

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41907

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : FARAGO / Eszter

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

Laboratoire : PC2A

Discipline : Optique, Laser, Physico-Chimie, Atmosphère

Si cotutelle, établissement partenaire : Université Szeged

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Christa FITTSCHEN, Béla VISKOLCZ
- Rapporteurs : Jean-Christophe LOISON, György LENDVAY
- Examineurs : Zoltan KONYA

SOUTENANCE : 10 Décembre 2015 - 11h, Université SZEGED

TITRE DE LA THESE :

Etude expérimentale et théorique de la réactivité des radicaux CH_3O_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$

RESUME :

Les radicaux peroxy sont des intermédiaires clés dans la chimie atmosphérique. Leurs schémas de réaction sont différentes selon si elles sont formées dans un environnement pollué (concentration de NO_x élevé) ou dans un environnement propre (concentration de NO_x faible). Dans le cadre de cette thèse la réaction entre les radicaux peroxy et les radicaux OH a été étudié afin de mieux comprendre le schéma de réaction dans des environnements propres (au-dessus des océans ou la forêt tropicale). Des études cinétiques ont été effectuées à l'aide de photolyse laser couplée à la détection d'espèces radicalaires par fluorescence induite par laser (LIF, pour OH), et cavity ring down spectroscopy (cw-CRDS, pour radicaux peroxy). Les mécanismes de réaction de ces réactions ont été déterminés par des méthodes de chimie quantique, comme Gaussian-4 (G4), modèle complet de consigne de base (CBS) et CHEAT1.

Deux systèmes ont été étudiés avec les techniques mentionnées ci-dessus: $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$. Les constantes de vitesse et mécanismes de réaction pour les deux réactions ont été déterminées pour la première fois. En outre, la technique cw-CRDS a été appliquée pour mesurer le spectre d'absorption de CH_3O_2 et du précurseur CH_3I dans la gamme de proche infrarouge. Les sections efficaces d'absorption ont été également déterminées à quelques longueurs d'onde sélectionnées pour le radical CH_3O_2 . En outre, un test a été effectué pour assurer que la méthode de chimie quantum choisi est appropriée pour ce type de réactions radical-radical.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order : 41907

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : FARAGO / Eszter

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

Laboratory : PC2A

Discipline : Optique, Laser, Physico-Chimie, Atmosphère

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

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Christa FITTSCHEN, Béla VISKOLCZ
- Referees : Jean-Christophe LOISON, György LENDVAY
- Examiners : Zoltan KONYA

DEFENSE : December 10, 2015 - 11h, University SZEGED

TITLE OF THE THESIS :

Combined experimental and theoretical investigation of the reactivity of CH_3O_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$

ABSTRACT :

Peroxy radicals are key intermediates in atmospheric chemistry. Their reaction schemas are different depending if they are formed in a polluted environment (high NO_x concentration) or in a clean environment (low NO_x concentration). This thesis deals with the reaction between peroxy radicals and OH radicals in order to better understand the reaction scheme in clean environments (above the oceans or tropical forest). Kinetic studies were carried out using laser photolysis coupled to detection of radical species by laser induced fluorescence technique (LIF, for OH), and continuous wave-cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS, for peroxy radicals). Moreover, the reaction mechanisms of these reactions were determined by quantum chemical methods, such as Gaussian-4 (G4), complete basis set model (CBS) and CHEAT1.

Two systems were studied with the above mentioned techniques: $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$. The rate constant and reaction mechanism of both reactions were determined for the first time. In addition, the cw-CRDS technique was applied to measure the absorption spectrum of the CH_3O_2 and CH_3I in the near infrared region and to determine the absorption cross sections of a few selected lines of the methyl peroxy radical. Furthermore, a method test was carried out, which ensured the appropriate quantum chemical method for these radical-radical reactions.