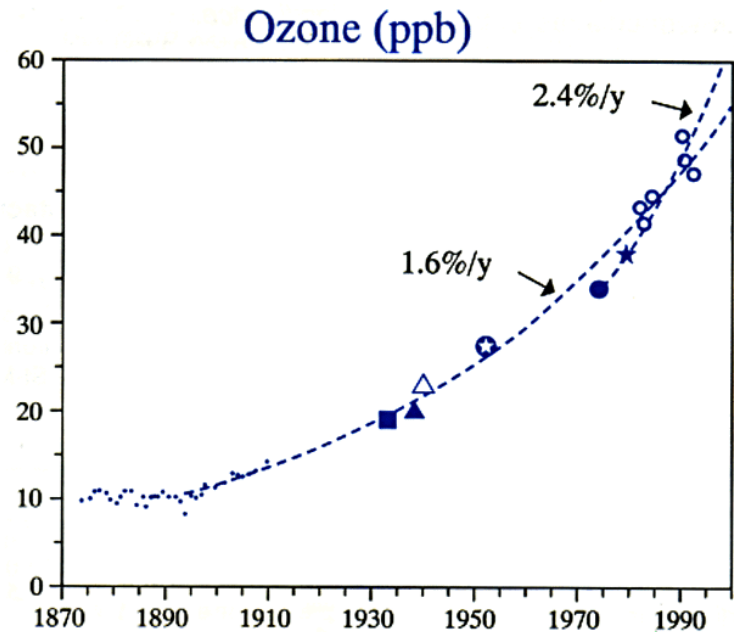
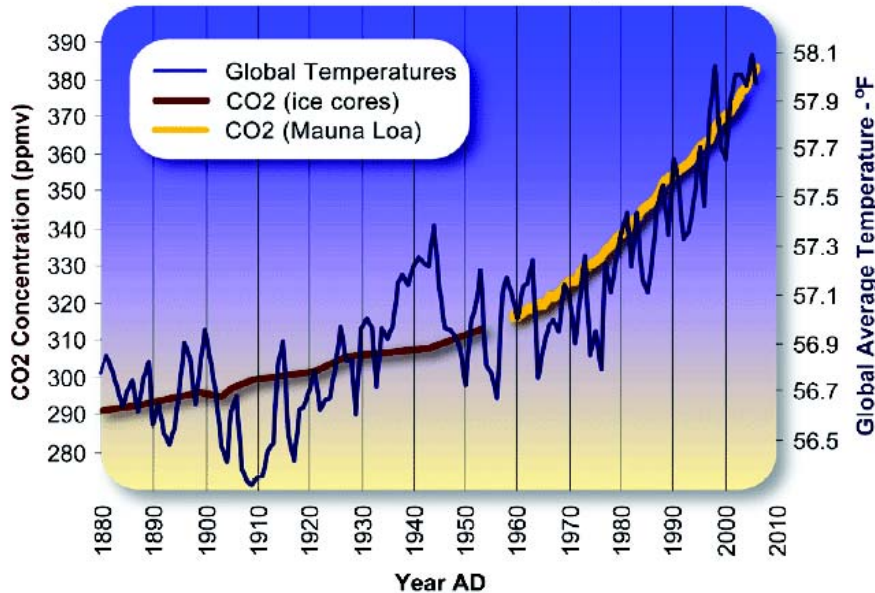


# Réactivité et spectroscopie

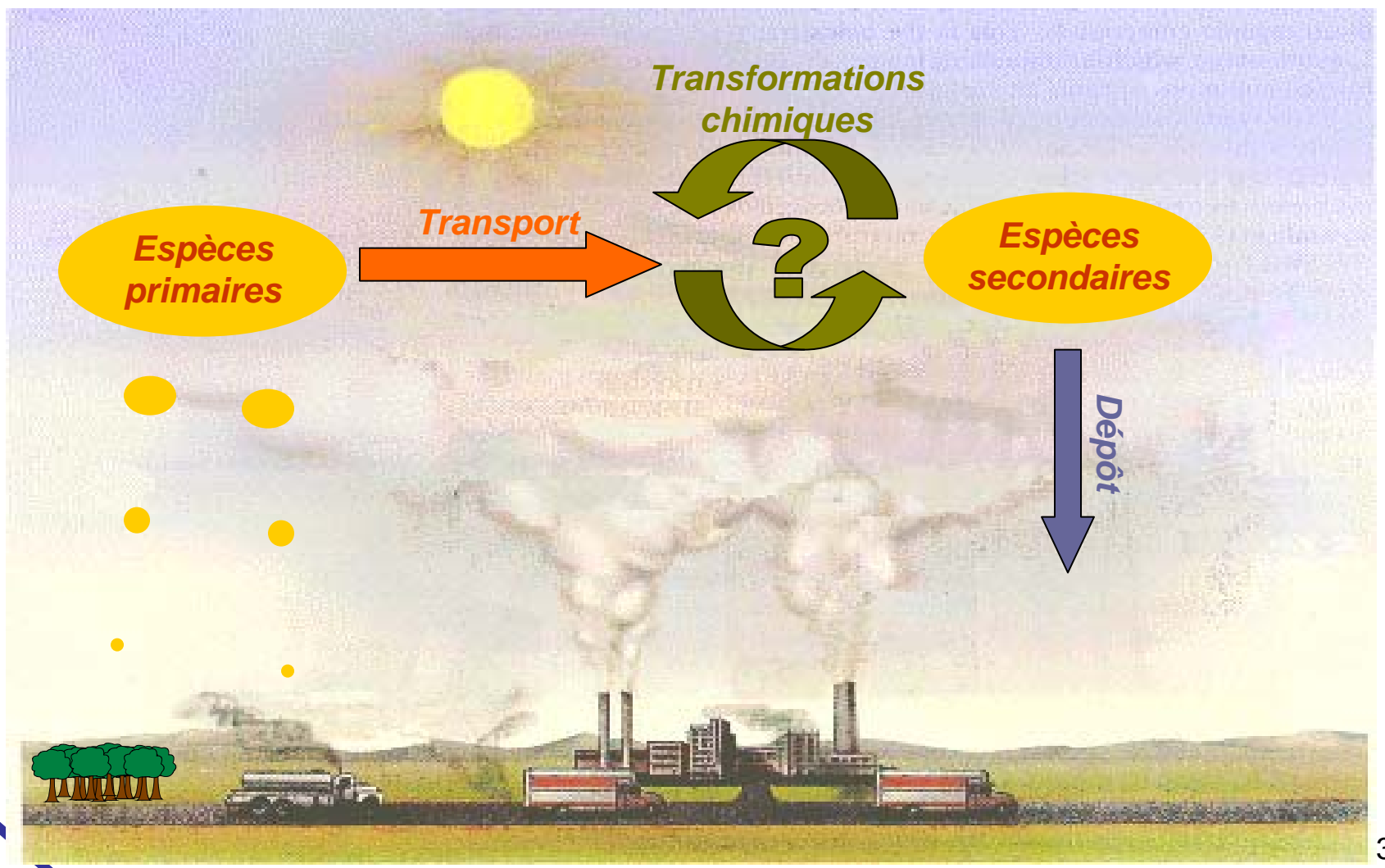
Bénédicte Picquet-Varrault  
Maître de conférence au LISA  
Université de Paris 12

## La pollution atmosphérique

- Résulte de l'émission par les activités anthropiques d'espèces qui ont un effet néfaste sur les écosystèmes, l'homme, la faune et la flore.
- Apparition des grands problèmes environnementaux actuels :
  - ❖ réchauffement climatique
  - ❖ problèmes de qualité de l'air : « smogs » photochimiques ...



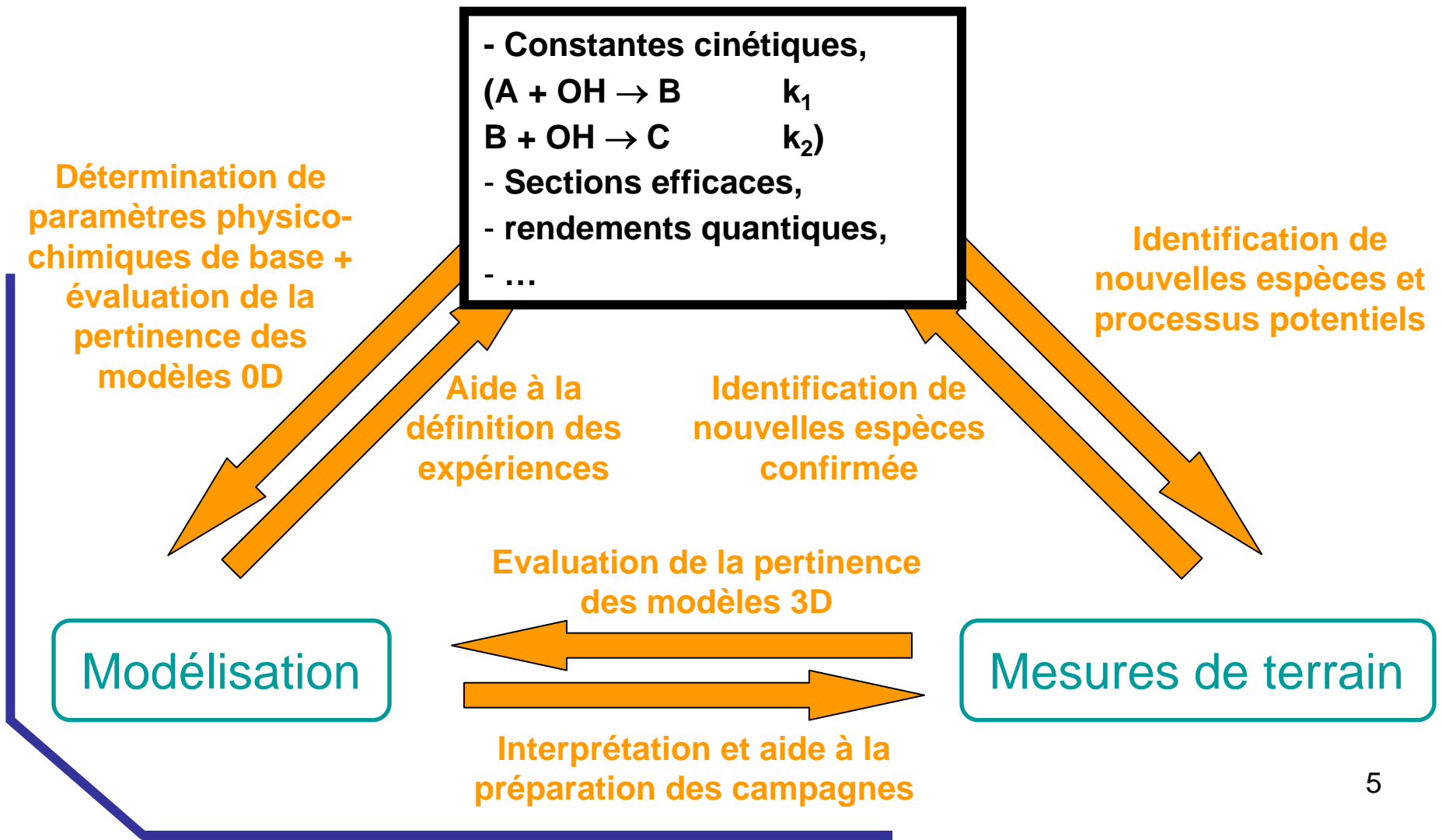
## Le réacteur atmosphérique



# Le réacteur atmosphérique

- Nombreuses réactions impliquant les espèces traces dans les différentes phases (gazeuse, solide, liquide).
  - ⇒ Phénomènes à l'origine des problèmes environnementaux (pollution photooxydante, trou d'ozone, effet de serre additionnel, ...)
  
- Processus radicalaires initiés par le rayonnement solaire impliquant des espèces à très courtes durées de vie
  
- Pour comprendre processus physico-chimiques dans lesquels les espèces traces sont impliquées...
  - ⇒ Besoin de données quantitatives (cinétiques, thermodynamiques, ...) produites en laboratoire

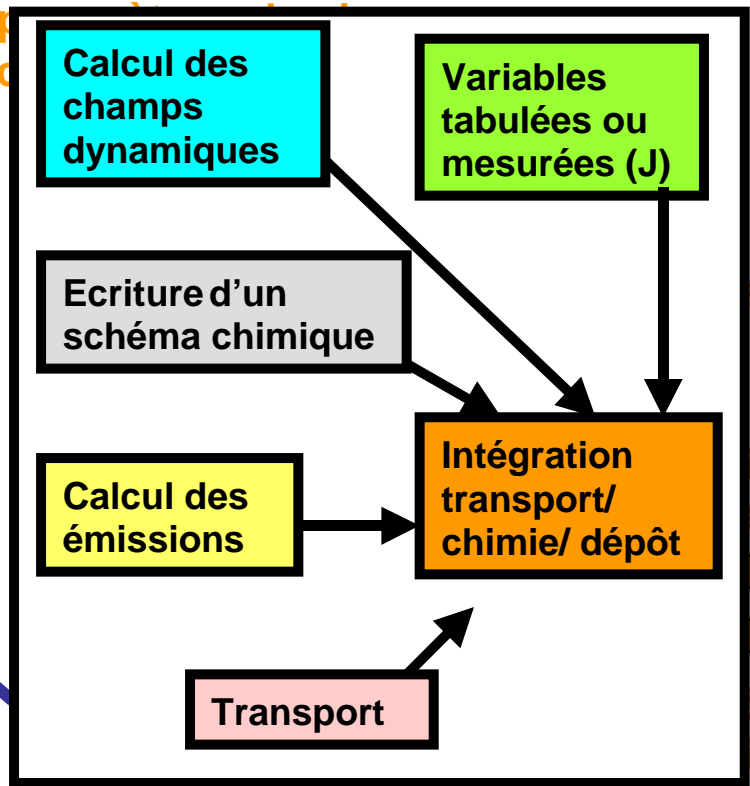
## Quels apports des scientifiques ?



## Quels apports des scientifiques ?

Expériences en laboratoire

Détermination de



Identification de nouvelles espèces et processus potentiels

Identification de nouvelles espèces confirmée

Validation de la pertinence des modèles 3D

Mesures de terrain

Préparation et aide à la planification des campagnes

## Quels apports des scientifiques ?

Expériences en laboratoire

Détermination de paramètres physico-chimiques de base + évaluation de la pertinence des modèles 0D

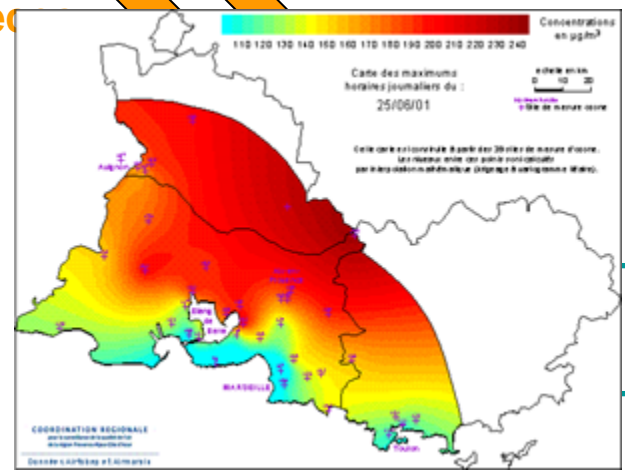
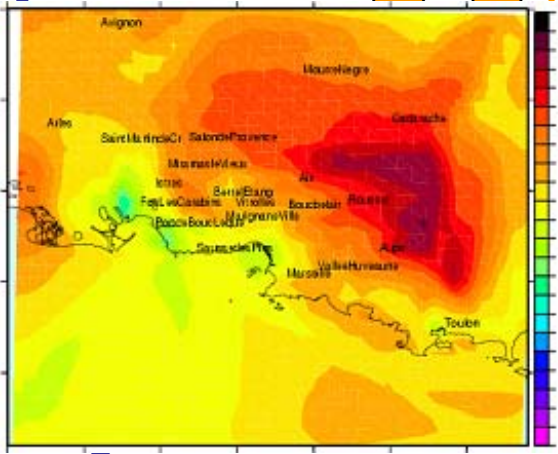
Identification de nouvelles espèces et processus potentiels

Aide à la définition des expériences

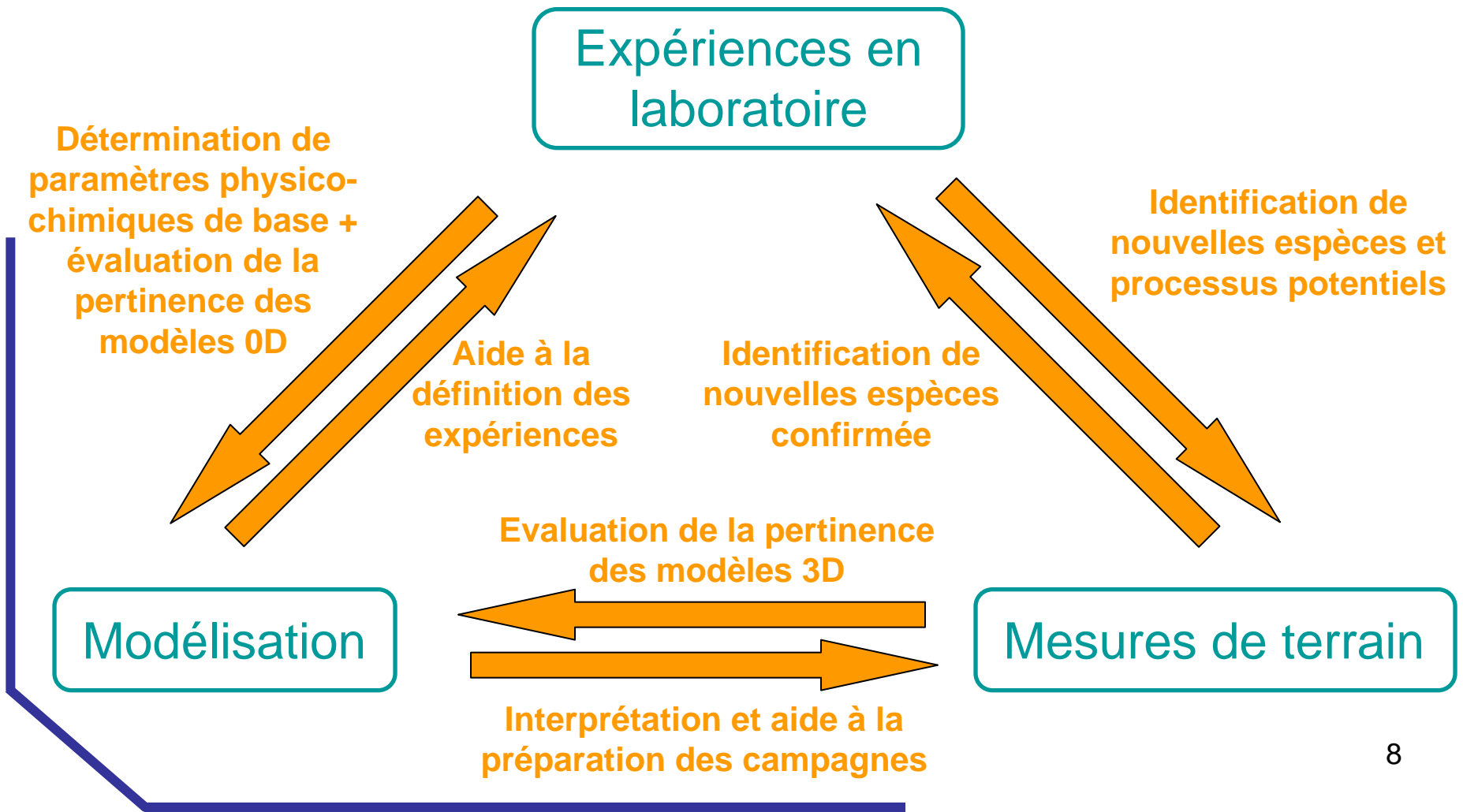
Identification de nouvelles espèces confirmée

Evaluation de la pertinence des modèles 3D

Interprétation et aide à la préparation des campagnes

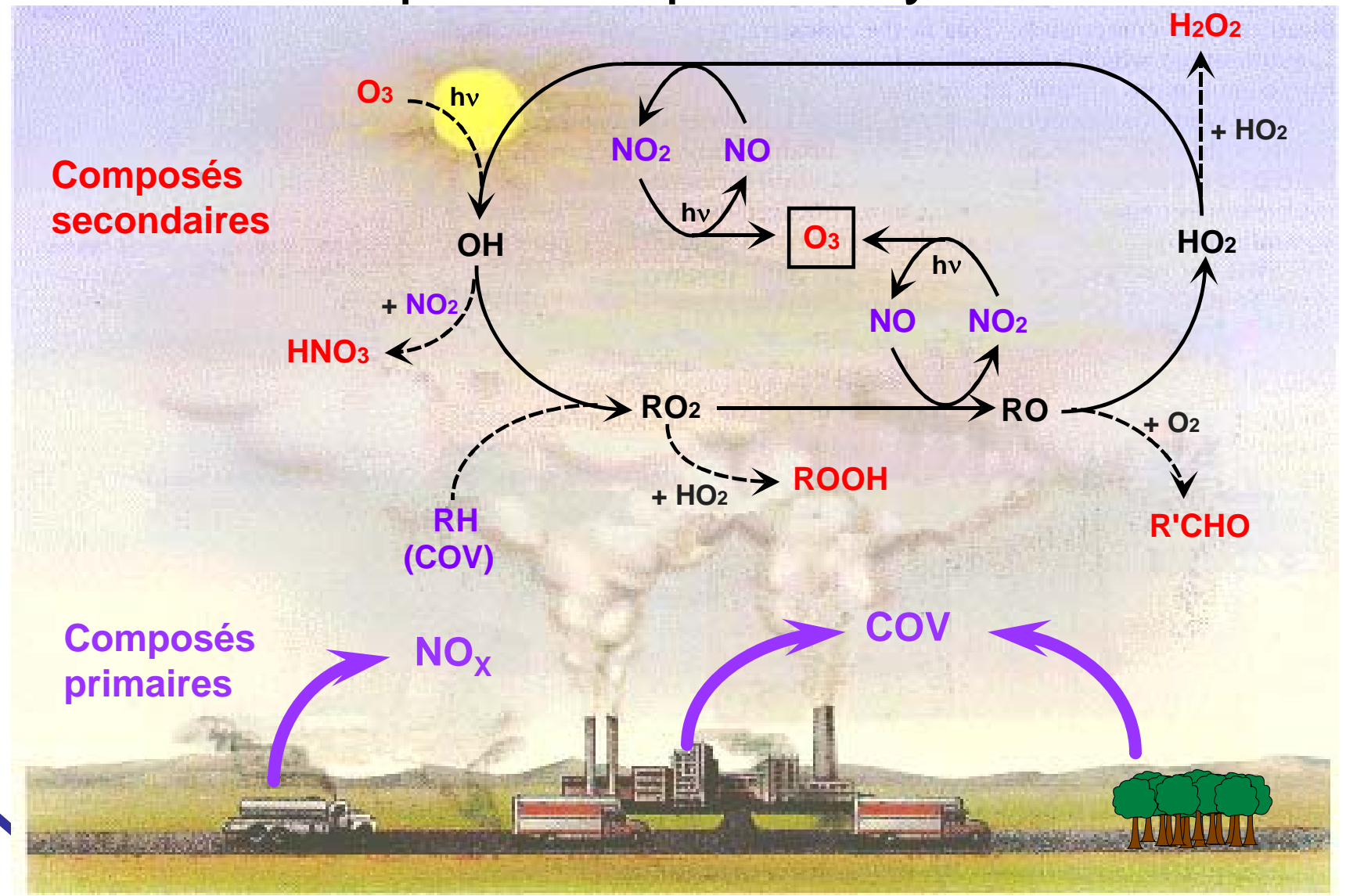


## Quels apports des scientifiques ?



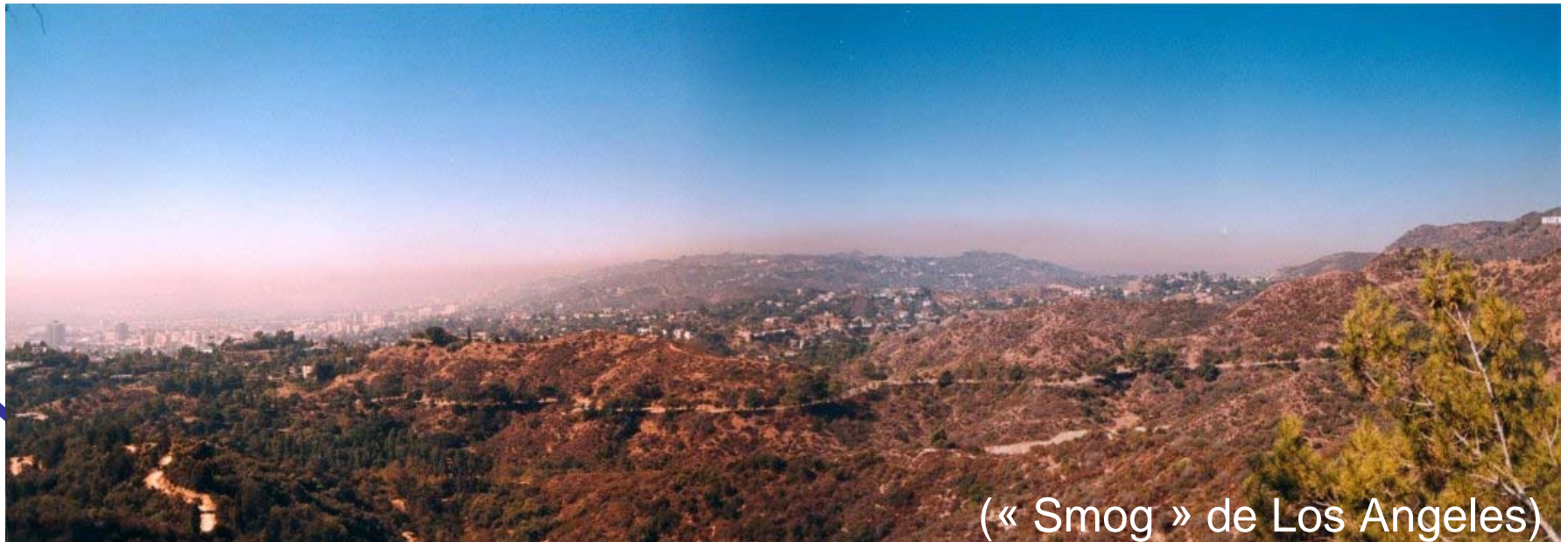


## La pollution photooxydante



# La pollution photooxydante

- Une chimie radicalaire complexe
- Formation d'espèces secondaires : composés organiques oxydés, ozone, particules (AOS)
- Impacts en terme de :
  - ❖ Santé publique (formation d'espèces toxiques)
  - ❖ Climat (formation de gaz à effet de serre et de particules)

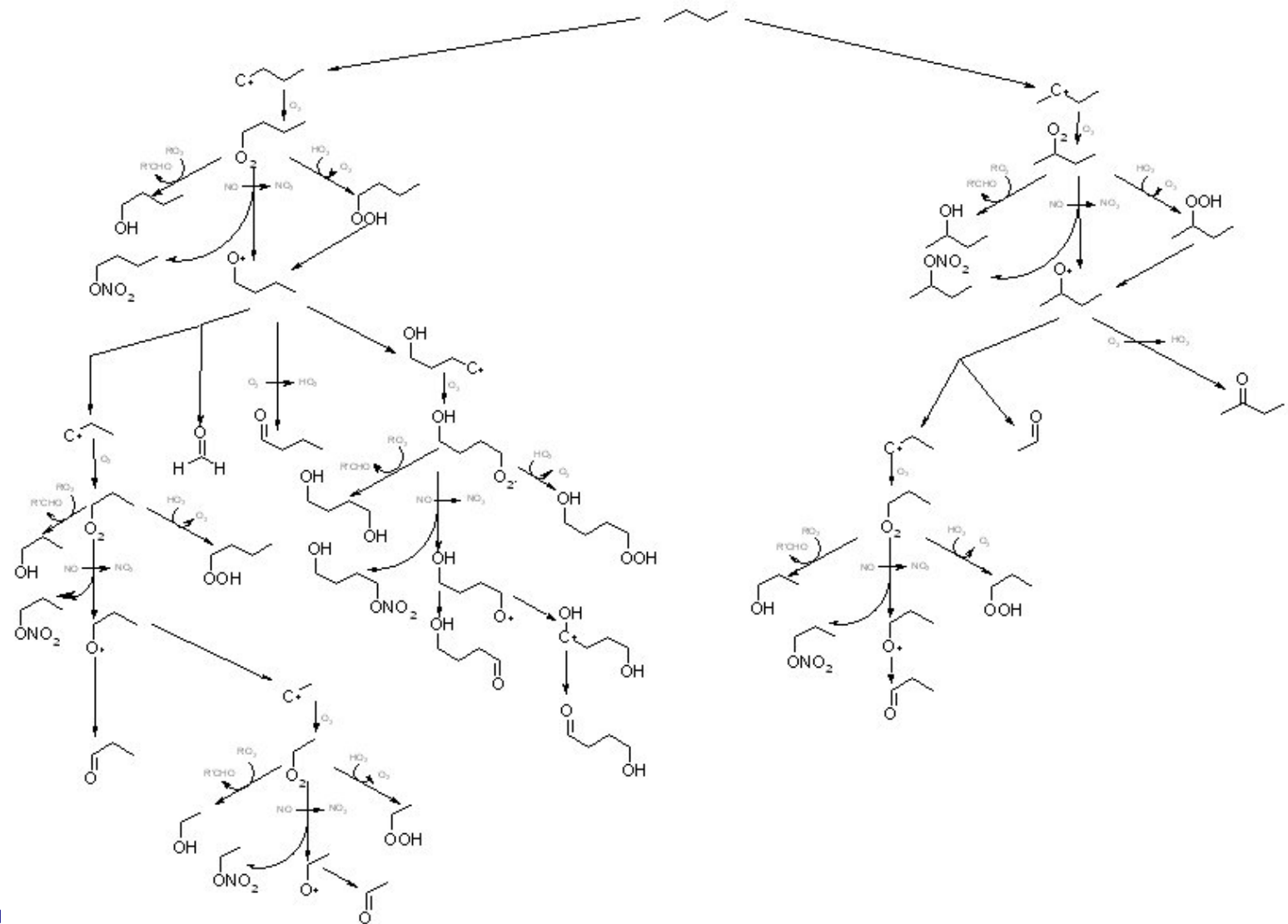


(« Smog » de Los Angeles)

# Diversité des processus

- Processus de photolyse  
*ex :  $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$*
- Réactions molécule-radical  
*ex : propane + OH  $\rightarrow$  produits*
- Réactions radical-radical  
*ex :  $RO_2 + RO_2 \rightarrow 2 RO + O_2$*
- Réactions trimoléculaires (dépendance en pression)  
*ex :  $OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$                        $M$  : molécule d'air*
- Equilibres  
*ex :  $NO_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_5$*
- Transferts de phase
- Réactions hétérogènes
- ...

## Complexité des processus



# Les différentes approches en laboratoire

- **Les méthodes de cinétique « classiques »**

- Réacteurs à écoulement
- Photolyse laser

... couplés à des méthodes spectrométriques

- **La simulation expérimentale**

- Utilisation de réacteurs de grand volume (de qq litres jusqu'à plusieurs centaines de m<sup>3</sup>) : les chambres de simulation atmosphérique (CSA)
- Équipées d'un puissant parc analytique (dont techniques spectrométriques)

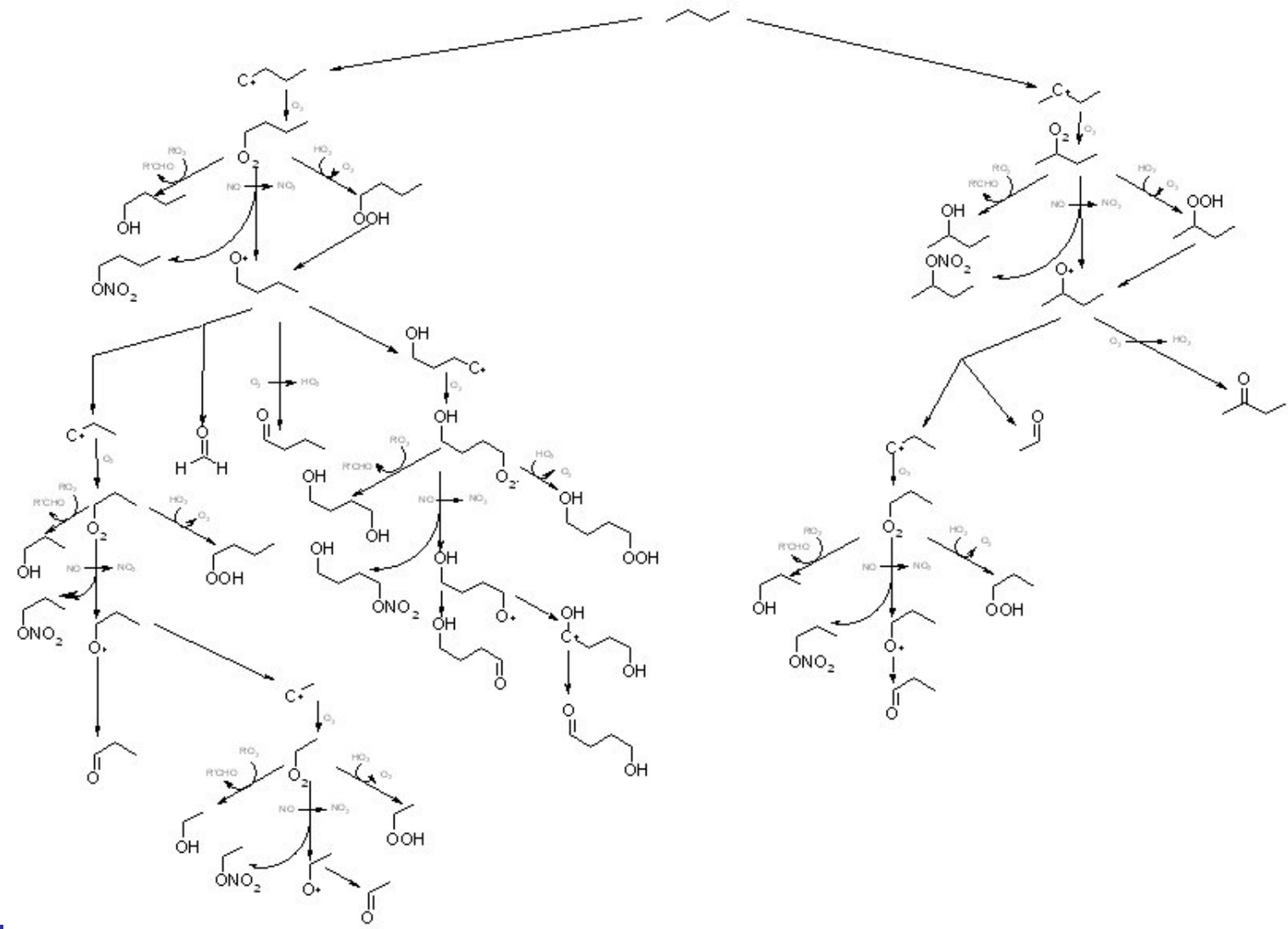
# Les méthodes de cinétique « classiques »

- Elles permettent principalement l'étude de petits fragments de schémas réactionnels voire de réactions élémentaires.
- Elle sont donc généralement :
  - **précises** en terme d'informations cinétiques *mais*
  - relativement **pauvres** en terme de
    - + mécanismes réactionnels,
    - + de détermination de rapports de branchements
    - + d'études de réactions compétitives.

# La simulation expérimentale

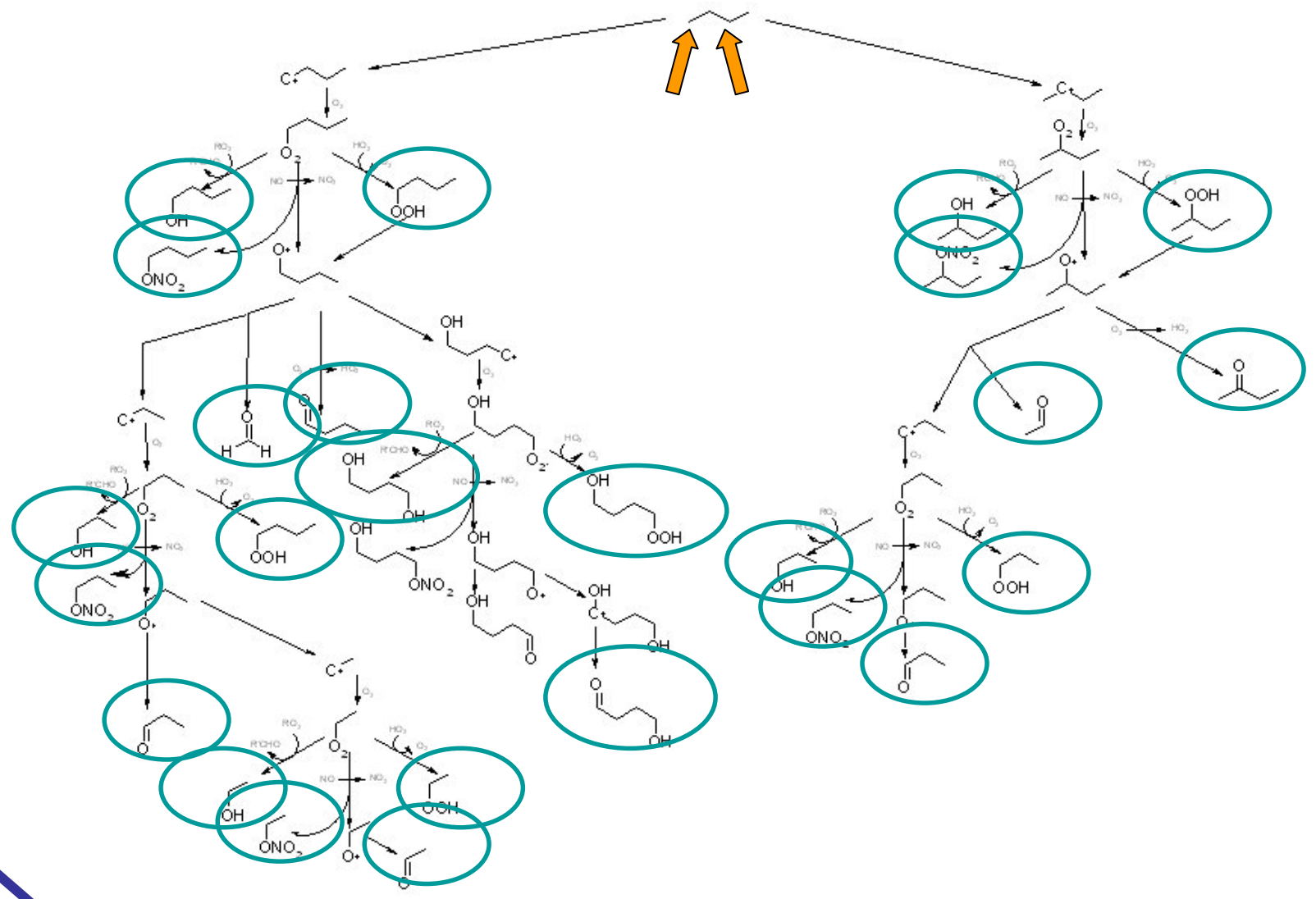
- Dans les années 70, développement de nouveaux outils, **les chambres de simulation atmosphériques**, pour étudier les systèmes réactifs atmosphériques
- Etude d'un système chimique simplifié,
  - Conditions expérimentales reproductibles et maîtrisées  
*Contrôle de la composition, température, pression, irradiation, ...*
  - Conditions extrapolables aux conditions atmosphériques réelles  
*Faibles concentrations des espèces, limitation des effets de parois, ...*
- Outils intégrateurs qui permettent d'étudier une réaction dans sa « globalité »

## Complémentarité des approches

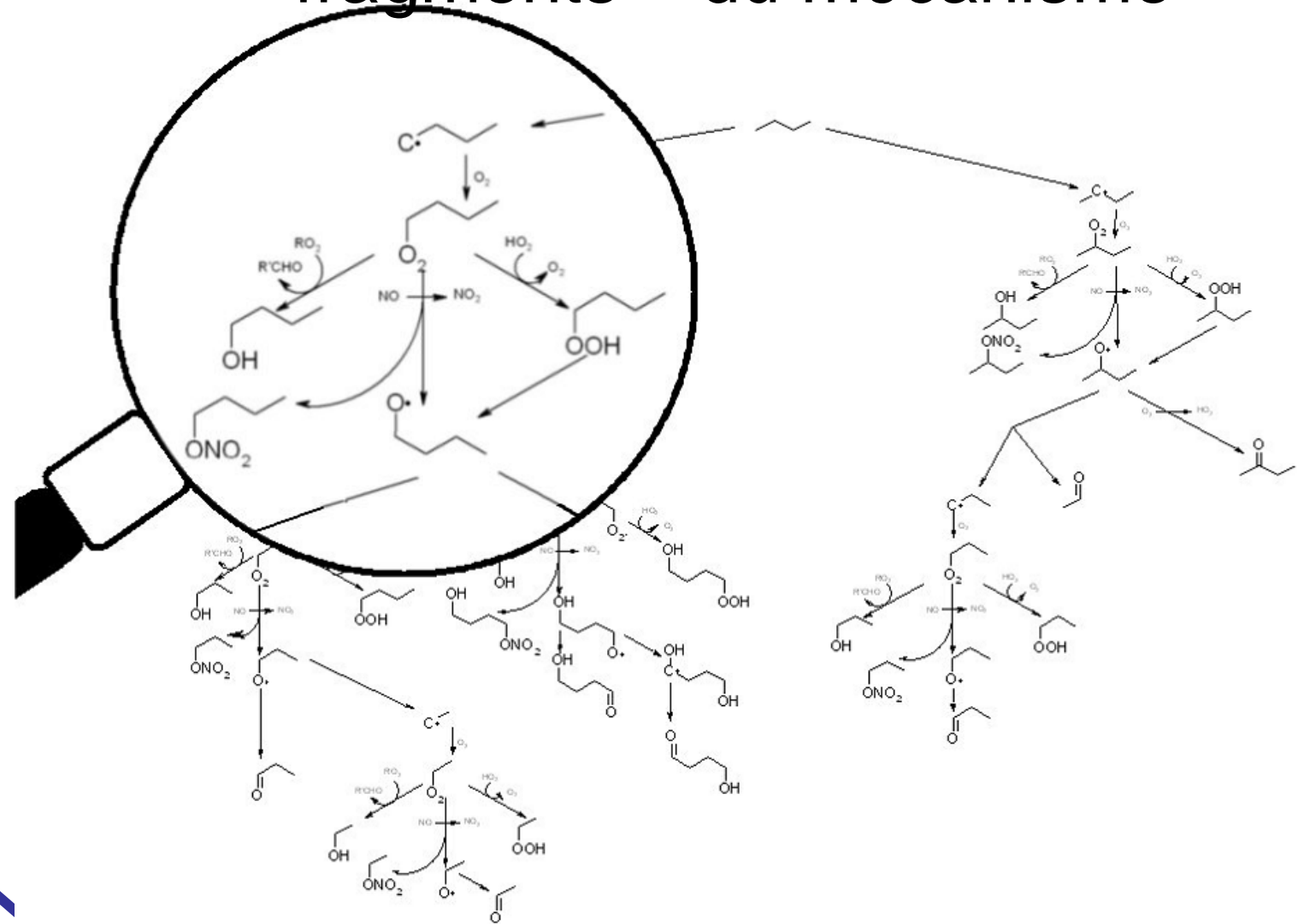




## CSA : étude de la réaction dans sa globalité



## Méthodes « classiques » : étude de « fragments » du mécanisme



# Quels besoins analytiques ?

- Rapidité des réactions chimiques  
 ⇒ besoin de techniques résolues dans le temps
- Faibles niveaux de concentrations des espèces réactives  
 ⇒ Techniques d'analyse sensibles
- Systèmes évolutifs (espèces radicalaires)  
 ⇒ rechercher des techniques *in situ* afin d'éviter les mesures par prélèvement

**La spectroscopie est un outil performant pour les études de réactivité en laboratoire !**

# Utilisation des méthodes spectrométriques pour les expériences de cinétique « classiques »

# Les réacteurs à écoulement

- Etude des **cinétiques des réactions élémentaires** impliquant des espèces radicalaires
- Dépendance en température et pression
- Possibilité de couplage à différents modes de détection spectrométrique : LIF, absorption UV, CEAS, ...

# De nombreuses applications ...

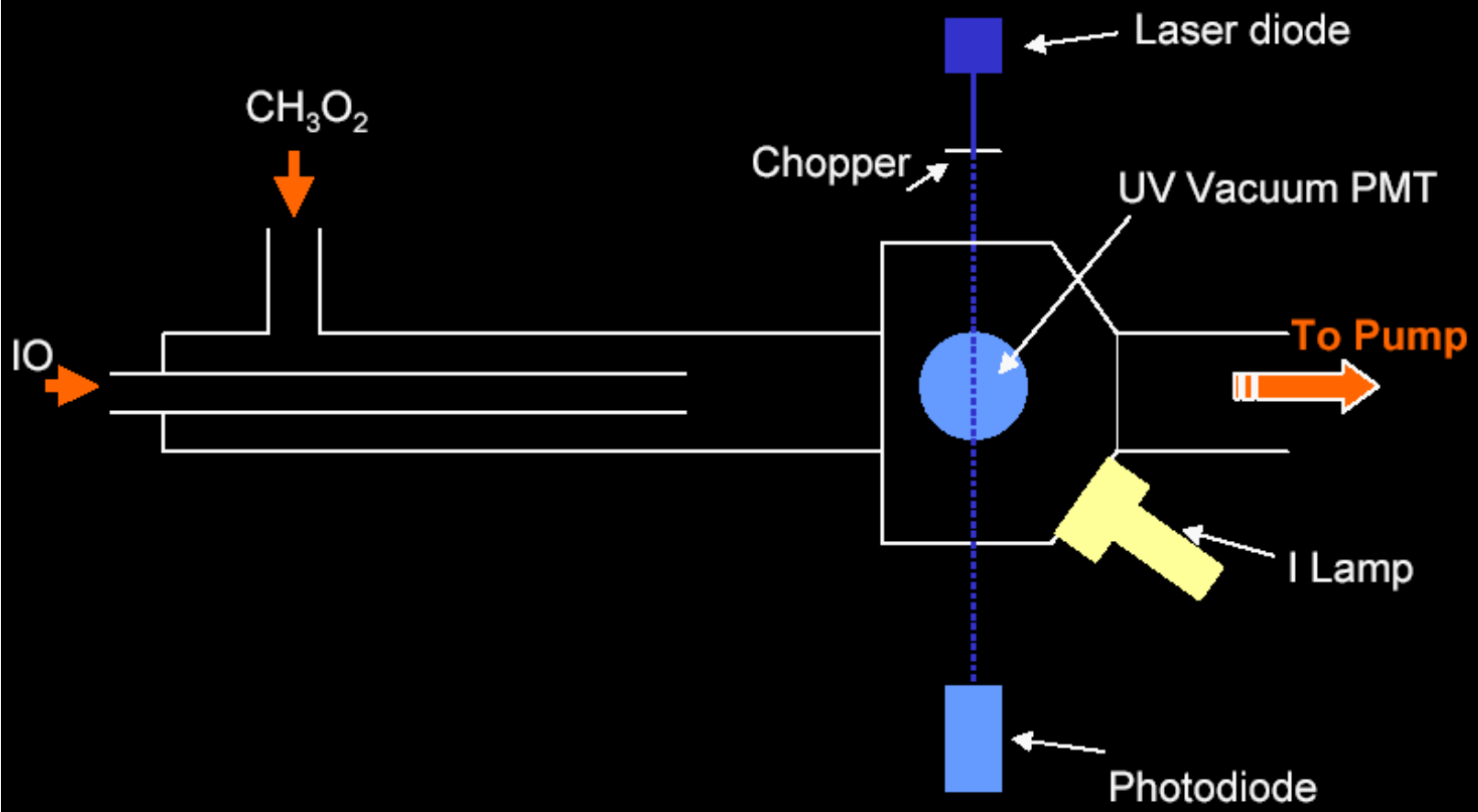
## ▪ Réactivité homogène

- ✓ Réactions d'initiation des processus d'oxydation des COV  
ex :  $\text{COV} + \text{OH}$
- ✓ Réactions radicaux – radicaux
- ✓ Décomposition de radicaux (ex :alkoxyles)
- ✓ ...

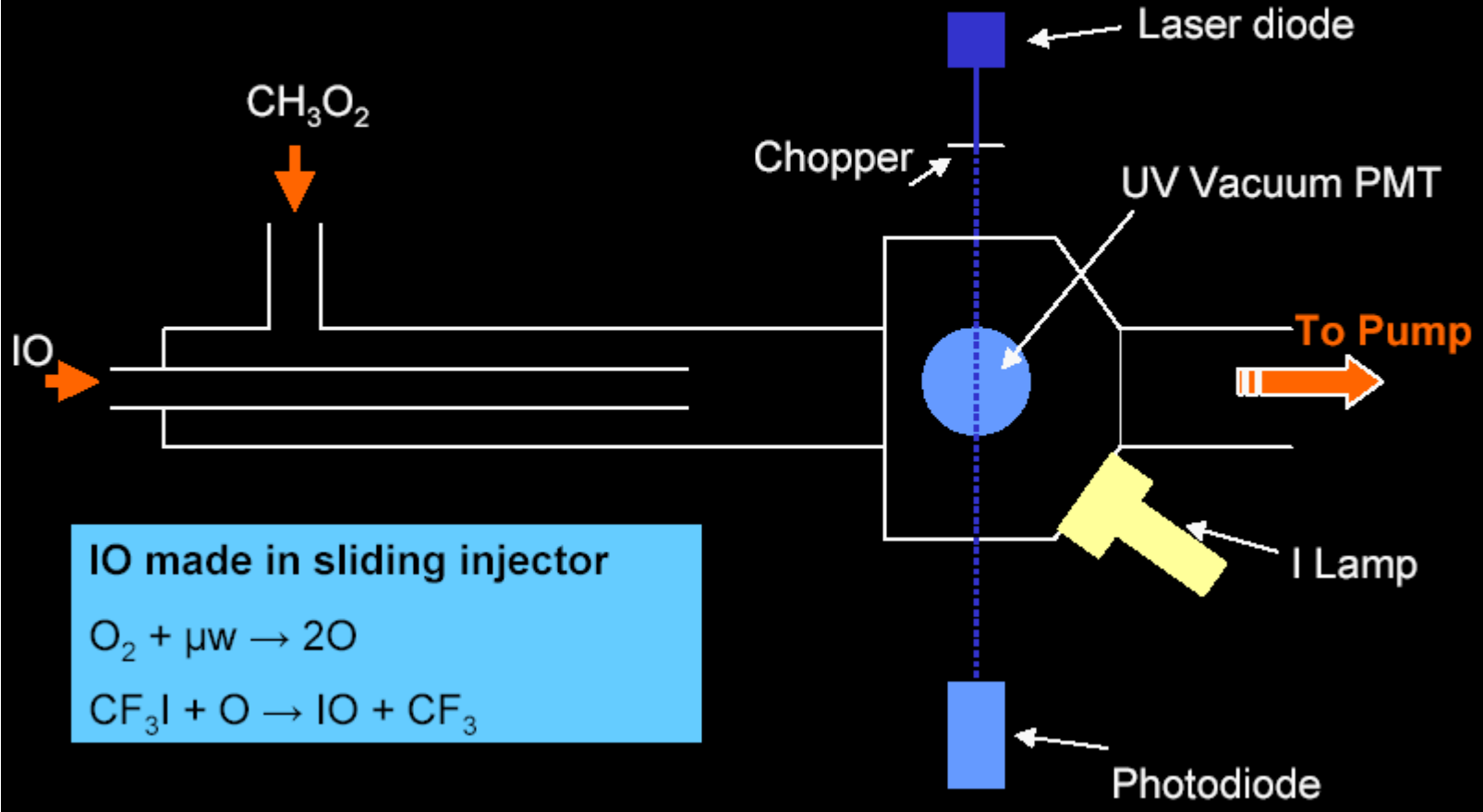
## ▪ Réactivité hétérogène

- ✓ Exemple : réactivité avec  $\text{OH}/\text{O}_3$  de HAP adsorbés sur des particules (*Villenave et coll., Bordeaux*)

## Flow Tube and Detection Cell Arrangement

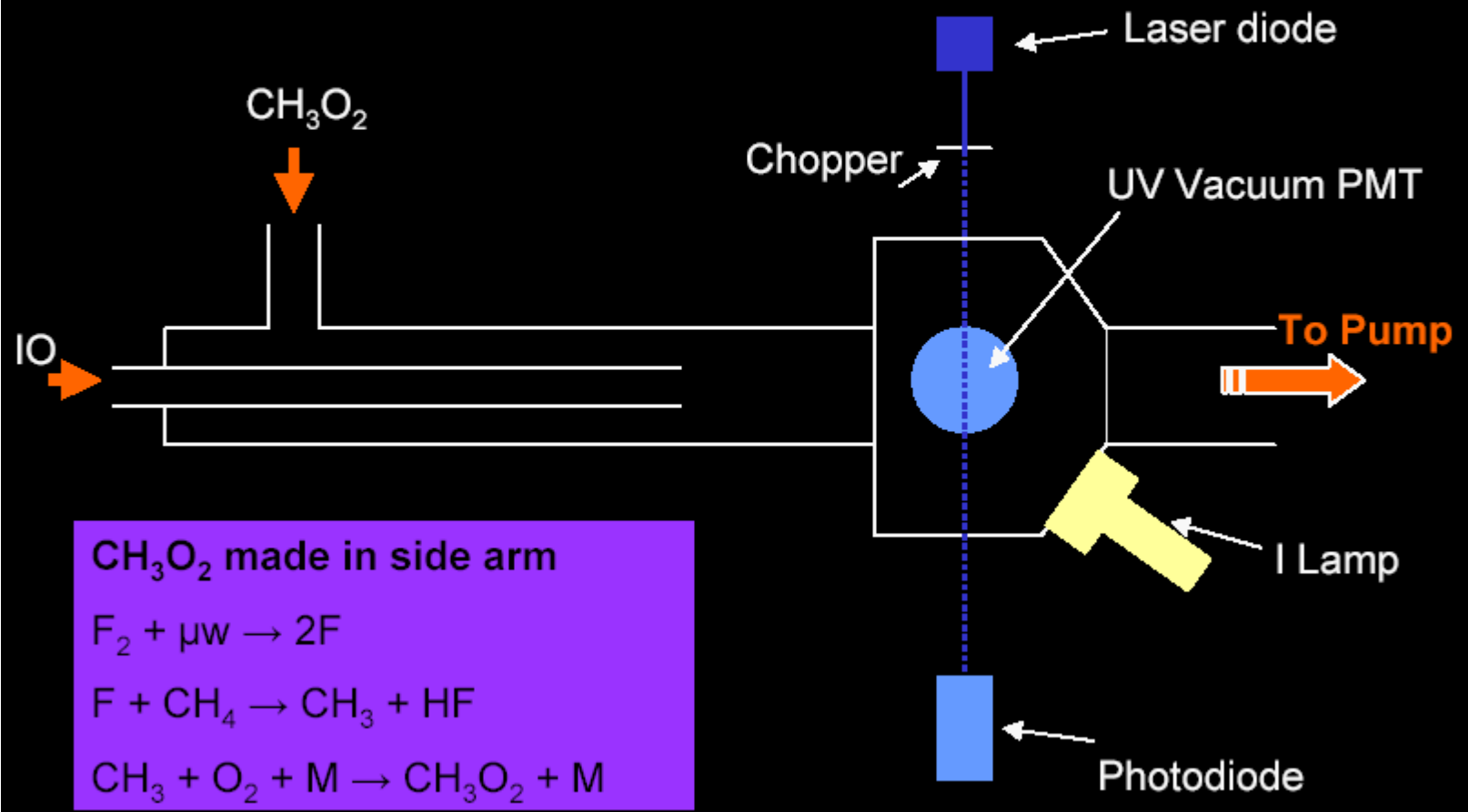


## Flow Tube and Detection Cell Arrangement





## Flow Tube and Detection Cell Arrangement



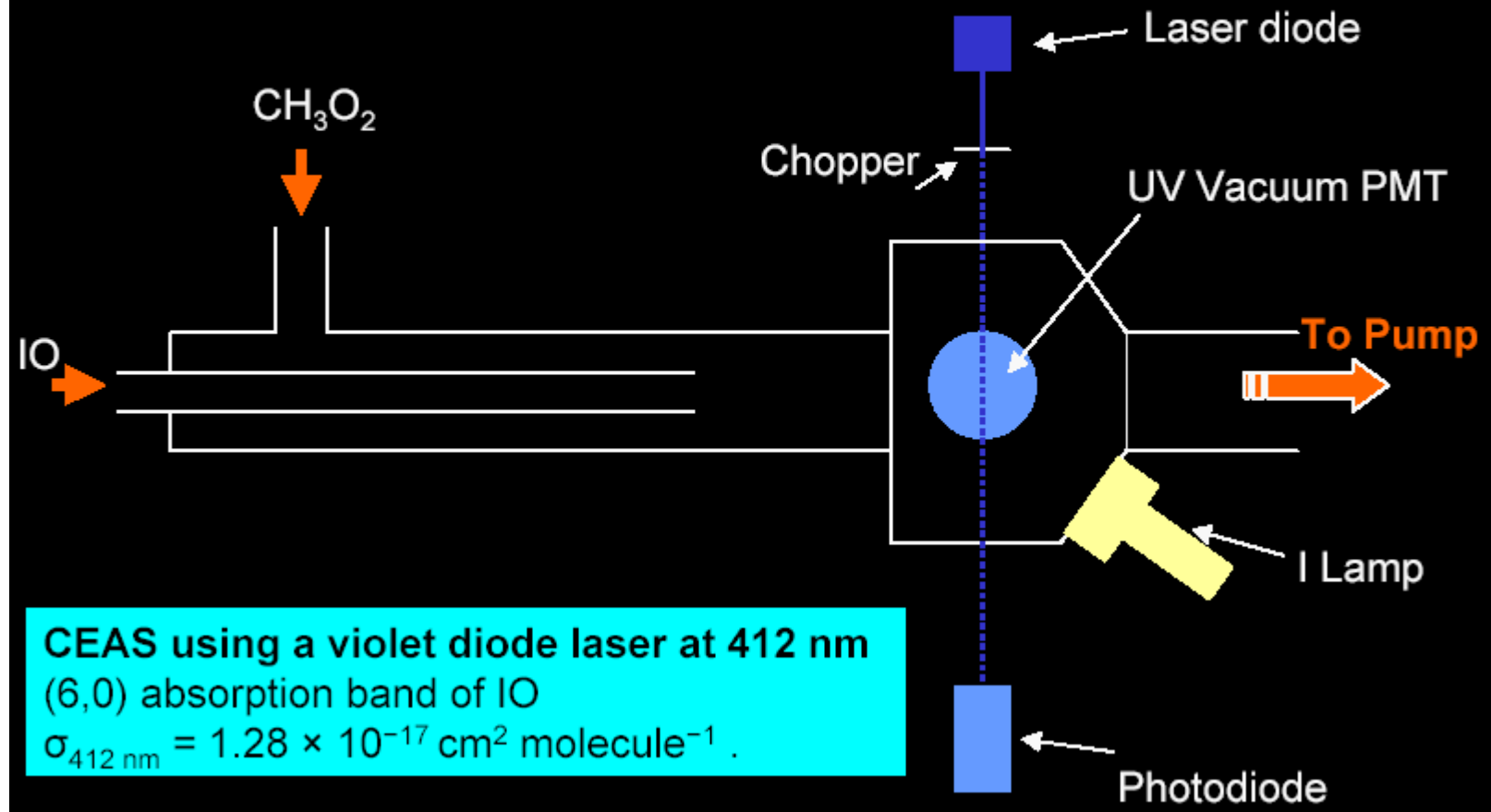
CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> made in side arm

$F_2 + \mu w \rightarrow 2F$

$F + CH_4 \rightarrow CH_3 + HF$

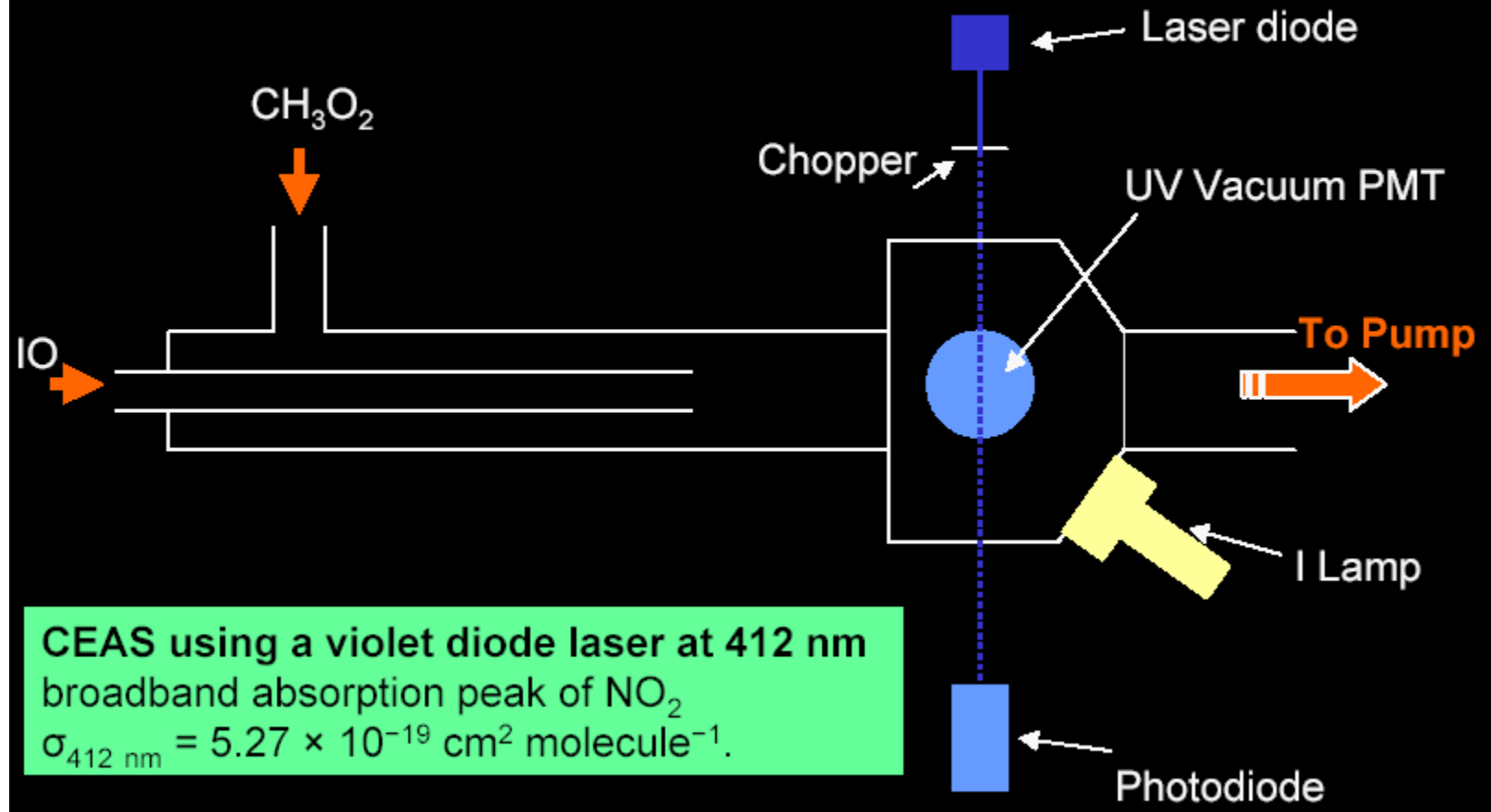
$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$

## Flow Tube and Detection Cell Arrangement



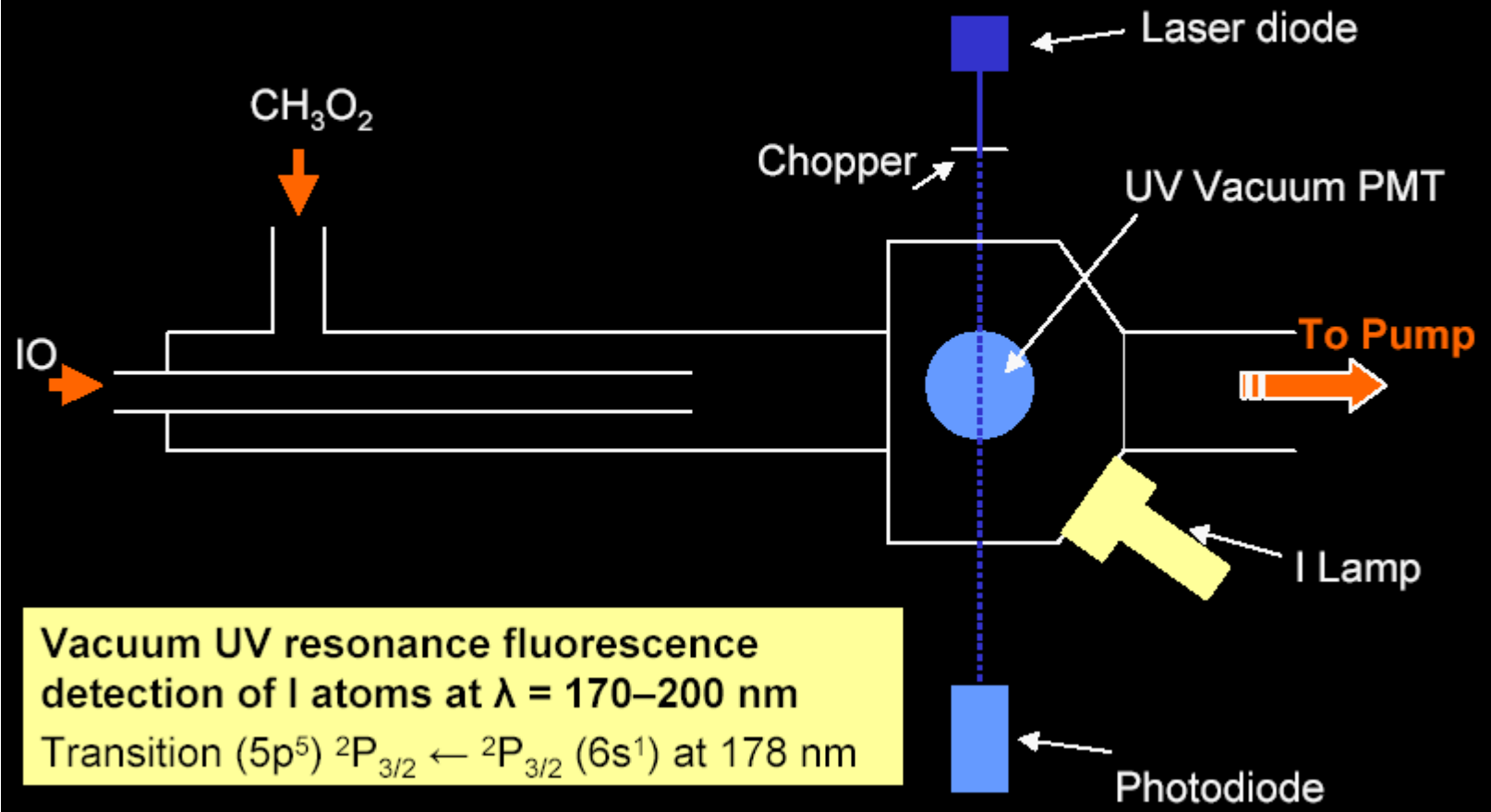
**CEAS using a violet diode laser at 412 nm**  
(6,0) absorption band of IO  
 $\sigma_{412 \text{ nm}} = 1.28 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .

## Flow Tube and Detection Cell Arrangement



CEAS using a violet diode laser at 412 nm  
broadband absorption peak of NO<sub>2</sub>  
 $\sigma_{412 \text{ nm}} = 5.27 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .

## Flow Tube and Detection Cell Arrangement



Vacuum UV resonance fluorescence detection of I atoms at  $\lambda = 170\text{--}200\text{ nm}$   
Transition  $(5p^5) \ ^2P_{3/2} \leftarrow \ ^2P_{3/2} (6s^1)$  at 178 nm

## Achievements

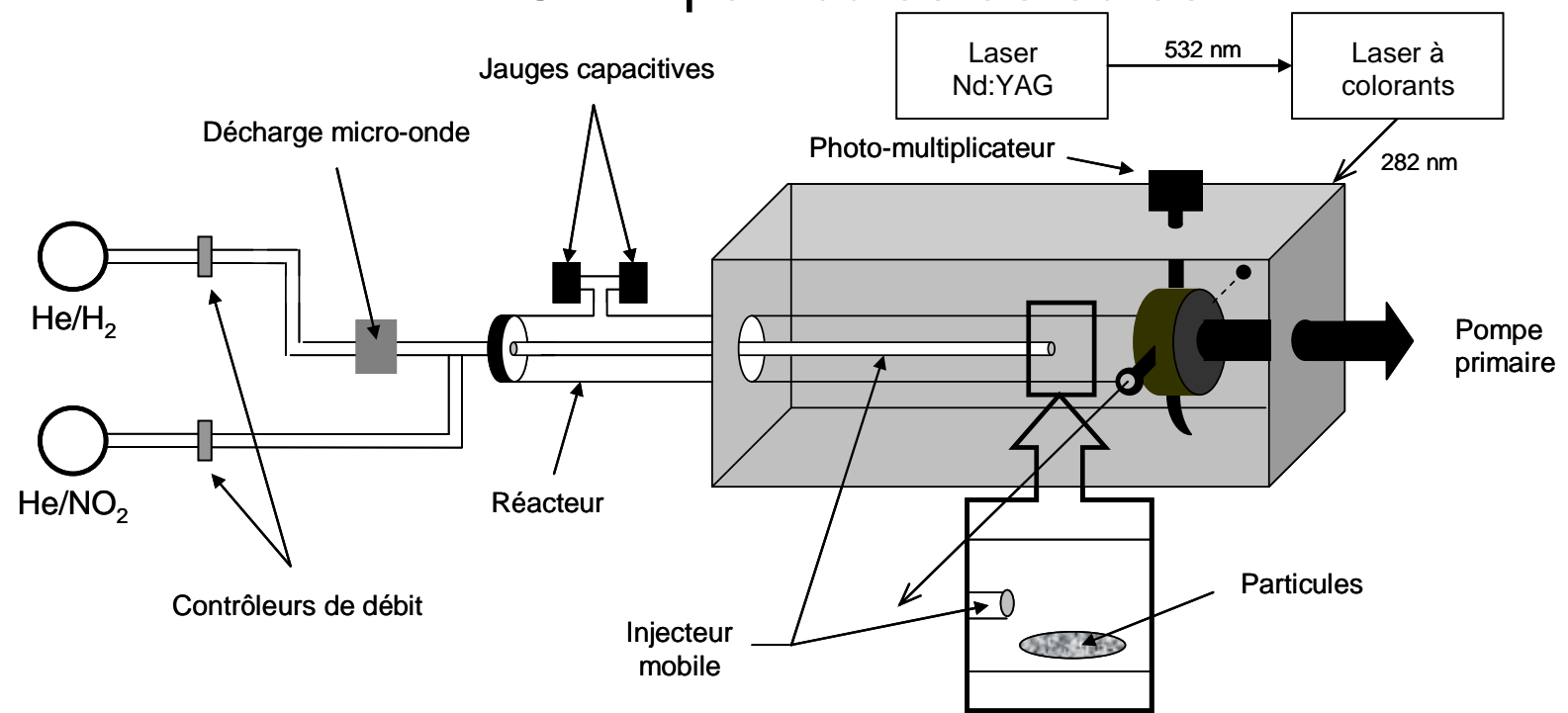
- First ever employment of CEAS for detection of IO in a flow system.
- Detection of NO<sub>2</sub> with a sensitivity of  $\approx 6 \times 10^{10}$  molecule cm<sup>-3</sup>.
- IO sensitivity is better than NO<sub>2</sub>  $\approx <1 \times 10^{10}$  molecule cm<sup>-3</sup>.
- Can detect IO and I atoms simultaneously.
- Have produced and detected CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> radicals.

# Rate Constants for Halogen Monoxides with Methyl Peroxy

	$k_{\text{CH}_3\text{O}_2} / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Method	Reference
ClO	$2.2 \times 10^{-12}$	Absolute; MS	Helleis <i>et al.</i> , 1993
BrO	$1.6 \times 10^{-12}$	Absolute; LIF	Aranda <i>et al.</i> , 1997
IO	$4 \times 10^{-11}$	Absolute; CEAS	This work

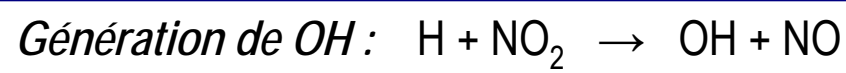
## Application à la réactivité hétérogène

### OH + particules de suies



#### Conditions expérimentales :

- Obscurité
- Flux total = 1 L.min<sup>-1</sup>
- Température = 293 K
- Pression totale = 1,8 Torr



H produit *in situ* à l'aide d'un mélange H<sub>2</sub>/He qui passe dans une décharge micro-onde de 80 W (2450 MHz)

**Détection de OH :** Fluorescence Induite par Laser (LIF)

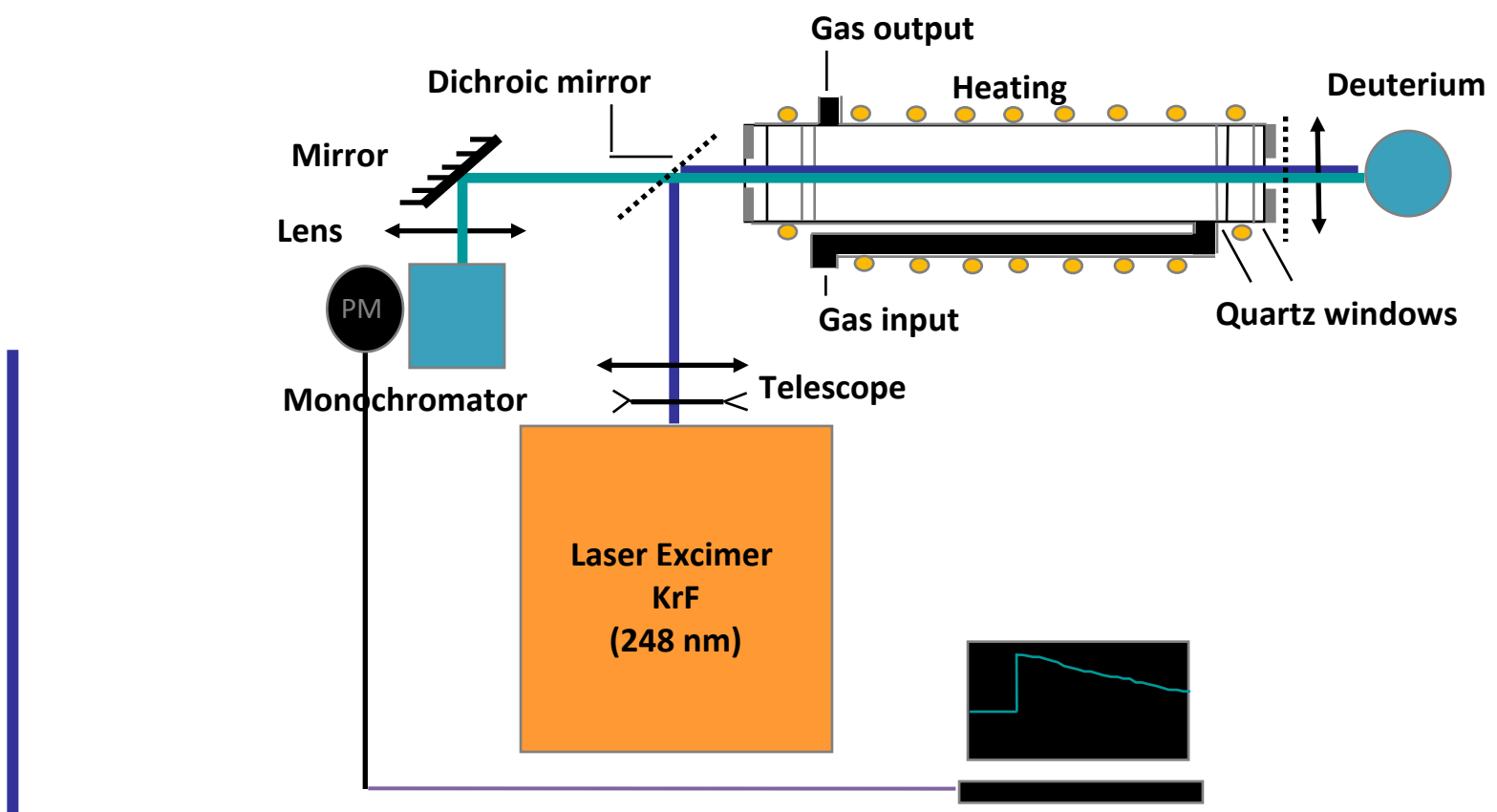
$\lambda_{\text{excitation}} = 282 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{fluorescence}} = 309 \text{ et } 314 \text{ nm}$

# La photolyse laser

- Pour l'étude de réactions impliquant des radicaux, besoin de les faire réagir aussitôt formés ...
- Utilisation de la photolyse laser pour générer les radicaux
- Couplée à différentes techniques de détection : LIF, CRDS, absorption UV, spectrométrie de masse, ...

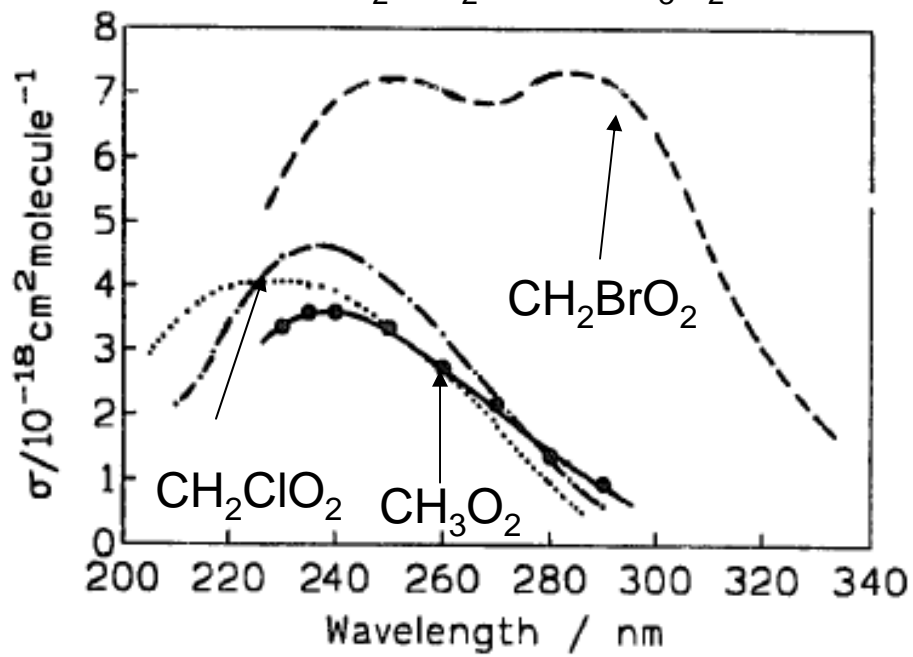


## Photolyse laser / absorption UV

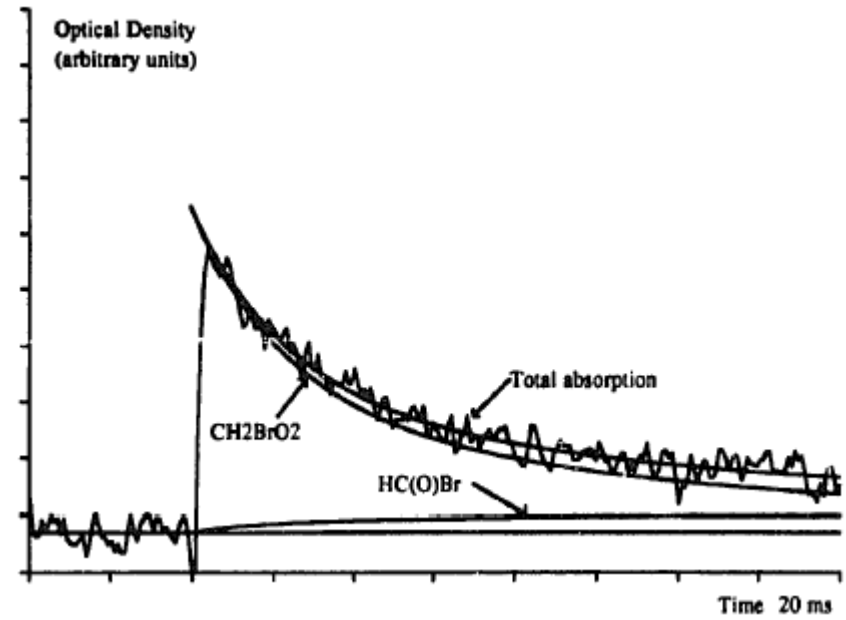


## Application à l'étude des réactions $RO_2 + RO_2$

Spectre UV de  $CH_2BrO_2$  comparé à ceux de  $CH_2ClO_2$  et de  $CH_3O_2$



Décroissance du signal à 260 nm suite à la réaction  $CH_2BrO_2 + CH_2BrO_2$



**Génération des radicaux  $CH_2BrO_2$  :**  
 $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2 Cl$   
 $Cl + CH_3Br \rightarrow HCl + CH_2Br$   
 $CH_2Br + O_2 + M \rightarrow CH_2BrO_2 + M$

(Villenave et Lesclaux, 1995)<sup>34</sup>

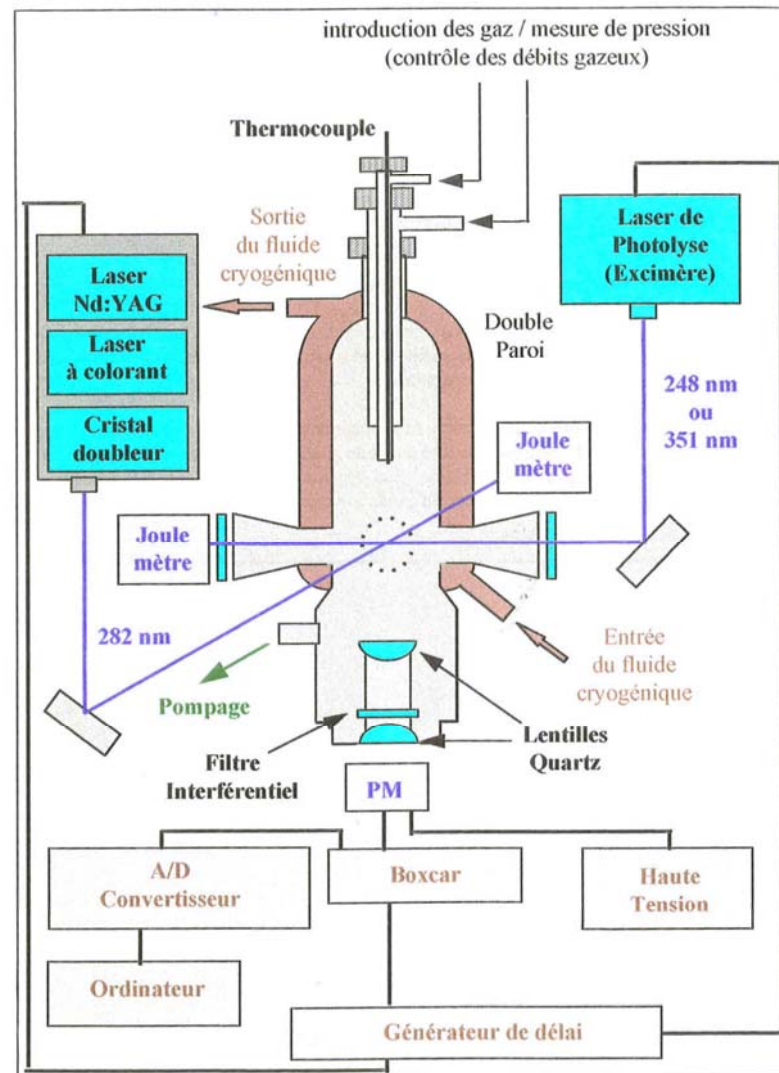
## Photolyse laser / LIF

- Génération des radicaux par photolyse laser (photolyse de  $H_2O_2$  ou HONO pour OH)

- Détection des radicaux par Fluorescence Induite par Laser (LIF) :

- ✓ Excitation des radicaux à 282 nm par un laser à colorant pompé par un laser Nd-YAG

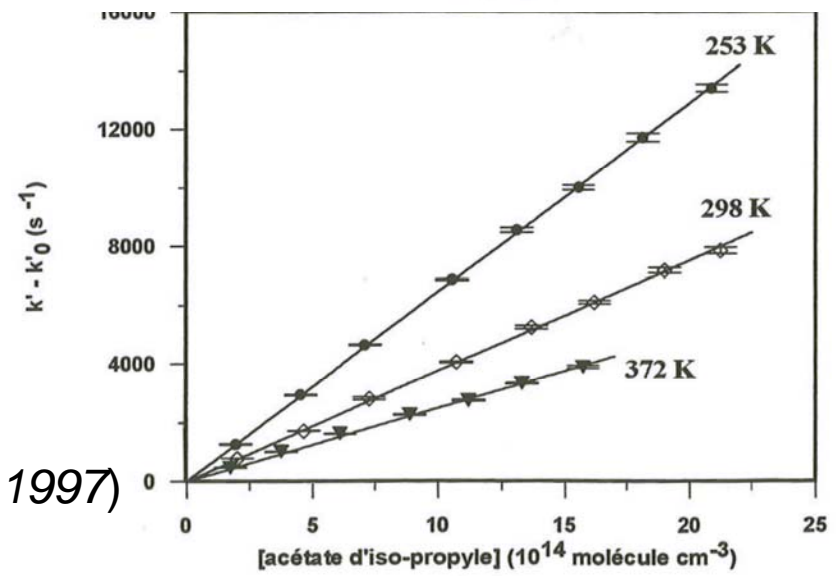
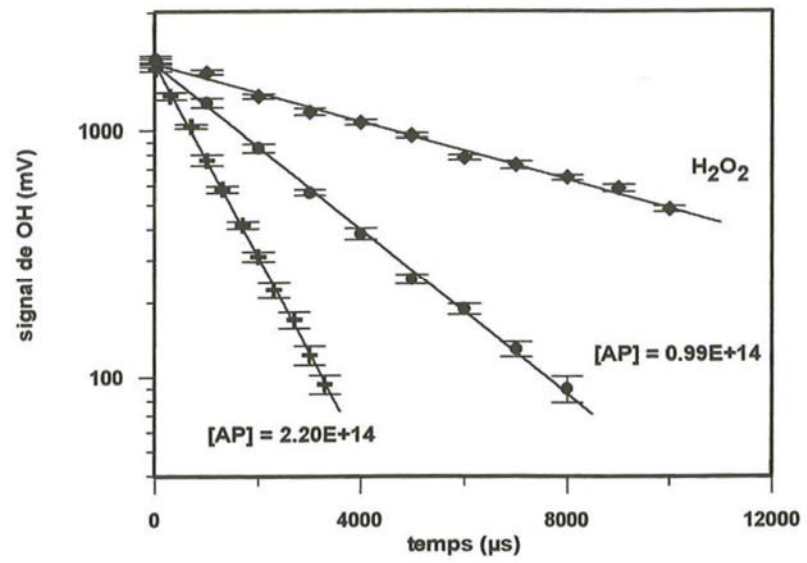
- ✓ Fluorescence recueillie par un PM



(Le Calvé, 1998)

## Application à la mesure de k (esters + OH)

- Conditions de pseudo-premier ordre (COV en très large excès par rapport à OH)
- Suivi de la décroissance de [OH] pour différentes concentrations de COV (ici AP)
- Obtention de la constante cinétique à partir du tracé ( $k' - k'_0$ ) vs [AP]
- Possibilité d'étudier la dépendance en  $t^\circ$



(Le Calvé, 1998; Le Calvé et al, 1997)

# Utilisation des méthodes spectrométriques pour les expériences en chambres de simulation

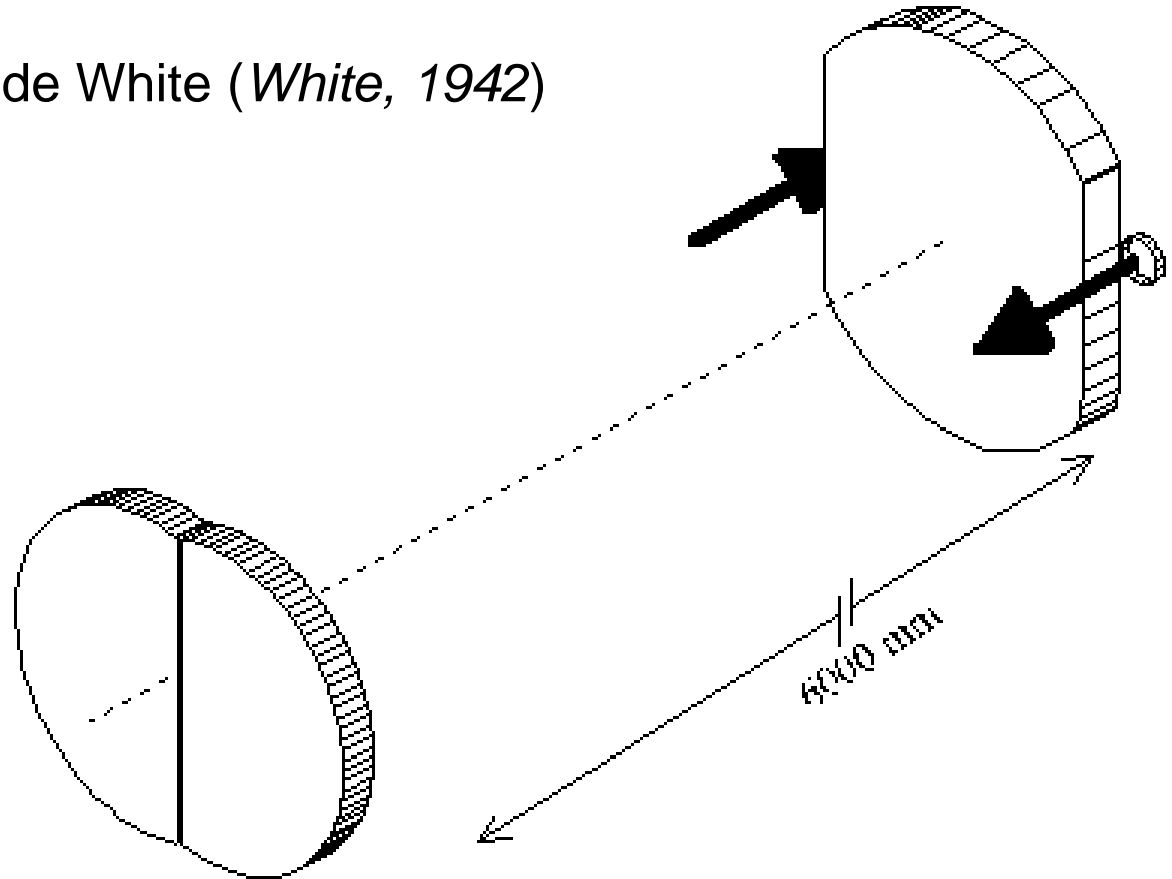
## Quelles méthodes ?

Les méthodes spectrométriques sont les **outils analytiques de base** des chambres de simulation

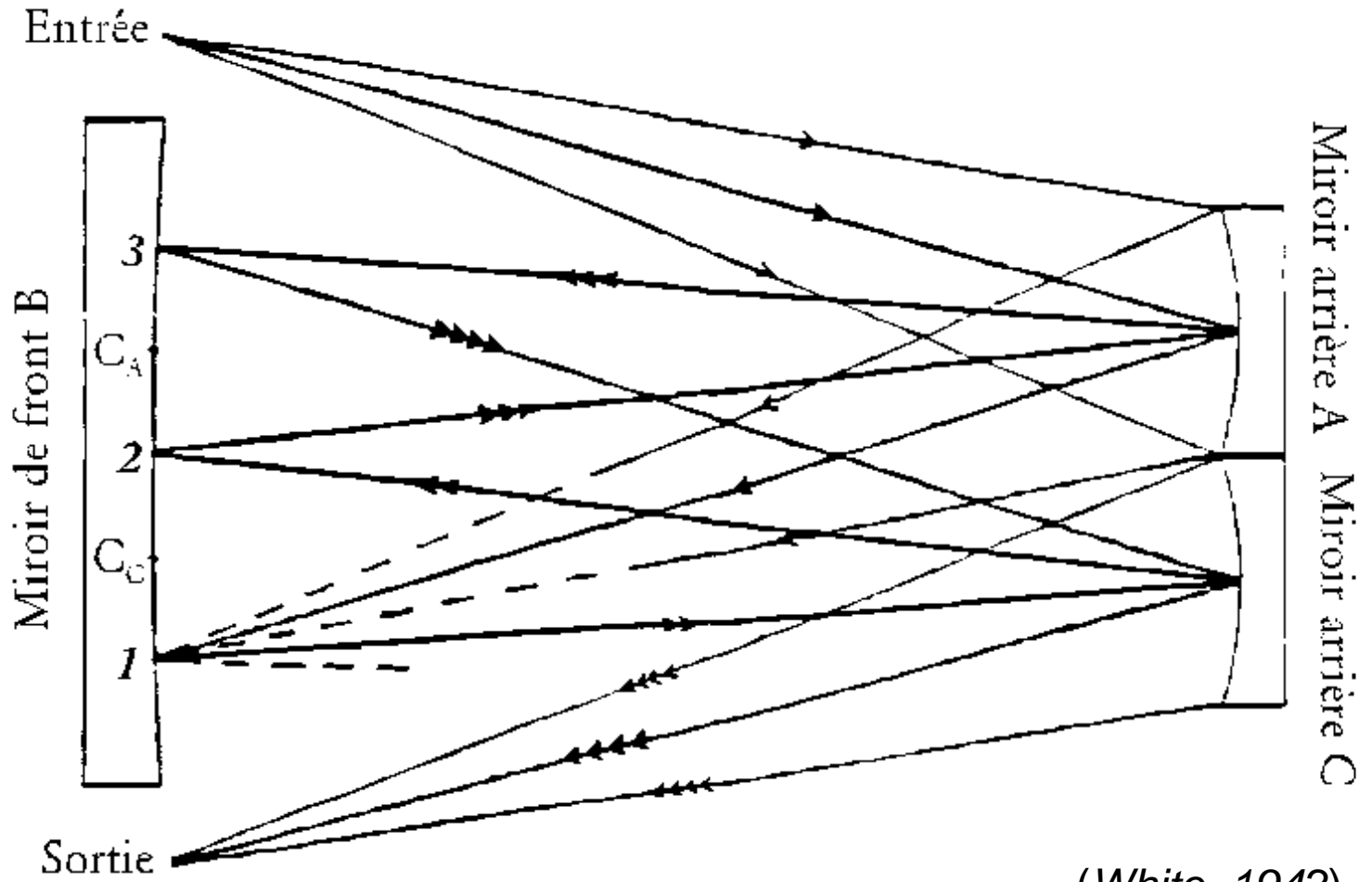
- Les méthodes par spectrométrie d'absorption sont les plus répandues
  - ❖ essentiellement IRTF (IR moyen), DOAS
  - ❖ couplées à des **cellules multiréflexions** pour abaisser les limites de détection
- Utilisation de la méthode LIF (Laser Induced Fluorescence) pour la mesure des radicaux OH/HO<sub>2</sub>
- Techniques spectrométriques à cavité : CRDS, IBB-CEAS

## Couplage indispensable avec des cellules multiréflexions

La cellule de White (*White, 1942*)



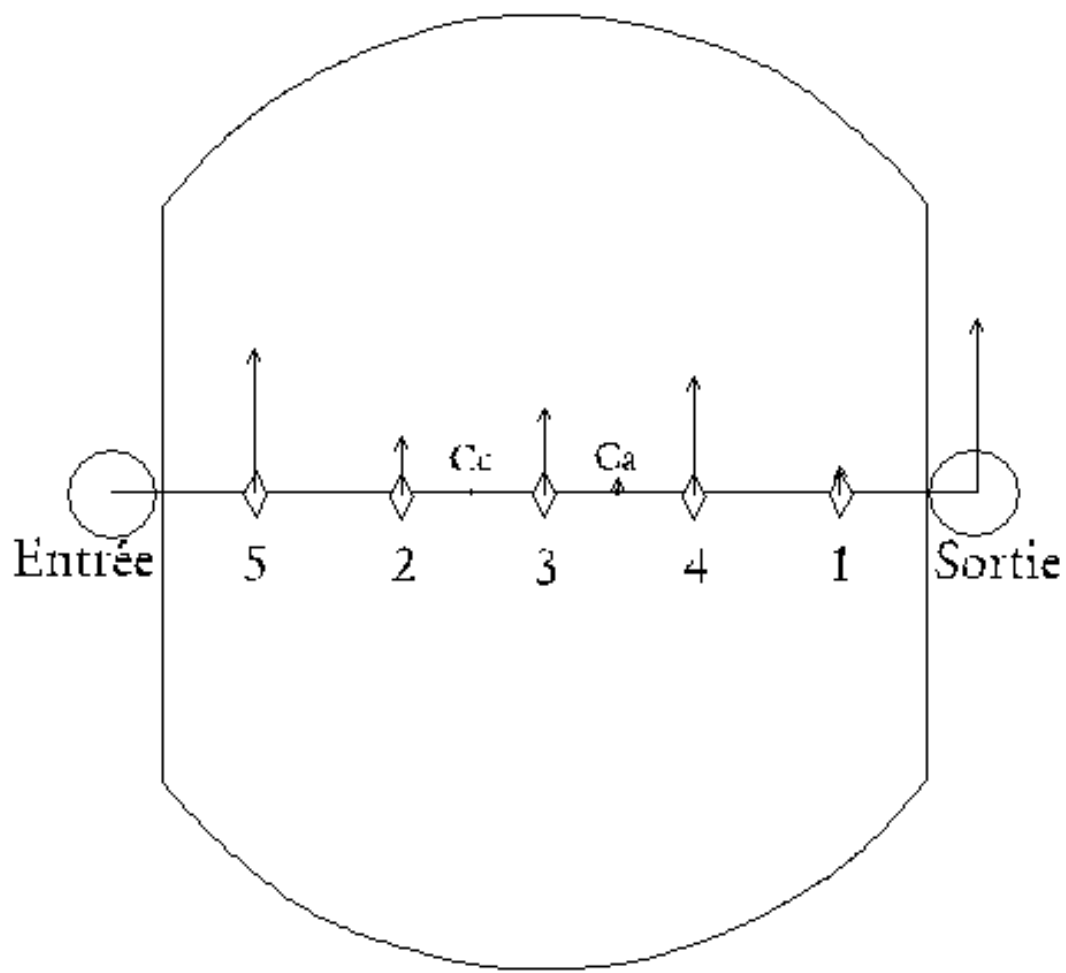
## La cellule de « White »



(White, 1942)



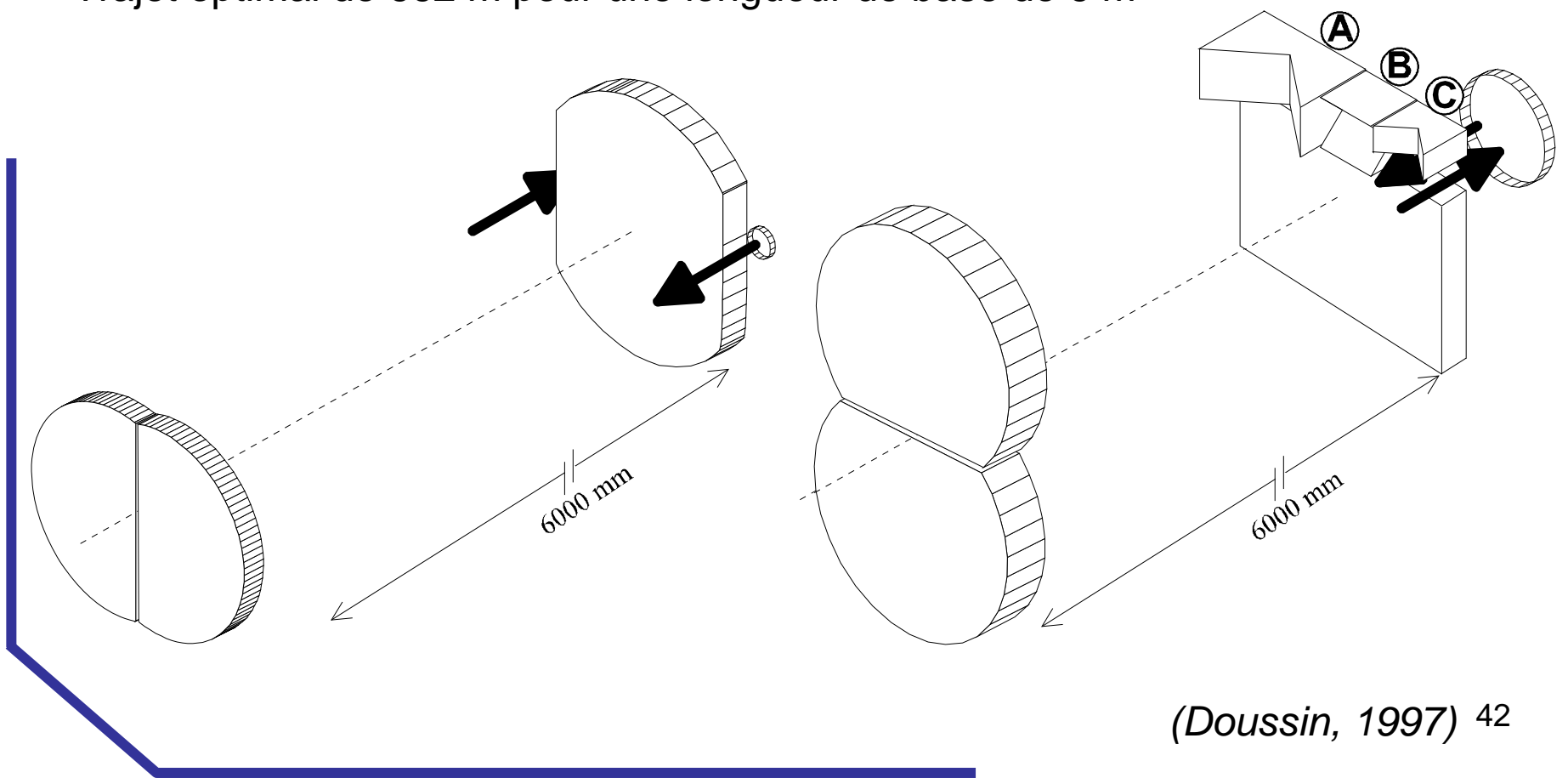
## La cellule de « White »



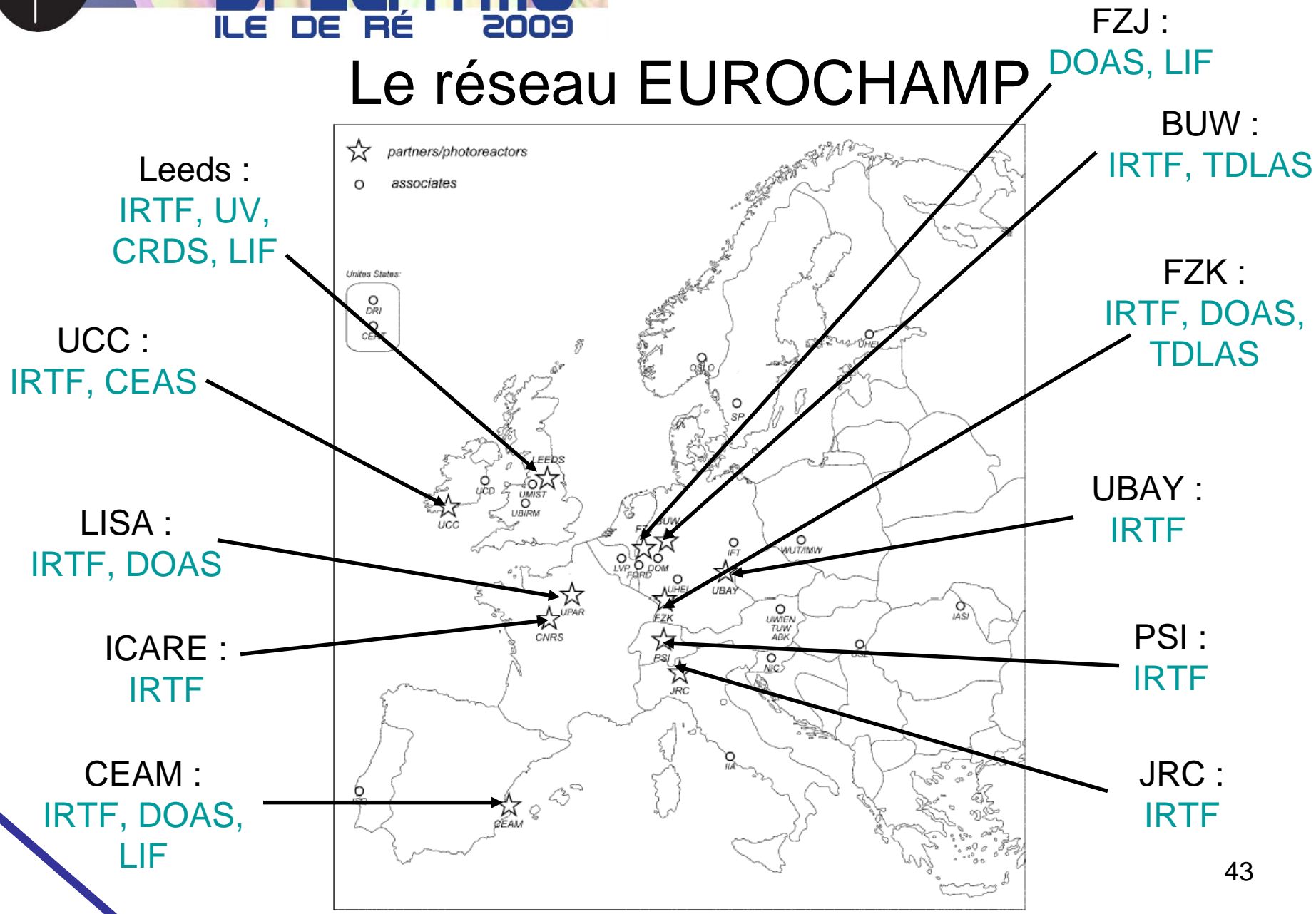
(White, 1942)

## Les cellules stabilisées

- Cellule IR stabilisée, développée au LISA – basée sur le principe du retour inverse de la lumière
- Trajet optimal de 662 m pour une longueur de base de 6 m



## Le réseau EUROCHAMP

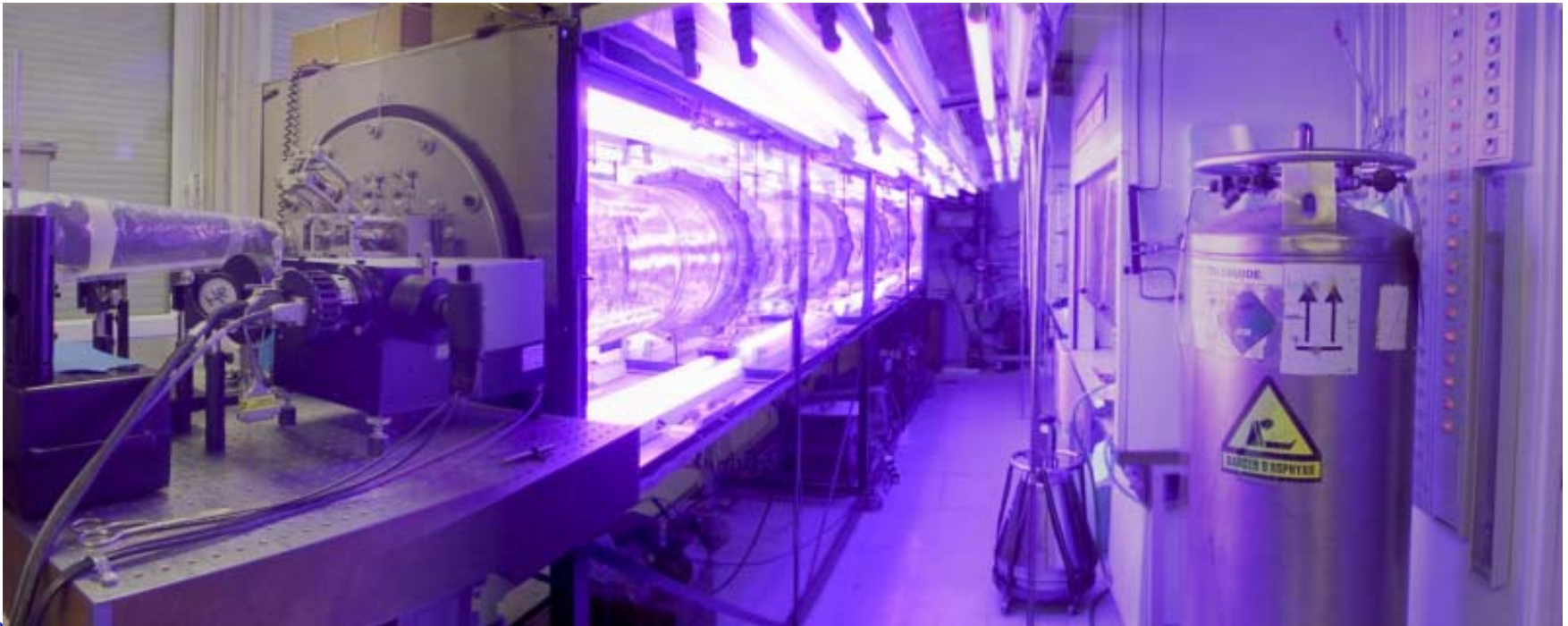


# Bases de données du réseau EUROCHAMP

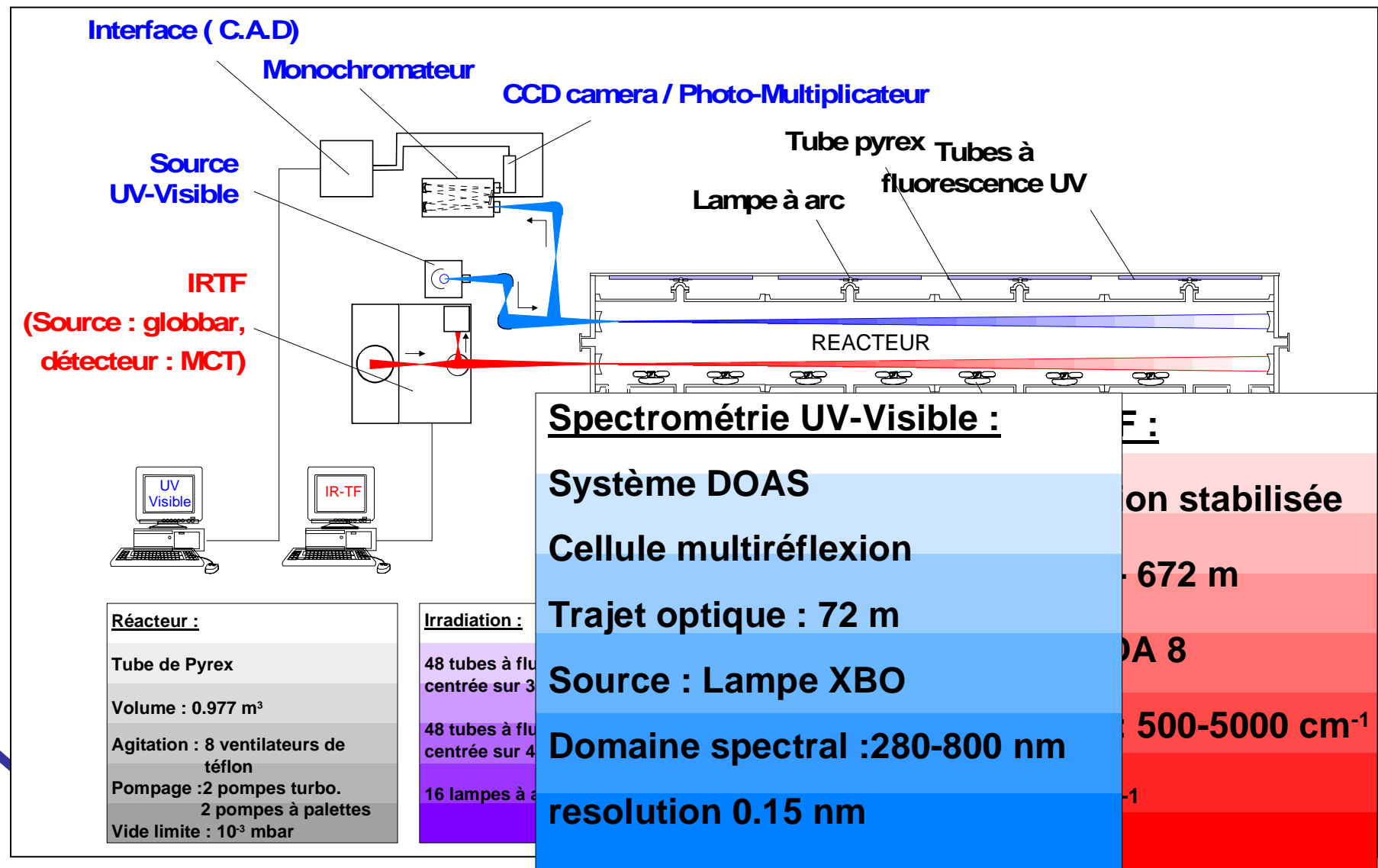
- Réseau qui rassemble **14 partenaires européens**, utilisateurs des chambres de simulation atmosphérique
- Description des différentes chambres et de leur parc analytique (outils qui peuvent être utilisés comme platte-forme pour la calibration ou l'intercomparaison d'instruments)
- Base de données des expériences réalisées dans les différentes chambres – accès libre (<http://eurochamp-database.es>)
- **Base de données spectrales (IR ET UV)**
  - ✓ actuellement disponible au CEAM
  - ✓ pour l'ensemble des partenaires dans EUROCHAMP 2

## La CSA en Pyrex du LISA

- Réacteur en Pyrex de 1 m<sup>3</sup> et 6 m de long
- Équipé de deux voies d'analyse spectrométriques in situ à long trajet optique : IRTF et spectromètre UV-visible



## La CSA en Pyrex du LISA



**Réacteur :**

Tube de Pyrex

Volume : 0.977 m<sup>3</sup>

Agitation : 8 ventilateurs de téflon

Pompage : 2 pompes turbo.  
2 pompes à palettes

Vide limite : 10<sup>-3</sup> mbar

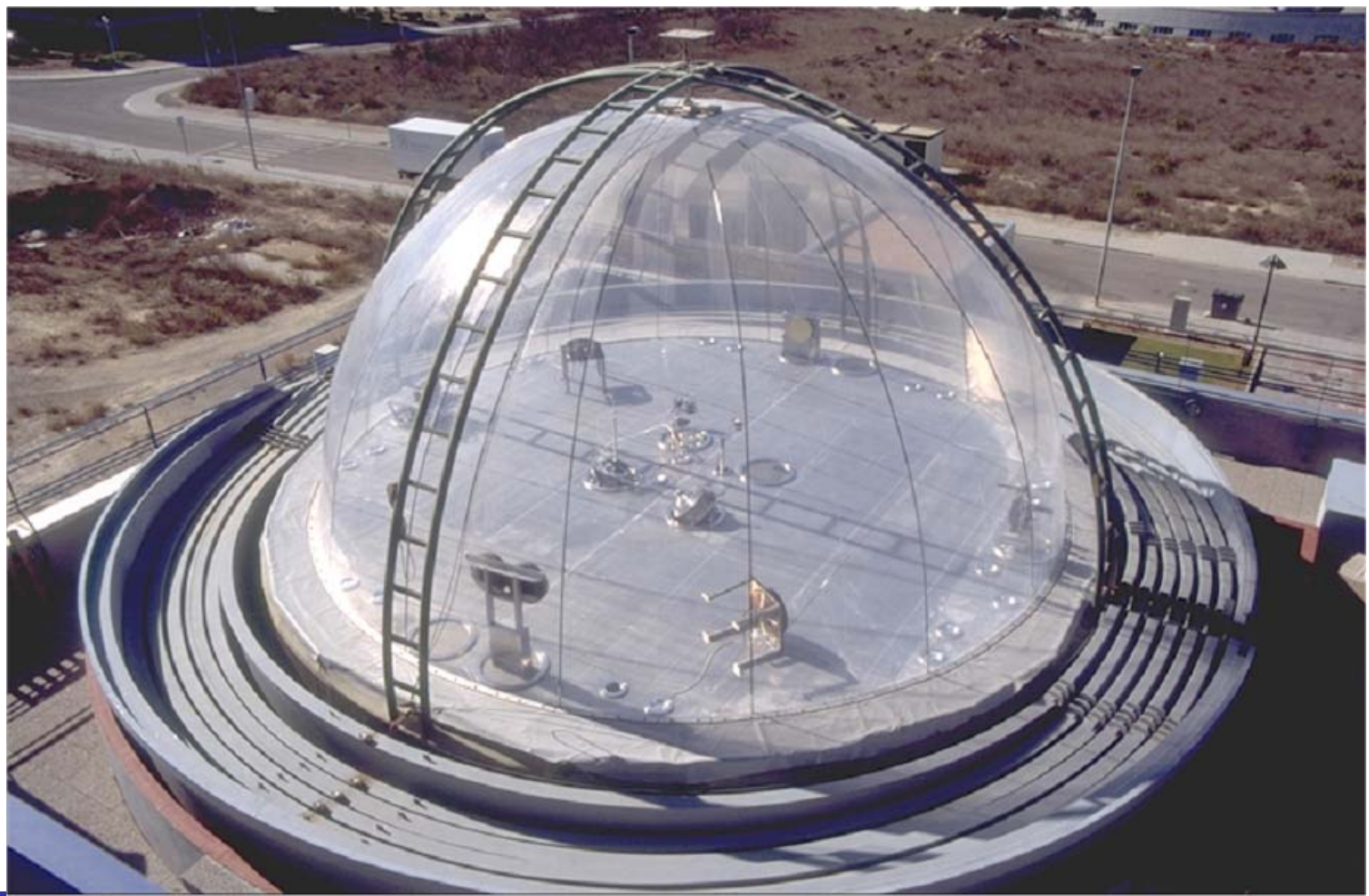
**Irradiation :**

48 tubes à flu  
centrée sur 3

48 tubes à flu  
centrée sur 4

16 lampes à a

## Le photoréacteur EUPHORE (Valencia, Espagne)



## Le photoréacteur EUPHORE (Valencia, Espagne)





## UC, Irvine

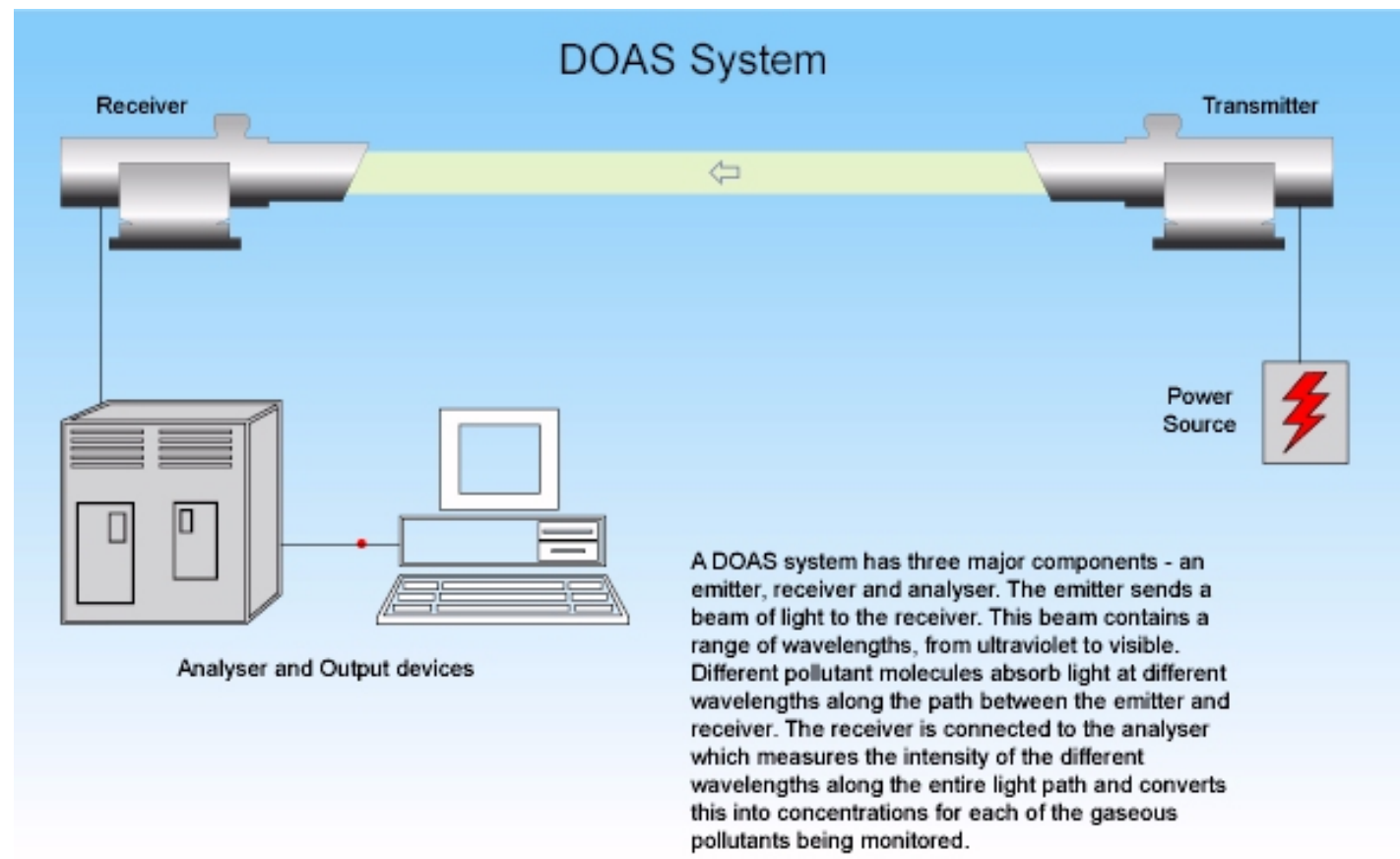


## Le photoréacteur SAPHIR (Julich)



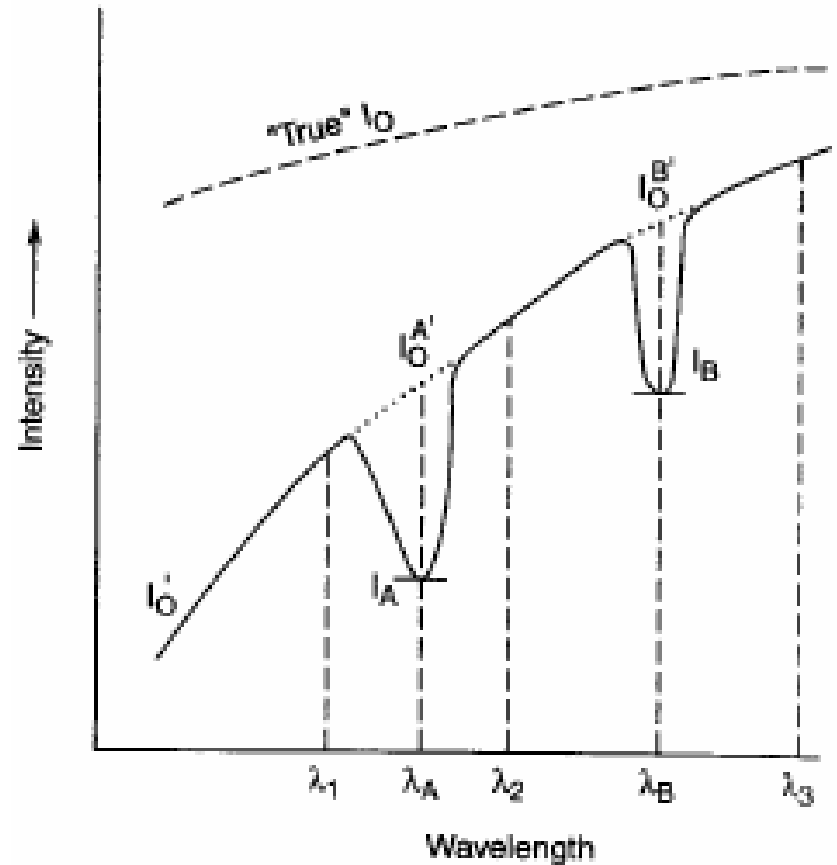
## La technique DOAS

(Differential Optical Absorption Spectroscopy)



- Trajets optiques de plusieurs km en atmosphère réelle
- Couplée à des cellules multireflexions en réacteurs

## La technique DOAS



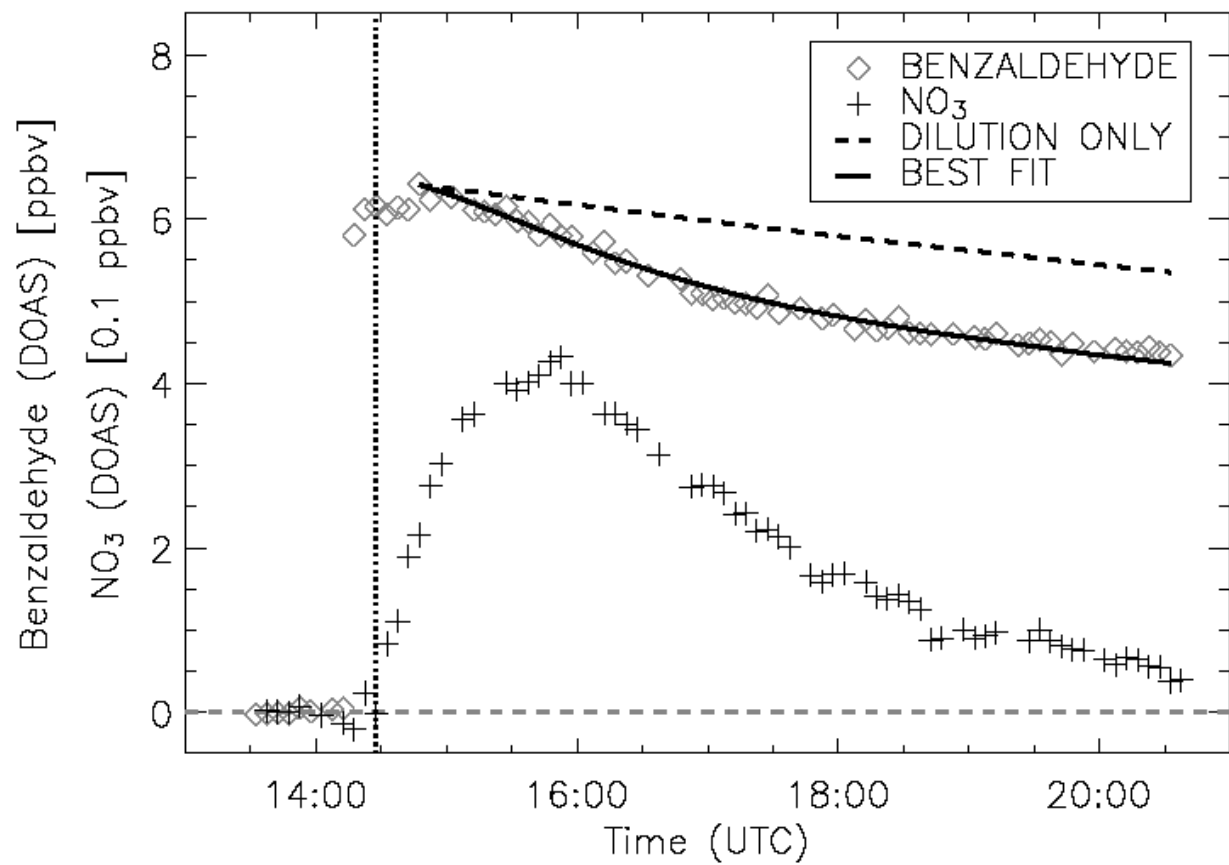
**Distinction entre :**

- l'absorbance « non résolue en longueur d'onde » (absorptions moléculaires + extinction du signal par la diffusion de la lumière)
- l'absorbance très variable avec longueur d'onde (absorbance différentielle)

$$\Rightarrow A' = \epsilon' \cdot L \cdot c$$

Utilisée pour les molécules qui présentent un spectre UV-visible structuré

## Application à l'étude des cinétiques d'oxydation par NO<sub>3</sub>



$k(\text{benzaldéhyde} + \text{NO}_3) = (2.2 \pm 0.6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
(Bossmeier et al, 2006)

# La spectrométrie IRTF, un outil puissant pour l'analyse de mélanges complexes

## Application à l'étude des mécanismes d'oxydation par le radical OH d'une série d'esters

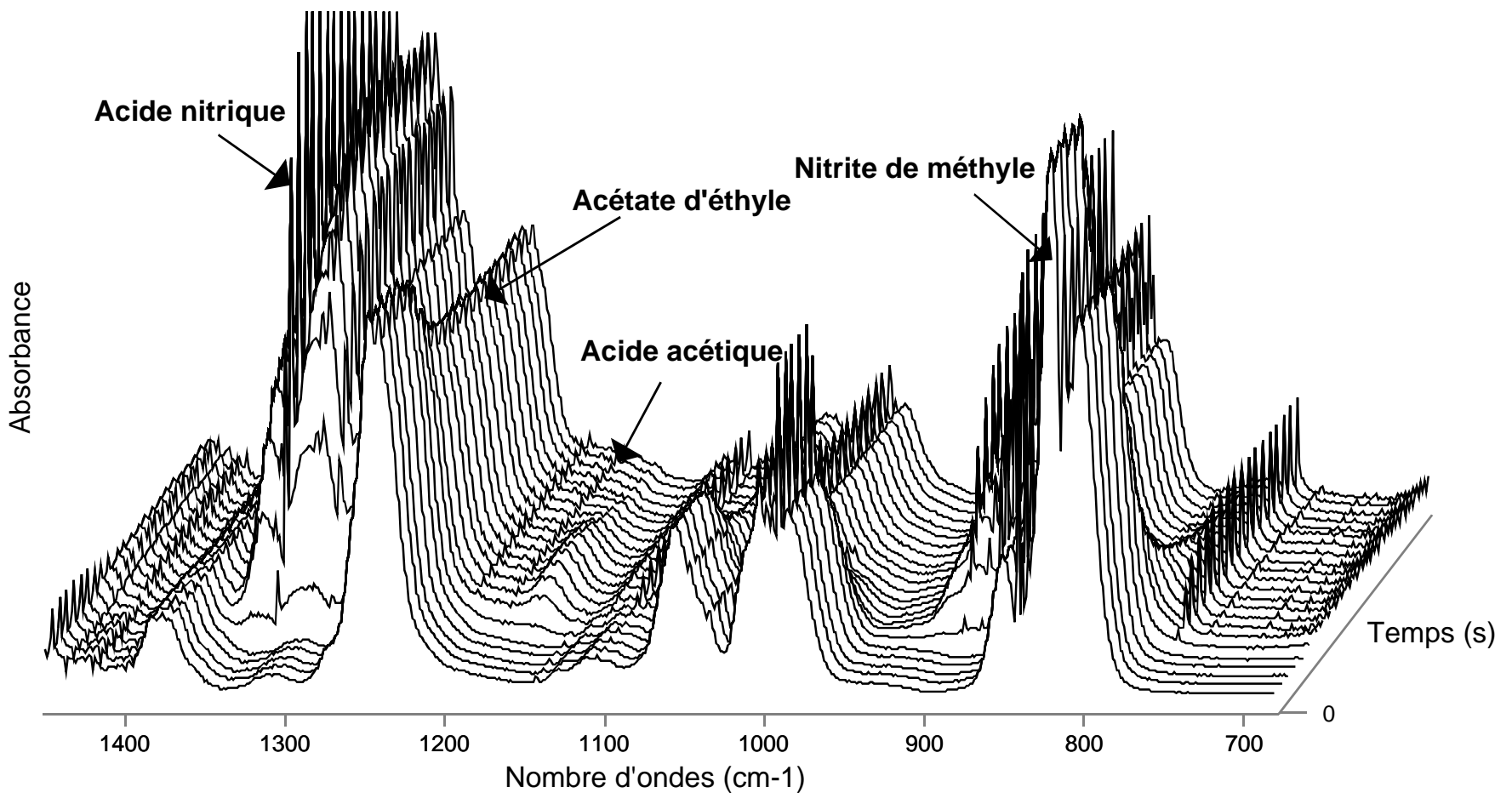
- Intensément émis dans l'atmosphère par les sources anthropiques (utilisation comme solvants dans peintures, colles, ..., biocarburants) (*Graedel, 1986, Ferrari et al, 1996*)
- Objectif : étudier cinétiques et mécanismes d'oxydation par OH des acétates afin d'évaluer leur impact environnemental

(Programmes PRIMEQUAL, PNCA)

(*Picquet-Varrault et al, 2000; Picquet-Varrault 2001*)

## Analyse des spectres IR « mélanges »

Spectres IR acquis au cours d'une expérience


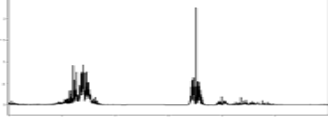
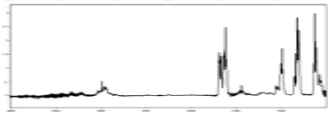
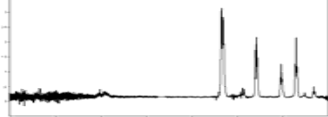



# Analyse des spectres IR « mélanges »

- Identification des produits par les bandes d'absorption par comparaison aux spectres des composés purs
  - d'où nécessité d'acquérir les spectres des composés purs (synthèse des composés si nécessaire)
  - développement d'une base de données spectrales
  - Décomposition des spectres mélanges en composantes élémentaires
- ⇒ Obtention de courbes  $c = f(t)$  pour les réactifs et produits



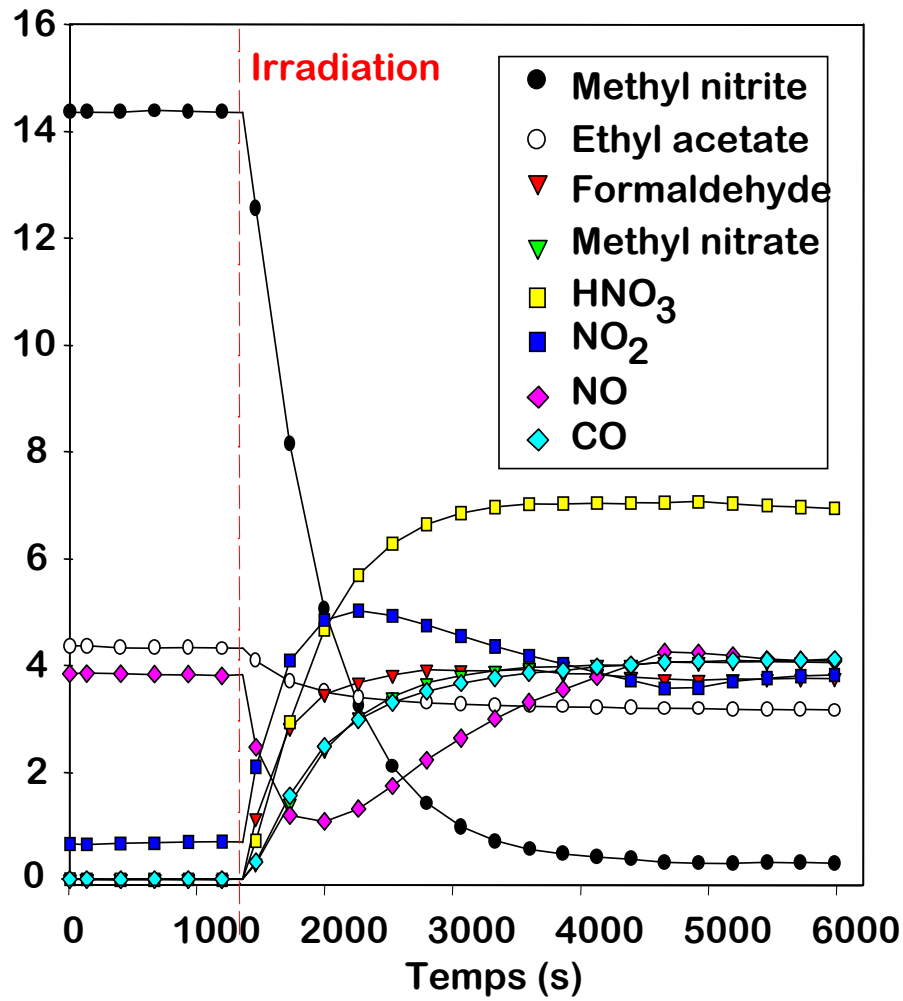
## Bases de spectres IR

Composé	Spectre	Concent. (molec.cm <sup>3</sup> )	Trajet (m)	Resol. (cm <sup>-1</sup> )	Apodis.	...
Acetate d'éthyle		1,33.10 <sup>14</sup>	96	0.5	Hamming	
Formaldéhyde		1,75.10 <sup>14</sup>	108	0.5	Hamming	
Nitrite de méthyle		3,53.10 <sup>14</sup>	96	0.7	Hamming	
Nitrate de méthyle		1,23.10 <sup>14</sup>	132	0.5	Hamming	
PAN		5.11.10 <sup>12</sup>	492	1	Boxcar	
...						

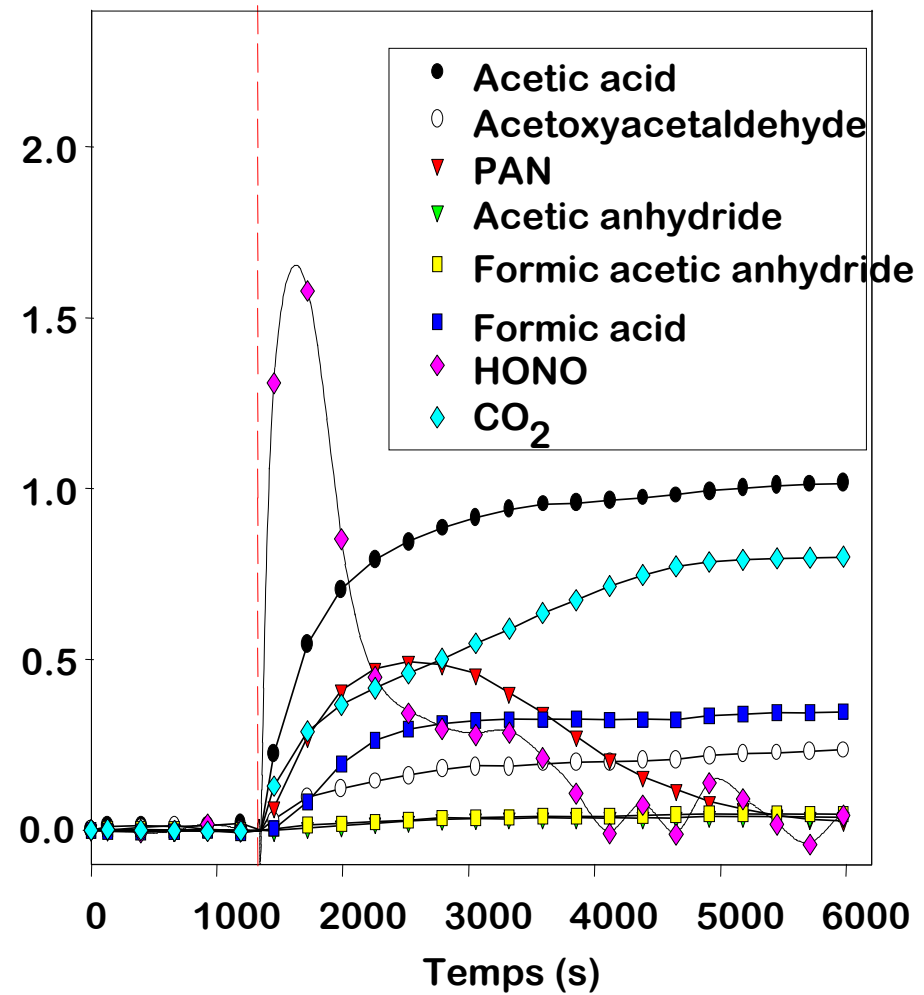
- Plus d'une centaine de spectres issus de l'équipe et d'autres labos ... !
- Dans certains cas, synthèse organique des composés nécessaires

## Exploitation des spectres

Concentration (ppm)



Concentration (ppm)

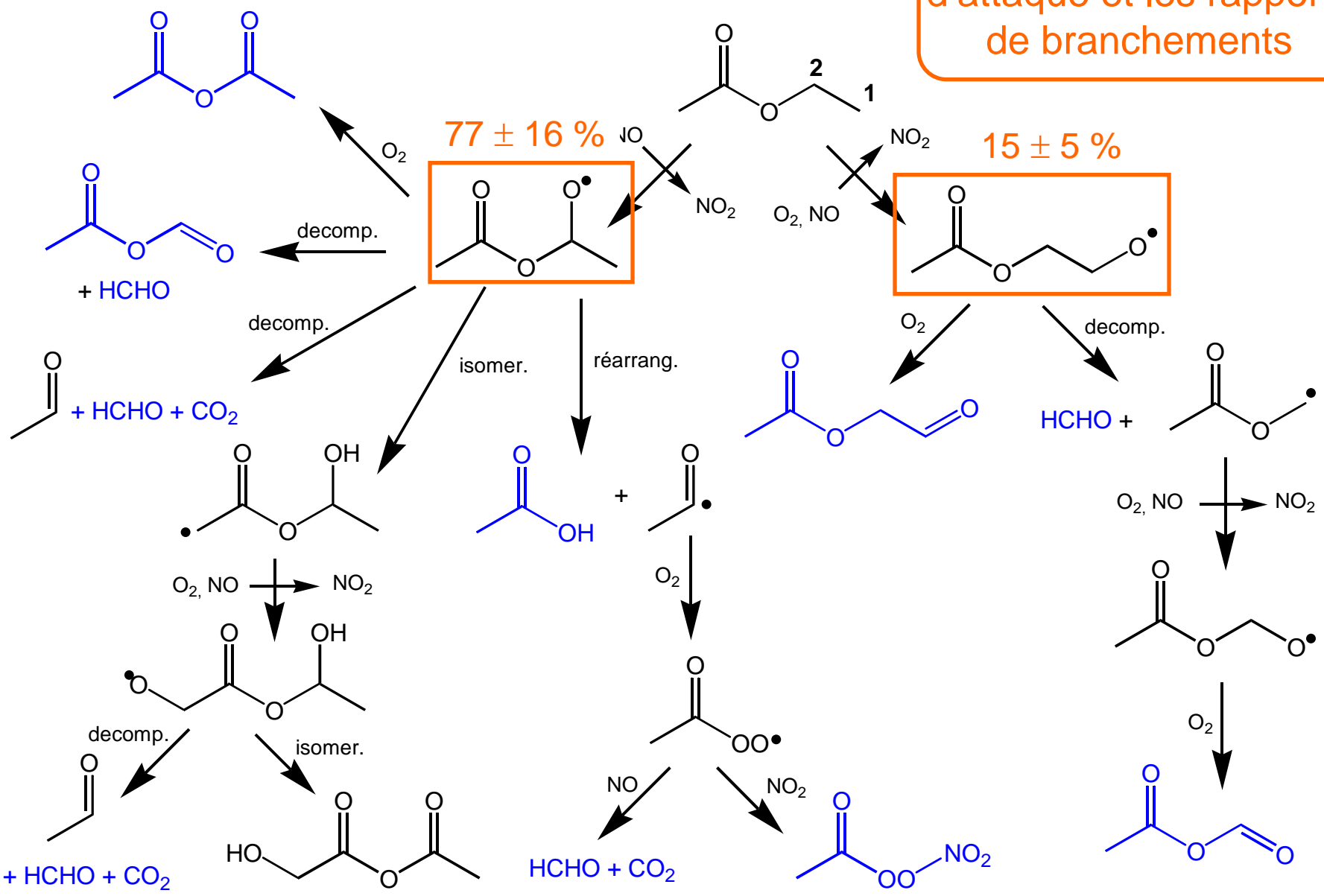


## Calcul des rendements de formation

Produit	<i>Tuazon et al., 1998</i>	Ce travail
Acide acétique	$0.96 \pm 0.08$	$0.75 \pm 0.13$
PAN <small>(lim.sup.)</small>	Observé	$0.75 \pm 0.20$
Acétoxyacétaldéhyde	-	$0.15 \pm 0.05$
Anhydride acétique	$< 0.05$	$0.02 \pm 0.01$
Anhydride formique acétique	-	$0.02 \pm 0.01$

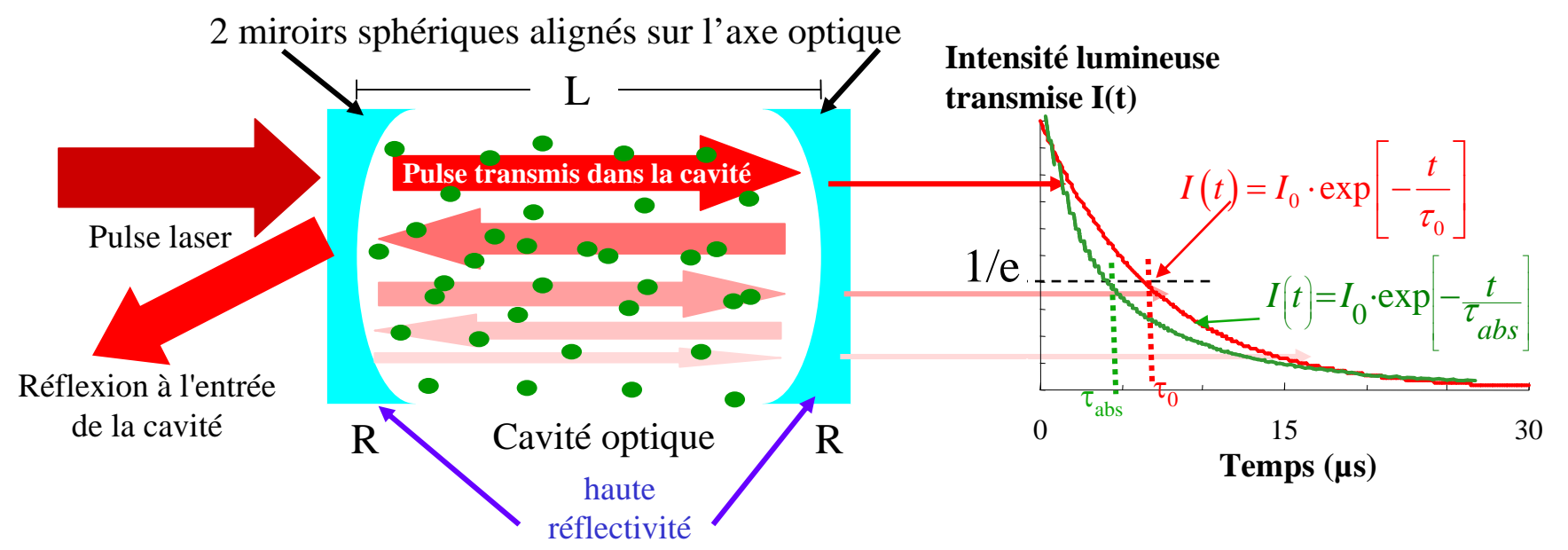


Information sur les sites d'attaque et les rapports de branchements



# Les spectromètres à cavité

## La technique CRDS



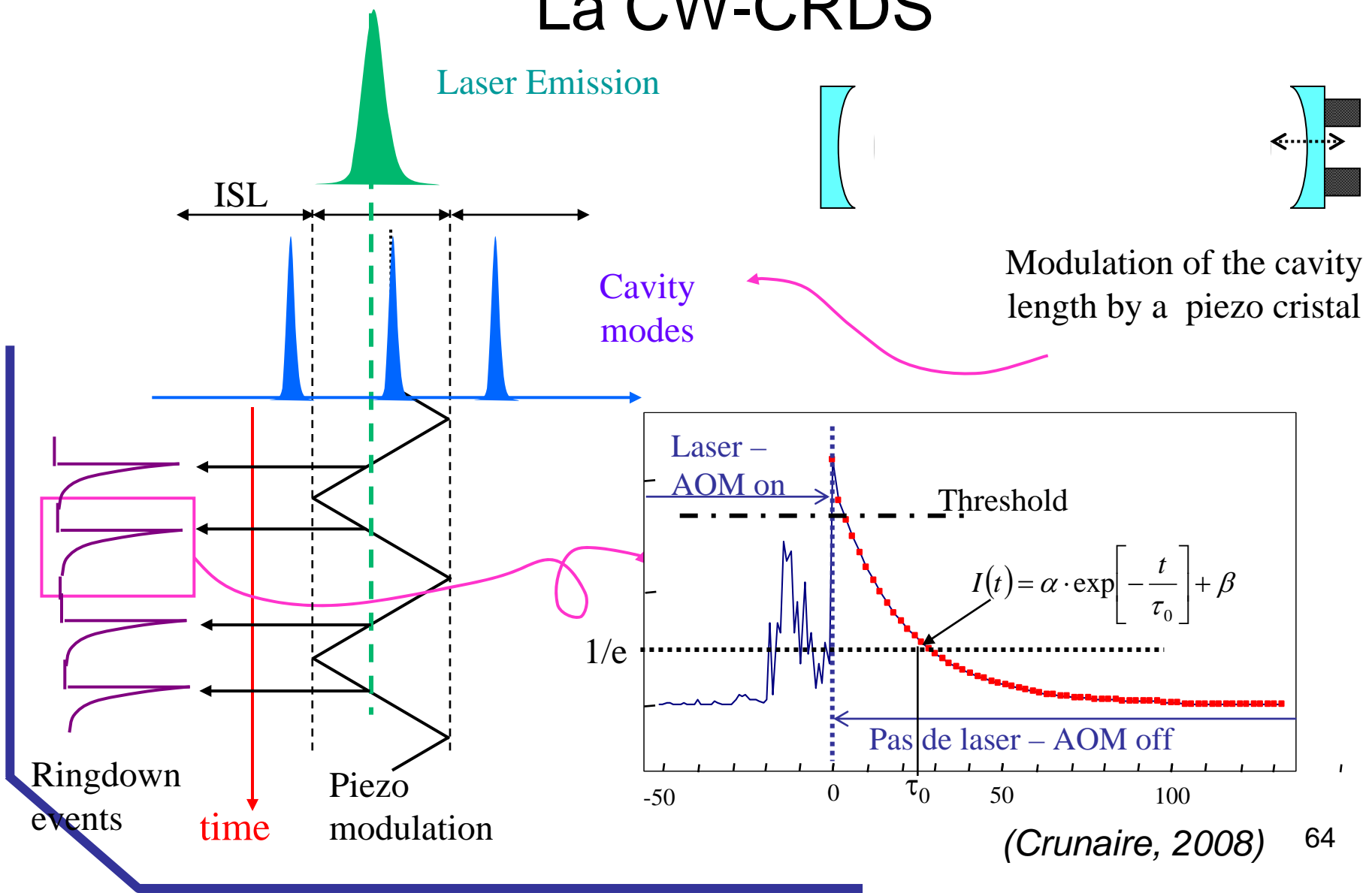
$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}$$

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c\left\{(1-R) + [abs]\sigma_{abs}L\right\}}$$

$$[abs]\sigma_{abs} = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

(Crunaire, 2008)

## La CW-CRDS

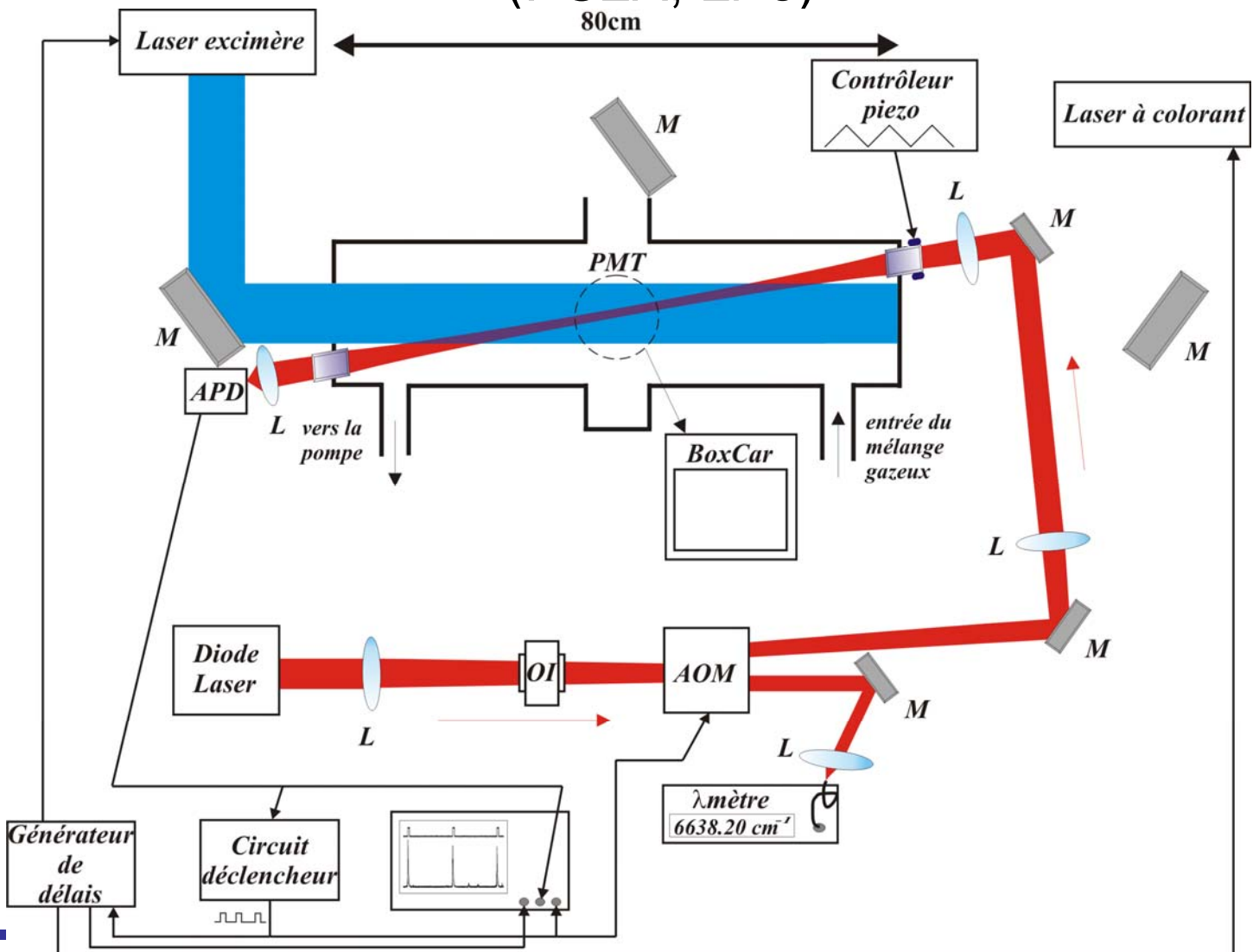




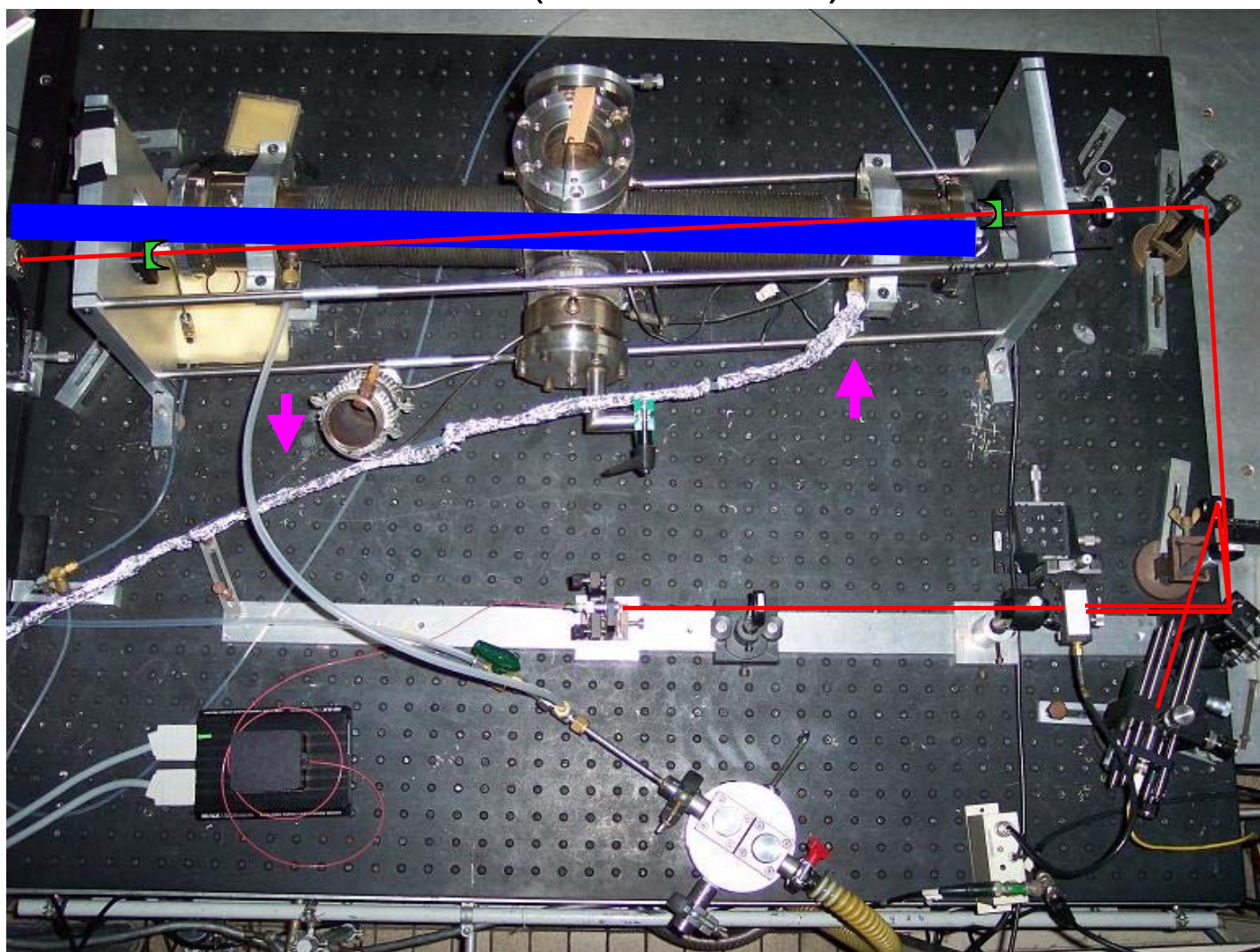
# Avantages de la CRDS

- **Technique très sensible** car grande réflectivité des miroirs ( $R > 0.999$ ) permet d'obtenir des trajets optiques très longs
- **Bonne résolution temporelle et spatiale**
- **Permet de s'affranchir des fluctuations de la source**
  
- **Applications**
  - Mesures en laboratoire et en atmosphère réelle d'un certain nombre d'espèces chimiques :
    - espèces azotées :  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , HONO (LD = qq dizaines de ppt),  $\text{N}_2\text{O}_5$  (LD = 0,5 ppt pour 5s),
    - composés organiques (alcanes, alcènes, aldéhydes, COV aromatiques, ...)

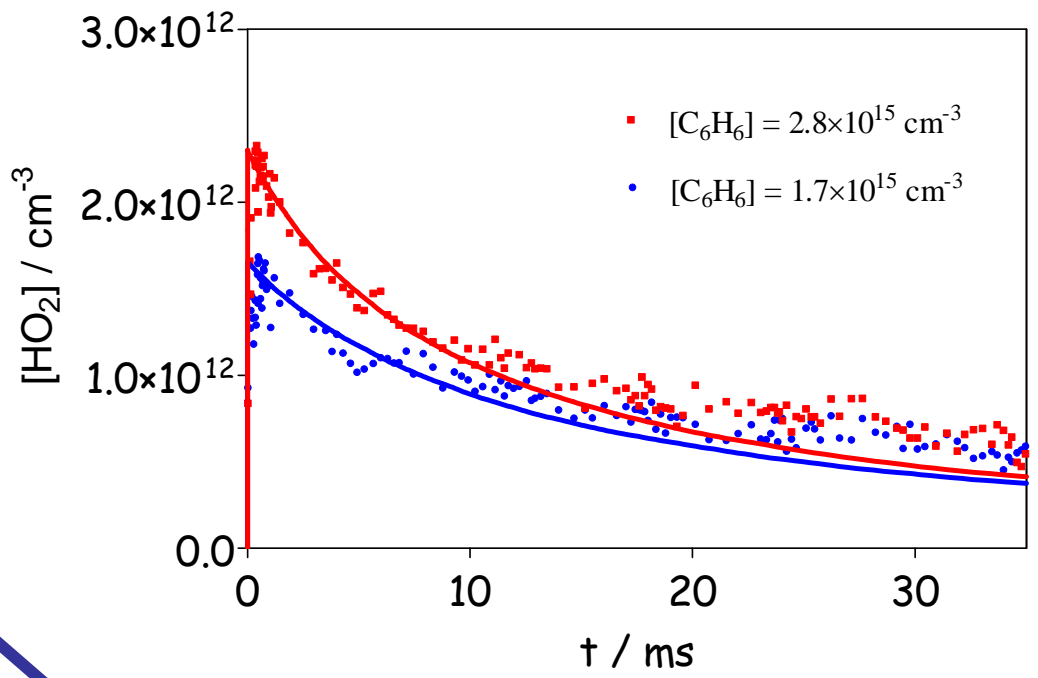
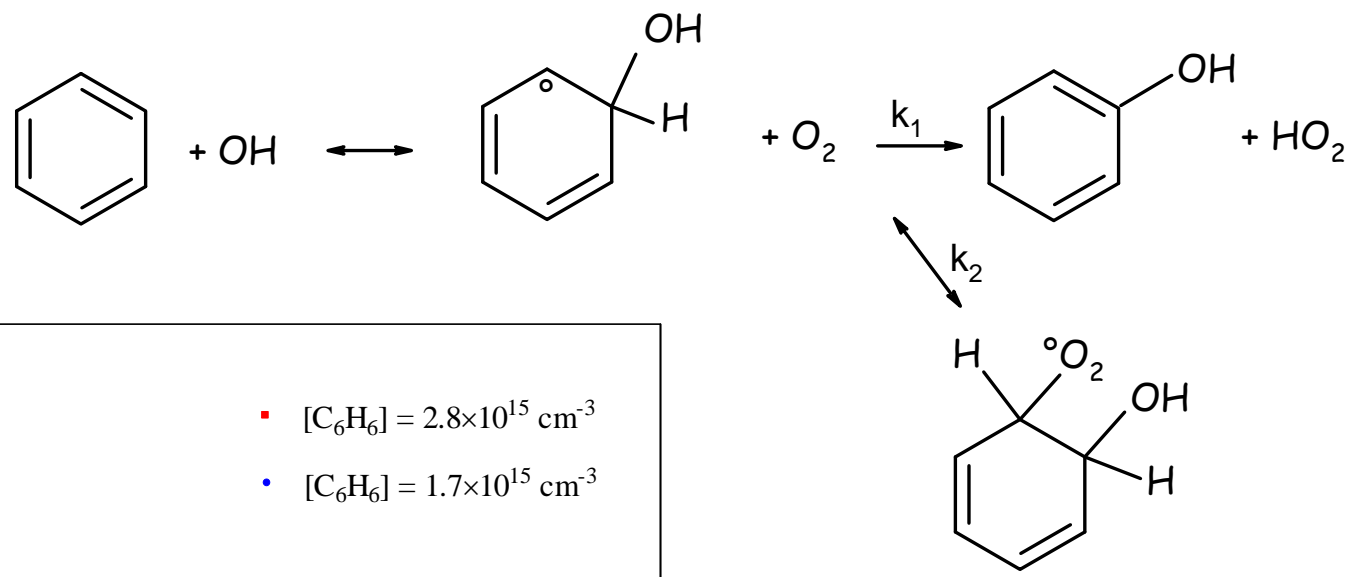
## Photolyse laser – CW-CRDS (PC2A, Lille)



## Photolyse laser – CW-CRDS (PC2A, Lille)



## Application à la détection des radicaux HO<sub>2</sub> dans la réaction benzène + OH

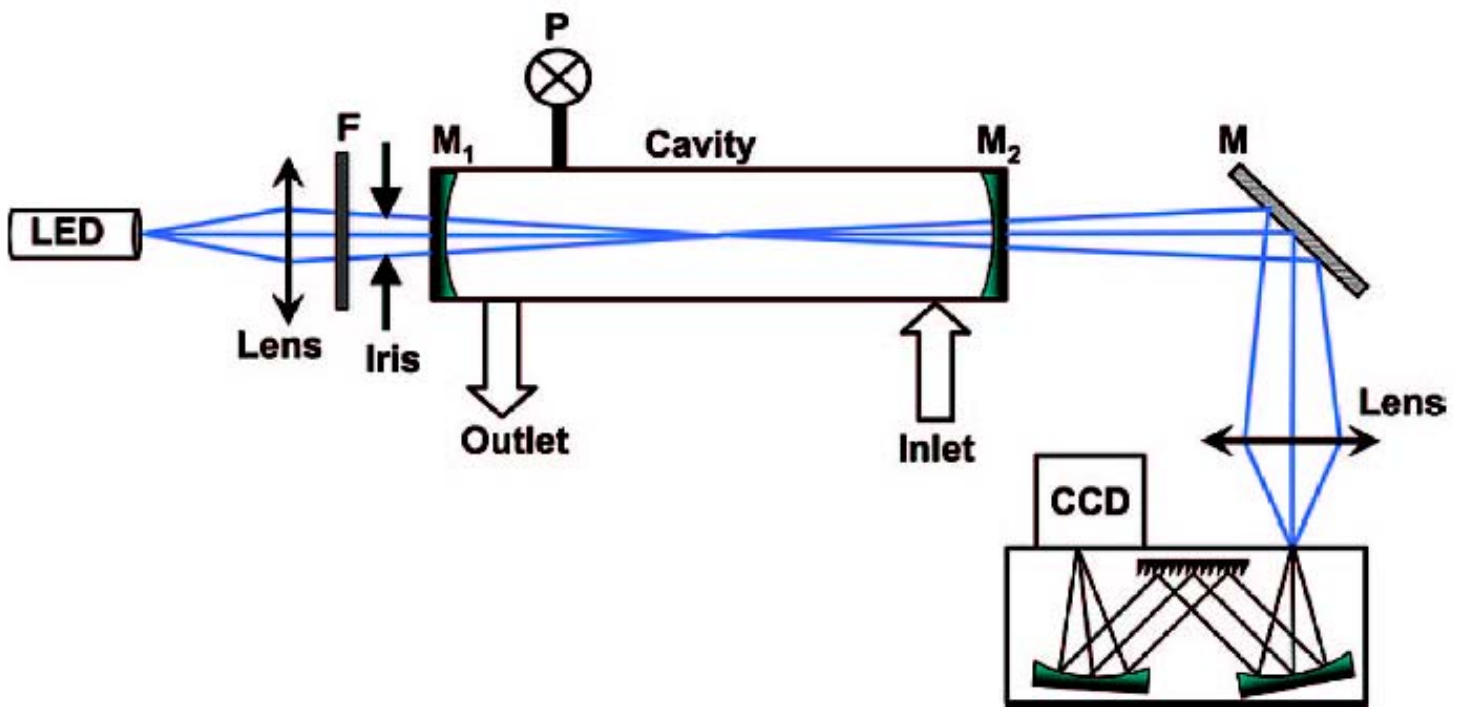


$$\Phi_{\text{HO}_2} = 0.2$$

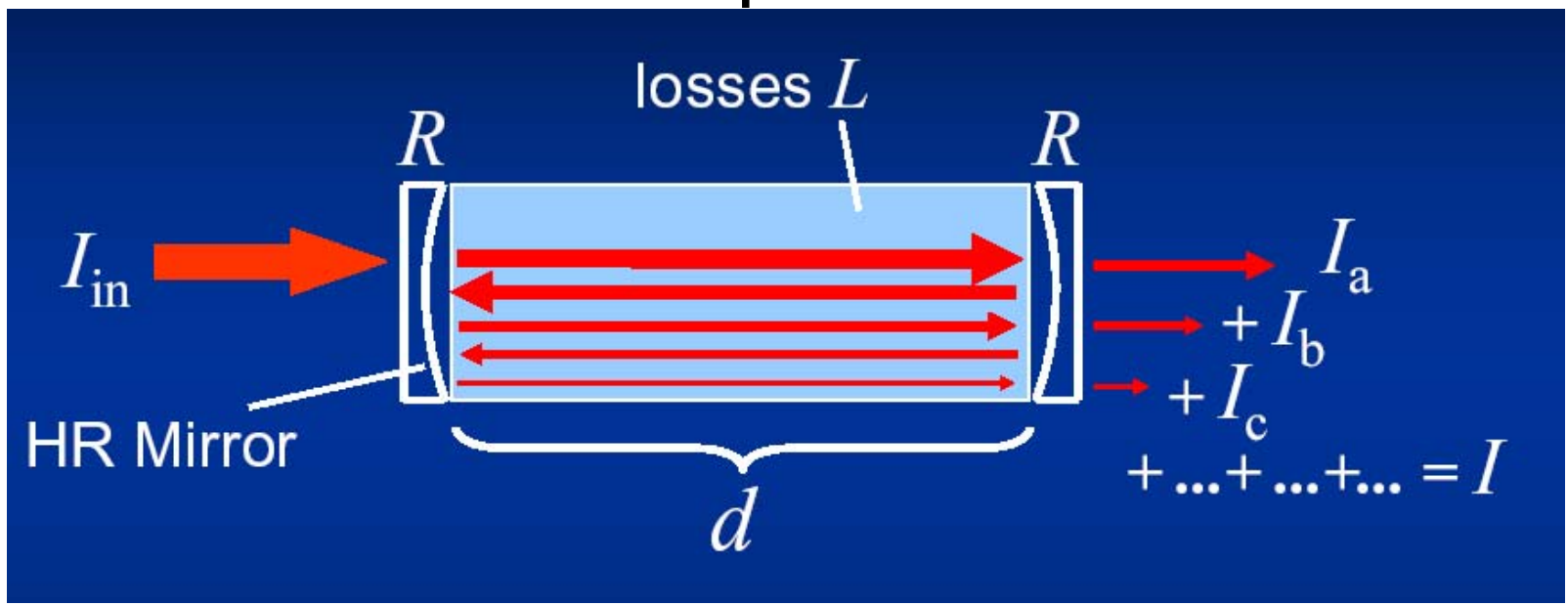
## La technique IBB-CEAS

(Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)

- Technique « hybride » entre les techniques à cavité et les méthodes de spectrométrie d'absorption « classiques » qui opèrent dans un large domaine spectral



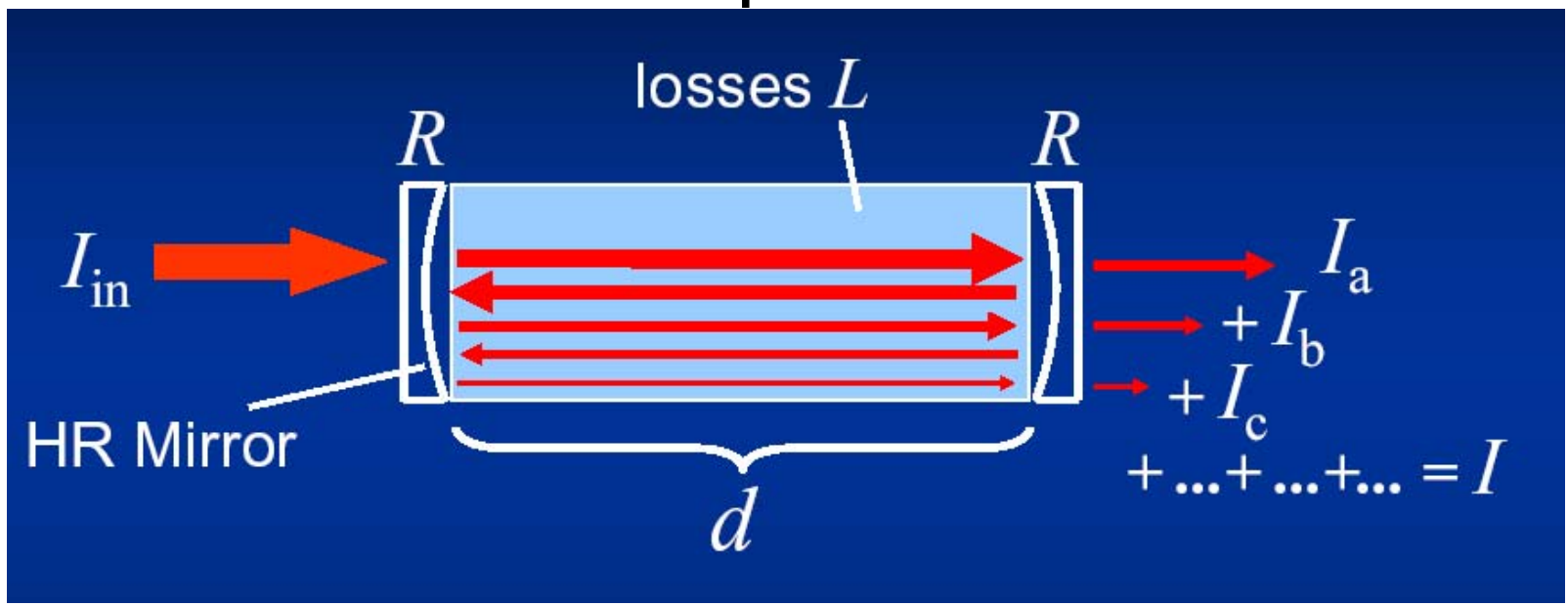
## La technique IBB-CEAS



$$I = I_{in}(1-R)(1-L)(1-R) + \dots + I_{in}(1-R)(1-L)R(1-L)R(1-L) \times (1-R) + \dots + I_{in}(1-R)^2 R^{2n}(1-L)^{2n+1} + \dots$$

(zeroth pass) (first pass) (nth pass)

## La technique IBB-CEAS



$$\alpha(\lambda) = n\sigma(\lambda) = \frac{1}{d} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R)$$

$n$  en molécule.cm<sup>-3</sup>  
 $\sigma(\lambda)$  en cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>

- ⇒ Mesure d'absorption dépendante de la variation d'intensité de la source
- ⇒ Besoin de calibrer la cavité

# Avantages de la technique

- **Technique très sensible** car grande réflectivité des miroirs ( $R > 0.999$ ) permet d'obtenir des trajets optiques très longs
- **Bonne résolution temporelle et spatiale**
- **Facile d'utilisation**

## ▪ Applications

- **Mesures de HONO et NO<sub>2</sub> dans l'UV** : pour une cellule de longueur de base de 4m, temps intégration ~10 min,

**LD HONO ~ 0.1 ppb**

**LD NO<sub>2</sub> ~ 0.4 ppb**

- **Mesure de NO<sub>3</sub> dans le visible** (662 nm) : **LD ~ 4 ppt** (temps d'acquisition de 1 min)

*Couplage avec la CSA du CRAC (Cork) pour étude des cinétiques d'oxydation des COV par NO<sub>3</sub>*



# Conclusion

- La spectroscopie est indispensable à l'étude des processus chimiques en laboratoire
- Lien étroit entre la spectroscopie et la réactivité via les processus photochimique : besoin de connaître les sections efficaces UV des molécules atmosphériques pour le calcul des fréquences de photolyse
- La chimie est également utile à la spectroscopie pour générer ou quantifier dans le réacteur des espèces instables ...

Merci !

