

**HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
UNIVERSITE DE LILLE****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : SCHOEMAECKER CORALIE**

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de L'Environnement (SMRE)

Laboratoire/Etablissement : PC2A, UMR8522/Université de Lille, CNRS

Discipline : Chimie

JURY :

- Garant de l'habilitation : Christa Fittschen
- Rapporteurs : Weidong Chen, Barbara D'Anna, Wahid Mellouki
- Examineurs : Nicola Carslaw, Dwayne Heard

SOUTENANCE : 23/04/2021, 9H, Amphithéâtre du CERLA/visio**TITRE DE L'HDR :**

Compréhension des mécanismes d'oxydation impliquant les radicaux HOx par approches de laboratoire et de terrain

RESUME :

Les processus d'oxydation sont à l'origine des transformations des espèces hydrocarbonées dans tous les systèmes réactifs tels que la combustion, l'Atmosphère, l'air intérieur, la photocatalyse

Une grande partie de ces transformations se produit en phase gazeuse et implique les radicaux HOx (OH et HO₂). Au regard de la multiplicité des espèces chimiques hydrocarbonées et le potentiel impact de leur oxydation sur la formation de polluants (suies, oxydes d'azote dans les processus de combustion, espèces secondaires telles que l'ozone ou les aérosols secondaires dans l'Atmosphère), la qualité de l'air et la santé humaine mais aussi sur le changement climatique (impact sur la concentration de gaz à effet de serre comme l'ozone et le méthane), il est nécessaire de mieux comprendre ces transformations. Notamment, l'amélioration des mécanismes chimiques atmosphériques requiert la détermination de paramètres cinétiques en laboratoire (constante de vitesses, rendement en produits de réactions élémentaires) mais aussi la validation de ces mécanismes dans des environnements réels par comparaison entre des concentrations en oxydants mesurées et des concentrations modélisées.

Dans ce but, différents instruments, basés notamment sur des techniques optiques, complémentaires en terme de gamme de pression, de méthodes de génération/détection ont été développés au PC2A pour détecter les radicaux HOx (FAGE: Fluorescence Assay by Gas Expansion et réacteur de photolyse /FIL : Fluorescence Induite par Laser/cw-CRDS: continuous wave Cavity Ring Down Spectroscopy).

Je suis impliquée dans leur développement, leur validation au travers d'intercomparaisons, leur utilisation pour des expériences de laboratoire ou leur déploiement dans des campagnes de mesure sur le terrain. J'ai développé l'instrument UL-FAGE (Université de Lille) pour quantifier les radicaux OH et HO₂ lors de campagnes de mesure. Cet instrument fait partie de la dizaine d'instruments de ce type disponibles dans le monde. Il a été continuellement amélioré depuis sans développement initial qui a débuté en 2005. Il permet maintenant également la mesure de la réactivité de OH, paramètre complémentaire utile pour une meilleure caractérisation de la capacité oxydante de l'Atmosphère. Cette configuration peut également être utilisée pour déterminer des paramètres cinétiques en laboratoire à pression atmosphérique. Plus récemment, nous avons étendu l'utilisation du FAGE à la mesure des radicaux peroxy (RO₂), espèces intermédiaires clés dans les processus d'oxydation.

Je suis également impliquée dans le développement et l'utilisation d'un dispositif expérimental de laboratoire (réacteur de photolyse/FIL/cw-CRDS) dédié aux études cinétiques pour la chimie atmosphérique liée aux radicaux HOx.

Au laboratoire, le FAGE et le réacteur couplé à la détection cw-CRDS/FIL sont utilisés de façon complémentaire pour mieux comprendre les processus chimiques en phase gazeuse. Ils permettent une meilleure estimation du rôle de réactions telles que $\text{RO}_2 + \text{OH}$ dans l'Atmosphère ou de quantifier les radicaux HOx dans différents environnements comme les systèmes de photocatalyse ou de combustion.

Pour s'assurer de la fiabilité des mesures des HOx dans des environnements réels, mesures particulièrement difficiles de par la haute réactivité et donc les bas niveaux de concentration de OH, des intercomparaisons et des tests d'interférences par d'autres espèces sont nécessaires. Ces dernières années, des interférences sur les mesures de OH et de HO_2 ont été mises en évidence dans différents instruments de type FAGE et le rôle des trioxides a été identifié comme source d'interférence dans notre instrument. Notre dispositif FAGE a été déployé pour quantifier les radicaux HOx dans l'Atmosphère, dans des conditions contrôlées (chambres à simulation) et en air intérieur. Ces mesures peuvent être comparées à des données modélisées pour identifier des réactions manquantes dans les modèles. Notre instrument FAGE a été le premier déployé à l'intérieur et a mis en évidence la présence de radicaux OH dans des conditions spécifiques. Afin de mieux quantifier l'impact de ces processus d'oxydation à l'intérieur, un nouveau modèle a été développé pour comparer les mesures de concentrations en oxydants, en espèces hydrocarbonées avec des données modélisées. Cela requiert des paramètres d'entrée représentatifs tel que les coefficients d'émission, de sorption des surfaces, de distribution de la lumière. Cela m'a permis d'élargir mon expertise à la caractérisation des surfaces, la détection des composés organiques volatils et à la modélisation pour analyser le plus précisément possible les processus déterminants de la qualité de l'air intérieur.

**HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
UNIVERSITE DE LILLE****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : SCHOEMAECKER CORALIE**Doctoral School : Materials, Radiation and Environmental Sciences
Laboratory/Institution : PC2A, UMR8522/Université de Lille, CNRS
Discipline : Chemistry**HDR COMMITTEE :**

- Supervisor : Christa Fittschen
- Referees : Weidong Chen, Barbara D'Anna, Wahid Mellouki
- Examiners : Nicola Carslaw, Dwayne Heard

DEFENSE : 23/04/2021, 9H, Amphithéâtre du CERLA/visio**TITLE OF THE HDR :**

Understanding of the oxidation mechanisms involving the HOx radicals by laboratory and field campaigns approaches

ABSTRACT :

Oxidation processes are at the origin of the transformation of hydrocarbons in all reactive systems: combustion, atmosphere, indoor air, photocatalysis,...A major part of these transformations takes place in the gaseous phase and involves the HOx (OH and HO₂) radicals. In regard of the multiplicity of the hydrocarbon species present in these environments and the potential impact of their oxidation on the formation of pollutants (formation of soot, NOx in combustion processes, secondary species such as ozone or secondary aerosol in the atmosphere), the air quality and human health, but also on the global climate change (constraining the concentration of some greenhouse gas GHG such as ozone and methane), there is a strong need to better understand these transformations. As an example, improving atmospheric chemical mechanisms requires the determination of kinetic parameters in laboratory (rate constant, products yield of elementary reactions) but also the validation of these mechanisms in real environments by comparison between measured and modelled profiles of the oxidants involved in these processes.

With this aim, different instruments to detect HOx radicals based on optical techniques, complementary in term of pressure range and generation/detection methods (FAGE: Fluorescence Assay by Gas Expansion and photolysis reactor/LIF: Laser Induced Fluorescence/cw-CRDS: continuous wave Cavity Ring Down Spectroscopy) have been developed at the PC2A. I am involved in their development, their validation through intercomparisons, their use for laboratory experiments or the deployment in field campaigns.

I developed the UL-FAGE (University of Lille) instrument to quantify OH and HO₂ radicals during field campaigns. This instrument is one of the 10 instruments available in the world. This instrument has been continuously improved since its initial development started in 2005. It now allows also the measurement of the OH reactivity, a complementary parameter useful to better characterize the oxidative capacity of the atmosphere.

But this configuration can also be used to determine kinetic parameters in the laboratory at atmospheric pressure. More recently we expanded its use to the measurement of the peroxy radicals (RO_2), key intermediate species in the oxidation processes. I am also involved in the development and use of a laboratory experimental setup (photolysis reactor/LIF/cw-CRDS) dedicated to kinetic studies for atmospheric chemistry focused on the HOx chemistry.

In the laboratory, the FAGE and the reactor coupled to cw-CRDS/LIF detections are used complementarily to better understand gas phase chemical processes. They allow to better estimate the role of reactions such as RO_2+OH in the atmosphere or to quantify HOx radicals in photocatalytic systems or in combustion.

To ensure the reliability of the HOx measurements in real environments, particularly difficult due to the high reactivity and the low concentration of OH, intercomparisons and interference tests are needed. In the last few years, interferences on OH and HO_2 measurements have been highlighted in different FAGE instruments and the role of trioxides have been identified as interfering for OH measurements in our instrument. Our FAGE instrument has been deployed to quantify HOx radicals in the atmosphere, in controlled conditions (smog chambers) and indoors. These measurements can be compared to modeled profiles to highlight missing reactions in the models. Our instrument was one of the first deployed indoors and highlighted the presence of OH radicals under specific conditions. In order to better quantify the impact of the oxidation processes indoors, a new model has been developed to allow the comparison of measured and modelled profiles of oxidants and hydrocarbon species. It requires representative input parameters such as emission, sorption coefficients, light distribution. It led me to extend my expertise to the characterization of surfaces, to Volatile Organic Compounds detection and to modelling to analyse as precisely as possible the driving processes of the indoor air quality