. Les résultats sont présentés sur la Figure 79. Les profils sont calculés en prenant compte la somme d'absorption des trois radicaux selon l'Équation 51.

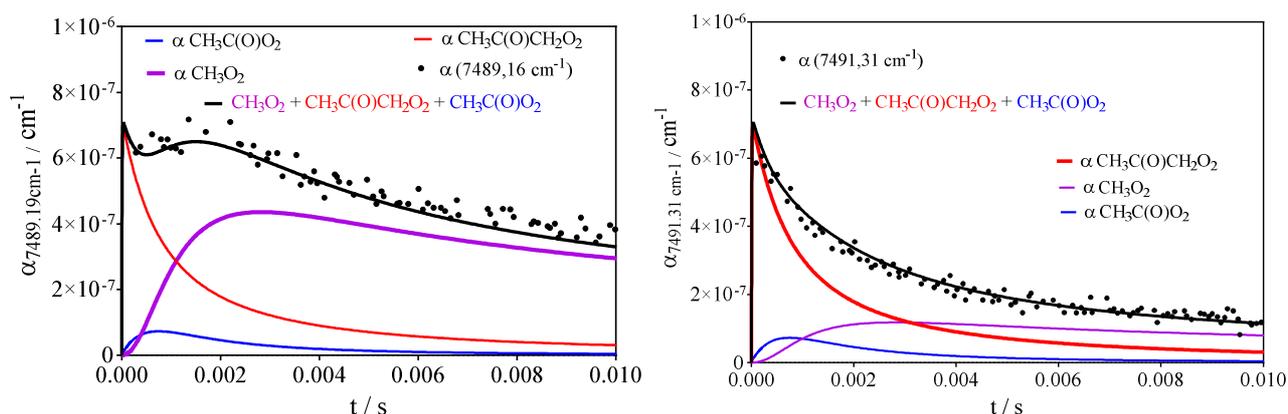


Figure 79: Variation en fonction du temps du coefficient d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (bleu), CH_3O_2 (mauve), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (rouge) et de la somme de l'absorption des trois radicaux selon l'Équation 51 et calculée à $7489,16 \text{ cm}^{-1}$ (à gauche) et à $7491,31 \text{ cm}^{-1}$ (à droite). Les points noirs représentent les profils temporels mesurés pour les deux longueurs d'onde « CH_3O_2 online » et « CH_3O_2 offline ».

Nous pouvons observer que l'absorption est due majoritairement à CH_3O_2 à partir de la 2^{ème} milliseconde pour le graphe à gauche et à $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ dans les 3 premières ms pour le graphe à droite. Les signaux « CH_3O_2 online » et « CH_3O_2 offline » seront nommés par la suite CH_3O_2 obs et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ obs, respectivement.

Les profils temporels observés à la longueur d'onde « CH_3O_2 online » ont été transformés en concentration en utilisant la section efficace d'absorption $\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 7489,16 \text{ cm}^{-1}} = 2,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. En divisant l'Équation 51 par $2,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et en remplaçant les sections efficaces d'absorption par leurs valeurs on obtient :

$$[\text{CH}_3\text{O}_2]_{\text{obs } t} = [\text{CH}_3\text{O}_2]_t + 0,13 \times [\text{CH}_3\text{COO}_2]_t + 0,26 \times [\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2]_t \quad \text{Équation 52}$$

De la même manière, le signal observé « CH_3O_2 offline » peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \alpha(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2)_{\text{obs } t} &= \sigma(\text{CH}_3\text{O}_2)_{74891,31 \text{ cm}^{-1}} \times [\text{CH}_3\text{O}_2]_t && \text{Équation 53} \\ &+ \sigma(\text{CH}_3\text{COO}_2)_{74891,31 \text{ cm}^{-1}} \times [\text{CH}_3\text{COO}_2]_t \\ &+ \sigma(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2)_{74891,31 \text{ cm}^{-1}} \times [\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2]_t \end{aligned}$$

En remplaçant les sections efficaces d'absorption par leur valeur et en divisant l'Équation 53 par $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2, 7491,35 \text{ cm}^{-1}} = 6,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, on trouve la variation de la concentration observée de l'acétonyle peroxy qui peut s'écrire :

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2]_{\text{obs } t} = 0,93 \times [\text{CH}_3\text{O}_2]_t + 0,55 \times [\text{CH}_3\text{COO}_2]_t + [\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2]_t \quad \text{Équation 54}$$

En utilisant l'Équation 52 et l'Équation 54 dans le programme de simulation nous pouvons ainsi ajuster les profils temporels de concentrations mesurées de CH_3O_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$. Pour bien corriger les profils « CH_3O_2 online » et « CH_3O_2 offline » pour l'absorption due au radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, il est primordial de connaître le profil de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et donc de savoir si l'absorption à $6697,94 \text{ cm}^{-1}$ est toujours sélective pour ce radical ou si l'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ s'étale jusqu'à la gamme de longueur d'onde de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

5.4.2 Quantification de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

Pour rappel, le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ a été mesuré à $6697,94 \text{ cm}^{-1}$ avec une section efficace d'absorption $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2} = 3,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Afin de s'assurer que les décroissances mesurées au sommet de la raie de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ sont sélectives, nous avons effectué des tests afin

d'identifier si le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ absorbe dans la même gamme de longueurs d'onde que $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Ce test consiste à mesurer la décroissance du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ au sommet et à côté (où l'absorption est deux fois plus faible) de la raie. La Figure 80 montre deux décroissances de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ mesurées sur et à côté de la raie, obtenues suite à la photolyse de Cl_2 248 nm en présence de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 = 9,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Aucune différence de forme ne peut être observée pour les deux signaux de la Figure 80, seule l'intensité globale varie.

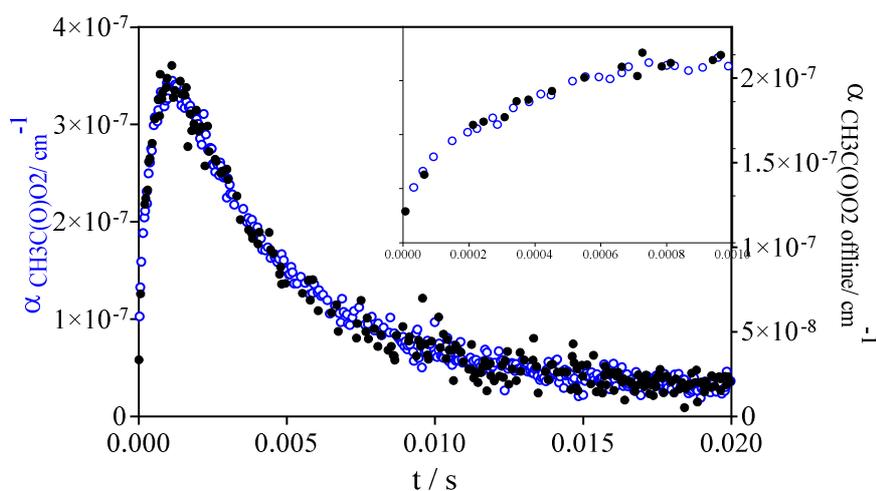


Figure 80: Profils temporels du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ mesurés au sommet de la raie d'absorption à $6497,94 \text{ cm}^{-1}$ (bleu) et le offline à $6502,08 \text{ cm}^{-1}$ (noir). L'insert représente un zoom sur la première milliseconde.

Cependant, on peut observer que le coefficient d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ à $t = 0 \text{ s}$ n'est pas nul (insert de Figure 80). Cette formation n'est probablement pas due à l'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ car la forme des deux signaux online et offline est identique. Ce signal est donc attribué aux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, formés rapidement par la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (voir paragraphe 5.5)

Par conséquent, le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ n'absorbe pas dans cette gamme de longueur d'onde et de cette observation nous considérons que les mesures à $6497,94 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être considérées comme sélectives pour le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$.

5.4.3 Quantification de HO_2

Comme précédemment, la sélectivité de HO_2 a été étudiée en mesurant les profils d'absorption au sommet et à côté de la raie. Dans le graphe gauche de la Figure 81 sont présentés le signal offline (cercle noir) et online (rouge) de HO_2 .

On constate que la forme est très différente. Le graphe à droite présente le même signal offline ensemble avec le signal correspondant de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (en bleu, axes Y à droite). Nous observons que la forme des deux signaux est la même avec seule une différence de l'intensité globale. Le signal offline de HO_2 correspond donc parfaitement au signal de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Comme nous avons constaté plus haut que le signal de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est sélectif, nous pouvons conclure que $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ n'absorbe pas dans la gamme de longueur d'onde de HO_2 . Nous déterminons les concentrations de HO_2 comme précédemment de manière sélective en prenant la différence entre les mesures online et offline.

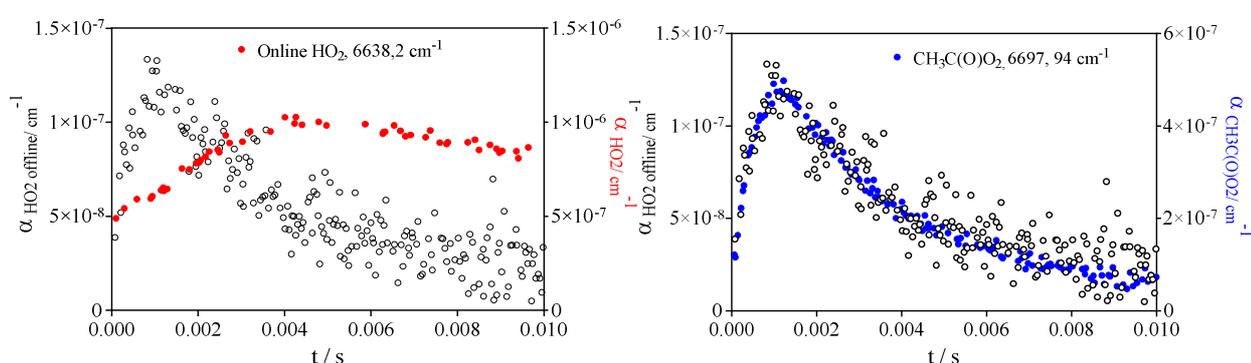


Figure 81: Variation temporelle du coefficient d'absorption. Dans les deux graphes : cercle noir sur l'axe y gauche: offline HO_2 mesuré à $6637,15 \text{ cm}^{-1}$. A gauche : Online HO_2 mesuré à $6638,2 \text{ cm}^{-1}$ (en rouge sur l'axe y droit). A droite : Online $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (bleu sur l'axe y droit).

Pour conclure cette partie, la détection des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et CH_3O_2 n'étant pas sélective, il faut prendre en compte l'absorption simultanée des trois espèces radicalaires selon l'Équation 52 et l'Équation 54.

Tableau 25: Absorption simultanée de CH_3O_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$

Radical	Equation
$[\text{CH}_3\text{O}_2]_{obs t}$	$[\text{CH}_3\text{O}_2]_t + 0,13 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]_t + 0,27 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_t$
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_{obs t}$	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_t + 0,93 \times [\text{CH}_3\text{O}_2]_t + 0,55 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]_t$

La détection de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et de HO_2 est sélective et l'ajustement de leurs profils temporels de concentration va nous permettre de mesurer la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux.

5.5 Ajustement des données expérimentales

Pour rappel : la réaction (R 76) a deux voies, une voie menant à la formation des produits stables et l'autre menant à la formation de 2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$. Ce dernier va se décomposer rapidement pour donner $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_2O en présence de l'oxygène selon la réaction :



Le $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ peut réagir aussi avec l'oxygène pour former des radicaux HO_2 :



Les deux produits radicalaires formés à partir de la réaction (R 76 c) en présence de l'oxygène sont donc $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 . Le radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ va réagir avec lui-même pour former les radicaux CH_3O_2 et avec $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ pour former en présence d'oxygène $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_3O_2 . Pour extraire la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et le rapport de branchement de la voie (R 76 c), les profils temporels de concentration de tous les radicaux mesurés ont été ajustés simultanément. Nous avons utilisé les résultats obtenus dans le chapitre précédent pour l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et sa réaction avec CH_3O_2 .

5.5.1 Accumulation de CH_2O dans la cellule

L'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et plusieurs réactions provenant de la chimie secondaire (voir Tableau 28) mènent à la formation du formaldéhyde. Dans nos conditions expérimentales où le débit de l'intégralité du mélange gazeux est $\sim 700 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ à une pression de 100 Torr, on obtient une vitesse d'écoulement de $\sim 4 \text{ cm s}^{-1}$. Cela nécessite $\sim 12 \text{ s}$ après un tir de photolyse pour renouveler le mélange gazeux photolysé dans le volume d'observation qui représente environ $\sim 50 \text{ cm}$ de la longueur du réacteur ($\sim 30 \text{ cm}$ de chevauchement et $\sim 20 \text{ cm}$ entre entrée de gaz et début de volume d'observation). La fréquence du tir de photolyse est généralement de 0,25 Hz, dans ce cas le mélange sera uniquement renouvelé sur 16 cm. Le volume d'observation se trouvant à environ 20 cm à partir de l'entrée des gaz, le mélange a déjà été photolysé une fois quand il arrive dans le volume d'observation. Une dilution du mélange réactionnel du volume photolysé avec le gaz frais a lieu entre deux tirs laser par diffusion en dehors du volume

de photolyse, néanmoins il n'est pas exclu que des traces de CH₂O soient encore présentes dans le mélange gazeux au tir suivant. En raison d'une constante de vitesse 35 fois plus rapide pour la réaction entre Cl + CH₂O ($7,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) par rapport à la réaction entre Cl + CH₃C(O)CH₃ ($2,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$), CH₂O peut entrer en compétition avec CH₃C(O)CH₃ pour former HO₂ et expliquer une faible concentration initiale mesurée de HO₂. Une concentration de CH₂O a été ajustée dans le programme de simulation pour bien reproduire ce HO₂ à t=0 s.

Les réactions de type Cl + RO₂ (où R= H ; CH₃ ; C₂H₅O₂) sont rapides [130, 131]. La constante de vitesse de la réaction croisée entre Cl + CH₃C(O)CH₂O₂ n'as jamais été mesurée, à notre connaissance. Se pose alors la question de la possibilité d'une constante de vitesse suffisamment rapide pour que cette réaction entre en compétition avec la réaction Cl + CH₃C(O)CH₃. Nous avons donc étudié cette réaction séparément, les résultats sont décrits dans le paragraphe suivant.

5.5.2 Constante de vitesse de la réaction entre CH₃C(O)CH₂O₂ + CH₃C(O)CH₂O₂ et Cl + CH₃C(O)CH₂O₂

Pour étudier l'hypothèse précédente, les profils temporels de concentration de HO₂ et CH₃C(O)O₂ ont été mesurés pour une concentration de [Cl₂] = $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et trois concentrations d'acétone différentes [CH₃C(O)CH₃] = 5,8, 2,5 et $0,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Les concentrations initiales de chlore atomique ont été mesurées dans les mêmes conditions en irradiant le mélange Cl₂/CH₃OH/O₂.

Les concentrations initiales de chlore atomique mesurées ainsi que les concentrations de CH₂O pris en compte dans le programme de simulation pour chaque concentration d'acétone sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 26: Concentrations initiales, mesurées pour Cl et CH₃C(O)CH₃ et calculées pour CH₂O, utilisées dans le programme de simulation.

[Cl] ₀ /10 ¹³ cm ⁻³	[CH ₃ C(O)CH ₃]/10 ¹⁶ cm ⁻³	[CH ₂ O]/10 ¹³ cm ⁻³
7,8	5,8	3,2
	2,55	3,7
	0,9	4,2

Les profils temporels de HO_2 (graphique à gauche) et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (graphique à droite) sont présentés dans la Figure 82. Nous pouvons observer le changement de la concentration initiale et de la forme, dans les 4 premières millisecondes, des profils temporels de concentration de HO_2 au fur et à mesure que la concentration d'acétone diminue. Pour les profils temporels de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, nous observons que la concentration maximale diminue avec la diminution de la concentration d'acétone tandis que la concentration initiale reste constante (graphique en bas).

Les profils temporels de chaque radical ont été, d'abord, ajustés sans prendre en compte la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (courbes en tirets). Une absence significative de la formation rapide de HO_2 , dans la fenêtre temporelle entre 0 et 4 ms et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ entre 0 et 1 ms a été constatée dans le modèle pour les trois concentrations d'acétone. Le désaccord entre les profils de concentration théorique et mesuré augmente au fur et à mesure que la concentration d'acétone diminue. La formation immédiate de HO_2 est expliquée par la réaction de $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O}$ qui peut former une fraction de HO_2 au début. Cependant, cette réaction ne répond pas à la question sur la décroissance rapide et la formation lente des profils théoriques de concentration de HO_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ respectivement. L'influence de la réaction rapide $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ est donc fortement probable pour expliquer ces observations.

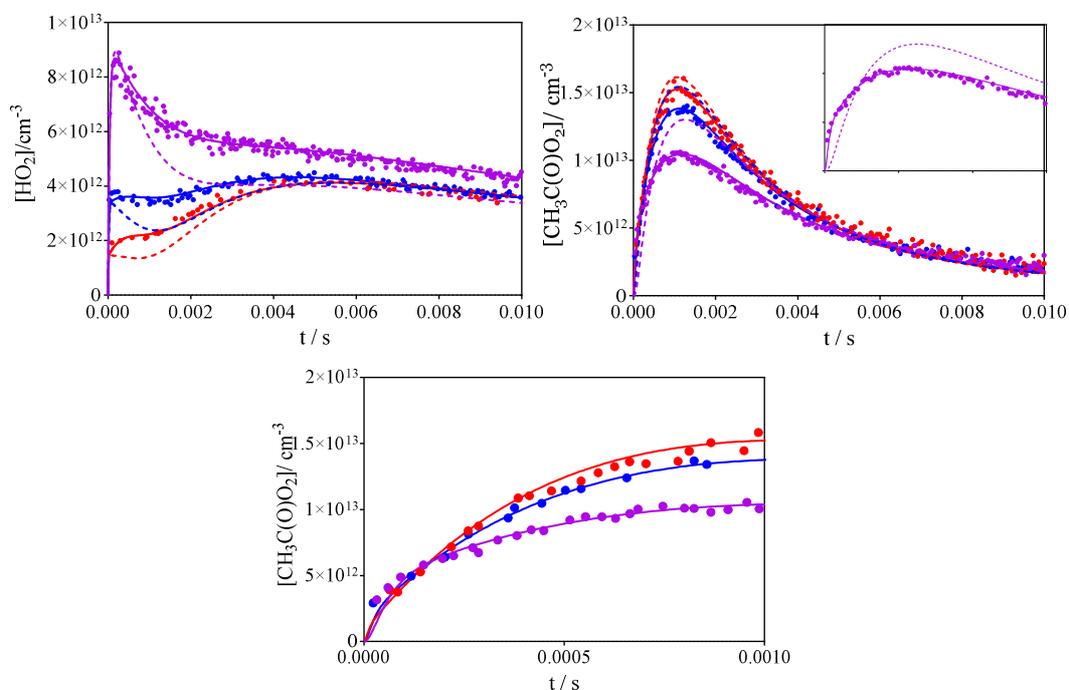


Figure 82: Série de profils de concentration de HO_2 (à gauche), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (à droite) mesurés pour $[\text{Cl}]_0 = 7,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et trois concentrations d'acétone : 5,5 (rouge), 2,5 (bleu) et $0,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (mauve). Le graphique en bas représente un zoom sur les 2

premières ms des profils temporels de la concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. L'insert du graphique à gauche représente un zoom de profils temporels de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ mesurée et théorique pour la concentration la plus basse d'acétone.

Au fur et à mesure que la concentration d'acétone diminue, la fraction de Cl atomique qui va réagir avec $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ augmente, ce qui explique la diminution de la concentration des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. La concentration initiale, à peu près constante pour les trois profils de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, peut être expliquée, par d'une part la diminution de la concentration initiale formée par l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, et d'autre part par l'augmentation de la concentration due à une formation rapide dans la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ qui peut former une fraction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ selon la réaction :



La majorité des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ va se décomposer rapidement pour donner $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et CH_2O et une faible fraction peut réagir avec l' O_2 pour donner des radicaux HO_2 .

Pour les profils de concentration théorique (en tirets) et mesurée de HO_2 , nous pouvons observer que le désaccord ne commence pas à $t = 0$ s. Pour cela, nous avons ajouté une seconde voie pour la réaction entre $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ menant à la formation du Criegee ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2$) qui va réagir, par la suite, avec $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ pour former le radical HO_2 .



Les constantes de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (R 76), de $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (R 81 a) et celle de la réaction (R 82) ont été ajustées simultanément afin de reproduire les données expérimentales de HO_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ pour les trois concentrations d'acétone. Les résultats de l'ajustement sont présentés avec des traits continus dans la Figure 82. Le Tableau 27 résume les constantes de vitesse obtenues. Les autres réactions provenant de la chimie secondaire de la réaction (R 76 a) et (R 81) sont présentées dans le Tableau 28. L'incertitude sur les constantes de vitesse correspond à l'écart inacceptable entre les profils temporels de concentration des radicaux peroxy simulés et mesurés.

Tableau 27: Constantes de vitesses des réactions (R 76), (R 81) et (R 82) utilisées pour simuler les données expérimentales de la Figure 82.

N°	Réaction	$k / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
(R 76 a)	$2 \text{ CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$	$(0,36 \pm 0,04)$
(R 76 b)	$2 \text{ CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 (\text{ROOR}) + \text{O}_2$	$(0,18 \pm 0,04)$
(R 76 c)	$2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{O}_2$	
(R 81 a)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{ClO}$	(6 ± 1)
(R 81 b)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2 + \text{HCl}$	(7 ± 1)
(R 82)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Produit}$	$(3,9 \pm 0,5) \times 10^{-3}$

Il est à noter que la réaction (R 82) a été considérée au début comme une réaction unimoléculaire au cours de laquelle le $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2$ se décompose lentement pour former HO_2 . Un exemple d'ajustement des profils temporels de concentration est présenté sur la Figure 83.

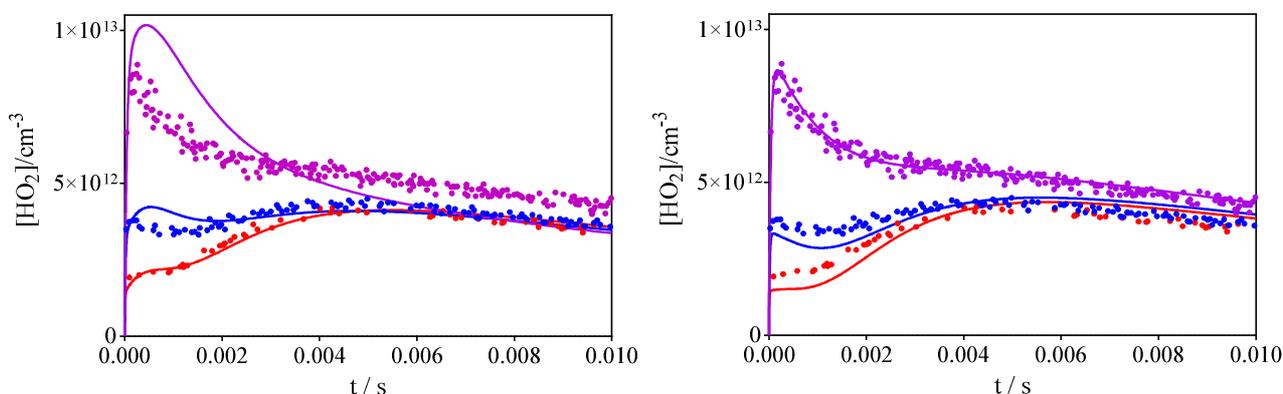


Figure 83: Profils de HO_2 repris de la Figure 82. Les données expérimentales ont été ajustées avec une vitesse de décomposition du radical Criegee $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2$ de 2145 (à gauche) et 351 s^{-1} (à droite).

Les profils temporels de concentration du graphique à gauche et à droite de la Figure 83 ont été ajustés avec une vitesse de décomposition de 2145 et 351 s^{-1} respectivement. Nous pouvons constater qu'une vitesse de décomposition constante ne permet pas de reproduire les trois profils de concentration expérimentaux de HO_2 dans toutes les conditions. La formation de HO_2 à partir de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2$ semble donc dépendre de la concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Ainsi, nous avons écarté l'hypothèse de la décomposition unimoléculaire de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2$ pour former HO_2 .

Tableau 28: Mécanismes utilisés dans le programme de simulation pour ajuster la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et sa réaction croisée avec Cl .

NO	Réactions	$k / \text{cm}^3\text{s}^{-1}$	Réf.
(R 77)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{HCl}$	$2,1 \times 10^{-12}$	[106]
(R 78)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^{-12}$	[106]
(R 83)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{produits}$	$8,25 \times 10^{-15}$	[127]
(R 76 a,b)	$2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{produits}$	2×10^{-12}	ce travail
(R 76 c)	$2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$	$3,4 \times 10^{-12}$	ce travail
(R 80)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{HO}_2$	$9,7 \times 10^{-15}$	[132]
(R 79)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	$5,4 \times 10^6$	[132]
(R 58)	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	4×10^{-12}	[133]
(R 59)	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{produits}$	4×10^{-14}	[133]
(R 61)	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{produits}$	8×10^{-12}	[133]
(R 81 a)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{ClO}$	7×10^{-11}	ce travail
(R 81 b)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2 + \text{HCl}$	6×10^{-11}	ce travail
(R 82)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{produits}$	$3,9 \times 10^{-14}$	ce travail
(R 84 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	$2,5 \times 10^{-12}$	[106]
(R 84 b)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$	$2,5 \times 10^{-12}$	[106]
(R 75 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	$7,65 \times 10^{-12}$	[106]
(R 75 b)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{O}_2$	$1,35 \times 10^{-12}$	[106]
(R 85 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1,14 \times 10^{-12}$	[106]
(R 85 b)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	$7,6 \times 10^{-13}$	[106]
(R 85 c)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	$1,9 \times 10^{-12}$	[106]
(R 54 a)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1,35 \times 10^{-11}$	ce travail

(R 54 b)	$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	7.05×10^{-12}	ce travail
(R 51)	$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	1.35×10^{-11}	ce travail
(R 52)	$\text{CH}_3\text{C(O)O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	2×10^5	[87]
(R 53)	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	3.4×10^{-13}	[119, 120]
(R 50 a)	$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow$ produits	1×10^{-11}	[106]
(R 50 b)	$\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	1×10^{-11}	[106]
(R 64 a)	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	1.3×10^{-13}	[106]
(R 64 b)	\rightarrow produits	2.2×10^{-13}	[106]
(R 65)	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow$ produits	5.2×10^{-12}	[106]
(R 44 a)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.63×10^{-12}	[65]
(R 69)	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1×10^{-10}	[106]
(R 70 a)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$	9.6×10^{-11}	[118]
(R 70 b)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow$ produits	2.4×10^{-11}	[118]
(R 86)	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	8.5×10^{-12}	[106]
(R 71)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C(O)CH}_2$	1.76×10^{-13}	[106]
(R 87 a)	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{ClO}$	9.3×10^{-12}	[134]
(R 87 b)	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HCl}$	3.4×10^{-11}	[134]
(R 55)	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1.9×10^{-15}	[106]
(R 72)	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}_2\text{H}$	1.1×10^{-10}	[121]
(R 88)	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HCO}$	7.2×10^{-11}	[106]
(R 89)	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	5.2×10^{-11}	[65]

Pour rappel, nous avons ajusté simultanément la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{O}_2$ et de sa réaction croisée avec Cl. Nous allons maintenant montrer les résultats obtenus en travaillant dans des conditions propices à l'étude séparée de ces deux constantes de vitesse.

5.5.3 Autres conditions pour la détermination de la constante de vitesse de la réaction $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$

Dans ce paragraphe les profils temporels des radicaux peroxydes : $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, HO_2 et CH_3O_2 ont été mesurés pour une série d'expériences avec quatre concentrations différentes de Cl_2 : 4,0 ; 5,7 ; 7,3 et $9,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La concentration d'acétone est $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] = 7,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Les mesures ont été réalisées à 100 Torr d' O_2 pour une concentration de $\text{O}_2 = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L'ajustement de la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ne dépend quasiment que de la concentration initiale.

Les quatre concentrations initiales de chlore atomique ont été déterminées, aussi, par photolyse en irradiant un mélange $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$. La concentration initiale de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (et donc la section efficace d'absorption) peut être déterminée dans l'hypothèse que la concentration de Cl_2 n'a pas été variée durant les mesures.

Tableau 29: Concentrations initiales mesurées pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ et Cl et celle utilisée dans le programme de simulation pour CH_2O .

$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_0$ (10^{16} cm^{-3})	$[\text{Cl}]_0$ (10^{13} cm^{-3})	$[\text{CH}_2\text{O}]$ (10^{12} cm^{-3})
7,2	12	3,2
7,2	10,4	4,0
7,2	8	1,9
7,2	5,8	1,0

Dans ces conditions, la réaction entre Cl et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ne joue un rôle important que pour les deux concentrations les plus élevées de chlore atomique. L'ajustement des profils temporels de concentration de tous les radicaux s'est fait en deux étapes. En premier lieu, nous avons ajusté les profils temporels de concentration de tous les radicaux mesurés pour les deux concentrations les plus basses de chlore atomique. Dans ce cas, la formation des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, HO_2 et CH_3O_2 ne se fait quasiment que par l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et par la chimie secondaire des produits formés. Cela nous a permis de déterminer la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et d'extraire le rapport de branchement menant à la formation des radicaux. La seconde étape consiste à ajuster simultanément tous les profils temporels de concentration des radicaux mesurés

pour chaque concentration de $[Cl]_0$ en gardant la valeur de la constante de vitesse de la réaction (R 76) et le rapport de branchement k_{76c} / k_{76} (obtenus précédemment) fixes, mais cette fois ci en ajustant les constantes de vitesse des réactions (R 81) et (R 82). Les valeurs des constantes de vitesse des réactions étudiées sont résumées dans le Tableau 30 et sont en très bon accord avec les valeurs obtenues dans le paragraphe précédent.

Tableau 30: Constantes de vitesses des réactions (R 76), (R 81) et (R 82) utilisées pour simuler les données expérimentales de la Figure 84.

N°	Réaction	$k / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
(R 76 a)	$2 \text{ CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$	$(0,36 \pm 0,04)$
(R 76 b)	$2 \text{ CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 (\text{ROOR}) + \text{O}_2$	$(0,2 \pm 0,04)$
(R 76 c)	$2\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO} + \text{O}_2$	
(R 81 a)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O} + \text{ClO}$	(6 ± 2)
(R 81 b)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2$	(7 ± 1)
(R 82)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Produit}$	$(3,9 \pm 0,5) \times 10^{-3}$

La Figure 84 montre le résultat de l'ajustement simultané de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (graphique en haut à gauche), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (graphique en haut à droite), HO_2 (graphique en bas à droite) et CH_3O_2 (graphique en bas à gauche) pour les quatre concentrations de Cl_2 . La concentration initiale de radicaux a été variée d'environ un facteur 2.

Les décroissances observées de CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ont été ajustées en prenant en compte l'absorption des trois espèces dans la même gamme de longueurs d'onde selon l'Équation 52 et l'Équation 54, respectivement. Les traits pleins représentent l'ajustement des données expérimentales en utilisant le mécanisme réactionnel mentionné dans le Tableau 28. La courbe en tirets représente l'ajustement de profils de concentration de HO_2 pour $[Cl]_0 = 1,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ sans prendre en compte la réaction $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$. Pour bien ajuster le profil de concentration de HO_2 mesuré pour la plus basse concentration de Cl_2 (en mauve) la section efficace d'absorption de HO_2 a été changée de -15% , i.e le modèle surestime légèrement la concentration de HO_2 .

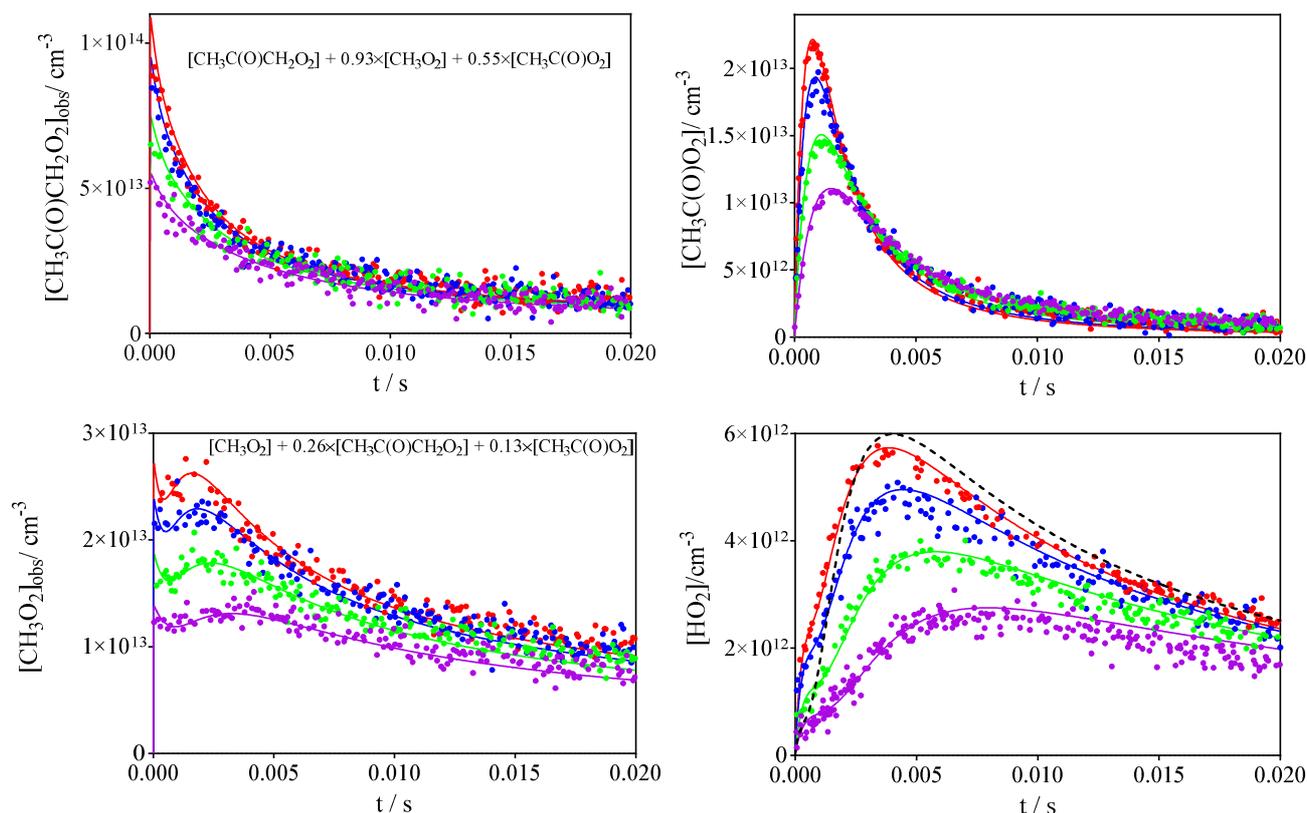


Figure 84: Série de profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (en haut à droite), HO_2 (en bas à droite) et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (en haut à gauche) et de CH_3O_2 (en bas à gauche), mesurés simultanément à 100 Torr d' O_2 et pour quatre concentrations différentes de Cl_2 .

Un modèle initial qui ne prend pas en compte la réaction entre Cl et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ n'a pas permis de reproduire le profil de concentration de HO_2 pour la concentration la plus élevée de Cl_0 (courbe en tirets noir), la variation de la concentration modélisée de HO_2 en fonction du temps montre une formation lente dans la fenêtre temporelle entre 0 et 4 ms (voir Figure 85). Il est à noter que cette variation lente a aussi été observée par de Zuraski et al [127] dans leurs travaux sur la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$. Pour corriger ce désaccord, les auteurs ont accéléré la constante de vitesse de la réaction entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$ et O_2 par un facteur deux.

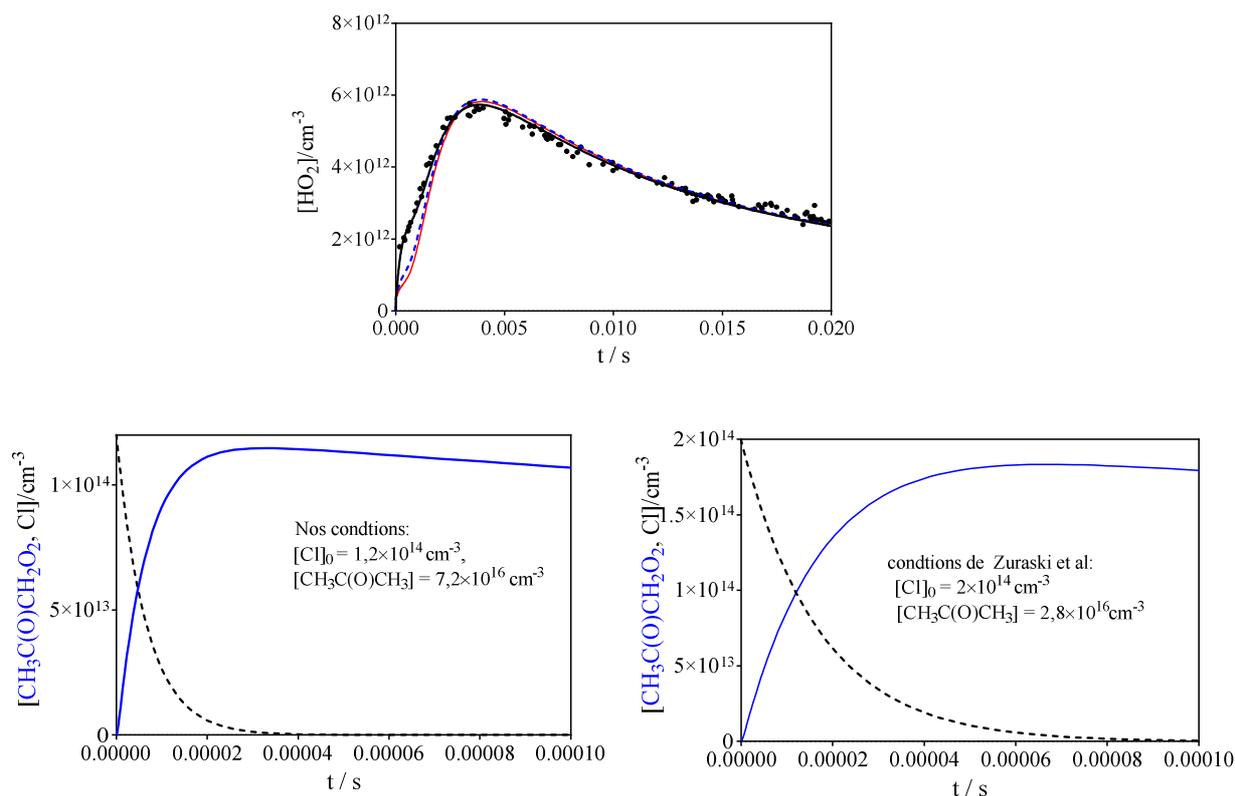


Figure 85: Profils de concentration mesurée (en noir) de la Figure 84 et calculée (en rouge) pour HO₂ sans prendre en compte la réaction Cl + CH₃C(O)CH₂O₂. La ligne en tirets bleu indique l'ajustement du profil temporel de concentration de HO₂ avec une accélération d'un facteur deux pour la constante de vitesse de la réaction (R 80). La figure en bas à gauche et à droite représente un zoom sur 0,1 ms du profil calculé de CH₃C(O)CH₂O₂ (trait plein en bleu) et de Cl (tirets en noir) la plus élevée de CH₃C(O)CH₃ et Cl dans nos conditions et dans les conditions de Zuraski et al [127], respectivement.

Nous observons que la concentration de Cl n'est pas nulle pendant que CH₃C(O)CH₂O₂ se forme. Dans les travaux de Zuraski et al [127], il s'est avéré que la réaction de Cl avec CH₃C(O)CH₂O₂ peut jouer un rôle encore plus important dans leurs conditions, comparé à nos conditions. En effet, la durée de vie théorique de Cl dans les conditions de Zuraski et al. [127] est ~ 2 fois plus longue comparé à nos conditions, car typiquement, ils ont utilisé des concentrations plus basses en CH₃C(O)CH₃.

Pour étudier les deux réactions (R 81) et (R 82) dans d'autres conditions, nous avons réalisé une série d'expériences pour quatre concentrations différentes de Cl₂ mais cette fois-ci la concentration de CH₃C(O)CH₃ est de 5 à 7×10¹⁵ cm⁻³, i.e. ~ 10 fois moins par rapport à celle utilisée précédemment. Dans ces conditions, les réactions (R 81) et (R 82) deviennent des réactions majeures. Le tableau ci-dessous recense les quatre concentrations de Cl₂, de chlore atomique mesuré, de CH₃C(O)CH₃ et de CH₂O utilisés dans le programme de simulation et la concentration initiale mesurée de CH₃C(O)CH₂O₂.

Tableau 31: Comparaison entre la concentration mesurée de $[Cl]_0$ et celle de $[CH_3C(O)CH_2O_2]_0$ pour chaque concentration des précurseurs $[CH_3C(O)CH_3]$ et $[Cl_2]$.

$[CH_3C(O)CH_3] / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$[Cl_2] / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$[Cl]_0 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$[CH_3C(O)CH_2O_2]_0 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$[CH_3C(O)CH_2O_2]_0 / [Cl]_0$
7	8,9	8,9	5,04	0,56
7	7,3	7,2	4,4	0,61
6	5,6	6,0	3,8	0,63
5	4,0	4,4	3	0,68

Dans ces conditions, au moins 32% de la concentration de chlore atomique générée dans le réacteur a réagi avec le radical $CH_3C(O)CH_2O_2$. L'ajustement des profils de concentrations des radicaux $CH_3C(O)CH_2O_2$, $CH_3C(O)O_2$ et HO_2 est donc très sensible à la constante de vitesse de la réaction entre Cl et $CH_3C(O)CH_2O_2$. De la même manière, les quatre profils temporels de concentration de chaque radical ont été ajustés simultanément en utilisant le même mécanisme réactionnel mentionné dans le Tableau 28 et il s'est avéré que les constantes de vitesse des réactions (R 81) et (R 82) mentionnées précédemment permettent de bien reproduire les données expérimentales.

Les résultats sont présentés dans la Figure 86. Les traits pleins représentent l'ajustement des données expérimentales en utilisant le mécanisme réactionnel mentionné dans le Tableau 28 et en prenant en compte des réactions (R 81) et (R 82). Les profils temporels de concentration en tirets noir sont tracés pour la concentration la plus élevée de Cl_2 et ont été calculés sans prendre en compte les réactions (R 81) et (R 82). L'insert de la figure à droite présente un zoom du profil de concentration mesurée et calculée de $CH_3C(O)O_2$ pour la concentration la plus élevée de Cl_2 . Pour bien ajuster les données expérimentales les sections efficaces d'absorption du radical HO_2 mesurées pour la plus élevée et la plus basse concentration de chlore ont été changées de -12% et -15% respectivement.

Nous observons que sans tenir compte de la contribution des réactions (R 81) et (R 82), les radicaux Cl , générés dans le réacteur, ont tous été supposés transformés en $CH_3C(O)CH_2O_2$ à partir de la réaction avec $CH_3C(O)CH_3$, ce qui explique le désaccord entre les profils temporels de concentration initiale mesurée et calculée de $CH_3C(O)O_2$ qui est, dans ce cas, formé directement à partir de l'auto-réaction de $CH_3C(O)CH_2O_2$. Dans la fenêtre temporelle entre 0 et 1 ms (insert de la figure à droite), nous observons

une formation lente du profil théorique en tirets noir par rapport aux données expérimentales. Cela confirme à nouveau la formation rapide de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ à partir de la réaction (R 81). Pour le profil de HO_2 en tirets noir, nous observons une décroissance rapide par rapport aux points de données à partir de la première milliseconde. Cela est expliqué par la réaction entre HO_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ mais également par l'absence des réactions (R 81) et (R 82) qui servent à compenser cette décroissance rapide.

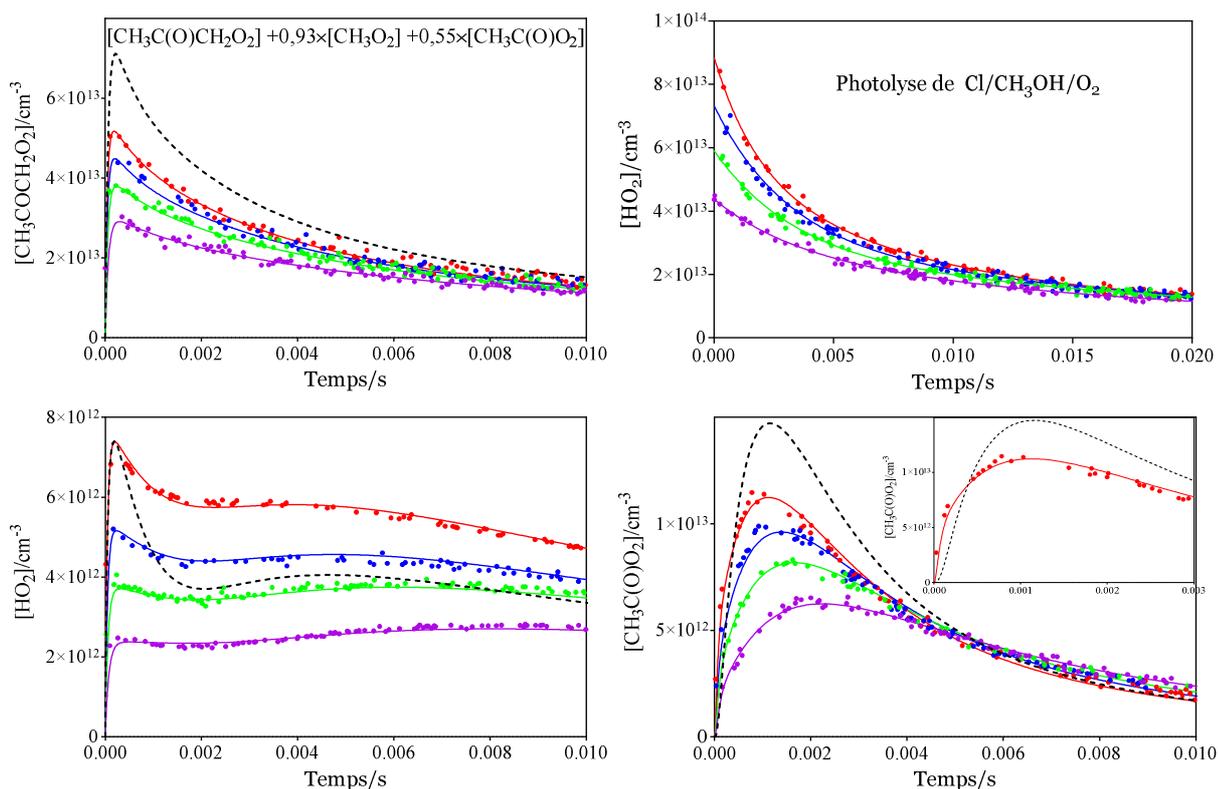


Figure 86: Série de profils de concentration de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (en bas à droite), HO_2 (en bas à gauche) et observés de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ (en haut à gauche) pour quatre concentrations différentes de Cl comprises entre $4,4$ et $9,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Graphe en haut à droite: mesure de la concentration de Cl atomique en remplaçant le $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ par CH_3OH .

5.5.4 Comparaison avec la littérature

Pour rappel, la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ recommandée par l'IUPAC est ~ 2 fois plus rapide que celle obtenue par les travaux récents de Zuraski et al. [127]. Le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux est également différent. Le Tableau 32 résume les valeurs de k_{76} et k_{76c}/k_{76} recommandées par l'IUPAC [106], obtenues par Zuraski et al. [124] et les valeurs obtenues dans le cadre de ce travail :

Tableau 32: Comparaison des données de k_{76} et k_{76c}/k_{76} obtenues dans le cadre de ce travail et les données recommandées par l'IUPAC [106] et obtenus récemment par Zuraski et al [127].

	IUPAC	Zuraski et al.	Ce travail
$K_{76}/10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$(8 \pm 0,3)$	$(4,8 \pm 0,8)$	$(5,3 \pm 0,8)$
k_{76c}/k_{76}	$(0,63 \pm 0,12)$	$(0,33 \pm 0,13)$	$(0,63 \pm 0,09)$

La Figure 87 montre la décroissance de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 de la Figure 84 pour la concentration la plus élevée de Cl_0 ($[\text{Cl}]_0 = 1,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Les traits pleins représentent le résultat de l'ajustement des données expérimentales en utilisant la constante de vitesse et le rapport de branchement obtenu dans le cadre de ce travail. Les courbes en tirets rouge et bleu représentent l'ajustement des points de données en utilisant la constante de vitesse et les rapports de branchement de la voie radicalaire recommandés par l'IUPAC et obtenus récemment par Zuraski et al. [127], respectivement.

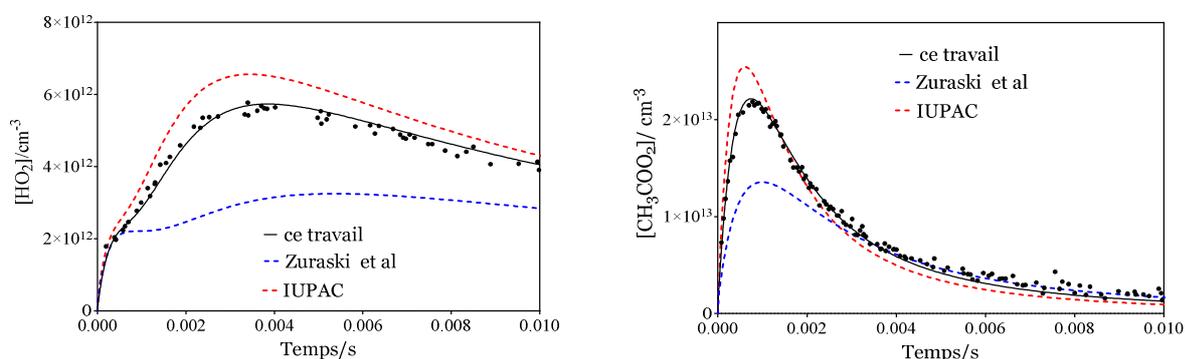


Figure 87: Profils temporels de la concentration de HO_2 (à gauche) et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ (à droite) ajustés à partir de la constante de vitesse de la réaction (R 76) et le rapport de branchement k_{76c}/k_{76} recommandés par l'IUPAC [106] (tirets rouges), obtenus par Zuraski et al [127] (tirets bleus) et par les valeurs obtenues dans le cadre de ce travail (traits plein).

Comme on le voit clairement, la variation de la concentration en fonction du temps de HO_2 et de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ est trop lente par rapport aux données expérimentales pour les valeurs de k_{76} et de k_{76c}/k_{76} obtenus par Zuraski et al. [127]. Cette différence est directement liée au rapport de branchement. Pour les données de l'IUPAC [106], la différence est moins prononcée entre les profils de concentration calculée et théorique de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 .

5.6 Conclusion

Dans ce travail, les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, CH_3O_2 et HO_2 ont été détectés, pour la première fois simultanément grâce aux deux voies de cw-CRDS.

La section efficace d'absorption de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ à $7491,31\text{cm}^{-1}$ a été mesurée, pour la première fois, à 100 Torr d' O_2 . La valeur déterminée est $\sigma_{(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2, 7491,31\text{cm}^{-1})} = 6,5 \times 10^{-21}\text{cm}^2$.

Les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et CH_3O_2 n'ont pas été détectés sélectivement et ont été considérés comme une somme d'absorption simultanée de trois espèces différentes. Cependant, la connaissance de la section efficace d'absorption de chaque radical peroxy ainsi que la quantification sélective du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ à $6497,94\text{cm}^{-1}$ nous a permis de suivre la concentration observée des radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et CH_3O_2 :

$$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_{\text{obs } t} = 0,93 \times [\text{CH}_3\text{O}_2]_t + 0,55 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]_t + [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_t \quad \text{Équation 55}$$

$$[\text{CH}_3\text{O}_2]_{\text{obs } t} = [\text{CH}_3\text{O}_2]_t + 0,13 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]_t + 0,26 \times [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2]_t \quad \text{Équation 56}$$

La constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ a été déterminée à 100 Torr d' O_2 . La constante de vitesse de l'auto-réaction du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ a été déterminée à $k_{76} = (5,3 \pm 0,8) \times 10^{-12}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$. Le rapport de branchement k_{76c}/k_{76} a été déterminé à $(0,63 \pm 0,1)$ ce qui est en bon accord avec les données de l'IUPAC [106], mais deux fois plus élevé que les données de Zuraski et al [127] :

Tableau 33: Comparaison entre les données de k_{76} et k_{76c}/k_{76} obtenues dans le cadre de ce travail et celles obtenues dans les travaux de Zuraski et al. [127] et recommandées par l'IUPAC [106].

	IUPAC	Zuraski et al.	Ce travail
$k_{76}/10^{-12}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$	$(8 \pm 0,3)$	$(4,8 \pm 0,8)$	$(5,3 \pm 0,8)$
k_{76c}/k_{76}	$(0,63 \pm 0,12)$	$(0,33 \pm 0,13)$	$(0,63 \pm 0,1)$

La constante de vitesse de la réaction croisée entre les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et Cl a été mesurée pour la première fois grâce à une technique de mesure simultanée et sélective

des concentrations absolues des deux radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 dans le proche IR à savoir par cw-CRDS. La valeur de cette constante de vitesse est $k_{81} = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Les constantes de vitesse des voies (R 81 a) et (R 81 b) sont respectivement $(6 \pm 2) \times 10^{-11}$ et $(7 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La constante de vitesse de la réaction (R 82) est $(3,9 \pm 0,5) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Conclusions et perspectives

L'atmosphère peut être considérée comme un grand réacteur chimique dans lequel divers types de réactions peuvent se produire. Comme discuté précédemment, les radicaux peroxy sont des intermédiaires importants dans les processus chimiques de la troposphère à la fois dans un environnement pollué et propre. L'auto-réaction des radicaux peroxy domine la chimie troposphérique dans les environnements propres et cette chimie n'est néanmoins pas encore très bien connue. Cette thèse était consacrée aux études cinétiques de réactions pertinentes, y compris les radicaux HO₂ et RO₂, pour mieux comprendre leurs mécanismes d'oxydation dans un environnement à faibles émissions de NO_x. Après une introduction sur le rôle des radicaux peroxy dans la photochimie de la troposphère soulignant le rôle important du HO₂ et des radicaux RO₂ comme intermédiaires des réactions et leur inter-conversion avec les radicaux OH, une brève description des principes fondamentaux des techniques existantes utilisées pour la détection de ces trois radicaux était présentée.

Le chapitre 2 présente une description détaillée de l'instrumentation et des techniques expérimentales utilisées pour l'ensemble du travail de cette thèse, nommées spectroscopie à temps de déclin d'une cavité optique (cw-CRDS) et Fluorescence Induite par Laser (FIL).

Le chapitre 3 présente les résultats et discussions sur la section efficace d'absorption des radicaux DO₂ et HO₂ dans le proche infrarouge pour différentes pressions. La connaissance de la section efficace de HO₂ et DO₂ nous a permis de déterminer la constante de vitesse de l'auto réaction de DO₂ et pour la première fois la réaction croisée entre HO₂ et DO₂ à différentes pressions. Ces constantes de vitesse montrent une dépendance à la concentration du D₂O (précurseur utilisé pour former les radicaux DO₂).

Dans le chapitre 4, le spectre d'absorption dans le proche IR pour la transition électronique et la section efficace d'absorption pour différentes longueurs d'onde d'absorption a été présenté. Les sections efficaces d'absorption des radicaux HO₂ et CH₃O₂ ont été mesurés pour la première fois à 100 Torr d'O₂. La constante de vitesse de l'auto-réaction de CH₃C(O)O₂ a été déterminée comme étant égale à $(1,35 \pm 0,3) \times 10^{-12}$ cm³ s⁻¹ et celle de la réaction croisée avec CH₃O₂ égale à $(2,05 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ cm³ s⁻¹ qui est près d'un facteur de 2 plus rapide que la valeur recommandée par l'IUPAC [103].

Un rapport de branchement de 0,68 a été déterminé pour la voie menant à la formation des radicaux pour la réaction croisée entre CH_3O_2 et $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$. Le désaccord a été expliqué par le fait que les travaux précédents ont été effectués avec des techniques d'absorption UV, dont les données sont difficiles à évaluer.

Dans le chapitre 5, la détection simultanée des 4 radicaux, à savoir $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$, CH_3O_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et HO_2 a été réalisée pour la première fois grâce au deux voies cw-CRDS. La section efficace d'absorption du radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ a été déterminée pour la première fois dans la région à $7491,31 \text{ cm}^{-1}$. La connaissance de $\sigma_{\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2}$ nous a permis de déterminer la constante de vitesse de l'auto-réaction de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ et le rapport de branchement de la voie menant à la formation des radicaux. La constante de vitesse de la réaction croisée entre $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ a été également déterminée pour la première fois.

Grace à la technique cw-CRDS nous pouvons détecter sélectivement plusieurs radicaux de type RO_2 dans la région du proche IR. Nous avons déjà pu détecter le radical éthyleperoxyde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) à 7596 cm^{-1} et mesurer la constante de vitesse de sa réaction croisée avec HO_2 . Il est donc intéressant d'étudier la cinétique des réactions moins connues mettant en jeu ce radical comme : $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$.

Le système expérimental peut être utilisé également dans le futur pour étudier des réactions de type Halogènes + RO_2 . Il est donc intéressant d'installer une autre technique de détection dans la région UV pour détecter : Criegee, des radicaux peroxydes RO_2 et des espèces Halogénés à savoir ClO , BrO , I_2 et IO .

Bibliographie

- [1] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, 2016.
- [2] R. C. S. Delmas, J.M. Verstraete, H. Ferré, , *Atmosphère, océan et climat.*, 2007.
- [3] J. J. Tyndall and G. S. Orlando, «Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 6294–6317, Sep. 2012.
- [4] D. Stone, L. K. Whalley, and D. E. Heard, «Tropospheric OH and HO₂ radicals: field measurements and model comparisons,» *Chemical Society Reviews*, vol. 41, p. 6348–6404, 2012.
- [5] D. E. Heard and M. J. Pilling, «Measurement of OH and HO₂ in the Troposphere,» *Chem. Rev.*, vol. 103, p. 5163–5198, Dec. 2003.
- [6] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, 1999.
- [7] J. Mao, X. Ren, D. M. Van Duin, R. C. Cohen, J.-H. Park, A. H. Goldstein, F. Paulot, M. R. Beaver, J. D. Crouse, P. O. Wennberg, J. P. DiGangi, S. B. Henry, F. N. Keutsch, C. Park, G. W. Schade, G. M. Wolfe, J. A. Thornton, and W. H. Brune, «Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 12, p. 8009–8020, 2012.
- [8] E. C. Tuazon, W. P. L. Carter, R. Atkinson, Jr. J.N Pitts, «The gas phase reaction of of hydrazine and ozone: A nonphotolytic source of OH radical rate constants,» *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 15, pp. 619-629, 1983.
- [9] R. G. W. Norrish, G. Porter, «Chemical Reactions Produced by Very High Light Intensities,» *Nature (London, United Kingdom)*, vol. 164, p. 658, 1949.
- [10] C.A. Cantrell and D.H. Stedman, «possible technique for the mesasurement of atmospheric peroxy radicals,» *Geophys. Res. Lett.*, vol. 9, pp. 846-849, 1982.
- [11] A. E. Parker, P. S. Monks, K. P. Wyche, J. M. Balzani-Lööv, J. Staehelin, S. Reimann, G. Legreid, M. K. Vollmer, M. Steinbacher, «Peroxy radicals in the Summer free troosphere: Seasonality and potential for heterogeneous loss,» *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 1989-2006 , 2009.
- [12] K. Miyazaki, A. E. Parker, C. Fittschen, P. S. Monks, «A new technique for the selective measurement of atmospheric peroxy radicals of HO₂ and RO₂ using a denud method,» *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 3, pp. 1547-1554, 2010.

- [13] Y. Liu, R. Morales-Cueto, J. Hargrove, D. Medina, J. Zhang, «Measurements of peroxy radicals using Chemical amplification-Cavity ring down spectroscopy,» *Enviren. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 7791-7796, 2009.
- [14] C.M. Mihele, M. Mozurkewich, D.R. Hastie, «Radical Loss in a Chain Reaction of CO and NO in the Presence of Water: Implications for the Radical Amplifier and Atmospheric Chemistry,» *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, p. 145–152, 1999.
- [15] Y. Sadanaga, J. Matsumoto, K. Sakurai, R. Isozaki, S. Kato, T. Nomaguchi, H. Bandow, Y. Kajii, «Development of a measurement system of peroxy radicals using a chemical amplification/laser induced fluorescence technique,» *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, p. 864–872, 2004.
- [16] E. C. Wood, B.L. Deming, S. Kundu, «Ethane-Based Chemical Amplification Measurement Technique for Atmospheric Peroxy Radicals,» *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 4, pp. 15-19, 2017.
- [17] K. Miyazaki, A. E. Parker, C. Fittschen, P. S. Monks, and Y. Kajii, «A new technique for the selective measurement of atmospheric peroxy radical concentrations,» *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 3, p. 1547–1554, Nov. 2010..
- [18] H. Fuchs et al, «Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration,» *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 5, p. 1611–1626, Jul. 2012.
- [19] S. Forget, *Optique des Lasers et Faisceaux Gaussiens*, [Online]. Available: http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M01_Co3/co/OPI_fr_M01_Co3_web.html..
- [20] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Book, 1996.
- [21] H. Kogelnik and T. Li, «Laser beams and resonators,» *Appl. Opt.*, vol. 5, p. 1550–1567, 1966.
- [22] U. W. Hochstrasser, Orthogonal polynomials. In: *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*. Ed. by M. Abramowitz and I. Stegun. United States National Bureau of Standards, Chap. 22, p. 775, 1972., p. 775.
- [23] V. Sanders, High precision reflectivity measurement technique for low loss lasers mirrors", *Proceedings of the National Aerospace and electronics conference*, 1977.
- [24] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, and C. S. Masser, «Mirror reflectometer based on optical cavity decay time,» *Appl. Opt.*, vol. 23, p. 1238–1245, Apr. 1984.

- [25] A. O’Keefe and D. A. G. Deacon, «Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 59, p. 2544–2551, Dec. 1988.
- [26] K. K. Lehmann, «Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection, US5528040,» Juin 1996.
- [27] G. Berden, R. Englen, *Cavity Ring-Down Spectroscopy Techniques and Applications*, Edition wiley, 2009.
- [28] I. Davidson and M. Johnson , Jablonski Energy Diagram.” [Online]. Available: [http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/..](http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/)
- [29] G. P. Smith and D. R. Crosley, «A photochemical model of ozone interference effects in laser detection of tropospheric OH,» *J. Geophys. Res.*, vol. 95, n°110,, p. 16427–16442, Sep. 1990.
- [30] D. E. Heard, «Atmospheric field measurement of the hydroxyl radicals using laser-induced fluorescence spectroscopy,» *Annu Rev. Chem*, vol. 57, pp. 191-216, 2006.
- [31] L. K. Whalley, M.A. Blitz, M. Desservettaz, P. W. Seakins, D. E. Heard, «Reporting the sensitivity of Laser induced Fluorescence Instruments Used For HO₂ to an Interference From RO₂ Radicals and Introducing a nouvel Approach That enables HO₂ and RO₂ type types to be selectively measured,» *Atmos. Meas. Tech*, vol. 6, p. 3425, 2013.
- [32] D. Amedro, K. Miyazaki, A. Parker, C. Schoemaeker, and C. Fittschen,, «Atmospheric and kinetic studies of OH and HO₂ by the FAGE technique,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, p. 78–86, 2012.
- [33] A. E. Parker, C. Jain, C. Schoemaeker, P. Szriftgiser, O. Votava, and C. Fittschen, «Simultaneous, time-resolved measurements of OH and HO₂ radicals by coupling of high repetition rate LIF and cw-CRDS techniques to a laser photolysis reactor and its application to the photolysis of H₂O₂,» *Applied Physics B*, vol. 103, pp. 725-733, Jun. 2011.
- [34] O. Votava, M. Mašát, A. E. Parker, C. Jain, and C. Fittschen, «“Microcontroller based resonance tracking unit for time resolved continuous wave cavity-ringdown spectroscopy measurements,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, p. 43110, 2012.
- [35] J. Thiebaud and C. Fittschen, «Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO₂ radical,» *Applied Physics B*, vol. 85, p. 383–389, Nov. 2006.

- [36] J. Thiébaud, «développement d'un spectromètre à cavité optique de haute finesse couplé à la photolyse laser-Mesures spectroscopiques et cinétiques du radical HO₂,» *Thèse, Université Lille 1*, 2007.
- [37] A. Emmanuel, «Kinetic study of reactions with interest to atmospheric chemistry by simultaneous detection of OH and RO₂ radicals coupled to laser photolysis,» *Thesis, Université de Lille 1*, 2017.
- [38] A. Asapect, C. Fabre, G. Grynberg, «Optique Quantique: Lasers,» 2003.
- [39] «Sirah Dye Laser: Service Manual: Pulsed Dye laser,» 2009.
- [40] S. Dusanter, D. Vimal, P. S. Stevens, R. Volkamer, and L. T. Molina, «Measurements of OH and HO₂ concentrations during the MCMA-2006 field campaign–Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument,» *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, p. 1665–1685, 2009.
- [41] W. W. Koch, and S. W. Chow, «Semiconductor-Laser Fundamentals,» 2010.
- [42] L. E Christensen, M. Okumura, S. P Sander et al., «Kinetics of HO₂ +HO₂ → H₂O₂ + O₂: implications for stratospheric H₂O₂,» *Geophys Res Lett.*, vol. 29, p. 1299, 2002.
- [43] M. Mozurkewich and S. W. Benson, «Self-Reaction of HO₂ and DO₂:Negative temperature dependence and pressure effects,» *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 17, pp. 787-807, 1985.
- [44] N. Kanno, K. Tonokura, A. Tezaki and M. Koshi, « Water dependence of the HO₂ self reaction: kinetics of the HO₂-H₂O complex.,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, pp. 3153-3158, 2005.
- [45] D. Stone and D. M Rowley, «Kinetics of the gas phase HO₂ self-reaction: effects of temperature, pressure, water and methanol vapours,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 2156-2163, 2005.
- [46] E. J. Hamilton and R.-R Lii, «The dependence on H₂O and on NH₃ of the kinetics of the self-reaction of HO₂ in the gas-phase formation of HO₂-H₂O and HO₂-NH₃ complexes,» *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 9, pp. 875-885, 1977.
- [47] Y. Tang, G. S. Tyndall and J.J Orlando, «Spectroscopic and kinetic properties of HO₂ radicals and the enhancement of the HO₂ self reaction by CH₃OH and H₂O,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 369-378, 2010.

- [48] M. E. Jenkin, R. A. Cox, G. D. Hayman, and L. J. Whyte, «Kinetic study of the reactions $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ using molecular modulation spectroscopy,» *Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 84, p. 913–930, Jan. 1988.
- [49] M. J. Elrod, D. L. Ranschaert, and N. J. Schneider, «Direct kinetics study of the temperature dependence of the CH_2O branching channel for the $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ reaction,» *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 33, p. 363–376, Jun. 2001.
- [50] R. Patrick, J. R. Barker and D. M. Golden, «Computational study of the hydroperoxo + hydroperoxo and hydroperoxo-d + hydroperoxo-d reactions,» *J. Phys. Chem.*, vol. 88, pp. 128-136, 1984.
- [51] E. G. Estupiñán, J. D. Smith, S. J. Klippenstein and C. A. Taatjes, «Measurements and modeling of DO_2 formation in the reactions of C_2D_5 and C_3D_7 radicals with O_2 ,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 4015- 4030, 2007.
- [52] B. A. Tyndall and G. S. Thrush, «Reactions of HO_2 studied by flash photolysis with diode-laser spectroscopy,» *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 78, pp. 1469-1475, 1982.
- [53] N. A. Martin and B. A. Thrush, «The disproportionation of DO_2 radicals studied by infrared laser spectroscopy,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 153, pp. 200-202, 1988.
- [54] R. Atkinson, D. L. Bauch, R. A. Cox et al, «IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry,» *Web Version*, pp. 1-56, December 2001.
- [55] E. Assaf, O. Asvany, O. Votava, S. Batut, C. Schoemaeker, C. Fittschen, «Measurement of line strengths in the $\tilde{A}2A' \leftarrow X\tilde{\sim}2A''$ transition of HO_2 and DO_2 ,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, vol. 201, pp. 161-170, 2017.
- [56] C. A. Taatjes and D. Boh, «Time-resolved wavelength modulation spectroscopy measurements of HO_2 kinetics,» *Applied optics*, vol. 36, p. 5817–5821, 1997.
- [57] L. Onel, A. Brennan, M. Gianella et al., «An intercomparison of HO_2 measurements by fluorescence assay by gas expansion and cavity ring-down spectroscopy within HIRAC (highly instrumented reactor for atmospheric chemistry,» *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, vol. 10, pp. 4877-4894, 2017.
- [58] J. Thiebaud, A. Aluculesei, and C. Fittschen, «Formation of HO_2 radicals from the photodissociation of H_2O_2 at 248nm,» *J. Chem. Phys.*, vol. 126, pp. 186-101, May. 2007.
- [59] A. M. Knepp, G. Meloni, L. E. Jusinski, C. A. Taatjes, C. Cavallotti, and S. J. Klippenstein, «Theory, measurements, and modeling of OH and HO_2 formation in

- the reaction of cyclohexyl radicals with O₂ , vol., no., pp.,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 4315–43, Aug. 2007.
- [60] J. Yi, C. Bahrini, C. Schoemaeker, C. Fittschen, and W. Choi,, «Photocatalytic Decomposition of H₂O₂ on Different TiO₂ Surfaces Along with the Concurrent Generation of HO₂ Radicals Monitored Using Cavity Ring Down Spectroscopy,». C, vol. 116,» *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 10090–10097,, May 2012.
- [61] E. H. Fink and D. A. Ramsay, «High-Resolution Study of the $\tilde{A}^2A' \rightarrow X^2A''$ Transition of HO₂: Analysis of the 000–000 .,» *Band Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 185, p. 304–324, Oct. 1997.
- [62] E. H. Fink and D. A. Ramsay, « High-resolution study of the $\tilde{A}^2A' \rightarrow X^2A''$ transition of DO₂: analysis of the 000–000 band.»,» *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 216, n°12, pp. 322-334, 2002.
- [63] E. Assaf, L. Liu, C. Schoemaeker and C. Fittschen, «Absorption spectrum and absorption cross sections of the 2ν₁ band of HO₂ between 20 and 760 Torr air in the range 6636 and 6639 cm⁻¹,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 211, pp. 107-114, 2018.
- [64] N. brahim, J. Thiebaud, J. Orphal, C. Fittschen, «Air-broadening coefficients of the HO₂ radical in the 2ν₁ band measured using cw- CRDS. 2007;242:64-69.,» *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 242, p. 64–69, Mar. 2007.
- [65] R. Atkinson et al, «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 4, p. 1461–1738, Sep. 2004.
- [66] S. P. Sander, M. Peterson and R. T. Patrick, «Kinetics studies of the hydrogen dioxide + hydrogen dioxide and deuterium dioxide + deuterium dioxide reactions at 298 K,» *J. Phys. Chem.* , vol. 86, pp. 1236-1240, 1982.
- [67] L. E. Christensen, M. Okumura, J. C. Hansen, S. P. Sander, and J. S. Francisco,, «Experimental and ab Initio Study of the HO₂·CH₃OH Complex: Thermodynamics and Kinetics of Formation,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, p. 6948–6959, Jun. 2006.
- [68] L. E. Christensen, «Laboratory studies of atmospherically important gas-phase peroxy radical reactions,» *Thesis California Institute of Technology*, 2003.
- [69] P. Pagsberg, J. Munk, A. Sillesen, A. Anastasi , «UV spectrum and kinetics of hydroxymethyl radicals,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 146, pp. 375-381, 1988.

- [70] C. C. Kircher and S. P. Sander, «Kinetics and mechanism of hydroperoxo and hydroperoxo-d disproportionations,» *J. Phys. Chem.*, vol. 88, p. 2082–2091, May. 1984.
- [71] N. A. Martin and B. A. Thrush, «The disproportionation of DO_2 radicals studied by infrared laser spectroscopy,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 153, p. 200–202, Dec. 1988.
- [72] A. W. Jasper, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, «J. Secondary Kinetics of Methanol Decomposition: Theoretical Rate Coefficients for $^3\text{CH}_2 + \text{OH}$, $^3\text{CH}_2 + ^3\text{CH}_2$, and $^3\text{CH}_2 + \text{CH}_3$,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 8699-8707, 2007.
- [73] A. B. Guenther, X. Jiang, C. L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L. K. Emmons, et al., «The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. ;,» *Geosci Model Dev.*, vol. 1, p. 5, 2012.
- [74] H. B. Singh, M. Kanakidou, P. J. Crutzen and D. J. Jacob, «High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere,» *Nature*, vol. 50, p. 378, 1995.
- [75] E. C. Tuazon and R. Atkinson, «A product study of gas-phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NO_x ,» *Int. J. Of Chem. Kinet.*, vol. 21, pp. 1141-1152, 1989..
- [76] E. V. Fischer, D. J. Jacob, R. M. Yantosca, M. P. Sulprizio, D. B. Millet, J. Mao et al., «Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution. . .,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 2679-98, 2014;.
- [77] D. Tan, I. Faloon, J. B. Simpas, W. Brune, P. B. Shepson, T. L. Couch, et al., «HO_x budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign,» *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 106, n°1, pp. 24407-24427, 2001.
- [78] J. Lelieveld, T. M. Butler, J. N. Crowley, T. J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld et al., «Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest,» *Nature*, vol. 452, pp. 737-740, 2008.
- [79] A. Hofzumahaus, F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, et al., «Amplified trace gas removal in the troposphere,» *Science*, vol. 324, pp. 1702-1704, 2009.
- [80] G. M. Wolfe, J. A. Thornton, N. C. Bouvier-Brown, A. H. Goldstein, J. H. Park, M. McKay et al., «The Chemistry of Atmosphere-Forest Exchange (CAFE) Model - Part 2: Application to BEARPEX-2007 observations;.,» *Atmos Chem Phys.*, vol. 11, pp. 1269-1294, 2011.

- [81] A. S. Hasson, G. S. Tyndall, J. J. Orlando, «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*, vol. 108, pp. 5979-89, 2004.
- [82] T. J. Dillon and J. N. Crowley, «Direct detection of OH formation in the reaction of HO₂ with CH₃C(O)O₂ and other substituted peroxy radicals,» *Atmos Chem Phys.*, vol. 8, pp. 4877-4889, 2008.
- [83] C. B. M. Groß, T. J. Dillon, G. Shuster, J. Lelieveld, J. N. Crowley, «Direct Kinetic Study Of OH and O₃ Formation in the reaction of CH₃C(O)O₂ with HO₂,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, pp. 974-985, 2014.
- [84] F. A. F. Winiberg, T. J. Dillon, S. C. Orr, C. B. M. Groß, I. Bejan, C. A. Brumby et al., «Direct measurements of OH and other product yields from the HO₂ + CH₃C(O)O₂ reaction,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 4023-4042, 2016.
- [85] A. O. Hui, M. Fradet, M. Okumura, S. P. Sander, « 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*, vol. 123, p. 3655, 2019.
- [86] G. Moortgat, B. Veyret, R. Lesclaux, «Absorption spectrum and kinetics of reactions of the acetylperoxy radicals,» *J. Phys. Chem.*, vol. 93, pp. 2362-2368, 1989.
- [87] C. M. Roehl, D. Bauer, G. K Moortgat, «Absorption Spectrum and Kinetics of the Acetylperoxy Radical,» *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 4038-4047, 1996.
- [88] M. M. Maricq, J. J. Szente, «The CH₃C(O)O₂ Radical. Its UV Spectrum, Self-Reaction Kinetics, and Reaction with CH₃O₂,» *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 4507-4513, 1996.
- [89] E. Villenave, R. Lesclaux, «Kinetics of the Cross Reactions of CH₃O₂ and C₂H₅O₂ Radicals with Selected Peroxy Radicals,» *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 14372-14382, 1996.
- [90] E. P. Faragó, B. Viskolcz, C. Schoemaeker, and C. Fittschen, «, “Absorption Spectrum and Absolute Absorption Cross Sections of CH₃O₂ Radicals and CH₃I Molecules in the Wavelength Range 7473–7497 cm⁻¹,» *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, p. 12802–12811, Dec. 2013.
- [91] J. Thiebaud, S. Crunaire, and C. Fittschen, «Measurements of Line Strengths in the 2ν₁ Band of the HO₂ Radical Using Laser Photolysis/Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS),» *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, p. 6959–6966, Aug. 2007.

- [92] S. J. Zalyubovsky, B. G. Glover, T. A. Miller, « Cavity Ringdown Spectroscopy of the $\tilde{A} - X$ Electronic Transition of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ Radical,» *J. Phys. Chem A*, vol. 107, pp. 7704-7712, 2003.
- [93] C. B. M. Groß, T. J. Dillon, J. N. Crowley, «Pressure dependent OH yields in the reactions of CH_3CO and HOCH_2CO with O_2 ,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 10990-10998, 2014.
- [94] S. A. Carr, M. T. Baeza-Romero, M. A. Blitz, M. J. Pilling, D. E. Heard, P. W. Seakins, « OH yields from the $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ reaction using an internal standard,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, pp. 108-112, 2007.
- [95] P. Devolder, S. Dusanter, B. Lemoine and C. Fittschen, « About the Co-Product of the OH Radical in the Reaction of Acetyl with O_2 below Atmospheric Pressure,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 417, pp. 154-158, 2006.
- [96] E. Assaf, C. Fittschen, « Cross Section of OH Radical Overtone Transition near 7028 cm^{-1} and Measurement of the Rate Constant of the Reaction of OH with HO_2 Radicals,» *J. Phys. Chem A*, vol. 120, pp. 7051-7059, 2016.
- [97] A. Atkinson, D. L Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampso, R. G. Hynes, et al. , «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 3625-4055, 2006.
- [98] P. Morajkar, A. Bossolasco, C. Schoemaeker, C. Fittschen, «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.*, vol. 140, p. 214308, 2014.
- [99] E. Assaf, L. Liu, C. Schoemaeker, C. Fittschen., «Absorption spectrum and absorption cross sections of the $2\nu_1$ band of HO_2 between 20 and 760 Torr air in the range 6636 and 6639 cm^{-1} ,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 211, pp. 107-114, 2018.
- [100] M. Assali, J. Rakovsky, O. Votava, C. Fittschen, «Experimental Determination of the Rate Constants of the Reactions of $\text{HO}_2 + \text{DO}_2$ and $\text{DO}_2 + \text{DO}_2$,» *Int. J. Chem. Kinet.* , vol. 52, p. 197-206, 2020.
- [101] C. Fittschen, «The reaction of Peroxy radicals with OH radicals,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 725, pp. 102-108, 2019.
- [102] M. J. Kurylo, T. J. Wallington, «The Temperature Dependence of the Rate Constant for the gas phase Disproportionation Reaction of CH_3O_2 Radicals,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 138, pp. 543-547, 1987.

- [103] M. E. Jenkin, R. A. Cox, G. D. Hayman, and L. J. Whyte, «Kinetic study of the reactions $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ using molecular modulation spectroscopy,» *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 84, p. 913–930, 1988.
- [104] E. Villenave, R. Lesclaux, «Kinetics of the Cross Reaction of CH_3O_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ Radicals with selected Peroxy Radicals,» *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 14372-14382, 1996.
- [105] R. A. Cox, G. S. Tyndal, «Rate Constant for the Reaction of CH_3O_2 with HO_2 , NO and NO_2 Using Molecular Modulation Spectrometry,» *J. Chem. Soc. Farady Trans. 2*, vol. 76, p. 153, 1980.
- [106] R. Atkinson et al., «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 6, p. 3625–4055, Sep. 2006.
- [107] O. Horie, J. N. Crowley, G. K. Moortgat, «Methylperoxy Self-Reaction: Product and Branching Ration between 223 and 333K,» *J. Phys. Chem.*, vol. 94, pp. 8198-8203, 1990.
- [108] G. S. Tyndall, T. J. Wallington, J. C. Ball, «FTIR Product Study of the Reaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ and $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_3$,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, pp. 2547-2554, 1998.
- [109] D. B. Atkinson and J. L. Spillman, «Alkyl Peroxy Radical Kinetics Measured Using Near-infrared CW–Cavity Ring-down Spectroscopy,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 8891–8902, Sep. 2002.
- [110] N. Jacquinet-Husson, R. Armante, N. A. Scott, A. Chédin, L. Crépeau, C. Boutammime, A. Bouhdaoui, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, et al., «The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database.,» *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 327, pp. 31-72, 2016.
- [111] E. Delbos, C. Fittschen, H. Hippler, N. Krasteva, M. Olzmann, V. Viskolcz , «Rate Coefficients and Equilibrium Constant for the $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2$ Reaction System,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, pp. 3238-3245, 2006.
- [112] M. Bartels, K. Hoyer mann, U. Lange, «AN EXPERIMENTAL-STUDY OF THE REACTIONS $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{Cl}$, AND $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{F}$ IN THE GAS-PHASE. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft,» *Physical Chemistry Chemical Physics* , vol. 93, pp. 423-427, 1989.
- [113] W. N. Simon, D. A. North, A. David, J. D. Blank, G. Daniel, A. Cheryl, Longfellow, and T. L. Yuan , «Evidence for Stepwise Dissociation Dynamics of Acetone at 248 nm and 193 nm,» *Chemical Physics*, vol. 102, p. 4447, 1994.

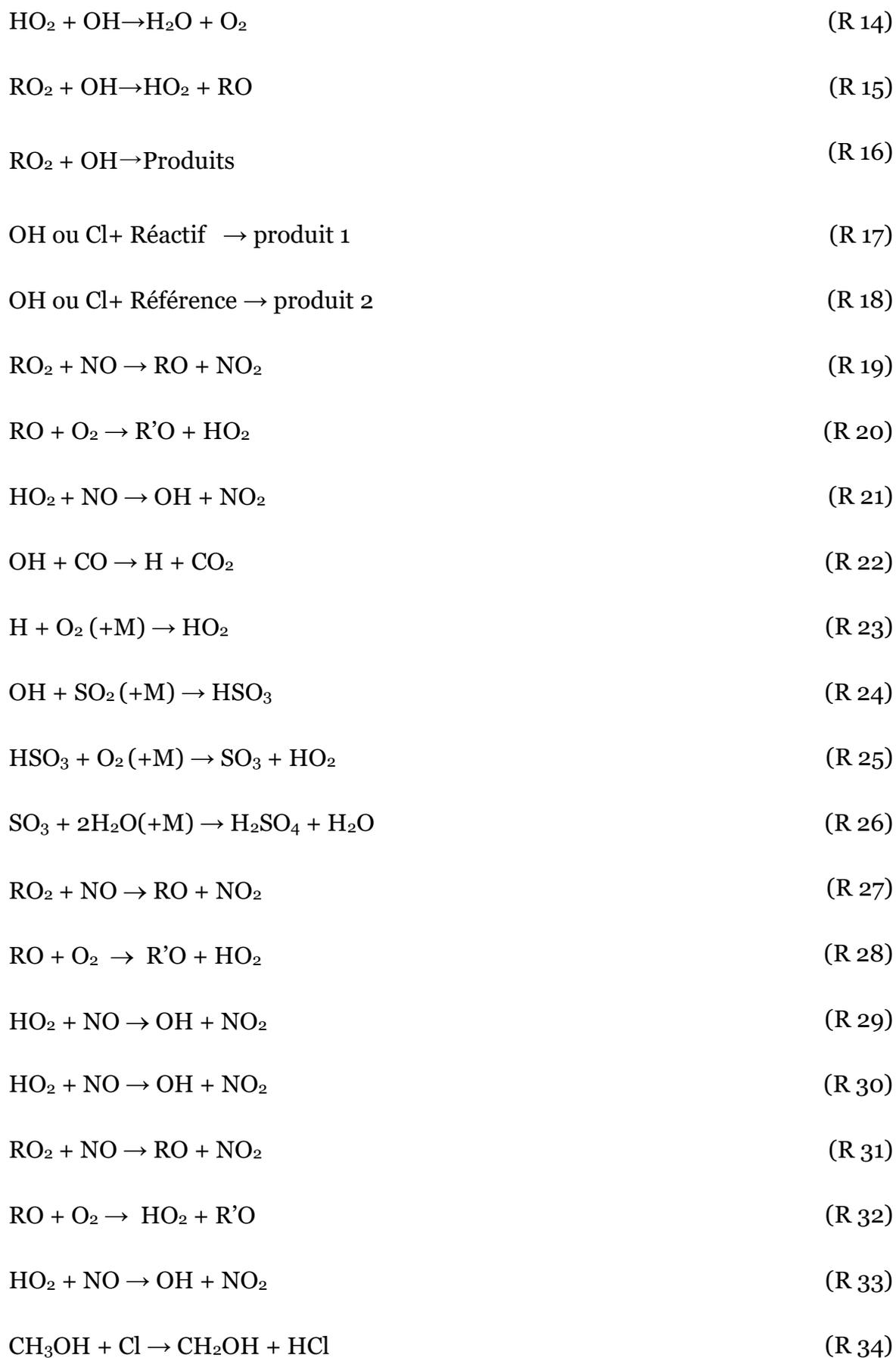
- [114] V. Khamaganov, R. Karunanandan, A. Rodriguez and J. N. Crowley, « Photolysis of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (248 nm, 266 nm), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ (248 nm) and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ (248 nm): pressure dependent quantum yields of CH_3 formation,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, p. 4098–4111, 2007.
- [115] H. Somnitz, M. Fida, w T. Ufer and R. Zellner, «Pressure dependence for the CO quantum yield in the photolysis of acetone at 248 nm: A combined experimental and theoretical study,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, p. 3342–3352, 2005.
- [116] B. Rajakumar, E. F. Jonathan, G. Tomasz, A. R. Ravishankara, and B. B. James, «Visible Absorption Spectrum of the CH_3CO Radical,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, pp. 8950-8958, 2007.
- [117] B. Rajakumar, G. Tomasz, E. F. Jonathan, A.R. Ravishankara, B. B. James, «The CH_3CO quantum yield in the 248 nm photolysis of acetone, methyl ethyl ketone, and biacetyl,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A*.
- [118] E. Assaf, B. Song, A. Tomas, C. Schoemaeker, C. Fittschen,, «Rate Constant of the Reaction between CH_3O_2 Radicals and OH Radicals revisited,» *J. Phys. Chem. A.*, vol. 120, p. 8923–8932, 2016.
- [119] E. A. Selzer and K. D. Bayes,, «Pressure dependence of the rate of reaction of methyl radicals with oxygen,» *J. Phys. Chem.*, vol. 87, p. 1983, 392–394.
- [120] R. X. Fernandes, K. Luther, J. Troe, « Falloff Curves for the Reaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 (+ \text{M})$ in the Pressure Range 2 -1000 bar and the Temperature Range 300 - 700 K.,» *J. Phys. Chem. A*, 2006.
- [121] E. Assaf, C. Schoemaeker, L. Vereecken and C. Fittschen, «The reaction of fluorine atoms with methanol: yield of $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{OH}$ and rate constant of the reactions $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, p. 10660, 2018.
- [122] B. Franco, L. Clarisse, T. Stavrou, J. F. Müller, A. Pozzer, J. Hadji-Lazaro, D. Hurtmans, C. Clerbaux, P. F Coheur, «Acetone Atmospheric Distribution Retrieved From Space,» *Geophys. Res. Lett.*, vol. 46, p. 2884–2893, 2019.
- [123] T. Elias, S. Szopa, A. Zahn, T. Schuck, C. Brenninkmeijer, D. Sprung, F. Slemr, F, «Acetone Variability in the Upper Troposphere: Analysis of CARIBIC Observations and LMDz-INCA Chemistry-Climate Model Simulations,» *Atmos. Chem. Phys.* , vol. 11, p. 8053–8074, 2011.
- [124] E. V. Fischer, D. J. Jacob, D. B. Millet, R. M. Yantosca, J. Mao , «The Role of the Ocean in the Global Atmospheric Budget of Acetone,» *Geophys. Res. Lett.*, vol. 39, p. L01807, 2012.

- [125] I. Bridier, B. Veyret, R. Lesclaux, M. E. Jenkin , « Flash-Photolysis Study of the UV Spectrum and Kinetics of Reactions of the Acetylperoxy Radical,» *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 89, p. 2993–2997, 1993.
- [126] M. E. Jenkin, M. D. Hurley, T.J. Wallington , «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.* , vol. 10, p. 4274–4280, 2008.
- [127] K. Zuraski, A.O. Hui, F. J. Grieman, E. Darby, K. H. Møller, F. A. F. Winiberg, C. J. Percival, M. D. Smarte, M. Okumura, H. G. Kjaergaard, and S.P. Sander, «Acetyl Peroxy and Hydro Peroxy Self- and Cross-Reactions: Kinetics, Mechanism, and Chaperone Enhancement from the Perspective of the Hydroxyl Radical Product,» *J. of Phys. Chem.*, vol. 124, pp. 8128-8143, 2020.
- [128] R. A. Cox, J. Munk, O. J. Nielsen, P. Pagsberg, E. Ratajczak, «Ultraviolet absorption spectra and kinetics of acetyl and acetylperoxy radicals,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 173, pp. 206-210, 1990.
- [129] M. Emricha and P. Warneck , «Branching Ratio for the Self-Reaction of Acetyl Peroxy Radicals,» *Z. Naturforsch. A*, vol. 58, p. 429–433, 2003.
- [130] M. M. Maricq, J. J. Szente, E. W. Kaiser, and J. Shi, «Reaction of Chlorine Atoms with Methylperoxy and Ethylperoxy Radicals,» *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 2083–2089, 1994.
- [131] V. Daële and G. Poulet, «Kinetics and products of the reactions of CH_3O_2 with Cl and ClO,» *J. Chim. Phys.*, vol. 93 , p. 1081–1099, 1996.
- [132] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, L. Vereecken, J. Peeters, «The Atmospheric Chemistry of the Acetonyl Radical,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 11578–11588, 2000.
- [133] V. C. Papadimitriou, E. S. Karafas, T. Gierczak, J. B Burkholder, « $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 + \text{M}$ (M = He, N₂) Reaction Rate Coefficient Measurements and Implications for the OH Radical Product Yield,» *J. Phys. Chem. A* , vol. 28, p. 7481–7497, 2015.
- [134] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, R. G. Hynes, , M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 981-2007, 2007.
- [135] M. C Addison, J. P. Burrows, R. A. Cox, R. Patrick, «Absorption spectrum and kinetics of the acetylperoxy radical. Lett. , ,» *Chem. Phys.*, vol. 73, pp. 283-287, 1980.

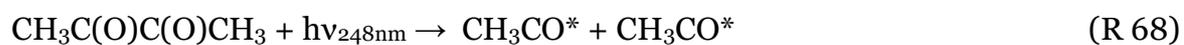
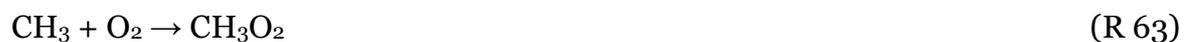
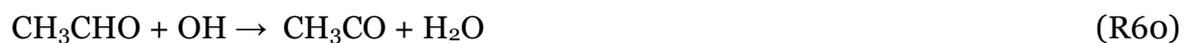
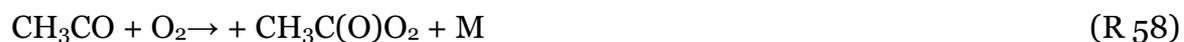
- [136] M. B. Pushkarsky, S. J. Zalyubovsky, and T. A. Miller, «Detection and characterization of alkyl peroxy radicals using cavity ringdown spectroscopy,» The,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, p. 10695–10698, Jun. 2000.
- [137] E. Assaf, B. Song, A. Tomas, C. Schoemaeker, and C. Fittschen, «Rate Constant of the Reaction between CH₃O₂ Radicals and OH Radicals Revisited,» . *Phys. Chem. A* , vol. 120, p. 8923–8932, 2016.
- [138] R. Atkinson et al, «Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species,» *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 6, p. 3625–4055, Sep. 2006..

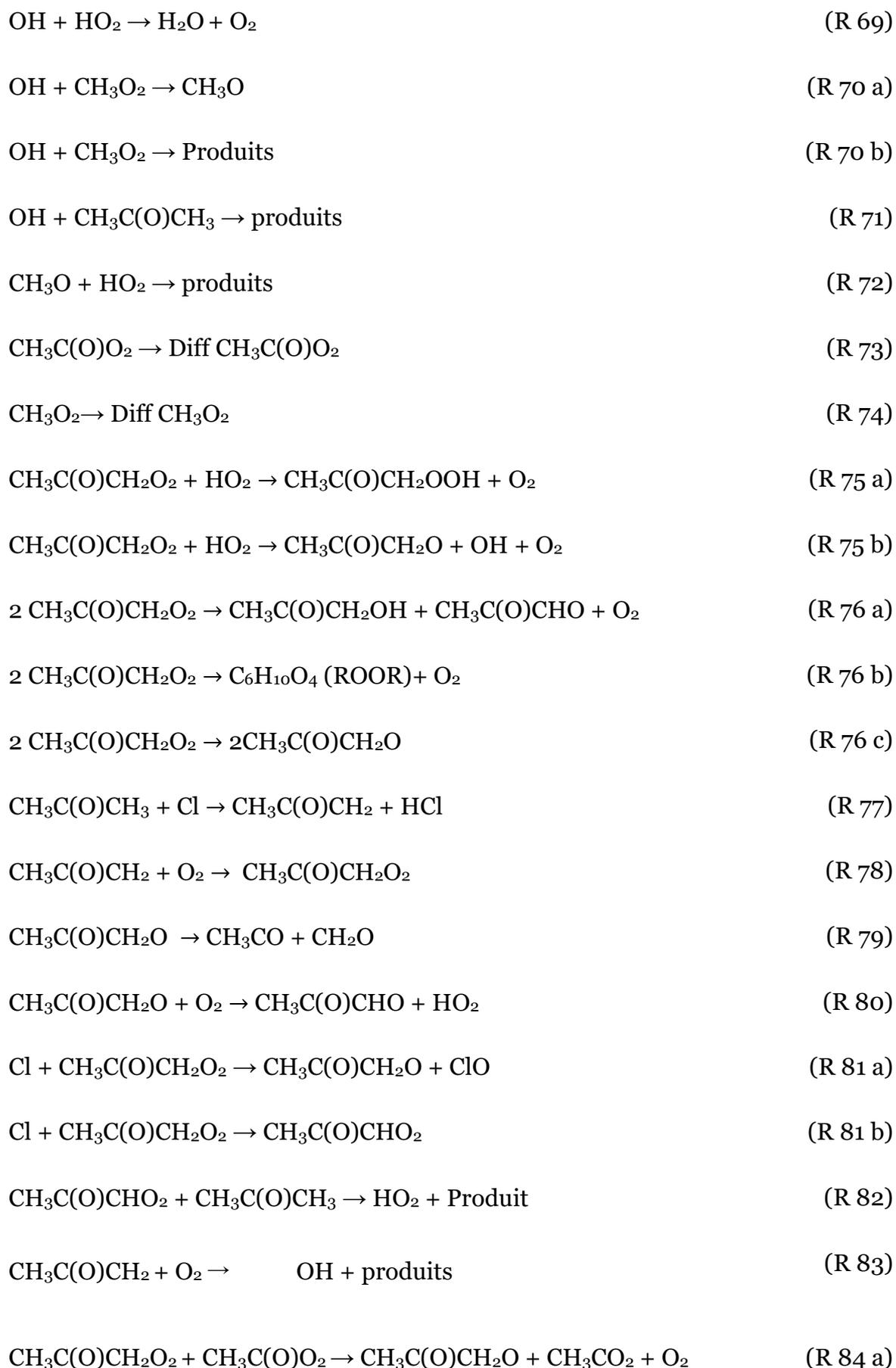
Liste de réactions

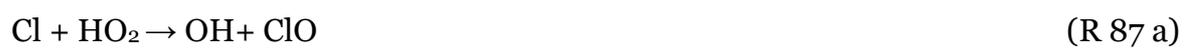
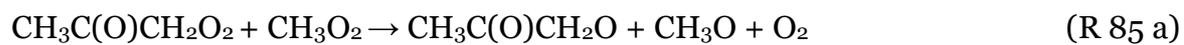












Annexes

Annexe 1

Procédure d'alignement de la cavité

La cavité est composée par une paire de miroirs dit « wedged » (avec une surface inclinée) pour éviter les problèmes d'interférence. Ce type des miroirs rend difficile le contrôle de la propagation d'un faisceau IR à l'intérieur de la cavité, *i.e* au cours de l'alignement, le faisceau est dévié par la surface inclinée du miroir. Pour cela, un laser He-Ne (qui émet dans le visible à 632 nm) est couplé avec le laser qui émet dans le proche infrarouge à la sortie du modulateur acousto-optique grâce à un coupleur fibré qui présente deux entrées et une seule sortie.

En sortie de la fibre optique, une lentille de focale $f = 10$ mm est placée sur une platine de translation X-Y-Z permettant de réaliser le mode matching (exciter seulement les modes TEM₀₀). Nous disposons de deux miroirs montés entre la lentille et la cavité pour envoyer le faisceau laser à l'intérieur de la CRDS. La procédure d'alignement consiste à obtenir le waist (diamètre minimum) du faisceau au centre de la cavité et le même diamètre du faisceau sur chaque miroir de la CRDS. Le faisceau en sortie de la cavité est focalisé par une lentille de focale $f = 5$ cm sur la photodiode.

La procédure d'alignement commence avec les miroirs de la cavité démontés. La première étape consiste à mettre le faisceau du laser He-Ne au centre de chaque emplacement des miroirs. Cette étape est réalisée grâce aux miroirs de renvoi et une carte de visualisation du faisceau pour voir le centre de l'emplacement des miroirs. La focalisation du faisceau au centre de la cavité et au centre du détecteur de la photodiode se fait en observant le signal reçu par la photodiode sur l'oscilloscope.

La seconde étape consiste à positionner et aligner le miroir de sortie de la cavité de manière à ce que les faisceaux incident et réfléchi soient colinéaires. Pour cela un pinhole est placé au centre de la cavité laissant passer le faisceau incident. Sur la surface du pinhole on peut voir deux faisceaux réfléchis : l'un (non focalisé) est réfléchi par la surface extérieure et inclinée du miroir et l'autre (focalisé) réfléchi par la surface intérieure concave du miroir. C'est ce dernier qu'il faut mettre au centre du pinhole en utilisant les trois vis permettant de changer l'orientation du miroir.

Pour la troisième étape, le miroir de l'entrée de la cavité est mis en place. Sur le pinhole, placé avant les miroirs de renvoi, on peut voir deux taches : l'une (non focalisée) provenant de la surface extérieure inclinée du miroir et l'autre (défocalisée) provenant de la surface convexe du miroir. C'est la tache réfléchiée par la surface convexe du miroir qu'il faut mettre au centre du pinhole en modifiant l'orientation du miroir.

Après cette procédure, les surfaces hautement réfléchissantes des miroirs CRDS seront parallèles entre elles et perpendiculaires au faisceau laser. Cependant, en plaçant le miroir d'entrée de la cavité, le faisceau est dévié dans la cavité par la surface inclinée et il n'est plus au centre des surfaces réfléchissantes des deux miroirs. Il faut donc répéter la première et la troisième étape pour mettre le faisceau à nouveau au centre des deux miroirs CRDS et avoir des réflexions colinéaires dans la cavité. La distance entre les deux miroirs de la cavité est modulée périodiquement par le transducteur piézoélectrique présent au niveau de la monture du miroir d'entrée. La condition de résonance a lieu lorsque la longueur de la cavité est un multiple de la moitié de la longueur d'onde du faisceau émis par le laser. Le signal de la photodiode est observé sur l'oscilloscope dans un intervalle de temps égal à la période de modulation du transducteur piézo-électrique. La Figure 88 montre le signal de la photodiode visualisé sur l'oscilloscope avec la modulation du piézo-électrique.

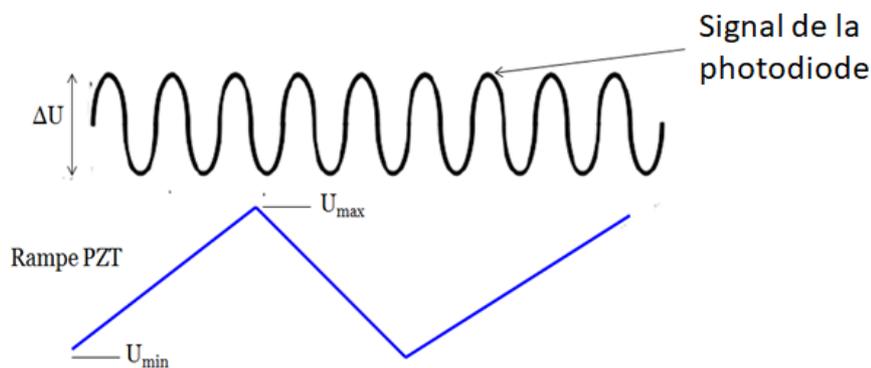


Figure 88: Tension appliquée au transducteur piézo-électrique et vue schématique du signal de la photodiode en utilisant le laser He-Ne.

La dernière étape consiste à optimiser la position de la photodiode et affiner l'alignement de la cavité en jouant sur l'orientation des miroirs CRDS pour avoir un signal ΔU maximal. Lorsque le signal est maximum, on peut éteindre le laser He-Ne et allumer le laser IR. On observe alors la succession des modes de la cavité (Figure 28). Afin d'améliorer le signal

de ces modes, il faut optimiser la position de la lentille de mode matching de telle sorte que le faisceau IR soit focalisé au centre de la cavité au lieu du faisceau du laser He-Ne. Un réglage final de l'orientation des miroirs de la CRDS permet d'optimiser la géométrie de la cavité de façon à obtenir des intensités maximales pour les modes fondamentaux TEM_{00} et minimales pour les modes secondaires. L'écart entre ces intensités permet de supprimer facilement les modes secondaires en réglant le seuil de détection au-dessus de l'intensité des modes secondaires.

