

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42447**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Assaf Emmanuel**

Ecole doctorale : EDSMRE Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire : PC2A

Discipline : Optique, Laser, Physico-Chimie, Atmosphère

Si cotutelle, établissement partenaire :

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Fittschen Christa
- Rapporteurs : Tyndall Geoffrey, Rowley David
- Examineurs : Dillon Terry, Huet Thérèse, Jimenez Elena, Kajii Yoshizumi

**SOUTENANCE : 03/10/2017, 10h, Amphi P. Glorieux (CERLA)**

**TITRE DE LA THESE :**

Étude cinétique de réactions d'intérêt atmosphérique par détection simultanée des radicaux OH et RO<sub>2</sub> couplée à la photolyse laser

**RESUME :**

Les radicaux hydroxyle OH et hydroperoxyde HO<sub>2</sub> jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus d'oxydation dans l'atmosphère. La dégradation des composés organiques volatils dans les conditions troposphériques est généralement initiée par la réaction avec les radicaux OH, suivie par la réaction des produits d'oxydation avec l'oxygène. Dans le cadre de cette thèse, des études ont été menées afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation d'espèces d'intérêt atmosphérique. Pour cela, un système expérimental composé d'une photolyse laser couplée à des techniques spectroscopiques de détection résolues dans le temps: Laser Induced Fluorescence Induite par Laser (LIF, pour la détection des radicaux OH) et continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS, pour la détection des radicaux OH, HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>) ont été utilisés.

Après avoir mesuré le spectre ainsi que les sections efficaces d'absorption de quelques raies sélectionnées de OH, HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> dans la région du proche infrarouge, quatre systèmes ont été étudiés avec les techniques mentionnées ci-dessus: CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> + OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> + OH and C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> + OH. La constante de vitesse ainsi que le rendement de HO<sub>2</sub> ont été déterminés pour ces quatre réactions. En outre, les constantes de vitesse de réactions secondaires telles que CH<sub>3</sub>O + HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O + CH<sub>3</sub>O ou OH + HO<sub>2</sub> ont été déterminées.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order : 42447**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : Assaf Emmanuel**

Doctoral School : EDSMRE Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratory : PC2A

Discipline : Optic, Laser, Physico-Chemistry, Atmosphere

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) : Fittschen Christa
- Referees : Tyndall Geoffrey, Rowley David
- Examiners : Dillon Terry, Huet Thérèse, Jimenez Elena, Kajii Yoshizumi

**DEFENSE : 03/10/2017, 10h, Amphi P. Glorieux (CERLA)**

**TITLE OF THE THESIS :**

Kinetic study of reactions with interest to atmospheric chemistry by simultaneous detection of OH and RO<sub>2</sub> radicals coupled to laser photolysis

**ABSTRACT :**

The hydroxyl radical OH and hydroperoxy radical HO<sub>2</sub> radicals are key species in many oxidation processes in the atmosphere. The degradation of volatile organic compounds under tropospheric conditions is induced by reactions with hydroxyl radicals followed by the subsequent chemistry of the initial OH oxidation products with O<sub>2</sub>. This thesis was focused on the kinetic study of some of these atmospherically relevant reactions to better understand their oxidation mechanisms using an experimental system of laser photolysis coupled to Laser Induced Fluorescence (LIF, for OH radical) and continuous-wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS, for OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals) detection techniques.

After determining the infrared spectrum of OH, HO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> radicals in the near infrared region and the absorption cross-sections of few selected lines, four systems were studied with the above mentioned techniques: CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> + OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> + OH and C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> + OH. The rate constant and the HO<sub>2</sub> yield of the four reactions were determined. In addition, the rate constants of few secondary reactions such as CH<sub>3</sub>O + HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O + CH<sub>3</sub>O or OH + HO<sub>2</sub> have been determined.