



HAL
open science

Réactivité des terpènes avec le radical nitrate : études cinétique et mécanistique en chambres de simulation atmosphérique

Axel Fouqueau

► **To cite this version:**

Axel Fouqueau. Réactivité des terpènes avec le radical nitrate : études cinétique et mécanistique en chambres de simulation atmosphérique. Autre. Université Paris-Est, 2019. Français. NNT : 2019PESC0015 . tel-03121393

HAL Id: tel-03121393

<https://theses.hal.science/tel-03121393>

Submitted on 26 Jan 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-EST
Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse de Doctorat

Présentée à l'Université Paris-Est Créteil
Faculté des Sciences et Technologie
Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
Spécialité : Sciences de l'Univers et de l'Environnement

par

Axel FOUQUEAU

Réactivité des terpènes avec le radical nitrate : études cinétique et mécanistique en chambres de simulation atmosphérique

Thèse dirigée par Bénédicte Picquet-Varrault et co-encadrée par Manuela Cirtog

Soutenue le 03 avril 2019,

Devant le jury composé de :

M.-T. Rayez	Directrice de recherche émérite à l'Université de Bordeaux	<i>Présidente</i>
C. Fittschen	Directrice de recherche au CNRS, Lille	<i>Rapporteuse</i>
E. Villenave	Professeur à l'Université de Bordeaux	<i>Rapporteur</i>
J.-F. Müller	Chercheur à l'IASB de Bruxelles	<i>Examineur</i>
J. Wenger	Professeur à l'Université de Cork	<i>Examineur</i>
M. Cirtog	Maitre de conférences à l'Université Paris-Est Créteil	<i>Co-encadrante de thèse</i>
B. Picquet-Varrault	Professeure à l'Université Paris-Est Créteil	<i>Directrice de thèse</i>

*Le travail mène à la richesse.
Pauvres poètes, travaillons !
La chenille en peinant sans cesse
Devient le riche papillon.
Guillaume Apollinaire, 1911*

Remerciements

Je remercie dans un premier temps Patrice Coll, directeur du LISA de m'avoir permis de réaliser cette thèse en m'accueillant au sein du Laboratoire.

Je souhaite remercier Mme. Christa Fittschen et M. Éric Villenave d'avoir bien voulu rapporter ce travail de thèse. Je souhaite également remercier les membres du jury, Mme. Marie-Thérèse Rayez, M. Jean François Müller et M. John Wenger, qui ont accepté de juger ce travail.

Bien sûr, je souhaite remercier Bénédicte Picquet-Varrault et Manuela Cirtog, qui m'ont permis de construire cette thèse avec patience et courage. Je vous suis reconnaissant pour votre dévouement, votre bienveillance et votre excellent encadrement. Une chose est sûre, je n'y serais pas arrivé sans vous deux. Un grand merci.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé pendant cette thèse. J'ai une pensée particulière pour Mathieu et Edouard, pour leur aide lors des longues périodes d'expériences, Guillaume, pour son aide sur la programmation R, Xavier pour son aide sur la partie optique et Pascal pour le temps passé à réparer les différentes pannes.

Un grand merci à l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé au cours de ces trois années, au sein de l'équipe (Jean-François, Vincent, Aline, Paola, Matilde et plus récemment Chris) et dans le bureau des étudiants, en particulier Houssni, Claudia, Lydie, Mike et Antonin, à qui je souhaite beaucoup de succès dans la suite de ses études. Un remerciement spécial va à Marc, qui a été d'une grande aide lors de la dernière ligne droite.

J'ai une pensée pour les autres collègues avec qui j'ai passé de très bon moments, aussi bien au travail qu'en dehors (Marie, Guillaume, Arineh, Mathieu,...). Aussi, je remercie Loryelle, avec qui on se suit depuis maintenant quelques années et sans qui ces trois ans auraient été beaucoup moins drôle.

Enfin, je remercie mes parents qui ont été un soutien sans faille au cours de ces trois ans. Merci aussi à ma famille et à mes amis qui m'ont aidé à me changer les idées quand les temps étaient durs.

Je souhaite finalement remercier les personnes qui ont dû me supporter lors de la dernière année.

Table des matières

Table des figures	8
Liste des tableaux.....	16
Introduction.....	19
1 Contexte scientifique	21
1.1 L'atmosphère.....	21
1.1.1 Structure générale de l'atmosphère	21
1.1.2 Photolyse et spectre solaire	25
1.1.3 Génération du radical hydroxyle OH.....	26
1.1.4 Production de l'ozone O ₃	27
1.2 Le radical nitrate NO ₃	28
1.2.1 Sources et puits	29
1.2.2 Répartition géographique, profils verticaux et temporels.....	30
1.3 Les Composés Organiques Volatils (COV)	35
1.3.1 Les COV anthropiques	35
1.3.2 Les COV biogéniques	35
1.4 L'oxydation des COVB par le radical nitrate.....	41
1.4.1 Les chemins réactionnels	42
1.4.2 Formation des nitrates organiques	46
1.4.3 Impact sur la formation d'AOS	48
1.5 Etat de l'art.....	50
1.5.1 Etudes cinétiques	50
1.5.2 Etudes mécanistiques.....	52
1.6 But de la thèse.....	56
2 Matériels et Méthodes.....	60
2.1 Les chambres de simulation	60
2.1.1 CSA.....	62

2.1.2	CESAM	66
2.2	Déroulement d'une expérience	69
2.2.1	Injection des composés	69
2.2.2	Synthèse du N_2O_5	70
2.3	Instruments et techniques d'analyses.....	72
2.3.1	Analyse des réactifs et des produits dans la phase gazeuse	72
2.3.2	Analyse de la phase particulaire.....	83
2.4	Corrections et traitements des données.....	89
2.4.1	Correction de la dilution.....	89
2.4.2	Correction de la perte physique aux parois	89
2.4.3	Traitement des données	91
2.4.4	Etablissement de mécanismes	98
3	Développement et validation de la technique IBB-CEAS sur la CSA	101
3.1	Introduction.....	101
3.1.1	La technique CRDS.....	102
3.1.2	La technique CEAS.....	103
3.2	Développement du dispositif	105
3.2.1	Couplage à la chambre	105
3.2.2	Choix des composants.....	106
3.2.3	Pilotage de l'instrument	110
3.3	Traitement de données.....	110
3.3.1	Théorie de l'IBB-CEAS.....	110
3.3.2	Développement d'un programme de traitement des données	113
3.3.3	Détermination de la réflectivité	114
3.4	Qualification de la technique	117
3.4.1	Tests de stabilité du dispositif optique	117
3.4.2	Optimisation et validation du dispositif de balayage des miroirs.....	122
3.4.3	Détermination de la variance d'Allan.....	124

3.4.4	Détermination de la limite de détection	125
3.4.5	Estimation de l'incertitude sur la mesure	127
3.5	Validation de la mesure du radical nitrate	129
3.5.1	Expérience d'intercomparaison	129
3.5.2	Etude de cinétique du <i>trans</i> -2-butène	131
3.6	Bilan sur la technique IBB-CEAS	134
4	Résultats de l'étude des réactions entre les COVB et le radical nitrate	135
4.1	Etudes cinétiques	135
4.1.1	Expériences de cinétique absolue	135
4.1.2	Expériences de cinétique relative	138
4.1.3	Comparaison avec la littérature	141
4.1.4	Comparaison avec la relation structure-activité développée par Kerdouci et al., 2014 143	
4.2	Etudes mécanistiques.....	146
4.2.1	Mécanismes d'oxydation du γ -terpinène.....	146
4.2.2	Mécanismes d'oxydation de l' α -terpinène	162
4.2.3	Mécanismes d'oxydation du terpinolène.....	173
4.2.4	Mécanismes d'oxydation du β -caryophyllène	185
4.2.5	Comparaison entre les composés.....	196
4.3	Impact environnemental des produits formés.....	200
4.3.1	Durée de vie des composés étudiés.....	200
4.3.2	Impact environnemental des produits formés.....	202
	Conclusion et perspectives	206
	Bibliographie.....	209
	Annexes	219

Table des figures

Figure 1 : Profil vertical de température (en rouge) et de pression (en pointillés noirs, présenté en échelle logarithmique) de l'atmosphère (d'après Finlayson-Pitts and Pitts Jr. 2000)	21
Figure 2 : Schéma des processus de mélange de la troposphère en fonction de la période de la journée (d'après Stull, 1988).....	22
Figure 3 : Flux solaire reçu au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les zones hachurées indiquent les absorptions de la lumière par les composés traces (d'après Gast, 1960).	24
Figure 4 : Processus photochimiques dans la troposphère, d'après Penkett 1994.	25
Figure 5 : Cycle simplifié de la production d'ozone dans la troposphère diurne d'après (Camredon and Aumont 2007).....	27
Figure 6 : Schéma simplifié des sources et puits du radical NO_3 . Les sources sont figurées en noir et les puits en rouge. (issu de Brown et al. 2004)	29
Figure 7 : Concentration du radical NO_3 (en haut), de O_3 et Ox (O_3+NO_2) (au milieu), et NO_2 (en bas) mesurées par la technique DOAS du 30 août au 2 septembre 2000 dans une atmosphère polluée (Aéroport de La Porte, Texas). La fréquence de photolyse de NO_3 a également été mesurée (voir figure du haut) et les concentrations de NO ont été calculées (voir figure du bas). Les périodes hachurées correspondent aux périodes de nuit et la limite de détection de NO_3 est indiquée en rouge (d'après Geyer et al. 2003).....	31
Figure 8 : A gauche, profils verticaux des concentrations de NO_3 et N_2O_5 (axe du bas) et température potentielle (axe du haut) en fonction de l'altitude par rapport au sol. La concentration de NO_3 a été multipliée par 10 pour figurer sur la même échelle que N_2O_5 . Au centre, les profils verticaux de NO_2 et d' O_3 en fonction de l'altitude. La zone jaune indique la NBL et la zone blanche la couche résiduelle, d'après le profil de droite (d'après Brown et al. 2007).....	32
Figure 9 : Contribution relative des trois oxydants majoritaires (O_3 , OH , NO_3) à l'oxydation des monoterpènes en fonction de l'altitude sous la canopée d'une forêt de Norvège, la nuit, à gauche et en journée à droite (d'après Forkel et al. 2006).	34
Figure 10 : « Arbre des COVB ». Représentation schématique des sources de formation et des émissions de COVB par la végétation. D'après Richard P. Wayne 2000.	36
Figure 11 : Emission au cours d'une journée des COVB dans une forêt du nord de la Finlande en juillet et août, d'après Lindwall, Faubert, and Rinnan 2015. La RPA ou Rayonnement Photosynthétiquement Actif, correspond au flux lumineux entre 400 et 700 nm reçu par la plante et utile pour la photosynthèse.....	37

Figure 12 : Emission moyenne mensuelle de l'isoprène, des monoterpènes, des autres COV (ACOV) et de la totalité des COV par la forêt française (d'après Luchetta, Simon, and Torres 2000).....	40
Figure 13: Potentiel d'émission pour l'Épicéa commun de l'isoprène, des monoterpènes et sesquiterpènes, en fonction des mois de l'année (d'après Hakola et al. 2003).	40
Figure 14 : Schéma simplifié de la dégradation des COV par le radical nitrate dans la troposphère nocturne, d'après (Le Bras 1997).	42
Figure 15 : Mécanisme réactionnel attendu de l'isoprène d'après Rollins et al., 2009. La masse molaire des produits est indiquée en noir, leur pression de vapeur saturante à 298K en bleu, leur concentration effective de saturation en vert, leur fraction en phase particulaire en rouge et le rapport nitrate/organique dans l'AOS en violet.....	47
Figure 16 : Pourcentage massique (en cyan) des nitrates organiques dans l'aérosol organique ambiant à différentes périodes et sur différents sites (d'après Ng et al. 2017).	49
Figure 17 : Vue générale de la chambre CSA	62
Figure 18 : Schéma général de la chambre de simulation atmosphérique (CSA) du LISA.	63
Figure 19 : Tests sur différents systèmes d'homogénéisation du mélange gazeux dans la chambre, réalisés en injectant du NO ₂ et en mesurant sa concentration par un analyseur commercial (un point toutes les minutes) et par la voie IRTF (un point toutes les trois minutes). La zone (a) correspond à l'utilisation de la canne de mélange couplée à une pompe de mélange, la zone (b) à l'utilisation couplée de la canne, de la pompe et des ventilateurs, la zone (c) à l'utilisation de la canne seule et la zone (d) à l'utilisation de la canne et des ventilateurs.....	65
Figure 20 : Vue de la chambre CESAM	66
Figure 21 : Comparaison du spectre solaire calculé pour un ensoleillement à 12h00 le 21 juin à l'équateur (issu du modèle TUV NCAR), et du spectre des lampes Xénon associés à des filtres Pyrex® de 6.5 mm d'épaisseurs (Lamkaddam 2017).	68
Figure 22 : Schéma de la rampe à vide.....	70
Figure 23 : Schéma de la synthèse de l'hémipentaoxyde d'azote, d'après (Scarfogliero 2008).....	71
Figure 24 : Dispositif optique de la voie UV-visible développé par (Picquet-Varrault et al. 2005).....	72
Figure 25 : Schéma du PTR-ToF-MS (Kore Technology LTD, Série II), d'après Lamkaddam 2017.....	77
Figure 26 : Spectre de masse du nitroxyacétone obtenu en mode NO ⁺ . Le spectre expérimental est présenté en noir et les masses attendues en vert (d'après Duncianu et al. 2017).....	79
Figure 27 : Spectre de masse du 1-hydroxy-3-nitroxy-propane obtenus en mode d'ionisation NO ⁺ . Le spectre expérimental est présenté en noir et les masses attendues en vert (d'après Duncianu et al. 2017).....	80
Figure 28 : Principe de fonctionnement du DMA.....	83
Figure 29 : Principe de fonctionnement du CPC	84

Figure 30 : Schéma du Palas Welas	86
Figure 31 : Dispositif de prélèvement sur filtre des aérosols.....	87
Figure 32 : Spectre calibré du nitrate de tert-butyle pour une concentration de $8,70 \times 10^{-3}$ mol/L.	88
Figure 33 : Constante de vitesse de dépôt des particules (k_w) en fonction de leur diamètre (D_p) : comparaison des observations expérimentales et des valeurs calculées par le modèle de Lai and Nazaroff (2000) avec une densité de 1.77 g/m^3 et une vitesse de frottement (u^*) de 3.7 cm/s dans CESAM et aux données de Crump and Seinfeld (1981) dans la chambre en Téflon de CALTECH (Pasadena, Californie), d'après Lamkaddam 2017.....	90
Figure 34 : Exemple typique de rendement de formation d'AOS à partir de l' α -pinène en fonction de la masse organique particulaire. Les symboles carrés et la ligne représentent respectivement les rendements d'AOS mesurés et modélisés avec le modèle à 2-produits d'Odum et al. (1996).....	97
Figure 35 : Courbes de rendement de deux produits de réactions détectés au PTR-MS dans les expériences du γ -terpinène. La courbe (a) correspond au pic m/z 169 et la courbe (b) correspond à m/z 115.....	99
Figure 36 : Spectre d'absorption du radical nitrate dans le visible	101
Figure 37 : Profil temporel de la transmission d'une impulsion laser après plusieurs allers-retours dans une cavité optique de haute finesse (d'après Triki 2008)	102
Figure 38 : Principe de fonctionnement de la technique IBB-CEAS	104
Figure 39 : Schéma simplifié de la CSA actualisé après l'installation de la technique IBB-CEAS	106
Figure 40 : Diagramme schématique de l'instrument IBB-CEAS installé sur la CSA.....	106
Figure 41 : Spectre d'émission de la LED (en vert) et sections efficaces de NO_3 (en bleu) et de NO_2 (multipliées par 1000, en rouge).	107
Figure 42 : Dispositif d'accueil des miroirs. La zone (a) correspond à l'excroissance de la CSA, (b) à la pièce usinée et (c) au support CRD Optics	109
Figure 43 : Exemple d'ajustement fourni par le programme de traitement. De gauche à droite : (a) la contribution des différentes espèces à l'ajustement (en rouge NO_3 , en vert NO_2 , en bleu $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ et en noir le spectre expérimental), (b) la contribution expérimentale de NO_3 (en noir) et son ajustement (en rouge), (c) le résidu après traitement et (d) le polynôme utilisé.	114
Figure 44 : Réflectivité obtenue le 26/06/2018 avec la section efficace de Vandaele et al. 1997.	116
Figure 45 : Comparaison des concentrations en NO_2 mesurées par la voie IRTF et par la voie IBB-CEAS, avec la réflectivité la veille de l'expérience (a) et la réflectivité du jour (b).	117
Figure 46 : Evolution de l'ajustement du spectre de NO_2 et de son résidu au cours de l'expérience de mesure de la variance d'Allan	120
Figure 47 : Signal mesuré (en noir) et pression dans la chambre (en rouge) en fonction du temps, obtenus pour des variations de pression de 10 à 20 mbar.....	121

Figure 48 : Influence de la pression dans la chambre (en rouge) sur les concentrations de NO ₂ mesurées par l'IBB-CEAS (en bleu). Les concentrations mesurées par l'IRTF (en marron) servent ici de référence.	122
Figure 49 : Influence du débit de balayage des miroirs sur la concentration de NO ₂ mesurée par l'IBB-CEAS (en bleu). La concentration de NO ₂ mesurée par IRTF (en marron) sert de référence. Zone 1 : sans balayage ; zone 2 : débit de 200 mL/min par miroir ; zone 3 : 300 mL/min par miroir ; zone 4 : 400 mL/min par miroir ; zone 5 : 500 mL/min par miroir.	123
Figure 50 : Déviation standard d'Allan en fonction du temps d'intégration, réalisé avec 1300 ppb de NO ₂	125
Figure 51 : Bruit enregistré avec la technique IBB-CEAS pour un temps de mesure de 10 secondes.	126
Figure 52 : Profils temporels de NO ₂ , NO ₃ et N ₂ O ₅ mesurés durant l'expérience d'intercomparaison. La zone grisée représente la période d'utilisation des ventilateurs.	130
Figure 53 : Profils temporels de NO ₃ et NO ₂ mesurés par l'IBB-CEAS et de N ₂ O ₅ et du <i>trans</i> -2-butène mesurés par l'IRTF lors de l'expérience 1. La zone rouge représente l'injection de N ₂ O ₅	132
Figure 54 : A gauche, droite de cinétique absolue du <i>trans</i> -2-butène, représentant la perte du COV en fonction du produit [COV]x[NO ₃]xΔt. A droite, agrandissement des points près de l'origine.	133
Figure 55 : Profils de concentration obtenus pour l'expérience du 30/01/2017 lors de l'étude γ-terpinène+NO ₃ . Les zones rouges représentent les injections de N ₂ O ₅	136
Figure 56 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour le γ-terpinène.	137
Figure 57 : Profils temporels des signaux mesurés par le PTR-MS (traits pleins) et par la voie IRTF (croix) pour l'expérience de cinétique relative du 27/11/2016 pour le γ-terpinène. Les zones en rouge représentent les injections de N ₂ O ₅	139
Figure 58 : Droites de cinétique relative mesurées avec l'IRTF (marqueurs triangulaires) et le PTR-MS (marqueurs ronds), obtenues pour le γ-terpinène avec le 2-méthyl-2-butène et le 2,3-diméthyl-2-butène comme composés de référence.	140
Figure 59 : Constante de vitesse (en cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹) de l'attaque du radical nitrate sur chaque liaison double des composés étudiées estimées avec la SAR de Kerdouci (2014).	144
Figure 60 : Représentation des formes mésomères limites pour l'α-terpinène.	145
Figure 61 : Expérience d'oxydation du γ-terpinène par le radical nitrate du 25/04/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels des signaux du γ-terpinène (m/z 137) et des produits détectés au PTR-MS en mode H ₃ O ⁺ . La zone rouge montre le période d'injection de N ₂ O ₅	148
Figure 62 : A gauche, courbes d'Odum obtenues pour le γ-terpinène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre (graphe a) et en échelle logarithmique (graphe	

b). La courbe noire en trait plein représente le modèle à deux produits ajustés sur les points expérimentaux, en tireté l'ajustement obtenu par Slade et al., 2017 et en pointillés l'ajustement réalisé par Griffin et al. 1999 pour la réaction avec le radical OH.	151
Figure 63 : Rendements de nitrates organiques totaux en phase particulaire en fonction de la quantité de COVB consommée, d'après Slade et al. 2017. Chaque point représente le rendement calculé pour une expérience en présence de particules d'ensemencement (points bleus) et en absence (points noirs).	154
Figure 64 : Courbe de rendement de formation des nitrates organiques totaux en phase gazeuse pour le γ -terpinène. La ligne continue correspond à une régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.	154
Figure 65 : Radicaux alkyles possibles issus de l'addition du radical nitrate pour le γ -terpinène.	156
Figure 66 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate. Par confort de lecture, les voies d'évolution de deux radicaux seulement sont présentées.	157
Figure 67 : Produits primaires et mécanisme de la réaction entre le γ -terpinène et NO_3 proposés par Slade et al. 2017.	161
Figure 68 : Expérience d'oxydation de l' α -terpinène par le radical nitrate du 27/03/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels des signaux de l' α -terpinène (m/z 137) et des produits détectés au PTR-MS en mode H_3O^+ . La zone rouge montre le période d'injection de N_2O_5	163
Figure 69 : Courbe d'Odum obtenue pour l' α -terpinène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre (graphe a) et en échelle logarithmique (graphe b). La courbe noire représente le modèle à deux produits ajusté sur les points expérimentaux.	166
Figure 70 : Courbe de rendement de formation des nitrates organiques totaux en phase gazeuse pour l' α -terpinène. La ligne continue correspond à la régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.	168
Figure 71 : Radicaux alkyles formés par l'addition du radical nitrate sur l' α -terpinène. Pour les radicaux (a) et (d), les formes limites attendues comme les plus probables sont représentées ((a') et (d')).	169
Figure 72 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation de l' α -terpinène par le radical nitrate. Par confort de lecture, seuls les mécanismes de deux radicaux alkyles et d'une forme limite sont présentés. La réactivité des époxydes de première génération est présentée dans le carré noir.	170

Figure 73 : Expérience d'oxydation du terpinolène par le radical nitrate du 18/12/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge (terpinolène, HNO ₃ , NO ₂ , N ₂ O ₅ , les nitrates organiques totaux et l'acétone) et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels du terpinolène (m/z 137) et des produits détectées au PTR-MS en mode d'ionisation H ₃ O ⁺ . La zone rouge montre le période d'injection de N ₂ O ₅ .	175
Figure 74 : Courbe d'Odum obtenue pour le terpinolène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre (a) et en échelle logarithmique (b). La courbe noire représente le modèle à deux produits ajusté sur les points expérimentaux. A droite, la même courbe présentée en échelle logarithmique.	177
Figure 75 : Courbe de rendement de formation des nitrates organiques totaux en phase gazeuse pour le terpinolène. La ligne continue correspond à la régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.	178
Figure 76 : Courbe de rendement de formation de l'acétone pour le terpinolène. La ligne continue correspond à la régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.	179
Figure 77 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation du terpinolène par le radical nitrate. Par confort de lecture, seules deux voies de réaction du mécanisme primaire et des mécanismes secondaires sont présentées.	180
Figure 78 : Radicaux alkyles possibles issus de l'addition du radical nitrate pour le terpinolène.	181
Figure 79 : Expérience d'oxydation du β-caryophyllène par le radical nitrate du 22/12/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge (β-caryophyllène, HNO ₃ , NO ₂ , N ₂ O ₅ et les nitrates organiques totaux) et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels du β-caryophyllène (m/z 205) et des produits détectées au PTR-MS en mode d'ionisation H ₃ O ⁺ . La zone rouge montre le période d'injection de N ₂ O ₅ par un flux d'azote.	186
Figure 80 : Courbes d'Odum obtenues pour le β-caryophyllène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre. La courbe noire représente le modèle à deux produits ajustés sur les points expérimentaux. Un agrandissement jusqu'à 30 μg.m ⁻³ est présenté à droite.	188
Figure 81 : Courbes de rendement pour les expériences à fortes et faibles concentrations de précurseurs fournies par Fry et al. 2014. La courbe tracée en pointillés correspond aux résultats obtenus pour l'oxydation du β-caryophyllène par le radical nitrate à faible concentration (3 ppb) et en trait plein à haute concentration (103 ppb). Par confort de lecture, les autres courbes présentées sur ce graphe ont été retirées.	189

Figure 82 : Concentration en nitrates organiques totaux en fonction de la consommation du β -caryophyllène. La pente de cette droite correspond au rendement de nitrates organiques totaux du composé.....	191
Figure 83 : Radicaux alkyles possibles issus de l'addition du radical nitrate pour le β -caryophyllène.	192
Figure 84 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate. Par confort de lecture, seuls les mécanismes de deux radicaux alkyles sont présentés.....	193
Figure 85 : A gauche, les courbes de rendement d'AOS de l' α -terpinène (en bleu), du terpinolène (en vert), du γ -terpinène (en rose) et du β -caryophyllène (en rouge). Les courbes obtenues pour l'oxydation du limonène (Spittler et al 2006) et de l'isoprène (Ng et al. 2008) par le radical nitrate. A droite, le même graphe présenté en échelle logarithmique.	196
Figure 86 : Courbes de rendement pour les expériences à fortes et faibles concentrations de précurseurs (BPIN : β -pinène, DCAR : Δ -carène, LIMO : limonène, BCARY : β -caryophyllène, SABI : sabinène) fournies par Fry et al. 2014. Les courbes tracées en pointillés correspondent aux résultats obtenus pour les expériences à faible concentration et en trait plein à haute concentration.	198
Figure 87 : Courbes de rendement d'AOS de l' α -terpinène (en bleu), du terpinolène (en vert), du γ -terpinène (en rose) et du β -caryophyllène (en rouge), comparés aux courbes obtenues par Griffin et al., 1999 pour l'oxydation par le radical OH, tracées en courbes pointillées.	202
Figure 88 : Mécanisme de formation du 4-méthyl-3-cyclohexen-1-one à partir de l'oxydation du terpinolène par le radical OH	204
Figure 89 : Droites de calibrations de l' α -terpinène, représentant l'aire des pics entre 3135 et 2700 cm^{-1} et 860 et 796 cm^{-1} , en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de 2.87×10^{-17} et de 1.48×10^{-18} $\text{cm}/\text{molecule}$	222
Figure 90 : Spectre calibré de l' α -terpinène à 300 ppb, pour un trajet optique de 204 m.....	222
Figure 91 : Droites de calibrations du γ -terpinène, représentant l'aire des pics entre 3047 et 2797 cm^{-1} et 990 et 920 cm^{-1} , en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de $2,51 \times 10^{-17}$ et de $1,02 \times 10^{-18}$ $\text{cm}/\text{molécule}$	223
Figure 92 : Spectre calibré du γ -terpinène à 1000 ppb, pour un trajet optique de 204 m.....	223
Figure 93 : Droites de calibrations du terpinolène représentant l'aire des pics entre 3135 et 2700 cm^{-1} et 850 et 750 cm^{-1} , en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de $2,85 \times 10^{-17}$ et de 4.22×10^{-19} $\text{cm}/\text{molécule}$	224
Figure 94 : Spectre calibré du terpinolène à 900 ppb, pour un trajet optique de 204 m.....	224

Figure 95 : Droites de calibrations du β -caryophyllène représentant l'aire des pics entre 3135 et 2700 cm^{-1} et 850 et 750 cm^{-1} , en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de $2,70 \times 10^{-17}$ et de $1,60 \times 10^{-19}$ $\text{cm}/\text{molécule}$	225
Figure 96 : Spectre calibré du β -caryophyllène à 1600 ppb, pour un trajet optique de 204 m.....	225
Figure 97 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour l' α -terpinène	230
Figure 98 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour le terpinolène.....	230
Figure 99 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour le β -caryophyllène.....	231
Figure 100 : Droites de cinétique relative mesurées avec l'IRTF (marqueurs triangulaires) et le PTR-MS (marqueurs ronds), obtenues pour le terpinolène, avec comme composé de référence le 2-méthyl-2-butène.	232
Figure 101 : Droites de cinétique relative mesurées avec l'IRTF (marqueurs carrés) et le PTR-MS (marqueurs ronds), obtenues pour le β -caryophyllène, avec comme composé de référence le 2-méthyl-2-butène.	232

Liste des tableaux

Tableau 1 : Emissions globales annuelles totales des COVB simulées pour l'année 2000 d'après Guenther et al. 2012.	38
Tableau 2 : Emission globale des COV par type de sources (forêts, cultures, buissons, océan et autres), et classe de composés (isoprène, monoterpènes, autres COV Réactifs (ACOV), COV Oxygénés (COVO)). D'après Guenther et al. 1995.	39
Tableau 3 : Temps de vie estimés de quelques COVB terpenoïdes vis-à-vis des trois principaux oxydants troposphériques (d'après Atkinson and Arey 2003). Le calcul des temps de vie a été réalisé avec les concentrations suivantes : [OH] = 0.1 ppt, [O ₃] = 30 ppb et [NO ₃] = 10 ppt.	41
Tableau 4 : Rendements des produits d'oxydation et de l'AOS obtenus lors des études précédentes de la réaction COVB+NO ₃ . Les composés étudiés sont surlignés en vert, issu de Ng et al. 2017. Les études plus récentes ont été rajoutées.	54
Tableau 5 : Etudes cinétiques et mécanistiques relatives aux quatre composés sélectionnés pour cette étude.	57
Tableau 6 : Comparaison des temps de vie des aérosols dans différentes chambres de simulation (d'après Wang et al. 2011)	61
Tableau 7 : Réponse de différents nitrates organiques en fonction du mode d'ionisation, d'après Duncianu et al. 2017.....	80
Tableau 8 : Résumé des paramètres d'utilisation du PTR-ToF-MS dans ce travail	81
Tableau 9 : Constantes de vitesse des réactions entre le radical nitrate et les 2-méthyl-2-butène et 2,3-diméthyl-2-butène fournies par la littérature.	94
Tableau 10 : Comparaison de la limite de détection de la technique IBB-CEAS développée dans ce travail avec celles d'autres techniques de mesure du radical nitrate.....	127
Tableau 11 : Concentrations initiales des réactifs pour les expériences de cinétique absolue du <i>trans</i> -2-butène.	132
Tableau 12 : Comparaison de la constante de vitesse de la réaction entre le <i>trans</i> -2-butène et NO ₃ obtenue par ce travail avec celles fournies par la littérature.	133
Tableau 13 : Conditions expérimentales utilisées pour les expériences de cinétique absolue.....	135
Tableau 14 : Conditions d'étude utilisées dans le cadre des études cinétiques relative.....	138
Tableau 15 : Constantes de vitesse des réactions entre le radical nitrate et le γ -terpinène, α -terpinène, terpinolène et le β -caryophyllène obtenues par cette étude et fournies par la littérature.	141
Tableau 16 : Comparaison des constantes de vitesse expérimentales avec celles calculées par la SAR de Kerdouci et al., 2014 pour l' α -terpinène, le γ -terpinène, le terpinolène et le β -caryophyllène. ..	143

Tableau 17 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate.....	147
Tableau 18 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des signaux des produits d'oxydation du γ -terpinène.....	150
Tableau 19 : Rendements de production de nitrates organiques totaux en phase particulaire pour le γ -terpinène.....	153
Tableau 20 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du α -terpinène par le radical nitrate.....	162
Tableau 21 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des signaux des produits d'oxydation de l' α -terpinène.....	165
Tableau 22 : Rendements moléculaires en nitrates organiques totaux de l' α -terpinène en phase particulaire.	166
Tableau 23 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du terpinolène par le radical nitrate.....	173
Tableau 24 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des produits détectés lors de l'oxydation du terpinolène.	176
Tableau 25 : Rendements de formation des nitrates organiques totaux en phase particulaire pour le terpinolène.....	178
Tableau 26 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate.....	185
Tableau 27 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des produits détectés lors de l'oxydation du β -caryophyllène.	187
Tableau 28: Rendements moléculaires en nitrates organiques totaux du β -caryophyllène en phase particulaire.	190
Tableau 29 : Résumé des rendements molaires de production obtenus par cette étude pour les γ -terpinène, α -terpinène, terpinolène et β -caryophyllène.....	196
Tableau 30 : Comparaison des réactivités et des temps de vie obtenues au cours de cette étude avec celles fournies par la littérature pour les deux autres oxydantes atmosphériques majeures. Lorsqu'il existe plus d'une étude, la valeur conseillée par l'IUPAC a été utilisée.....	201
Tableau 31 : Rendements de formation des produits issus de l'oxydation par le radical OH des α -terpinène, γ -terpinène, terpinolène et β -caryophyllène (issu de Lee et al. 2006)	203
Tableau 32 : Rendements de formation des nitrates organiques par l'oxydation de monoterpènes par le radical OH (d'après Lee et al. 2006)	204
Tableau 33 : Résumé des tests d'extraction effectués pour l'étude des filtres par la voie IRTF.	226

Introduction

Les activités humaines et biologiques émettent un grand nombre de composés dans l'atmosphère, comme les composés organiques volatils (COV) et les oxydes d'azote (NO_x). Une fois dans l'atmosphère, ces composés sont sujets à des réactions chimiques et/ou des transformations physiques avec des conséquences sur la formation d'ozone troposphérique, d'aérosols organiques secondaires (AOS) ou de pluies acides. Ces phénomènes affectent la qualité de l'air et ont un impact sur la santé, les écosystèmes et le climat. Il est donc primordial d'appréhender ces processus physico-chimiques et en particulier ceux gouvernant la capacité oxydante de l'atmosphère.

La chimie atmosphérique est gouvernée par des réactions impliquant les principaux oxydants atmosphériques : le radical hydroxyle (OH), l'ozone et le radical nitrate (NO₃). Ce dernier est le principal oxydant nocturne des COV. Toutefois, la chimie initiée par ce radical reste de nos jours moins bien documentée et comprise que celles initiées par les autres oxydants, OH et l'ozone. Selon un récent article de synthèse de Ng et al. 2018, la réactivité du radical NO₃ avec les COV émis par la végétation (en particulier par les forêts et les cultures) – appelés COV biogéniques ou COVB - reste mal comprise. Or, les COVB représentent 90% des émissions totales de COV et constituent les principaux précurseurs d'AOS à l'échelle globale (Brown and Stutz, 2012). Dans les zones riches en NO_x (aires urbaines notamment), ces processus conduisent également à la formation de nitrates organiques. Ces derniers présentent des durées de vie atmosphériques assez longues pour être transportés sur de longues distances. Ils jouent ainsi le rôle de réservoirs d'oxydes d'azote en permettant leur apport dans des zones rurales peu émettrices et contribuent à la formation d'ozone dans ces régions.

Le but de ce travail est donc d'apporter de nouveaux éléments dans la compréhension de la réactivité des COVB avec le radical nitrate. Trois monoterpènes (C₁₀H₁₆), les γ - et α -terpinène et le terpinolène ainsi qu'un sesquiterpène (C₁₅H₂₄), le β -caryophyllène ont été choisis afin de représenter au mieux la famille des COVB. Les trois monoterpènes possèdent des structures très similaires (différenciées uniquement par la position des doubles liaisons C=C), ce qui les rend très comparables chimiquement. Bien qu'intensément émis, ces quatre composés ont fait l'objet de très peu d'études. Des études cinétiques et mécanistiques ont été réalisées dans des chambres de simulation atmosphérique. Ces outils permettent de simuler les processus chimiques atmosphériques dans des conditions expérimentales contrôlées et réalistes. Deux chambres de simulation complémentaires du LISA ont été utilisées, permettant d'étudier les processus en phases gazeuse et particulaire. Ces chambres sont équipées d'un large et puissant parc analytique assurant un suivi en temps réel de la

composition chimique des mélanges réactionnels complexes, à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire.

Les études cinétiques ont permis de déterminer les constantes cinétiques des réactions des COVB avec NO_3 . Ces données permettent de mieux évaluer le rôle du radical NO_3 dans la dégradation des COVB et d'estimer leurs temps de vie atmosphérique. Les études mécanistiques ont permis d'identifier les principaux produits formés par ces processus et de déterminer les rendements de formation des nitrates organiques et des AOS. Une analyse à l'échelle moléculaire de la phase gazeuse a permis d'établir des mécanismes d'oxydation à partir des produits détectés.

L'étude cinétique a nécessité le développement préalable d'une nouvelle voie d'analyse spectrométrique sur la chambre de simulation atmosphérique pour la mesure des radicaux nitrates à très bas niveau de concentration. En effet, les COVB étudiés s'avèrent être très réactifs avec le radical nitrate (constantes de vitesse de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) rendant impossible le suivi des concentrations de NO_3 avec la technique déjà existante sur la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) du LISA. La technique, choisie en raison de sa grande sensibilité et de son adaptation facile sur les chambres de simulation est la technique IBB-CEAS (Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Elle est basée sur l'utilisation d'une cavité hautement réfléchissante qui permet mesurer des concentrations du radical NO_3 à de très bas niveaux (de l'ordre du ppt). Dans le cadre de ce travail, cette technique a été couplée à la chambre et validée par de nombreux tests.

Ce manuscrit de thèse se décompose en quatre parties :

- Un premier chapitre présente le contexte scientifique, en particulier les connaissances actuelles sur la réactivité des COVB avec le radical nitrate, afin de justifier ce travail.
- Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales et les méthodes de traitement de données développées et/ou utilisées au cours de cette étude. Les chambres de simulation dans lesquelles ont eu lieu les expériences y sont décrites, ainsi que leur parc analytique.
- Le troisième chapitre décrit le développement sur la chambre de simulation de la technique de mesure du radical nitrate IBB-CEAS, en présentant le dispositif expérimental et les différents tests effectués dans le cadre de sa caractérisation.
- Enfin, le dernier chapitre présente les résultats des études cinétiques et mécanistiques pour les quatre composés ainsi qu'une comparaison aux précédentes études. Une discussion visant à comparer la réactivité des différents composés étudiés a été menée afin de mettre en évidence l'influence de la structure chimique sur la réactivité. Enfin, l'impact environnemental de ces réactions est également discuté.

1 Contexte scientifique

1.1 L'atmosphère

1.1.1 Structure générale de l'atmosphère

L'atmosphère correspond à l'enveloppe gazeuse qui entoure la Terre. Elle est constituée de sous-couches successives, définies en fonction des variations de température (Figure 1). Sa pression diminue quant à elle de façon exponentielle avec l'altitude.

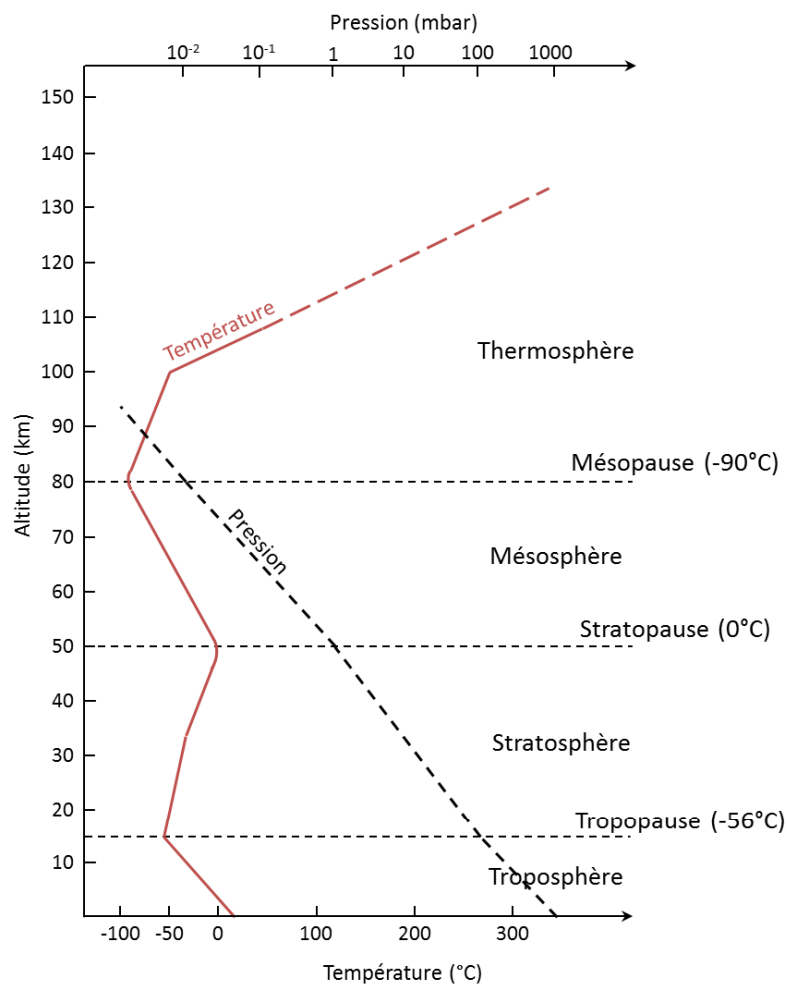


Figure 1 : Profil vertical de température (en rouge) et de pression (en pointillés noirs, présenté en échelle logarithmique) de l'atmosphère (d'après Finlayson-Pitts and Pitts Jr. 2000)

La troposphère est la couche la plus basse de l'atmosphère. Elle est définie comme allant de 0 à 15-18 km d'altitude. Elle contient 80% de la masse de l'atmosphère. On observe une diminution de la température dans cette couche, passant de 20°C au sol à -50°C à 15 km d'altitude, qui

s'explique par un phénomène de détente adiabatique lié à la diminution de la pression avec l'altitude.

Dans la troposphère, on distingue deux sous-couches, dont les processus de formation sont présentés dans la Figure 2 :

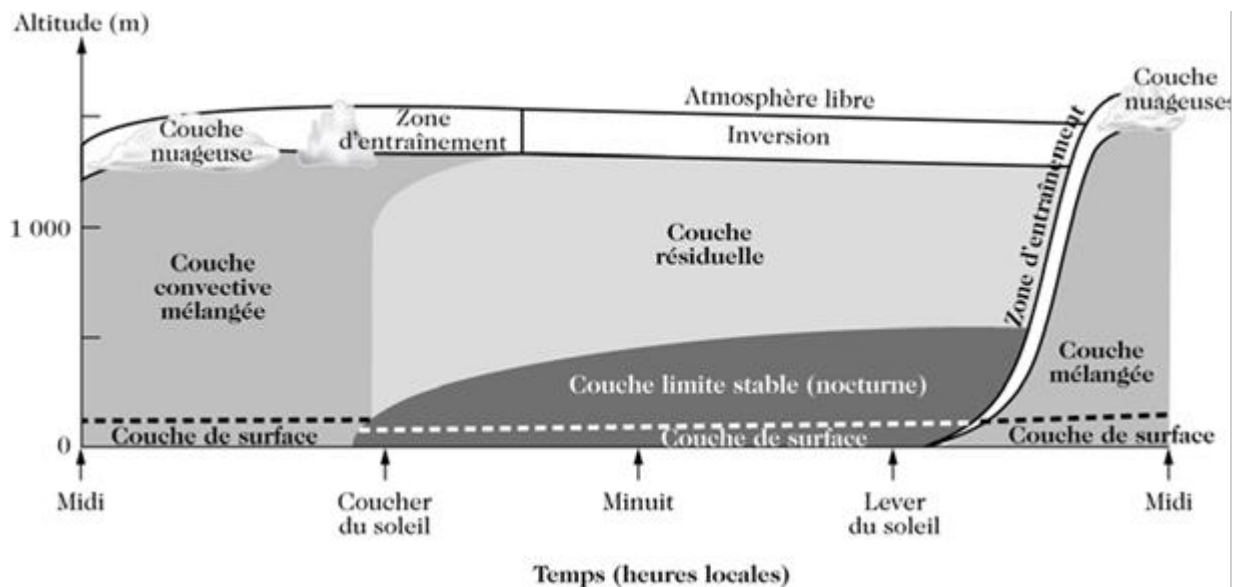


Figure 2 : Schéma des processus de mélange de la troposphère en fonction de la période de la journée (d'après Stull, 1988)

- La couche limite résulte de l'interaction avec le sol (Delmas et al., 2005). Les phénomènes physico-chimiques qui s'y déroulent sont directement influencés par sa présence. Des mouvements turbulents ont lieu dans la couche limite permettant une homogénéisation des masses d'air : l'air chauffé par le sol durant la journée est moins dense que les masses d'air plus froides au-dessus. Il va donc s'élever grâce à des mouvements convectifs. En montant, elle se refroidit, créant des mouvements convectifs descendants. Cette zone de l'atmosphère soumise à ces phénomènes de convection pendant la journée est appelée couche de mélange (ou couche convective mélangée). Elle s'étend d'une centaine de mètres à quelques kilomètres, sa hauteur dépendant de différents paramètres, comme la température, l'ensoleillement, ou encore la topographie. La nuit, le refroidissement du sol entraîne la division de la couche limite en une couche limite stable, appelée Nocturnal Boundary Layer (NBL) et une couche résiduelle, dont la composition chimique est le reflet de celle de la couche de mélange durant la journée.
- La troposphère libre, qui est située plus en altitude, est donc moins directement influencée par les émissions au sol. Elle est séparée de la couche limite par une couche d'inversion, dans

laquelle le gradient de température est positif, en raison de l'influence des masses d'air chaudes montantes.

La troposphère est constituée d'un mélange gazeux composé de 78 % de diazote (N_2), 21 % de dioxygène (O_2), et à un peu moins d'1% d'Argon (Ar) (composition de l'air sec). La vapeur d'eau représente quant à elle entre 0,1 et 5 %, mais subit d'importantes variations dépendant des conditions météorologiques. On trouve également des composés traces dont les concentrations sont inférieures à 0,1%. Leurs teneurs sont usuellement exprimées en rapports de mélange, c'est-à-dire en ppm (parties par million), ppb (parties par billion), ou ppt (parties par trillion). A titre d'exemple, la concentration atmosphérique du CO_2 est de 400 ppm, soit 0,04% et celle du méthane (CH_4) est de 1.8 ppm (Edenhofer et al. 2014).

Au-dessus de la troposphère, la stratosphère est située entre 15 et 50 km d'altitude et comprend la couche d'ozone. Il s'agit d'une zone de l'atmosphère dans laquelle les concentrations d'ozone sont élevées et varient entre quelques ppm et quelques dizaines de ppm et où la pression atmosphérique est très faible (120 mbar à 15 km à 0.9 mbar à 50 km). La stratosphère est caractérisée par un gradient de température positif qui résulte de l'absorption des rayons UV solaires (dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 290 nm) par l'ozone stratosphérique. Dans la mésosphère (entre 50 et 80 km), on observe de nouveau un gradient de température négatif lié au phénomène de détente adiabatique. Enfin, dans la thermosphère, la température augmente de nouveau en raison de l'absorption des rayons UV très énergétiques (dont la longueur d'onde est inférieure 200 nm) par le dioxygène et le diazote.

Les absorptions successives du spectre solaire par les différentes couches atmosphériques, conjuguées à la diffusion par les particules (diffusion de Mie) et par les molécules gazeuses (diffusion de Rayleigh), contribuent à son atténuation (Figure 3). Ainsi, le rayonnement solaire au niveau du sol présente des longueurs d'onde supérieures à environ 300 nm.

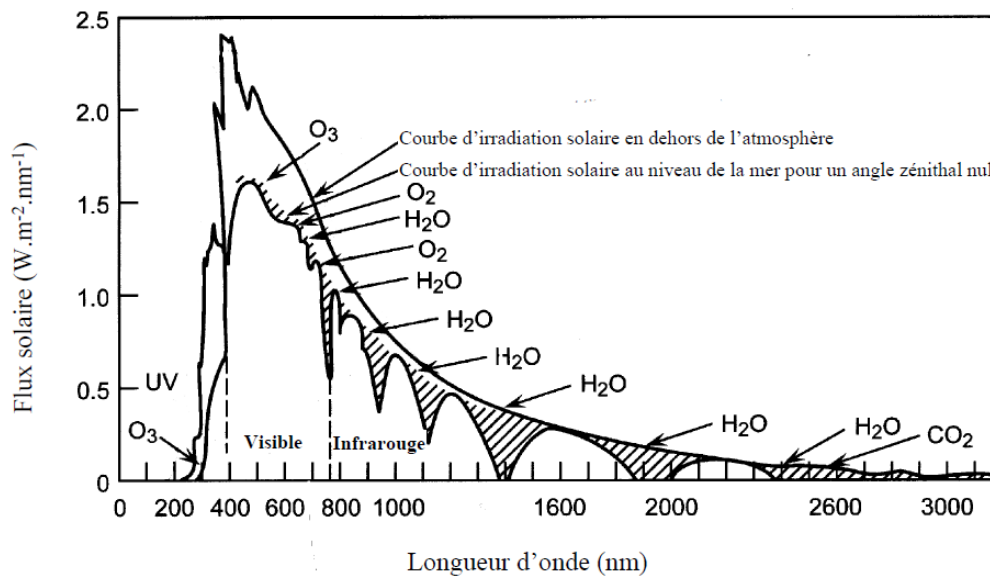


Figure 3 : Flux solaire reçu au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les zones hachurées indiquent les absorptions de la lumière par les composés traces (d'après Gast, 1960).

La composition chimique de la troposphère est globalement connue même s'il subsiste des incertitudes pour les espèces traces les plus réactives. Par ailleurs, elle peut fortement varier d'une zone à l'autre du globe car elle dépend des émissions locales, auxquelles s'ajoutent des processus de transports et des transformations chimiques.

En dehors du dioxyde de carbone et du méthane, on peut citer, parmi les principaux composés traces émis dans l'atmosphère, le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azotes ($NO_x = NO + NO_2$), l'ammoniac NH_3 , le monoxyde de carbone (CO) et les Composés Organiques Volatils non méthaniques (COVNM). Leurs émissions sont de l'ordre du millier de Gg par an. Certaines espèces ont des origines anthropiques (comme le SO_2 , émis en particulier par les combustions et les activités industrielles), d'autres naturelles (comme une partie des COVNM, émis par la végétation).

Une fois émis dans l'atmosphère, ces composés peuvent être transportés loin de leurs sources par des processus de circulation des masses d'air. La distance de transport de ces composés dépend de leur temps de vie qui dépend de leurs puits : dépôts (sec et humide) et transformations chimiques. L'atmosphère étant un milieu oxydant, de nombreux composés traces sont oxydés par les oxydants atmosphériques. Ces réactions peuvent avoir lieu dans la phase gazeuse ou au sein des phases condensées (particules, gouttelettes d'eau). Ces processus sont très nombreux et incluent les réactions avec des espèces radicalaires et la photolyse.

1.1.2 Photolyse et spectre solaire

Le réacteur atmosphérique est donc soumis à l'influence du soleil. La Figure 4 montre que le spectre solaire dans la troposphère est filtré jusqu'à 300 nm. On observe néanmoins qu'un certain nombre de molécules (O_3 , HCHO, HONO, NO_2 , ...) absorbent les photons dans ce domaine de longueurs d'onde suggérant ainsi que les processus de photodissociation peuvent se produire.

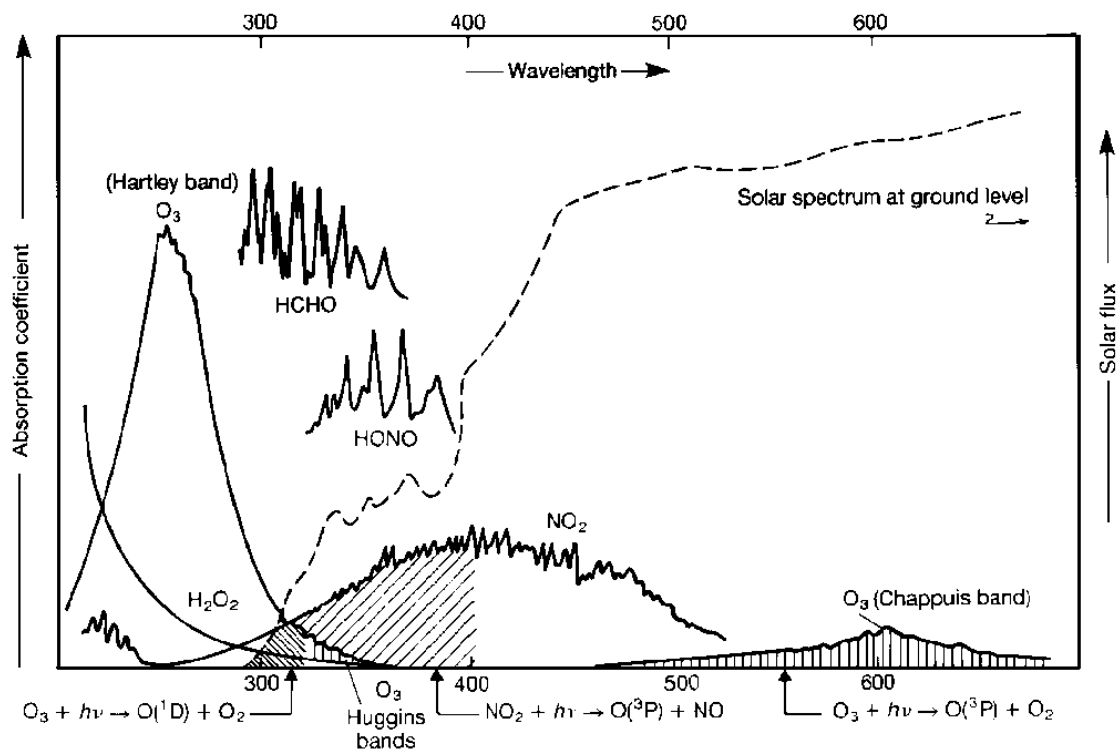


Figure 4 : Processus photochimiques dans la troposphère, d'après Penkett 1994.

Les photons, qui sont des quanta d'énergie, excitent les molécules atmosphériques soumises à ce rayonnement. Si l'énergie apportée par le photon est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule, celle-ci peut alors se photo-dissocier, formant ainsi des radicaux libres (Calvert and Pitts 1966). La Figure 4 montre les domaines d'absorption des espèces dont les réactions de photolyse sont les plus importantes en chimie troposphérique (ozone, acide nitreux, formaldéhyde et dioxyde d'azote). Ces réactions sont à l'origine de la génération des radicaux hydroxyles (OH) et de l'ozone (O_3).

1.1.3 Génération du radical hydroxyle OH

Le radical OH a été mis en évidence dans l'atmosphère dans les années 70 (Levy 1971; Crutzen 1974). Il est depuis considéré comme le principal oxydant diurne de l'atmosphère. Sa production est principalement régie par les réactions de photolyse (Monks 2005).

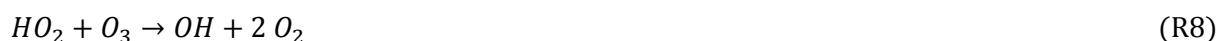
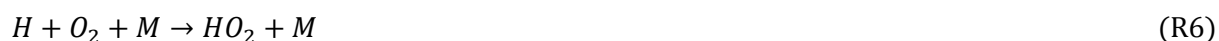
Sa principale voie de formation vient de la photolyse de l'ozone (réaction 1), qui permet la production d'un atome d'oxygène ($O(^1D)$), qui réagit lui-même avec une molécule d'eau pour former deux radicaux OH (réaction 2) :



La vitesse de cette réaction dépend fortement de la concentration en molécules d'eau. Ainsi, cette limite implique qu'une majorité des radicaux $O(^1D)$ vont réagir suivant les réactions 3 et 4, reformant ainsi une molécule d'ozone :



Une autre voie de formation du radical hydroxyle, moins importante que la précédente, est la photolyse du formaldéhyde, menant à la formation d'un atome d'hydrogène H et du radical HCO (réaction 5). Les réactions 6 et 7 montrent qu'à la fois l'hydrogène et le radical HCO peuvent former le radical hydroperoxyde HO_2 . Ce dernier peut former un radical OH via ses réactions avec l'ozone et le monoxyde d'azote (réaction 8 et 9).



Enfin, une dernière voie de formation majeure est possible : la photolyse de l'acide nitreux HONO (réaction 10). Elle est moins importante que les précédentes, mais peut jouer un rôle significatif, en particulier le matin, quand les vitesses de photolyse des autres précurseurs sont lentes

(en raison d'un flux de photons faible dans leur domaine de photolyse) et que les concentrations d'acide nitreux, qui s'est accumulé au cours de la nuit, sont maximales (Harris et al. 1982).



On observe que le radical OH est principalement formé par des processus photolytiques. Il en résulte que cette production est essentiellement diurne et très liée à l'ensoleillement. En effet, la nuit, la photolyse est arrêtée, limitant la production des radicaux OH et HO₂.

Néanmoins, d'autres voies de formation non photolytiques sont également possibles, qui permettent la production nocturne de radicaux OH (ozonolyse des alcènes, oxydation des COV par NO₃, décomposition thermique des nitrates de peroxyacyle, Finlayson-Pitts and Pitts Jr. 2000). L'importance de ces sources est très variable et fonction des concentrations des précurseurs. Les sources nocturnes d'OH restent néanmoins bien plus faibles que les sources photolytiques.

Le radical hydroxyle est très réactif et possède donc une durée de vie très courte dans la troposphère (< 1s). Ne pouvant s'accumuler dans la troposphère, sa concentration est très faible et de l'ordre de (2-10) x 10⁶ molécule/cm³ (Altshuller 1989).

1.1.4 Production de l'ozone O₃

Au même titre que le radical hydroxyle, l'ozone fait partie des principaux oxydants dans la troposphère. En raison de sa toxicité, il est également considéré comme un polluant majeur. L'ozone est un polluant secondaire qui est formé dans l'atmosphère par des processus photochimiques impliquant les COV et les oxydes d'azote. La Figure 5 représente un schéma simplifié de la production d'O₃.

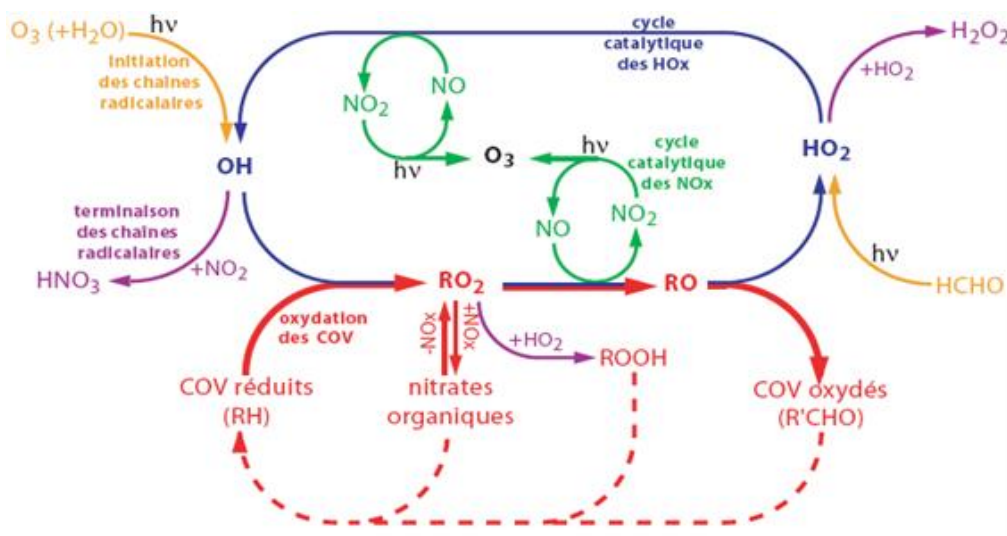


Figure 5 : Cycle simplifié de la production d'ozone dans la troposphère diurne d'après (Camredon and Aumont 2007)

L'ozone troposphérique est formé par la photodissociation de NO_2 suivant les réactions 11 et 12 :



L'ozone produit peut réagir ensuite avec NO pour former de nouveau NO_2 et O_2 :



Ainsi, si l'on ne prend en compte que ces trois réactions, qui constituent le cycle de Leighton, on voit que le bilan d'ozone est nul et que ce cycle, à lui seul, ne peut expliquer la production d'ozone. Or, l'accumulation de l'ozone dans la troposphère a été observée lors de pics de pollution mais également dans la troposphère libre (Atkinson 2000). Ceci s'explique par le fait que la conversion de NO en NO_2 peut se faire par une autre voie que la réaction avec l'ozone, à savoir la réaction avec les radicaux RO_2 . Cette voie, est représentée en rouge sur la Figure 5 : les COV sont oxydés dans l'atmosphère par le radical OH , conduisant ainsi à la formation de radicaux alkyles ($\text{R}\cdot$) qui réagissent ensuite avec O_2 pour former des radicaux peroxydes RO_2 . Ces derniers réagissent avec NO pour former NO_2 qui, en se photolysant, conduit à une production nette d'ozone.

Ces processus conduisent également à la formation d'autres polluants secondaires tels que l'acide nitrique (HNO_3), les composés carbonylés ($\text{R}'\text{CHO}$), les nitrates organiques (R-ONO_2), les nitrates de peroxyacyle (PAN), et les autres peroxy nitrates ($-\text{ROONO}_2$). Ces composés ont un impact sanitaire tout aussi important que celui de l'ozone et contribuent aux épisodes de pollution appelés « smogs photochimiques ».

Les deux oxydants cités précédemment, OH et O_3 , régissent ainsi la chimie troposphérique diurne. Ces deux espèces étant générées principalement par des processus photochimiques, elles ne sont plus formées la nuit et jouent ainsi un rôle plus limité (à cause de la limitation des cycles des HOx et des NOx). Néanmoins, la production et l'accumulation d'ozone le jour peuvent suffire à alimenter sa chimie nocturne. Il sera notamment disponible pour réagir avec NO_2 et former le radical nitrate, oxydant clé de la chimie atmosphérique nocturne.

1.2 Le radical nitrate NO_3

Le radical nitrate NO_3 a été mis en évidence dans l'atmosphère dans les années 1980 (Noxon, Norton, and Henderson 1978 ; Noxon, Norton, and Marovich 1980 ; Naudet et al. 1981; Platt et al.

1980). Sa formation et sa consommation sont possibles grâce à plusieurs réactions mettant principalement en jeu les NO_x , HNO_3 et N_2O_5 .

1.2.1 Sources et puits

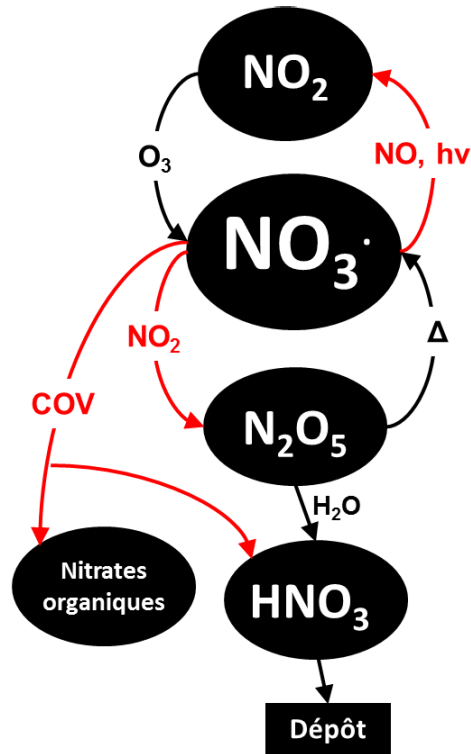


Figure 6 : Schéma simplifié des sources et puits du radical NO_3 . Les sources sont figurées en noir et les puits en rouge. (issu de Brown et al. 2004)

La Figure 6 est un schéma simplifié des sources et des puits du radical nitrate. Il est principalement formé par la réaction entre O_3 et NO_2 (réaction 14). Cette réaction, bien que lente ($k = (3,5 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K selon l'IUPAC), est suffisante pour convertir entre 50 et 90% du NO_2 présent au coucher du soleil en NO_3 et N_2O_5 (Brown et al. 2007).



Le radical NO_3 se trouve en équilibre avec l'hémipentoxyde de diazote N_2O_5 (réaction 15). Il est donc aussi formé par la décomposition thermique de N_2O_5 .



Ses principaux puits sont la réaction avec NO et la photolyse (Wayne et al. 1991) : le radical NO₃ réagit avec NO pour former deux molécules de NO₂ (réaction 16) et se photolyse rapidement dans le domaine du visible pour former NO ou NO₂ (réactions 17 et 18).



Le radical NO₃ étant en équilibre avec N₂O₅, sa concentration dépend également des puits de ce dernier. L'hydrolyse de N₂O₅ qui forme de l'acide nitrique est donc considérée comme un puit important de NO₃. Enfin, un autre puit majeur du radical nitrate est sa réaction avec les composés organiques volatils (COV), et en particulier avec les COV biogéniques, avec lesquels il réagit très rapidement. Cette réaction sera développée dans la partie 1.4.

1.2.2 Répartition géographique, profils verticaux et temporels

1.2.2.1 Profils temporels

Les sources et les puits présentés précédemment impliquent une variabilité des concentrations basée sur plusieurs facteurs. Dans un premier temps, la variabilité la plus évidente du radical nitrate est la variabilité temporelle. Sa photolyse rapide implique des cycles diurnes très marqués : sa concentration est maximale pendant la nuit et minimale pendant la journée. Cela provient aussi de la variabilité des concentrations en NO et O₃. En journée, la conversion de NO₂ en NO et la production d'ozone sont maximales. Malgré une production continue du radical NO₃ par la réaction entre NO₂ et O₃, les puits sont très efficaces et la concentration du radical nitrate est donc très faible.

A la tombée de la nuit, la photolyse s'arrête et l'émission de NO est généralement beaucoup plus faible. Les puits sont donc beaucoup moins actifs qu'en journée et la concentration de NO₃ augmente. La Figure 7 montre des profils typiques de concentration du radical nitrate et des principales espèces auxquelles il est lié.

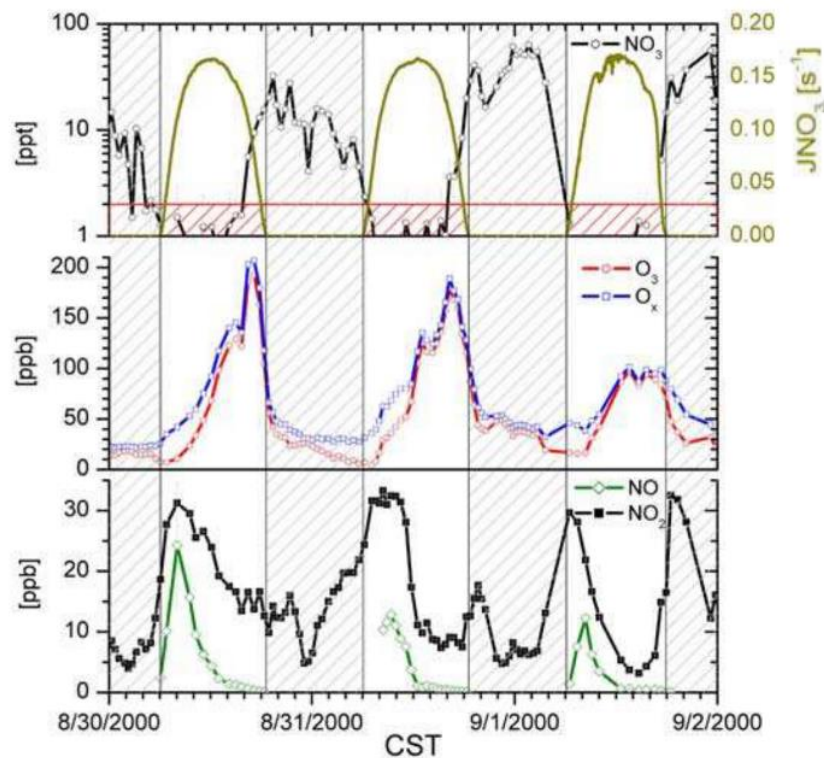


Figure 7 : Concentration du radical NO_3 (en haut), de O_3 et O_x ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) (au milieu), et NO_2 (en bas) mesurées par la technique DOAS du 30 août au 2 septembre 2000 dans une atmosphère polluée (Aéroport de La Porte, Texas). La fréquence de photolyse de NO_3 a également été mesurée (voir figure du haut) et les concentrations de NO ont été calculées (voir figure du bas). Les périodes hachurées correspondent aux périodes de nuit et la limite de détection de NO_3 est indiquée en rouge (d'après Geyer et al. 2003).

On observe une anti-corrélation très marquée entre la concentration du radical NO_3 et la fréquence de photolyse et la concentration en monoxyde d'azote. Pendant la journée, la photolyse et la concentration de NO sont élevées et conduisent à des concentrations très faibles de NO_3 . A l'inverse, la nuit, l'intensité des puits de NO_3 diminue fortement et ce dernier peut s'accumuler. Dans l'exemple présenté ici, ses concentrations atteignent plusieurs dizaines de ppt. On peut aussi observer que les concentrations de NO_2 et d' O_3 ne sont jamais nulles, ce qui confirme la production permanente de NO_3 .

Il existe également une variabilité saisonnière des concentrations du radical nitrate. Plusieurs études, réalisées sur de longues périodes (jusqu'à deux ans), ont permis de mettre en évidence des concentrations maximales en été et au printemps et minimales en hiver et à l'automne (Heintz et al. 1996; Geyer 2001; Vrekoussis et al. 2007; Khan 2008; Asaf et al. 2010). Ces variations s'expliquent principalement par les niveaux d'humidité relative, en moyenne plus élevés lors des périodes froides, qui favorisent l'hydrolyse de N_2O_5 . D'autres puits présentent également une variabilité saisonnière : en été et au printemps, l'activité biologique et l'important ensoleillement favorisent les pertes par les réactions avec NO et les COV.

1.2.2.2 Profils verticaux

L'hydrolyse de N_2O_5 sur les surfaces est un puit très efficace du radical NO_3 et conduit de fait, à une variabilité verticale importante de ses concentrations. De plus, la nuit, en raison de l'inversion de température nocturne, la troposphère se stratifie pour former la NBL et la couche résiduelle. La NBL est directement impactée par les émissions nocturnes au niveau du sol tandis que la composition de la couche résiduelle est représentative de la journée précédente. Ainsi, au niveau du sol, la concentration de NO_3 sera faible, en raison de l'hydrolyse de N_2O_5 , bien plus efficace à cette altitude du fait de la présence importante de surfaces et des émissions de NO . En s'éloignant de ces surfaces, plus haut dans la NBL, la concentration du radical NO_3 augmente : la stratification intrinsèque de la NBL implique que ses puits émis ou présents au sol présentent aussi un profil vertical. Au sommet de la NBL, l'accumulation de NO_3 est la plus efficace. Enfin, plus haut dans la couche résiduelle, la concentration de NO_3 diminue lentement en raison d'une formation plus limitée liée à des faibles concentrations de NO_2 à cette altitude.

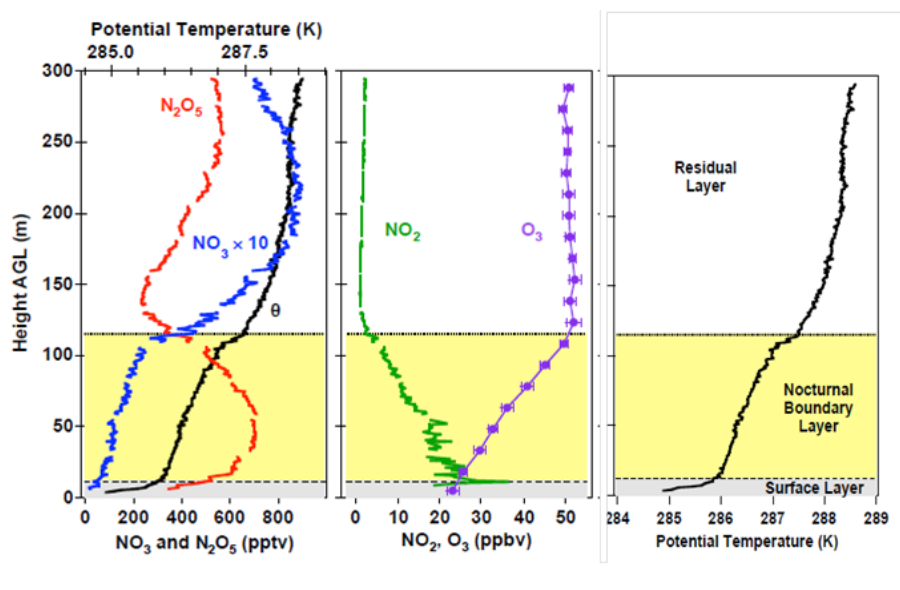


Figure 8 : A gauche, profils verticaux des concentrations de NO_3 et N_2O_5 (axe du bas) et température potentielle (axe du haut) en fonction de l'altitude par rapport au sol. La concentration de NO_3 a été multipliée par 10 pour figurer sur la même échelle que N_2O_5 . Au centre, les profils verticaux de NO_2 et d' O_3 en fonction de l'altitude. La zone jaune indique la NBL et la zone blanche la couche résiduelle, d'après le profil de droite (d'après Brown et al. 2007).

A titre d'exemple, la Figure 8 montre ce profil particulier observé par Brown et al. 2007. On observe que la concentration de NO_3 augmente progressivement jusqu'à 20 ppt, puis brusquement au sommet de la NBL (jusqu'à 80 ppt). Cette concentration diminue ensuite lentement. Ces profils verticaux caractéristiques ont été observés à de nombreuses reprises par d'autres études (Allan et

al. 2002; von Friedeburg et al. 2002; Stutz et al. 2004, 2010; Steven S. Brown et al. 2007; Brown et al. 2007).

Enfin, le caractère principalement anthropique des sources (NO_2 et O_3) implique que les concentrations de NO_3 sont plus élevées dans les zones anthropisées. Dans des zones suburbaines polluées ou des zones urbaines, des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de ppt ont été observées (Platt et al. 1980; Smith et al. 1995; Geyer 2001; Stutz et al. 2004). Les premières mesures réalisées dans les années 1980 par Ulrich Platt (Platt et al. 1980, 1984) dans l'aire urbaine de Los Angeles (Etats-Unis) ont permis de mettre en évidence des concentrations au sol pouvant ponctuellement dépasser les 300 ppt, avec des concentrations moyennes de quelques dizaines de ppt. Notons toutefois que ces concentrations élevées ne sont observées que lorsque l'on s'éloigne des zones de trafic routier intense dans lesquelles les concentrations de NO sont généralement élevées. Des valeurs similaires ont été mesurées par la suite au-dessus de 10 m d'altitude, au cours de plusieurs études (Aliwell and Jones 1998; von Friedeburg et al. 2002; Stutz et al. 2004). La concentration record de 800 ppt a été observée par Asaf et al. en 2009 à Jérusalem, entre 15 et 100 m d'altitude, qui s'explique entre autres par le climat semi-aride de cette zone urbaine, qui présente une humidité relative très faible.

En zone rurale plusieurs études ont été menées : l'étude de Crowley et al. 2010, réalisée au sol dans une forêt allemande, a observé des concentrations variant entre 20 et 40 ppt en moyenne pour toutes les nuits. D'autres études (Geyer 2001; McLaren et al. 2004) ont montré des concentrations entre 0 et 15 mètres d'altitude allant de quelques ppt jusqu'à quelques dizaines de ppt en moyenne. Ces faibles concentrations s'expliquent principalement par le fait que les concentrations des précurseurs du radical NO_3 (NO_2 et O_3) sont généralement plus faibles dans ces régions.

1.2.2.3 Concentrations diurnes

Le radical nitrate a longtemps été considéré comme un oxydant exclusivement nocturne en raison de sa très courte durée de vie durant la journée. Toutefois, quelques études ont mis en évidence des concentrations diurnes de NO_3 non négligeables. Ainsi, la première mesure diurne a été réalisée dès 1981 par Ulrich Platt et a permis de détecter des concentrations allant jusqu'à une vingtaine de ppt en moyenne dans la zone urbaine de Jülich (Allemagne). En 2003, une étude a été réalisée par Geyer et al., dans un milieu urbain et en plein été, à La Porte, au Texas. Cette étude a permis de mesurer au sol des concentrations diurnes de NO_3 allant jusqu'à 31 ppt en fin de journée avec des concentrations moyennes généralement en dessous de 10 ppt. Durant cette campagne, les concentrations de NO_2 étaient de l'ordre d'une dizaine de ppb, celles d'ozone d'une centaine de ppb

et enfin celles de NO de moins de 1 ppb. Ces concentrations en radical nitrate sont donc à mettre en parallèle avec les fortes concentrations de précurseurs, les faibles niveaux de NO, mais aussi à l'ensoleillement faible ou la couverture nuageuse importante. En 2005, Brown et al. ont procédé à des mesures aéroportées diurnes autour de Portsmouth (Etats-Unis) et ont mesuré des concentrations moyennes de 0,5 ppt en haut de la couche limite, à environ 1 km d'altitude. Ces faibles concentrations étaient associées à des concentrations en précurseurs elles-mêmes beaucoup plus faibles que dans l'étude précédente (de l'ordre du ppb pour NO₂ et O₃).

Ces travaux suggèrent que le radical nitrate peut jouer un rôle non négligeable dans l'oxydation des COV en journée, dans des zones polluées et faiblement ensoleillées (par ex. couverture nuageuse dense, fin de journée ou encore zone forestière). Une étude de modélisation menée par Forkel et al en 2006 a estimé la contribution relative des trois principaux oxydants atmosphériques à la dégradation de monoterpènes sous la canopée d'une forêt de sapins en Norvège (Figure 9). Cette étude confirme que la nuit, le radical nitrate est un oxydant majeur des monoterpènes, à l'exception des zones proches du sol, où les puits de N₂O₅ sont très efficaces. Mais cette étude montre également que le radical NO₃ contribue fortement à la dégradation des COVB le jour sous la canopée, et ce en raison du faible ensoleillement. Ces travaux montrent donc que le radical nitrate joue un rôle important dans la dégradation des COVB la nuit mais aussi le jour.

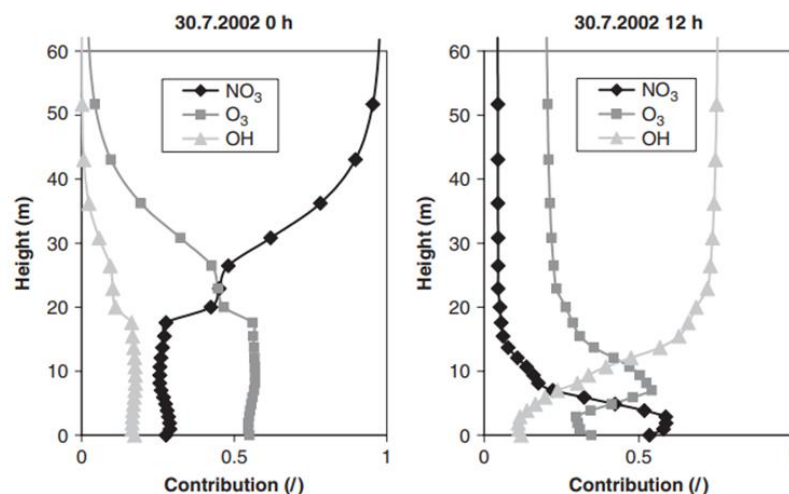


Figure 9 : Contribution relative des trois oxydants majoritaires (O₃, OH, NO₃) à l'oxydation des monoterpènes en fonction de l'altitude sous la canopée d'une forêt de Norvège, la nuit, à gauche et en journée à droite (d'après Forkel et al. 2006).

1.3 Les Composés Organiques Volatils (COV)

Les COV sont des composés organiques (possédant au moins un atome de carbone lié à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, d'oxygène, ou d'autres éléments) dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 10 Pa dans les conditions atmosphériques normales de température et de pression (Le Cloirec 1998; Conseil de l'Europe 1999). Du fait de leur volatilité, ils peuvent être transportés loin de leurs zones d'émission et participer aux réactions chimiques en phase gazeuse. Le nombre de COV présents dans l'atmosphère est estimé à plusieurs dizaines de milliers (Guenther et al. 1995; Goldstein and Galbally 2007) et le flux d'émission annuel total de COV est estimé à 1150 Tg C (A. Guenther et al. 1995; Goldstein and Galbally 2007). Les COV qualifiés de « primaires » sont émis dans l'atmosphère par des sources naturelles et anthropiques tandis que les COV « secondaires » sont formés dans l'atmosphère par des processus chimiques. Les COV émis par les activités humaines sont dit anthropiques (COVA) et ceux émis par les activités biotiques sont dit biogéniques (COVB).

Les COV se distinguent par leurs structures chimiques et en particulier par les différentes fonctions chimiques qu'ils possèdent qui leur confèrent des propriétés très différentes, en termes de réactivité, de volatilité, de solubilité, de toxicité ...

1.3.1 Les COV anthropiques

Selon Guenther et al, 1995, les COVA représentent environ 10% des émissions totales de COV au niveau mondial. Ils sont essentiellement issus de la combustion de biomasse ou de carburants fossiles, mais aussi des évaporations dues aux activités liées aux pétroles ou à l'utilisation de solvants. Un très grand nombre d'espèces est regroupé dans cette catégorie : on peut citer les composés aromatiques, qui représentent jusqu'à 30% des COVA (Calvert et al. 2002) et les alcanes, émis majoritairement par le trafic routier, et qui peuvent représenter jusqu'à 50% des COV en zone urbaine (Lurmann and Main 1992 ; Calvert et al. 2002).

1.3.2 Les COV biogéniques

Les COVB représentent quant à eux 90% des émissions totales de COV à l'échelle mondiale. Comme indiqué précédemment, ils sont formés par les activités biologiques.

1.3.2.1 Processus de formation des COVB

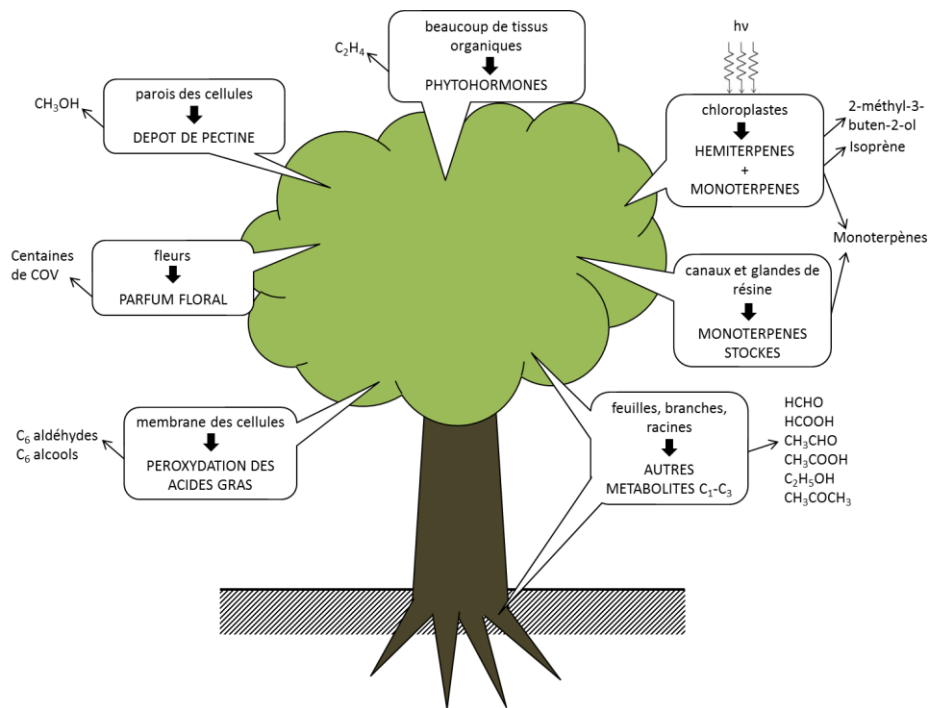


Figure 10 : « Arbre des COVB ». Représentation schématique des sources de formation et des émissions de COVB par la végétation. D'après Richard P. Wayne 2000.

La Figure 10 représente schématiquement les voies de formation des COVB. La majorité des activités biologiques conduisent à l'émission de composés. Ce schéma montre aussi la grande diversité de COVB émis, puisque le nombre de COVB connus pour être émis dans l'atmosphère est bien supérieur à 1000 (Wayne 2000). Parmi ces composés, les mieux connus sont les terpénoïdes. Ce sont des hydrocarbures qui résultent de la combinaison de molécules d'isoprène (C_5H_8). Toutes les molécules formées à partir de deux molécules d'isoprène sont appelées monoterpènes, et ont pour formule chimique $(C_5H_x)_2$. Les sesquiterpènes sont formés par trois unités isopréniques, et ont pour formule $(C_5H_x)_3$. Les terpénoïdes plus lourds (diterpènes, sesterterpènes, triterpènes,...) sont des molécules très peu émises, dont les pressions de vapeur sont très basses et n'ont donc que peu d'intérêt atmosphérique. La Figure 10 montre que leur formation a lieu dans les chloroplastes (cellules à l'origine de la photosynthèse) et dans la résine des arbres. On remarque que la particularité des monoterpènes est que, lorsqu'ils sont synthétisés dans les canaux et glandes à résine, ils sont stockés, ce qui permet une émission différée de leur fabrication. A titre d'illustration, l'étude de Lindwall, Faubert, and Rinnan 2015 a déterminé les émissions de COVB au cours de la journée dans une forêt du nord de la Finlande, en été (Figure 11). On peut noter qu'au moment de l'étude, la période pendant laquelle le Soleil ne se couche pas était terminée, la nuit durant de 22 heures à 3 heures.

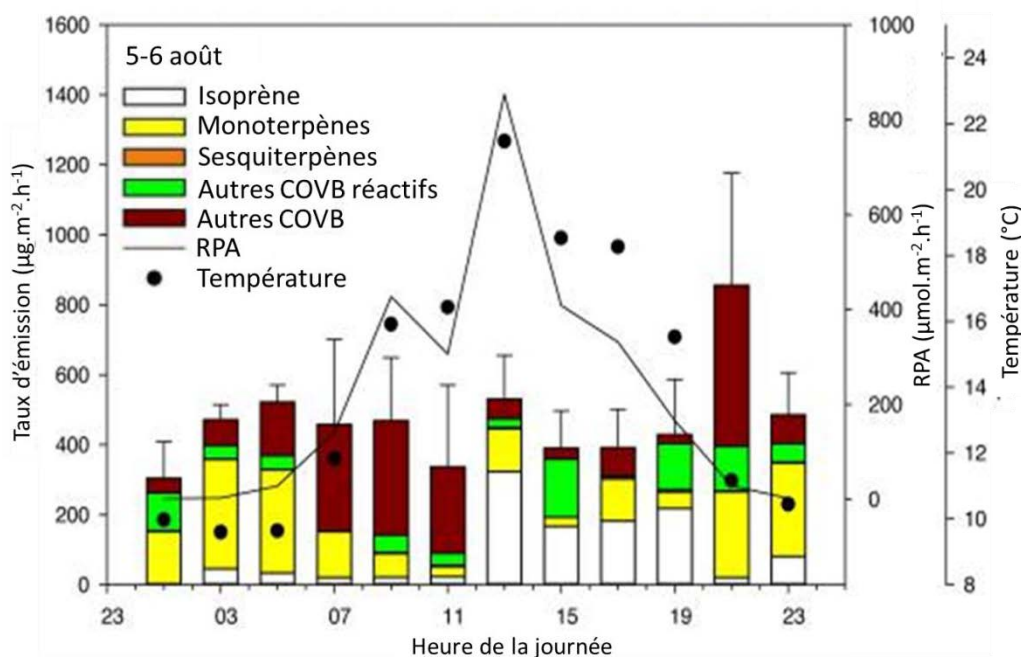


Figure 11 : Emission au cours d'une journée des COVB dans une forêt du nord de la Finlande en juillet et août, d'après Lindwall, Faubert, and Rinnan 2015. La RPA ou Rayonnement Photosynthétiquement Actif, correspond au flux lumineux entre 400 et 700 nm reçu par la plante et utile pour la photosynthèse.

L'émission de l'isoprène (en blanc), issu directement de l'activité photosynthétique, apparaît clairement limitée aux heures d'ensoleillement intense, quand les monoterpènes (en jaune) sont émis tout au long de la journée. Dans cette étude, il est intéressant de remarquer que les monoterpènes sont plus émis la nuit que le jour, lorsque l'activité photosynthétique est minimale. Cela implique qu'il est particulièrement intéressant d'étudier leur réactivité atmosphérique durant la nuit.

1.3.2.2 Flux d'émission des COVB

Le Tableau 1 présente les flux d'émission de COVB estimés à l'aide d'un modèle développé par Guenther et al. 2012. On observe la grande diversité de composés faisant partie des COVB. On y trouve l'isoprène, les mono- et sesquiterpènes, mais aussi des alcools (par exemple le 2-méthyl-3-buten-2-ol (2,3,2-MBO) et l'éthanol), des aldéhydes (formaldéhyde) ou encore des cétones (acétone). Ainsi, parmi les espèces les plus émises, on trouve des petites molécules très volatiles (comme l'isoprène, le méthanol, l'acétone, l'éthanol, l'éthylène, le propène) mais aussi des terpénoïdes beaucoup plus lourds.

Tableau 1 : Emissions globales annuelles totales des COVB simulées pour l'année 2000 d'après Guenther et al. 2012.

Compound Class	Compounds	Emissions (Tg yr ⁻¹)
Isoprene	Isoprene	535
α -Pinene	α -Pinene	66.1
<i>t</i> - β -Ocimene	<i>t</i> - β -Ocimene	19.4
β -Pinene	β -Pinene	18.9
Limonene	Limonene	11.4
Sabinene	Sabinene	9.0
Myrcene	Myrcene	8.7
3-Carene	3-Carene	7.1
Other Monoterpenes	Camphene	4.0
	β -phellandrene	1.5
	Terpinolene	1.3
	Additional 31 monoterpenes	14.9
α -Farnesene	α -Farnesene	7.1
β -Caryophyllene	β -Caryophyllene	7.4
Other Sesquiterpenes	β -Farnescene	4.0
	α -Humulene	2.1
	α -Bergamotene	1.3
	Additional 27 sesquiterpenes	7.1
232-MBO	232-MBO	2.2
Methanol	Methanol	99.6
Acetone	Acetone	43.7
Bidirectional VOC	Ethanol	20.7
	Acetaldehyde	20.7
	Formaldehyde	5.0
	Acetic acid	3.7
	Formic acid	3.7
	Stress VOC	Ethene
cis-3-hexenal		4.9
DMNT		4.9
cis-3-hexenol		2.9
Additional 11 stress VOC		7.8
Other VOC	Propene	15.8
	Butene	8.0
	Homosalate	2.0
	Geranyl acetone	0.8
	Additional 45 other VOC	5.5
Total VOC	Sum of 146 VOC	1007
CO	CO	81.6
Total	VOC and CO	1089

Le Tableau 2 rassemble les flux d'émission de différentes classes de COV en fonction des sources. En 1995, l'émission globale des COV était de 1150 TgC.an⁻¹ et la source majoritaire est la forêt, qui représente 71% des émissions globales. Cet environnement joue donc un rôle majeur dans l'émission des COV. La famille des terpénoïdes regroupe les composés qui sont les plus émis : le principal COVB en termes d'émission est l'isoprène, qui représente à lui seul (toutes sources confondues) près de la moitié des émissions de COVB avec un flux total de 503 TgC.an⁻¹. Viennent ensuite les monoterpènes, qui représentent 12% des COVB, et dont le flux d'émission est de 127 TgC.an⁻¹. L'étude de Luchetta, Simon, and Torres 2000, a permis l'estimation des émissions de COVB en France. L'isoprène représente 49% des estimations de COVB (0,46 Tg.an⁻¹) et les monoterpènes 37 % (0,35 Tg.an⁻¹).

Tableau 2 : Emission globale des COV par type de sources (forêts, cultures, buissons, océan et autres), et classe de composés (isoprène, monoterpènes, autres COV Réactifs (ACOV), COV Oxygénés (COVO)). D'après Guenther et al. 1995.

Source	Isoprène	Monoterpènes	ACOV	COVO	COV totaux
Forêts	372	95	177	177	821
Champs	24	6	45	45	120
Arbustes	103	25	33	33	194
Océan	0	0	2.5	2.5	5
Autre	4	1	2	2	9
Total	503	127	260	260	1150
Estimé en Tg C.an⁻¹					

Concernant les sesquiterpènes, leurs flux d'émission sont beaucoup plus faibles et soumis à d'importantes incertitudes (Duhl, Helmig, and Guenther 2008). Une des raisons est que les sesquiterpènes sont suspectés comme étant très réactifs vis-à-vis des oxydants atmosphériques et réagiraient donc très proche de leur zone d'émission ce qui peut conduire à une sous-estimation de leurs émissions. Des études, comme celle de Bouvier-Brown et al. 2009, ont trouvé des concentrations en sesquiterpènes totaux de 3 à 44 ppt dans une forêt de pins des Etats-Unis (Blodgett Forest). A titre de comparaison, la concentration en monoterpènes totaux variait entre 200 ppt et 2 ppb.

Ces émissions dépendent de différents facteurs, tels que la température ou la période de la journée. La Figure 12 présente les variations saisonnières des émissions de COVB en France. On observe un pic d'émission en été, en raison de la forte activité biologique des arbres, jusqu'à plus de 0,2 Tg.mois⁻¹ pour les COVB totaux en juillet et en août. Les émissions au cours des autres mois (mars, avril et octobre) sont beaucoup moins élevées, inférieures à 0,05 Tg.mois⁻¹.

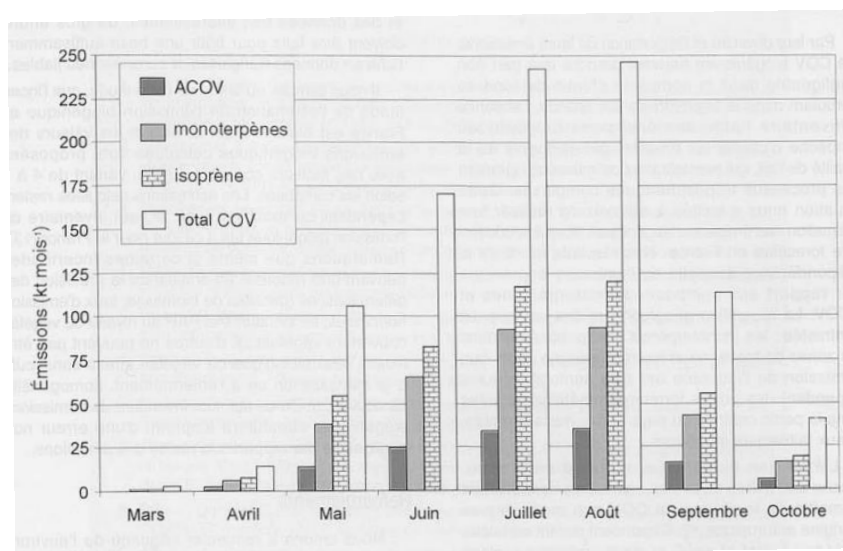


Figure 12 : Emission moyenne mensuelle de l'isoprène, des monoterpènes, des autres COV (ACO) et de la totalité des COV par la forêt française (d'après Luchetta, Simon, and Torres 2000).

La Figure 13 montre la saisonnalité des flux d'émission des terpénoïdes dans une forêt de conifères boréale finlandaise (Hakola et al. 2003). Ils ont été calculés en mesurant les émissions d'une branche, puis rapportés à la masse sèche de celle-ci (dw). On y observe une grande variabilité de la composition des émissions en fonction de la saison, avec des variations importantes des contributions des monoterpènes. En effet, contrairement à l'isoprène, ces derniers ont la capacité d'être stockés dans la sève, permettant une émission continue, en dehors des périodes d'activité biologique (la nuit et l'hiver).

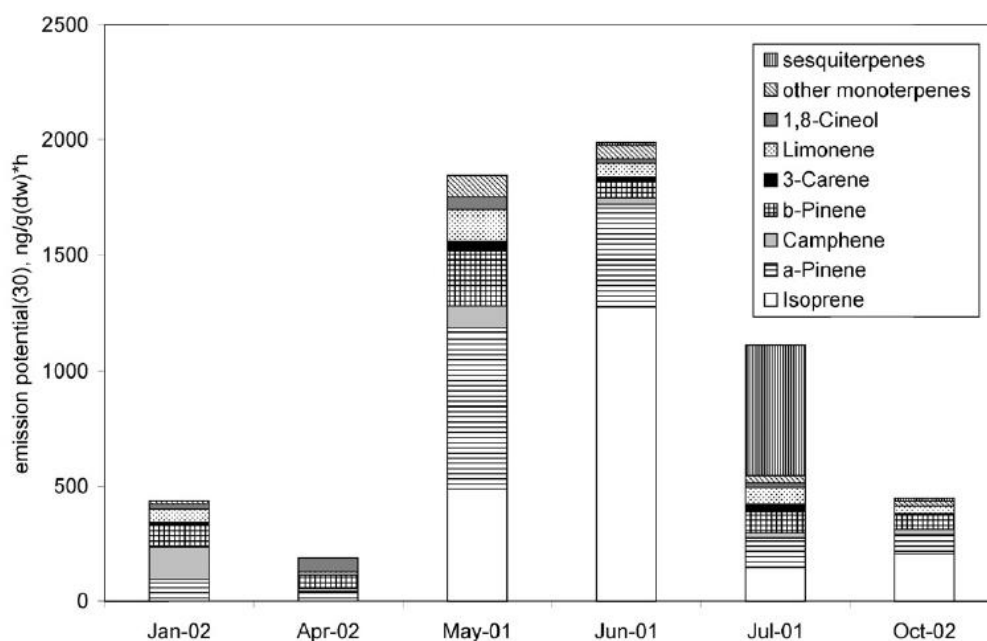


Figure 13: Potentiel d'émission pour l'Épicéa commun de l'isoprène, des monoterpènes et sesquiterpènes, en fonction des mois de l'année (d'après Hakola et al. 2003).

Ces composés, une fois émis dans l'atmosphère, vont réagir avec les trois oxydants atmosphériques, et en particulier avec le radical nitrate.

1.4 L'oxydation des COVB par le radical nitrate

Le rôle du radical nitrate comme puit des COVB a été mis en évidence il y a une trentaine d'années par Winer, Atkinson, and Pitts Jr. 1984. En mettant en parallèle les concentrations importantes en radical nitrate récemment mesurées et les réactivités importantes de l'isoprène, des monoterpènes et du diméthylsulfate (DMS), cette étude a montré par l'utilisation de modèle que le radical nitrate était un composé clé dans l'oxydation nocturne de ces espèces, au même titre que le radical hydroxyle ou que l'ozone. Le Tableau 3 montre les temps de vie d'un certain nombre de terpénoïdes insaturés vis-à-vis des trois principaux oxydants atmosphériques. On remarque que le radical nitrate est un oxydant majeur de ces composés.

Tableau 3 : Temps de vie estimés de quelques COVB terpenoïdes vis-à-vis des trois principaux oxydants troposphériques (d'après Atkinson and Arey 2003). Le calcul des temps de vie a été réalisé avec les concentrations suivantes : [OH] = 0.1 ppt, [O₃] = 30 ppb et [NO₃] = 10 ppt.

COVB	Temps de vie pour réaction avec			
	OH	O ₃	NO ₃	
Isoprène	1,4 h	1,3 jours	1,6 h	
α-pinène	2,6 h	4,6 h	11 min	
β-pinène	1,8 h	1,1 jours	27 min	
Monoterpène C ₁₀ H ₁₆	α-terpinène	23 min	1 min	0,5 min
	γ-terpinène	47 min	2,8 h	2 min
	Terpinolène	37 min	13 min	0,7 min
Sesquiterpène C ₁₅ H ₂₄	β-caryophyllène	42 min	2 min	3 min

De plus, des campagnes de terrain ont permis d'estimer la capacité oxydante du radical nitrate sur les COV en mesurant leurs concentrations et celles des trois principaux oxydants atmosphériques. La capacité oxydante (*CO*) est définie, pour un oxydant *X*, comme la somme des réactivités des COV *Y_i*, selon la formule suivante :

$$CO = \sum_i k_{Y_i+X} [Y_i][X] \quad (F1)$$

Avec k_{Y_i+X} la constante de vitesse de la réaction (en molécule.cm⁻³.s⁻¹), $[Y_i]$ et $[X]$ les concentrations respectives du COV Y_i et de l'oxydant X (en molécule.cm⁻³).

Rapportée à celle des trois principaux oxydants atmosphérique, il est possible d'estimer la part d'oxydation de chacun pour le jeu de COV étudié. Néanmoins, du fait de la grande variété des réactivités des COV et des variabilités des concentrations, celle-ci peut varier d'une étude à l'autre en fonction du lieu et des conditions de pollution.

A titre d'exemple, l'étude de Platt et al. 2002, réalisée dans milieu rural semi-pollué (à Pabstthum en Allemagne), a estimé que l'oxydation par NO₃ de cinquante COV non méthaniques représente 30% de leur dégradation totale, en moyenne sur 24 heures (56 % pour OH et 16 % pour O₃).

Dans un milieu pollué (à Jérusalem, où les concentrations records de NO₃ ont été mesurées), la valeur de 68 % sur 24 heures (29 % pour OH et 3 % pour O₃) pour un groupe composé des 30 COV les plus importants a été trouvée par l'étude d'Asaf et al. 2009. Uniquement pour les alcènes, particulièrement réactifs avec le radical nitrate, cette capacité oxydante atteint 73 %.

Compte-tenu de ces capacités d'oxydation importantes des COV, la compréhension des mécanismes d'oxydation est indispensable.

1.4.1 Les chemins réactionnels

Le radical NO₃ peut réagir avec les COV, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison (Wayne et al. 1991). Ces processus conduisent à la formation d'un radical alkyle (R[•]). S'en suit alors une série de réactions impliquant des radicaux organiques qui évoluent vers la formation de molécules oxydées stables. La Figure 14 montre le schéma général de la dégradation des COVB par le radical nitrate.

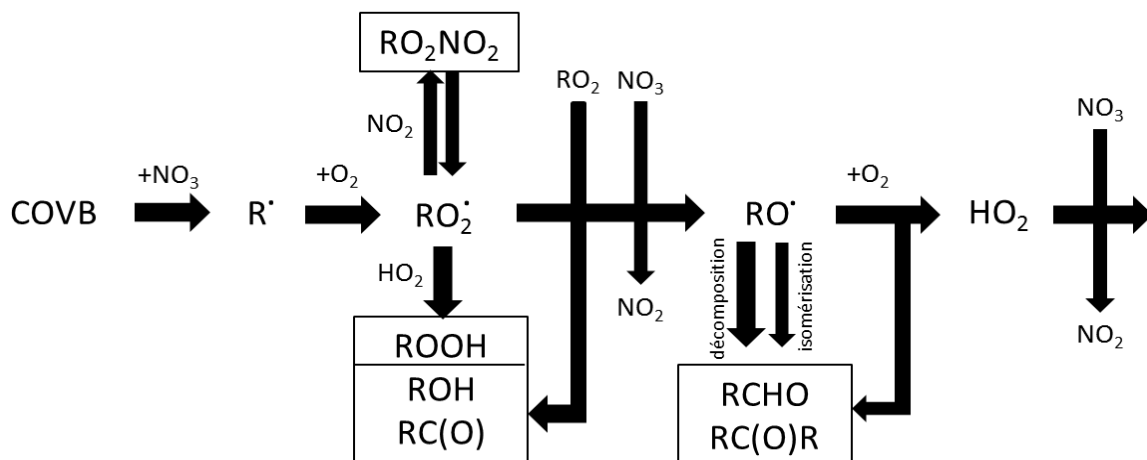


Figure 14 : Schéma simplifié de la dégradation des COV par le radical nitrate dans la troposphère nocturne, d'après (Le Bras 1997).

Le processus d'oxydation des COVB par le radical nitrate peut se résumer en quatre étapes :

- L'attaque du radical nitrate sur le COVB qui conduit à la formation d'un radical alkyle (R^\bullet). Cette réaction est l'étape cinétiquement limitante du processus.
- La réaction du radical alkyl avec le dioxygène qui conduit à la formation d'un radical peroxy (RO_2^\bullet).
- La réduction du radical peroxy en alcoyle (RO^\bullet) par réaction avec un autre radical RO_2^\bullet ou avec NO_3 .
- L'évolution du radical alcoyle vers la formation d'une molécule oxydée.

L'ensemble des voies de réaction sont détaillées dans la partie suivante.

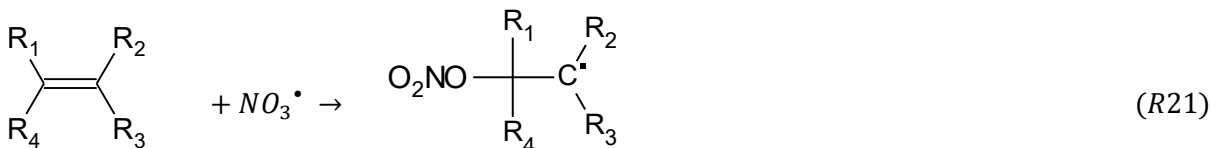
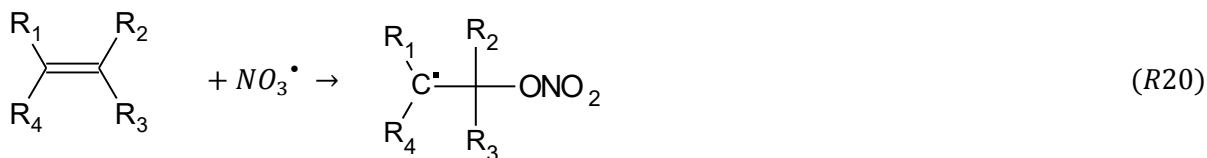
1.4.1.1 Attaque du radical NO_3

L'attaque du radical nitrate sur le COVB peut se faire soit par arrachement d'un atome d'hydrogène, soit par addition du radical sur une double liaison C=C.

L'arrachement d'un atome d'hydrogène peut avoir lieu sur différents sites d'une molécule organique : sur un carbone saturé (Atkinson 1997), une fonction alcool (Canosa-Mas et al. 1989 ; Langer and Ljungström 1995) et une fonction aldéhyde (D'Anna et al. 2001 ; D'Anna et al. 2003 ; Feilberg, Johnson, and Nielsen 2004 ; Zhang and Morris, 2015). Sur un carbone primaire, secondaire ou tertiaire, la réaction 19 mène à la formation d'un radical alkyle :



L'addition du radical nitrate sur la double liaison mène à la formation d'un radical nitrooxyalkyle (réaction 20 et 21).



Deux radicaux différents peuvent être formés, issus de l'addition du radical sur l'un ou l'autre des carbones insaturés. Toutefois, les nombreuses études antérieures sur la réactivité des COV (avec

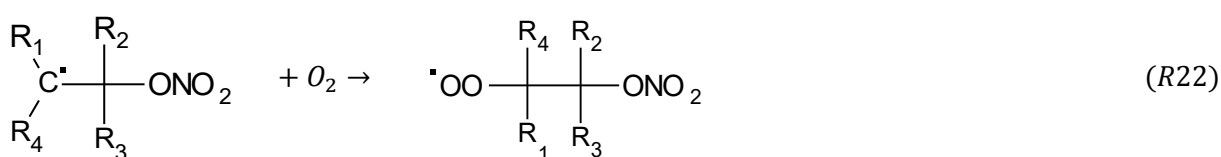
NO₃ mais aussi avec OH) ont montré que le radical s'additionne préférentiellement sur le carbone de la double liaison le moins substitué, conduisant à la formation du radical alkyle le plus substitué et donc le plus stable (Wayne et al. 1991).

De même, les études antérieures sur la réactivité des COV insaturés avec NO₃ ont montré que la voie d'arrachement d'un hydrogène est beaucoup plus lente (de plusieurs ordres de grandeur) que la voie d'addition (Wayne et al. 1991). Elle peut donc très souvent être négligée dans les mécanismes réactionnels.

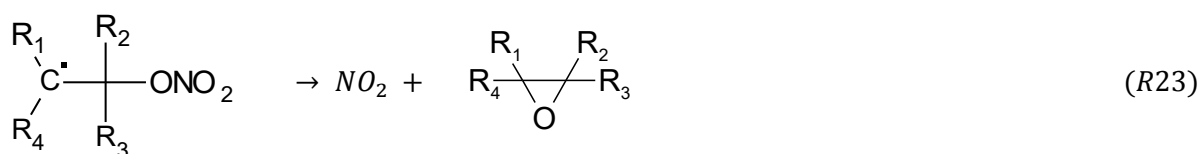
Pour la suite des réactions chimiques, nous considérerons le cas des radicaux issus de l'addition du radical NO₃ sur la double liaison qui est la voie majoritaire pour la plupart des COVB.

1.4.1.2 Chimie des radicaux alkyles

Comme vu précédemment, les radicaux alkyles réagissent très rapidement avec le dioxygène pour former un radical peroxy.



Mais il peut également former un époxyde après perte de NO₂, selon la réaction 23.

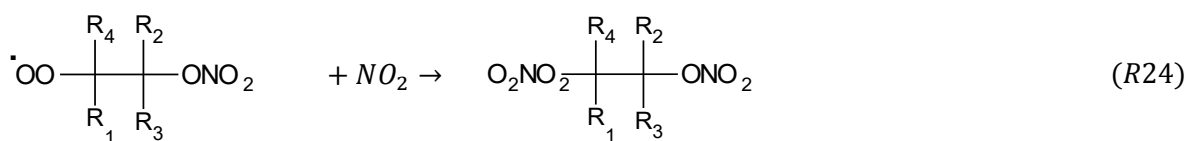


La formation de l'époxyde est favorisée à basse pression, c'est-à-dire lorsque la concentration en oxygène dans le milieu est faible. Ainsi, à pression atmosphérique et dans des conditions troposphériques, la formation d'un peroxyde est considérée comme la voie majoritaire.

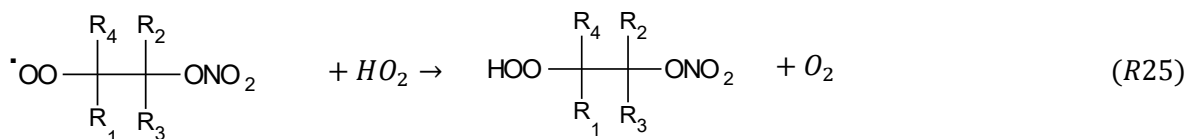
1.4.1.3 Chimie des radicaux peroxydes

Les radicaux peuvent réagir suivant différentes voies :

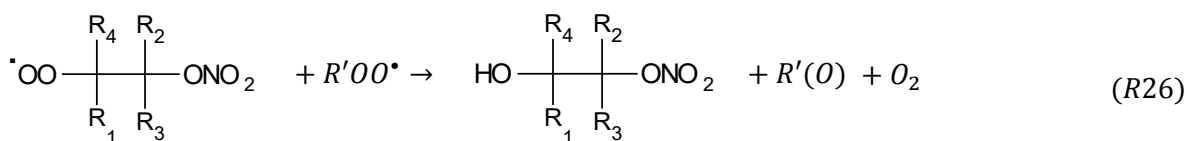
- 1) Avec une molécule de NO₂ pour former des peroxytrates (R-O₂NO₂). Ces espèces étant instables, elles se comportent à la fois comme des réservoirs de RO₂ et de NO₂ :



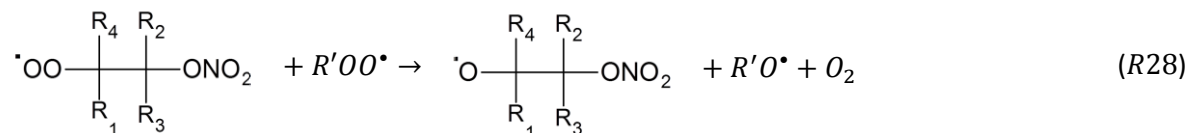
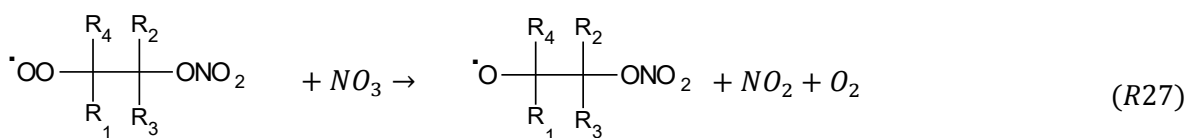
2) Avec le radical HO₂ (réaction 25), formant un hydroperoxyde (R-OOH) :



3) Avec un autre radical peroxyde, formant une cétone (R(O)), un alcool (ROH) et une molécule de dioxygène (réaction 26). Cette voie de réaction nécessite que le carbone portant la fonction peroxyde possède un hydrogène disponible qui puisse être échangé. Elle n'est donc pas possible dans le cas de carbones tertiaires.



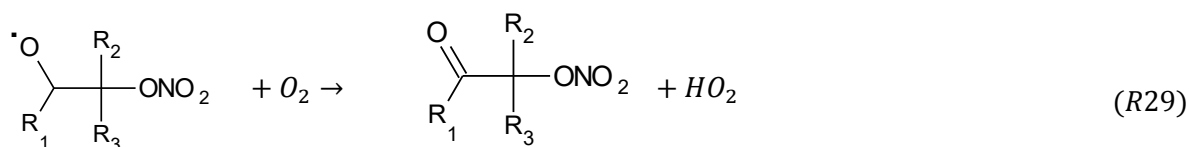
4) Enfin, avec le radical NO₃ (réaction 27) ou un autre radical peroxyde (réaction 28) pour former un radical alcoyle (RO^{*}) :



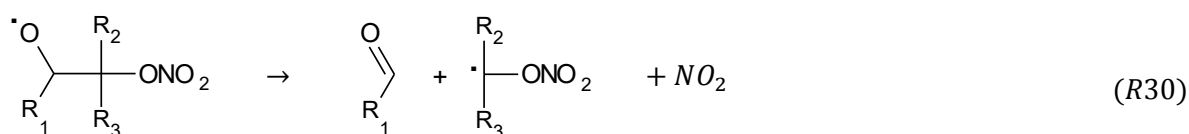
1.4.1.4 Chimie des radicaux alcoyles

Trois voies réactionnelles différentes sont possibles pour les radicaux alcoyles :

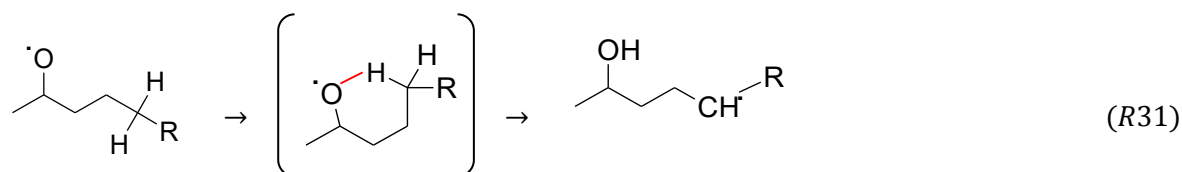
- 1) O_2 peut arracher un hydrogène sur le carbone portant la fonction radicalaire (réaction 29), menant à la formation d'un composé carbonylé et du radical HO_2 . Cette réaction est à l'origine de la formation de radicaux OH nocturnes.



- 2) Le radical alcoyle peut se décomposer par rupture d'une liaison C-C, menant à la formation d'un radical alkyle et d'un composé carbonylé (réaction 30). Si le radical alcoyle est situé dans un cycle, cette décomposition peut mener à son ouverture.



- 3) Enfin, lorsque la chaîne carbonée du radical est constituée de plus de 4 atomes de carbone, il peut se produire une isomérisation qui consiste en une cyclisation du radical permettant le transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène et la formation d'un radical hydroxy-alkyle (réaction 31).



1.4.2 Formation des nitrates organiques

Comme cela a été montré précédemment, l'addition du radical nitrate sur une double liaison conduit à la formation d'un radical nitroxy-alkyle qui évolue ensuite vers la formation de nitrates organiques ($RONO_2$). Suivant le COV d'origine et les voies réactionnelles suivies, différents types de nitrates organiques peuvent être formés : nitrates d'alkyle, hydroxy-nitrates, carbonyl-nitrates, dinitrates ...

A titre d'exemple, la Figure 15 montre les produits suspectés de contribuer à la formation d'aérosols lors de l'étude de l'oxydation de l'isoprène par le radical nitrate, par Rollins et al. 2009. Dans ce schéma, la totalité des produits présentés sont des nitrates organiques. Néanmoins, les rendements fournis par la littérature pour les nitrates organiques peuvent atteindre 80 % pour l'isoprène (Rollins et al. 2009) et 70 % pour certains monoterpènes (Hallquist et al. 1999; Fry et al. 2009; Spittler et al. 2006). Ces produits constituent donc une part importante des produits d'oxydation des COVB par le radical NO_3 .

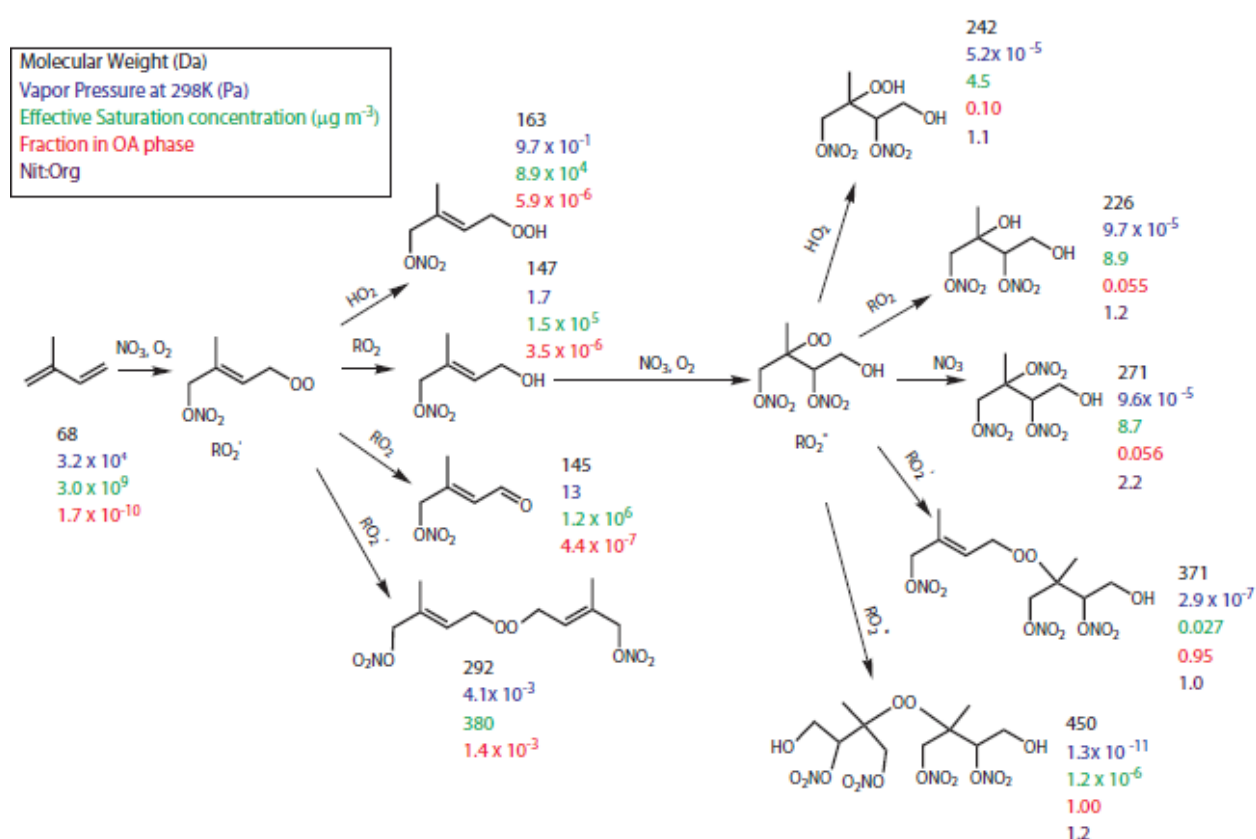


Figure 15 : Mécanisme réactionnel attendu de l'isoprène d'après Rollins et al., 2009. La masse molaire des produits est indiquée en noir, leur pression de vapeur saturante à 298K en bleu, leur concentration effective de saturation en vert, leur fraction en phase particulaire en rouge et le rapport nitrate/organique dans l'AOS en violet.

Les nitrates organiques sont des espèces clés de la chimie atmosphérique car elles jouent le rôle d'espèces réservoirs d'oxydes d'azote. Formés dans des zones riches en NO_x (telles que les zones urbaines), les nitrates organiques possèdent des temps de vie pouvant aller de plusieurs jours à plusieurs semaines (Perring et al. 2010), leur permettant ainsi d'être transportés loin de leurs zones de formation, puis de « libérer » des NO_x lorsqu'ils sont dégradés dans l'atmosphère. La production d'ozone étant liée à la concentration de NO_x , les nitrates organiques vont donc jouer un rôle dans le budget d'ozone, transportant l'azote réactif des zones riches jusqu'aux zones pauvres, où la

production d'ozone est limitée par la concentration de NO_x. Cet impact a été confirmé par différentes études de modélisation (Curci et al. 2009 ; Horowitz et al. 2007). Les nitrates organiques présentent, en outre, une toxicité élevée pour l'homme, due à des atteintes cardiovasculaires et entraînant des angines récurrentes (Gori and Daiber 2009).

Les mécanismes présentés montrent aussi que les voies de réaction peuvent mener à la formation de molécules présentant d'autres fonctions chimiques en plus du groupement nitrate (groupements hydroxyles, carbonyles, hydroperoxydes,...). Ces molécules multifonctionnelles qui ont des pressions de vapeur saturante généralement faibles peuvent contribuer à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). Ceci est illustré par la Figure 15 qui présente les pressions de vapeur saturante des produits attendus par Rollins et al. 2009 et leur fraction dans la phase particulaire. On remarque que celles des produits de seconde génération sont très faibles (entre 10⁻⁵ et 10⁻¹¹ Pa) et que certains produits sont estimés être à 100% dans l'aérosol. Cela a également été confirmé par des études sur divers monoterpènes (Ng et al. 2017).

1.4.3 Impact sur la formation d'AOS

Les composés organiques volatils biogéniques sont connus pour être des précurseurs importants des AOS. En effet, ils présentent des sources d'émission intenses (env. 90% des émissions totales de COV) et possèdent une réactivité importante avec les trois oxydants majeurs (Chung et Seinfeld, 2002). Pour ces raisons, ils sont considérés comme les principaux précurseurs d'AOS à l'échelle globale (Tsigaridis et Kanakidou, 2003 ; Guillaume 2006).

En particulier, leur oxydation par le radical nitrate présente des rendements pour l'isoprène et les quelques monoterpènes étudiés supérieurs à ceux obtenus pour les oxydations par le radical hydroxyle ou l'ozone, pouvant atteindre 90% pour le β-pinène (Griffin et al. 1999), mais se trouvant plutôt autour de 40 % (Hallquist et al. 1999 ; Moldanova and Ljungstrom, 2000 ; Fry et al. 2014). Pour les sesquiterpènes, les rendements peuvent atteindre près de 90% pour le β-caryophyllène.

Les impacts de l'AOS sont très variés et la plupart sont difficilement quantifiables en raison des fortes incertitudes associées à ces phénomènes. Néanmoins, il est admis que les AOS jouent un rôle important sur le bilan radiatif et le climat (Visez et al. 2008). Ils ont un impact « direct » lié à la diffusion et l'absorption de la lumière incidente et un impact « indirect » en tant que noyaux de condensation dans la formation des gouttelettes d'eau nuageuses. Ces impacts entraînent un refroidissement global, mais cela dépend beaucoup de la composition chimique des AOS.

Les AOS ont également un impact sur la chimie de l'atmosphère, modifiant les cinétiques de réaction ou la chimie multiphasique dans les nuages, mais aussi pour leurs effets catalytiques. Enfin

les AOS ont un effet majeur sur la santé, puisqu'il s'agit de particules ultrafines (dont le diamètre est inférieur au micromètre) constituées d'espèces chimiques potentiellement cancérigènes, qui peuvent pénétrer très profondément dans les voies respiratoires, entraînant irritations voire décès dans le cas d'épisodes de pollution intenses (Pope, 2000).

Comme le montre la Figure 16, un certain nombre d'études ont permis d'estimer la contribution des nitrates organiques à l'AOS. On voit que le pourcentage de nitrates organiques dans l'AOS, bien que variable d'un site à l'autre, est généralement important et peut atteindre jusqu'à 75%. Prises ensemble, les observations de nitrates organiques en phase particulaire aux Etats Unis et en Europe suggèrent qu'ils sont omniprésents, particulièrement en été. Cela s'explique par le fait que les nitrates organiques issus de la dégradation des COVB sont souvent des espèces multifonctionnelles et donc lourdes (Ng et al. 2017). Il est toutefois important de noter que les nitrates organiques peuvent également être formés par l'oxydation des COV par le radical hydroxyle en milieux riches en NOx, et ne sont donc pas des traceurs de la chimie du radical nitrate.

Il est également intéressant de noter que cette contribution des nitrates organiques à l'AOS peut être sous-estimée en raison du faible temps de vie de certains nitrates dans l'AOS. En effet, il a été montré que l'hydrolyse est un puit majeur de certains nitrates en phase particulaire (Rindelaub et al. 2015). Ainsi, les régions présentant un climat humide peuvent être favorables à une durée de vie plus courte pour les nitrates organiques en phase particulaire.

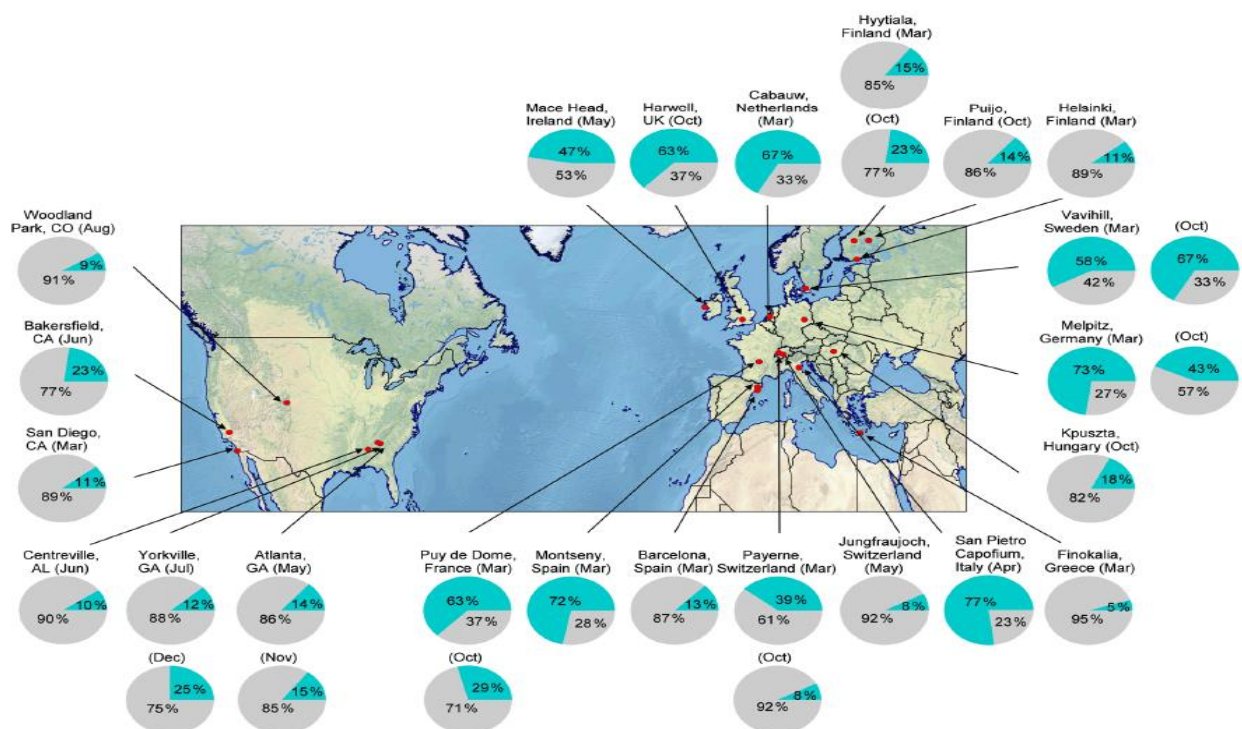


Figure 16 : Pourcentage massique (en cyan) des nitrates organiques dans l'aérosol organique ambiant à différentes périodes et sur différents sites (d'après Ng et al. 2017).

1.5 Etat de l'art

L'état de l'art est constitué de deux types d'études distinctes : les études cinétiques et les études mécanistiques. La première consiste en l'étude des vitesses de réaction entre les composés et NO_3 , en déterminant les constantes cinétiques, et la seconde en la détermination des produits de réactions et l'élaboration de mécanismes réactionnels.

1.5.1 Etudes cinétiques

De nombreux COVB sont émis dans l'atmosphère par les activités biologiques mais très peu ont fait l'objet d'études cinétiques pour leur réaction avec NO_3 : les constantes de vitesse d'une quarantaine de composés seulement ont été déterminées (Ng et al. 2017). Les composés les plus émis (isoprène, α -pinène, β -pinène ou encore le 2-méthyl-3-butène-2-ol) ont fait l'objet d'un nombre relativement élevé d'études cinétiques (une dizaine d'études chacun), utilisant à la fois les méthodes absolue et relative (voir chapitre 2). On notera toutefois que même pour l'isoprène, α -pinène, β -pinène et le 2-méthyl-3-butène-2-ol, les données expérimentales diffèrent jusqu'à un facteur cinq. A titre d'exemple, pour l'isoprène, les valeurs varient entre $(5,94 \pm 0,16) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $(1,30 \pm 0,14) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les autres monoterpènes (sabinène, 2-carène, camphène, Δ -limonène, myrcène, γ -terpinène, α -terpinène, α -phellandrène, ocimène, myrcène, terpinolène pinonaldéhyde, linalool, α -terpinéol, sabinacétone et caronaldéhyde) comptent entre une et quatre études. Il s'agit uniquement d'études de cinétiques relatives, hormis l'étude de Martinez et al. 1999, qui a été réalisée avec la méthode absolue. Les valeurs apparaissent particulièrement divergentes pour certains composés :

- l' α -phellandrène a fait l'objet de trois déterminations dont les valeurs vont de $4,2$ à $8,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Martinez et al. 1999; Berndt et al. 1996; Atkinson et al. 1985). Cette différence est expliquée par l'utilisation des deux méthodes absolue et relative ;
- l' α -terpinène a fait l'objet de deux études seulement qui ne sont pas en accord : $(1,03 \pm 0,06) \times 10^{-10}$ et $(1,82 \pm 0,07) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson et al. 1985; Berndt et al. 1996) sans que cette différence n'ait pu être expliquée;
- le terpinolène a fait l'objet de trois études allant de $(5,02 \pm 0,9) \times 10^{-11}$ à $(9,67 \pm 0,51) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit un écart d'un facteur deux (Martinez et al. 1999; Corchnoy and Atkinson 1990; Stewart et al. 2013). Comme pour l' α -phellandrène, cette différence est obtenue pour deux études utilisant deux méthodes différentes ;
- le pinonaldéhyde a fait l'objet de trois études qui diffèrent d'un facteur 3, allant de $(2,0 \pm 0,9) \times 10^{-14}$ à $(6,0 \pm 2,0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Hallquist, Wangberg, and Ljungstrom 1997;

Glasius et al. 1997; Alvarado, Arey, and Atkinson 1998). Malgré l'utilisation pour toutes les études de la méthode de cinétique relative, les différences sont expliquées par Alvarado, Arey, and Atkinson 1998 par des effets de parois plus importants et des concentrations de précurseurs plus élevées dans les études précédentes.

On remarque que ces composés, possédant souvent une ou plusieurs insaturations, montrent, pour la plupart, une réactivité élevée avec le radical nitrate, avec des constantes de vitesse allant de 10^{-14} à 10^{-10} $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, du fait de la rapidité de ces réactions et de la difficulté à mesurer le radical nitrate à de faibles concentrations, la majorité des études ont été réalisées avec la méthode de cinétique relative. Il s'agit donc de déterminations indirectes qui peuvent être affectées d'une incertitude (voire d'une erreur) sur la constante de vitesse du composé de référence. Hors, pour les trois premiers composés, les incertitudes fournies par les études de cinétiques relatives ne prennent pas en compte les incertitudes sur les composés de référence. Si le composé référence n'est pas le même, ceci peut expliquer les écarts importants.

L'ocimène et le β -phellandrène ne comptent quant à eux qu'une seule détermination en cinétique relative (respectivement $(2,23 \pm 0,06) \times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Atkinson et al. 1985 et $(7,23 \pm 2,82) \times 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Shorees, Atkinson, and Arey 1991). Il en est de même pour plusieurs terpènes oxygénés (linalool, α -terpinéol, sabinacétone et caronaldéhyde,...).

En ce qui concerne les sesquiterpènes, huit composés ont été étudiés par Shu and Atkinson 1995 et Canosa-Mas et al. 1999 par méthode relative (α -cédrene, α -copaène, β -caryophyllène, α -humulène, longifolène, isolongifolène, alloisolongifolène et α -néoclovène). Ils ne comptent chacun qu'une seule détermination de leur constante de vitesse.

Une majorité de ces composés dispose de valeurs de constantes de vitesse conseillées par l'IUPAC (IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, <http://iupac.pole-ether.fr>). Néanmoins, étant donné le peu d'études existantes, ces recommandations ne reposent souvent que sur une seule valeur expérimentale, souvent obtenue par la méthode relative. A titre d'exemple la valeur recommandée par l'IUPAC pour l' α -terpinène est la valeur issue d'une seule détermination obtenue par la méthode de cinétique relative par Atkinson et al. 1985.

Le faible nombre d'études cinétiques ainsi que les écarts importants entre certaines déterminations justifient pleinement le besoin de nouvelles études. De plus, la majorité des études existantes étant des études de cinétique relative, il y a une réelle nécessité de mesures absolues.

1.5.2 Etudes mécanistiques

L'état de l'art des études mécanistiques est encore plus succinct. A notre connaissance, seuls neuf COVB ont été étudiés : l'isoprène, sept monoterpènes, et un sesquiterpène, le β -caryophyllène. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4 qui est issu d'un article de synthèse publié par Ng et al. 2017 et qui a été complété des études récentes publiées depuis.

La compréhension profonde des mécanismes est encore limitée par le fait que peu d'études ont été réalisées avec une détection individuelle des produits et/ou leur quantification. Ainsi les études présentées dans le tableau 4 ont généralement pu mesurer des rendements totaux des nitrates organiques, des composés carbonylés et de l'AOS. Néanmoins, certaines études ont tout de même permis de mettre en évidence la formation de produits par la détection moléculaire.

C'est le cas pour l'isoprène : l'étude de Rollins et al. 2009, en comparant les sorties du modèle semi-explicite MCM à des expériences en chambres de simulation, a estimé les rapports de branchements entre les différentes voies de réaction, les rendements de radicaux alkyles et identifié les produits. Elle a également permis la détermination d'un rendement d'AOS de 4% à la première oxydation et de 14% après la deuxième. Ceci est expliqué par le fait que les produits de seconde génération sont très fonctionnalisés (en particulier les kéto-, hydroxy- et dinitrate). Schwantes et al. 2015 a réalisé une description très précise des nitrates organiques de première génération produits par l'isoprène mesurés par la technique CIMS, en décomposant le rendement de 76 % de nitrates organiques totaux par les rendements de 10 nitrates organiques produits. Les voies de réaction RO_2+NO_3 et RO_2+RO_2 , ont été comparées par Ng et al. 2008, montrant que la production d'aérosols est deux fois plus importante pour la seconde voie que pour la première. Cette étude bien que réalisée uniquement pour l'isoprène, a permis de montrer une importance majeure de cette voie dans la production d'aérosols.

Concernant les monoterpènes, le cas le plus étudié est celui des α - et β -pinène : une différence significative a été mise en évidence concernant les oxydations de ces deux composés. L' α -pinène ne produit que très peu d'AOS alors que le β -pinène présente des rendements beaucoup plus élevés. Hallquist et al. 1999 ont déterminé les principaux composés carbonylés produits par ces COVB grâce à leurs absorptions en infrarouge. Le pinonaldéhyde est le principal produit de l' α -pinène et le nopinone celui du β -pinène. Ces produits, formés par un radical nitroxy-alcoyle, puis par la rupture de la liaison entre les deux groupements, associés à la perte de NO_2 , rendent cette voie de réaction particulièrement attendue. Néanmoins, le rendement de composés carbonylés de l' α -pinène a été mesuré entre 39 et 81 %, contre 2% pour le β -pinène. Ils sont à mettre en parallèle avec les rendements de production des nitrates organiques de ces composés, de l'ordre de 50 % pour le β -

pinène et de 10 % pour l'α-pinène. Nah et al. 2016 explique la différence de production d'AOS par cette différence de rendements : les nitrates organiques formés par le β-pinène sont des produits lourds et peu volatiles, en comparaison aux cétones formées par l'α-pinène. Selon Fry et al. 2014, l'explication pourrait venir du fait qu'un groupe fonctionnel terminal diminue la pression de vapeur saturante. En effet, la structure de l'α-pinène conduit à la formation d'un nitrate interne (du fait de sa double liaison endocyclique) alors que le β-pinène conduit à la formation d'un nitrate terminal (du fait de sa double liaison exocyclique). Toutefois, aucune de ces deux explications ne permet de comprendre les différences de rendements de production, qui n'ont pas été expliquées pour l'instant.

Des comportements similaires à ceux du β-pinène ont été obtenus pour les Δ-carène, limonène et sabinène. Les études montrent que ces composés sont tous des précurseurs importants de nitrates organiques, présentant des rendements moyens situés autour de 50 % pour le limonène et autour de 70 % pour le Δ-carène. Ces rendements furent obtenus lors d'expériences en chambre de simulation et mesurés par spectroscopie IRTF (voir chapitre 2.3.1.3.) ou par désorption thermique induite par fluorescence (TD-LIF). Les composés carbonylés issus des voies précédemment cités ont aussi été détectés par Hallquist et al. 1999 (respectivement caronaldéhyde et endolim). En 2015, l'étude de Boyd et al. 2015 sur l'oxydation du β-pinène par le radical nitrate s'est intéressée à l'influence des différentes voies de réaction des radicaux peroxy sur la production d'AOS. Ils ont observé que bien que les voies RO_2+NO_3 et RO_2+HO_2 conduisent à des produits différents, les rendements d'AOS sont similaires. Cela a été expliqué par le fait que les produits formés ont des volatilités assez proches. Des calculs théoriques ont été réalisés, dans la cadre de la réaction RO_2+HO_2 pour différents COVB, prévoyant majoritairement la formation de composés carbonylés sans radical alcoyle intermédiaire (Hou et al. 2005; Praske et al. 2014).

Une étude a été dédiée au système γ-terpinène+ NO_3 par Slade et al. 2017. Celle-ci a montré que le rendement de production des nitrates organiques était de 14 % pour ce composé et a pu identifier des produits de réactions, en particulier le γ-terpinaldéhyde, issu de la même voie de réaction que les composés carbonylés présentés précédemment et des nitrates organiques fonctionnalisés, en particulier un hydroxynitrate dont le rendement a été estimé à 4% grâce à l'utilisation d'un standard. Pour les monoterpènes précédemment cités, leurs rendements d'AOS varient entre 10% pour le γ-terpinène et entre 20 et 50 % pour les autres monoterpènes.

Tableau 4 : Rendements des produits d'oxydation et de l'AOS obtenus lors des études précédentes de la réaction COVB+NO₃. Les composés étudiés sont surlignés en vert, issu de Ng et al. 2017. Les études plus récentes ont été rajoutées.

Composé	Rendement molaire Carbonyles	Rendement molaire Nitrates Organiques	Rendement massique AOS	Informations relatives à l'AOS
Isoprène		62-78 % (Rollins et al. 2009) 76 % (Schwantes et al. 2015)	2 % (14% après oxydation suivante) (Rollins et al. 2009) 4-24 % (Ng et al. 2008)	Nucléation (1 µg/m ³) 3-70 µg/m ³ ; 12 % à 10 µg/m ³
α-pinène	58-66 % (Wangberg, Barnes, and Becker 1997) 69-81 % (Berndt and Boge 1997) 65-72 % (Hallquist et al. 1999) 39-58 % (Spittler et al. 2006)	14 % (Wangberg, Barnes, and Becker 1997) 12-18 % (Berndt and Boge 1997) 18-25 % (Hallquist et al. 1999) 11-29 % (Spittler et al. 2006) 10 % (Fry et al. 2014)	0,2-16 % (Hallquist et al. 1999) 4-16 % (Spittler et al. 2006) 1,7-3,6 % (Nah et al. 2016) 0 % (Fry et al. 2014) 9 % (Perraud et al. 2010)	Nucléation : 0,5% à 10 ppt de N ₂ O ₅ réactif, 7 % à 100 ppt de N ₂ O ₅ réactif Respectivement 20 % d'HR et 0 % d'HR 1,2-2,5 µg/m ³ Nucléation et ensemencement Nucléation (1ppm N ₂ O ₅ et α-pinène)
β-pinène	0-2 % (Hallquist et al. 1999)	51-74 % (Hallquist et al. 1999) 40 % (Fry et al. 2014) 45-74 % of OA mass (Boyd et al. 2015)	32-89 % (Griffin et al. 1999) 7-40 % (Moldanova and Ljungstrom 2000) 50 % (J. L. Fry et al. 2009) 33-44 % (Fry et al. 2014) 27-104 % (Boyd et al. 2015)	32-470 µg/m ³ ; ≈32 % à 10 µg/m ³ 7-10 % à 10 ppt de N ₂ O ₅ réactif, 40-52 % à 39 ppt de N ₂ O ₅ réactif (réinterprétation des données de Hallquist et al. 1999 (10-52%)) 40 µg/m ³ (même rendement à 0 et 60% HR) 10 µg/m ³ 5-135 µg/m ³ , plusieurs ensemencements et devenir de RO ₂ ; 50% aux alentours de 10 µg/m ³
Δ-carène	0-3 % (Hallquist et al. 1999)	68-74 % (Hallquist et al. 1999) 77 % (Fry et al. 2014)	13-72 % (Griffin et al. 1999) 12-49 % (Moldanova and Ljungstrom 2000) 38-65 % (Fry et al. 2014)	24-310 µg/m ³ ; ≈13 % à 10 µg/m ³ 7-395 ppt de N ₂ O ₅ réactif ; 12-15 % à 6,8 ppt de N ₂ O ₅ réactif (réinterprétation des données de Hallquist et al. 1999 (10-62%)) 10 µg/m ³
Limonène	69 % (Hallquist et al. 1999) 25-33 % (Spittler et al. 2006)	48 % (Hallquist et al. 1999) 63-72 % (Spittler et al. 2006) 30 % (J. L. Fry et al. 2011) 54 % (Fry et al. 2014)	14-24 % (Moldanova and Ljungstrom 2000) 21-40 % (Spittler et al. 2006) 25-40 % (J. L. Fry et al. 2011) 44-57 % (Fry et al. 2014)	10 ppt de N ₂ O ₅ réactif (réinterprétation des données de Hallquist et al. 1999 (17%)) Respectivement ensemencés avec sulfate d'ammonium et organique Nucléation jusqu'à 10 µg/m ³ 10 µg/m ³
Sabinène			14-76 % (Griffin et al. 1999) 24-45 % (Fry et al. 2014)	24-277 µg/m ³ ; ≈14% à 10 µg/m ³ 10 µg/m ³
β-caryophyllène			91-146 % (Jaoui et al. 2013) 86 % (Fry et al. 2014)	60-130 µg/m ³ ; ≈91% à 10 µg/m ³ 10 µg/m ³
γ-terpinène		14 % (Slade et al. 2017)	10 % (Slade et al. 2017)	10 µg/m ³ (Slade et al. 2017)

Le β -caryophyllène apparaît comme le composé formant le plus d'AOS. Deux études lui ont été consacré : Jaoui et al. 2013 fournit des rendements bruts, sans les relativiser par la masse d'aérosols présente dans la chambre, de 91 et 146 %. Fry et al. 2014 a fourni des courbes de rendement d'AOS (86 % à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ainsi que des rendements de nitrates organiques dans la phase particulaire (80% de l'AOS issu du β -caryophyllène est constitué de nitrates organiques). Ce rendement est à mettre en parallèle à la nature des produits formés. Le β -caryophyllène, un sesquiterpène, forme des produits très lourds, qui participeront donc plus à la phase particulaire.

Plusieurs études ont aussi étudié l'influence de l'humidité relative sur la production d'AOS (Bonn and Moortgat 2002; Spittler et al. 2006; Fry et al. 2014; Boyd et al. 2015). Sur ces études, seul Spittler et al. 2006 a décelé une influence notable de l'humidité relative (le rendement AOS est plus faible en conditions humides). Les autres études n'ont pas permis de mettre en évidence des effets significatifs. Une humidité relative élevée favorise néanmoins l'hydrolyse des nitrates organiques (Darer et al. 2011; Hu, Darer, and Elrod 2011; Rindelaub, McAvey, and Shepson 2015; Jacobs, Burke, and Elrod 2014), et en particulier les nitrates organiques de troisième génération et ceux possédant une double liaison.

Par ailleurs, les études expérimentales présentent l'inconvénient d'être effectuées dans des conditions légèrement différentes des conditions atmosphériques réelles. Ces conditions sont susceptibles d'influencer les rapports de branchement des différentes voies réactionnelles. L'étape du mécanisme la plus sensible aux conditions expérimentales concerne la réactivité du radical peroxy, puisque plusieurs voies de réaction sont possibles qui dépendent des niveaux de concentrations d'autres espèces. En effet, ces différents chemins réactionnels sont grandement dépendants des concentrations des différents réactifs (NO_2 , NO_3 , RO_2 , HO_2) et la nature des produits résultants en dépend. Par exemple, si les expériences sont réalisées avec une forte concentration de NO_2 , la formation de peroxy-nitrates sera très attendue (Scarfogliero 2008). Ces conditions expérimentales peuvent être à l'origine d'un certain nombre de différences observées entre les différentes études pour un même composé. De même, les rendements d'AOS peuvent être affectés par les pertes aux parois des chambres de simulation (Ng et al. 2017). Les corrections, lorsqu'elles sont appliquées, ne sont pas toujours les mêmes ce qui peut conduire à des écarts dans les rendements mesurés.

Les autres étapes du mécanisme réactionnel (les réactions des radicaux alkyles et alcoxyles) sont moins dépendantes des conditions expérimentales : l'addition du radical nitrate sur la ou les doubles liaisons est privilégiée car beaucoup plus réactive, même si l'arrachement d'un hydrogène a été observé sur les composés aldéhydiques (Zhang et Morris, 2015). La réaction avec l'oxygène du radical alkyl formé mène à la formation du radical peroxy. Enfin, l'évolution des radicaux alcoxyles

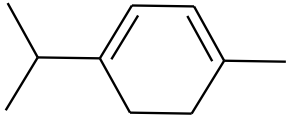
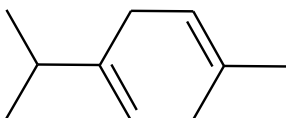
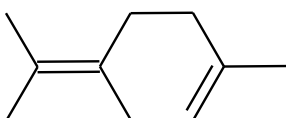
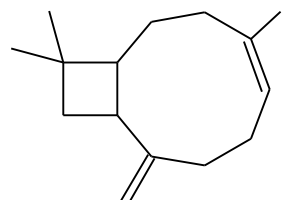
dépend uniquement de la structure du radical. L'évolution de ces radicaux a fait l'objet d'une Relation Structure-Activité (SAR), basée sur des calculs par méthode DFT, réalisée par Vereecken and Peeters 2009 de manière à prévoir la localisation des ruptures de liaisons induites par le groupement alcoyle. Celle-ci a montré que la liaison entre les deux carbones portant les groupement nitrate et alcoyle est moins énergétique que celle entre le carbone portant la groupement alcoyle et un autre carbone (CH_2 ou CH_3). La voie de réaction envisagée sera donc celle de la rupture de la première liaison couplée à la perte de NO_2 , formant les aldéhydes détectés par Hallquist et al. 1999.

Compte tenu de ces informations, on peut voir qu'un vrai besoin de nouvelles informations existe : d'abord, parce que peu de composés ont été étudiés ; ensuite parce grande partie des données existantes se limitent à des rendements de familles de produits ce qui limite la détermination des rapports de branchement entre les différentes voies possibles des mécanismes. De nouvelles données sont donc nécessaires pour une bonne compréhension de la chimie entre les COVB et le radical NO_3 .

1.6 But de la thèse

Ce travail se propose donc de fournir une étude de la chimie des COVB avec le radical nitrate. Quatre COVB ont été choisis et sont présentés dans le Tableau 5. Parmi eux, les trois monoterpènes présentent un intérêt particulier pour cette étude : l' α -terpinène, le γ -terpinène et le terpinolène car ils possèdent une structure similaire, différenciée uniquement par la position des doubles liaisons. L' α -terpinène possède deux doubles liaisons endocycliques conjuguées, le γ -terpinène deux doubles liaisons endocycliques non conjuguées et le terpinolène une double liaison endocyclique et une double liaison exocyclique. Cette différence de structure est attendue jouer un rôle sur la nature des différents produits formés. En plus de ces trois composés, le principal sesquiterpène, le β -caryophyllène, a été étudié. Il permet de représenter plus largement les COVB, en prenant en compte les espèces plus lourdes. Ces quatre composés ainsi qu'un résumé des études antérieures qui leurs ont été consacrées sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Etudes cinétiques et mécanistiques relatives aux quatre composés sélectionnés pour cette étude.

Composés	k (cm ³ .molecules ⁻¹ .s ⁻¹)	Références	Rendements	Références
 α-terpinène	(1,82±0,07) x 10 ⁻¹⁰ (1,03±0,06) x 10 ⁻¹⁰	CR / ((Roger. Atkinson et al. 1985)) CR / ((Berndt et al. 1996))	-	-
 γ-terpinène	(2,94±0,05) x 10 ⁻¹¹ (2,4±0,7) x 10 ⁻¹¹	CR / ((Roger. Atkinson et al. 1985)) CA / ((Martinez et al. 1999))	Y _{ON} = 14 % Y _{AOS} = 10 %, à 10 µg.m ⁻³	(Slade et al. 2017)
 Terpinolène	(9,67±0,51) x 10 ⁻¹¹ (5,2±0,9) x 10 ⁻¹¹ (6,12±0,52) x 10 ⁻¹¹	CR / ((Corchnoy and Atkinson 1990)) CA / ((Martinez et al. 1999)) CR / ((Stewart et al. 2013))	-	-
 β-caryophyllène	(1,9±0,8) x 10 ⁻¹¹	CR / ((Shu and Atkinson 1995))	Y _{AOS} = 91-136 % Y _{AOS} = 86 %	(Jaoui et al. 2013) (Fry et al. 2014)

Les constantes de vitesse de ces COVB n'ont été que très peu étudiées. Le β-caryophyllène n'a fait l'objet que d'une seule étude, l'α- et le γ-terpinène de deux, et le terpinolène de trois. Les valeurs ont toutes été obtenues par la méthode de cinétique relative, hormis celles fournies par Martinez et al. 1999. On peut remarquer que les constantes de vitesse présentent des écarts importants (d'environ 50%) pour l'α-terpinène et pour le terpinolène. Il est donc nécessaire de fournir de nouvelles données pour préciser les valeurs de ces constantes.

Une étude mécanistique du γ-terpinène a été réalisée en 2017 par Slade et al., permettant la détermination de rendements de formation de nitrates organiques, d'AOS et d'hydroxynitrates. Elle a permis la proposition d'un mécanisme. Cette étude conclue que le γ-terpinène est un faible précurseur de nitrates organiques en phase gazeuse (Y_{ON} = 14 %) et un précurseur d'AOS relativement fort, avec un rendement de formation de 10 % pour une concentration totale en particules de 10 µg/m⁻³ et qui peut atteindre jusqu'à 50% pour des masses d'air très chargées en particules.

La formation d'AOS du β-caryophyllène a été étudiée à deux reprises, montrant des rendements très importants, proches de 100%. Néanmoins, ces études se sont limitées à une

détermination de ces rendements, sans détection moléculaire des produits permettant de proposer une explication mécanistique.

Concernant leurs émissions, selon Geron et al. (2000), ils figurent parmi les 14 monoterpènes les plus émis. Le γ -terpinène représente jusqu'à 19% des émissions de monoterpènes pour le Séquoia sempervirens, le Séquoia commun, l' α -terpinène, jusqu'à 12% des émissions de monoterpènes pour *Abies lasiocarpa* (Sapin subalpin) et le terpinolène, jusqu'à 30 % des émissions de monoterpènes pour *Sassafras albidum* (Laurier des Iroquois). Selon A. B. Guenther et al. 2012, l'émission du terpinolène est estimée à 1,3 Tg.an⁻¹. Le taux d'émission individuel des deux autres monoterpènes n'y est pas indiqué : ils font partie d'un groupe de 31 autres monoterpènes dont le taux d'émission est de 14.9 Tg.an⁻¹.

Pour deux espèces de pins, le β -caryophyllène a été identifié comme étant la cinquième espèce la plus émise par le *Pinus taeda* (sur 47 composés identifiés, à un taux d'émission de 163 ngCg⁻¹.h⁻¹ à 30°C, soit 3% des émissions totales) et la deuxième pour le *Pinus virginiana* (sur 34 composés identifiés, 267 ngCg⁻¹.h⁻¹ à 30°C, soit 10% des émissions totales). Selon Guenther et al. 2012, le taux d'émission du β -caryophyllène est de 7,4 Tg.an⁻¹, ce qui en fait le principal sesquiterpène en terme d'émission.

Les 3 monoterpènes choisis figurent parmi les 14 espèces les plus émises (Geron et al. 2000). Le γ -terpinène représente jusqu'à 19% des émissions de monoterpènes pour le Séquoia sempervirens, le Séquoia commun, l' α -terpinène, jusqu'à 12% des émissions de monoterpènes pour *Abies lasiocarpa* (Sapin subalpin) et le terpinolène, jusqu'à 30 % des émissions de monoterpènes pour *Sassafras albidum* (Laurier des Iroquois). Selon Guenther et al. 2012, l'émission du terpinolène est estimée à 1,3 Tg.an⁻¹. Le taux d'émission individuel des deux autres monoterpènes n'est pas fourni mais ils font partie d'un groupe de 31 monoterpènes dont le taux d'émission est de 15 Tg.an⁻¹.

Le β -caryophyllène est très émis par les pins. Il a été identifié comme étant la cinquième espèce la plus émise par le *Pinus Taeda* (pin maritime) et représente 3% des émissions totales (sur 47 composés identifiés) à un flux d'émission de 163 ngCg⁻¹.h⁻¹. Pour le *Pinus Virginiana*, il représente la deuxième espèce la plus émise avec 10% des émissions totales (sur 34 composés identifiés) et un flux d'émission de 267 ngCg⁻¹.h⁻¹. Selon Guenther et al. 2012, le taux d'émission du β -caryophyllène est de 7,4 Tg.an⁻¹, ce qui en fait le principal sesquiterpène en terme d'émission.

Ces quatre composés sont donc émis de manière significative et possèdent un intérêt atmosphérique non négligeable. Or, ils n'ont été que très peu étudiés et ce travail a pour but de compléter les connaissances à leur sujet.

Pour effectuer ce travail, des chambres de simulation ont été utilisées pour se placer dans des conditions contrôlées et proches de celles de l'atmosphère. Les expériences réalisées ont consisté en :

- Des expériences cinétiques visant à déterminer les constantes de vitesse des réactions. Des expériences de cinétiques absolue et relative ont été réalisées. Pour ce faire, une partie de mon travail de thèse a consisté en la mise en œuvre, sur la chambre de simulation, d'une nouvelle technique spectroscopique *in situ* pour la mesure du radical nitrate à de très faibles concentrations (gamme du ppt). La technique développée est la spectroscopie d'absorption à large bande couplée à une cavité optique hautement réfléchissante appelée IBB-CEAS (Incoherent Broad Band – Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Cette technique sera présentée dans le chapitre 3.
- Des expériences mécanistiques visant à identifier les principaux produits de réaction et fournir des mécanismes réactionnels. Pour ce faire, les rendements de formation des nitrates organiques totaux et des aérosols organiques secondaires ont été mesurés. En parallèle, un suivi des produits à l'échelle moléculaire a été réalisé pour identifier les voies de réaction préférentielles.

2 Matériels et Méthodes

2.1 Les chambres de simulation

Le milieu atmosphérique étant très complexe, il est extrêmement difficile de mener des études en atmosphère réelle. Pour s'affranchir de cette complexité, nous avons utilisé dans le cadre de cette étude des chambres de simulation atmosphérique. Il s'agit de réacteurs de grande taille, permettant de contrôler les paramètres environnementaux (comme les concentrations de précurseurs, la pression ou la température). Ces chambres offrent la possibilité de simplifier les milieux et d'isoler les réactions étudiées. Les résultats obtenus peuvent être ensuite extrapolés à la troposphère. Néanmoins, la différence la plus notable entre l'atmosphère réelle et ces atmosphères simulées est le fait que ces dernières sont « enfermées » dans des volumes restreints et soumis à l'influence directe des parois.

Les effets de parois sont l'une des limites principales des chambres de simulation, et sont à l'origine de mécanismes auxiliaires propres à chaque chambre de simulation, créant principalement des interférences avec les espèces semi-volatiles et les particules. En effet, toutes les espèces, et en particulier les aérosols, sont susceptibles de se déposer aux parois et donc d'influencer la chimie dans la chambre de simulation, à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. Ces effets dépendent directement des matériaux dont sont constituées les parois (quartz, pyrex, acier inoxydable, téflon) et de leur surface totale.

Un des paramètres critiques des chambres de simulation atmosphérique est donc le rapport surface/volume (ou S/V), exprimé en m^{-1} . Il est calculé en faisant le rapport de la surface des parois et du volume du réacteur. Ce rapport, ainsi que la nature du matériau utilisé, ont un fort impact sur le temps de vie des aérosols. Le Tableau 6 montre les volumes, les rapports S/V , les matériaux des parois et les temps de vie des aérosols pour différentes chambres de simulation à travers le monde.

Tableau 6 : Comparaison des temps de vie des aérosols dans différentes chambres de simulation (d'après Wang et al. 2011)

Chamber facility	Volume (m ³)	S/V (m ⁻¹)	Wall material	Aerosol lifetime
CESAM (FR)	4.2	4.29	Stainless steel	up to 4 days
AIDA (GER) ^d	78	1.30	AlMg ₃	5 days
Tsinghua (China) ^e	2	4	Teflon	<14 h
Caltech (US) ^c	28	1.99	Teflon	74 h
UCR (US) ^b	90	1.53	Teflon	7 days
Jülich (GER) ^a	260	<1	Teflon	More than 48 h

^a Maso et al. (2007), ^b Carter et al. (2005), ^c Cocker et al. (2001a), ^d Wagner et al. (2006), ^e Wu et al. (2006)

On remarque que la chambre de simulation CESAM possède un temps de vie des aérosols allant jusqu'à 4 jours et un rapport S/V de 4,3 m⁻¹, ce qui est très performant en comparaison d'autres chambres de simulation en Europe, présentant des rapports S/V bien plus faibles. Ainsi, pour ce critère, CESAM a des performances similaires voire meilleures que des chambres bien plus grandes, dues en particulier aux parois en acier inoxydable, particulièrement inertes vis-à-vis des aérosols. Ainsi, la chambre CESAM a été utilisée pour les expériences d'étude des processus multiphasiques, c'est-à-dire l'étude des produits à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. Cette chambre a été régulièrement utilisée lors d'études de processus multiphasiques (De Haan et al. 2018; Reed Harris, Cazaunau, et al. 2017; Lamkaddam et al. 2017; Reed Harris, Pajunoja, et al. 2017; Caponi et al. 2017 pour les études les plus récentes).

Les expériences de cinétique, ont, elles, été réalisées dans une autre chambre, la CSA, dont le rapport S/V est de 9 m⁻¹ et dont les parois sont en Pyrex, matériaux plus inerte vis-à-vis des gaz. Elle est donc peu appropriée à l'étude de la phase particulaire, mais beaucoup plus à l'étude de la phase gazeuse, notamment grâce à un parc analytique *in situ* dédié. Cette chambre a été utilisée à de nombreuses reprises pour des expériences de cinétique (Kerdouci 2011; Kerdouci, Picquet-Varrault, and Doussin 2010; Picquet-Varrault et al. 2009; Picquet-Varrault, Scarfogliero, and Doussin 2010; Doussin 1998; Jamila Kerdouci et al. 2012; Suarez-Bertoa et al. 2012).

Ces deux chambres de simulation sont présentées en détail dans les parties suivantes.

2.1.1 CSA

2.1.1.1 Présentation de la chambre

Plusieurs descriptions approfondies de la CSA et de son parc analytique ont été réalisées, dans des thèses (Doussin 1998, Ritz 1992) et dans des publications scientifiques (J.-F. Doussin et al. 1997; Picquet-Varrault et al. 2005). Les Figure 17 et 18 présentent respectivement une vue générale et un schéma de la CSA.

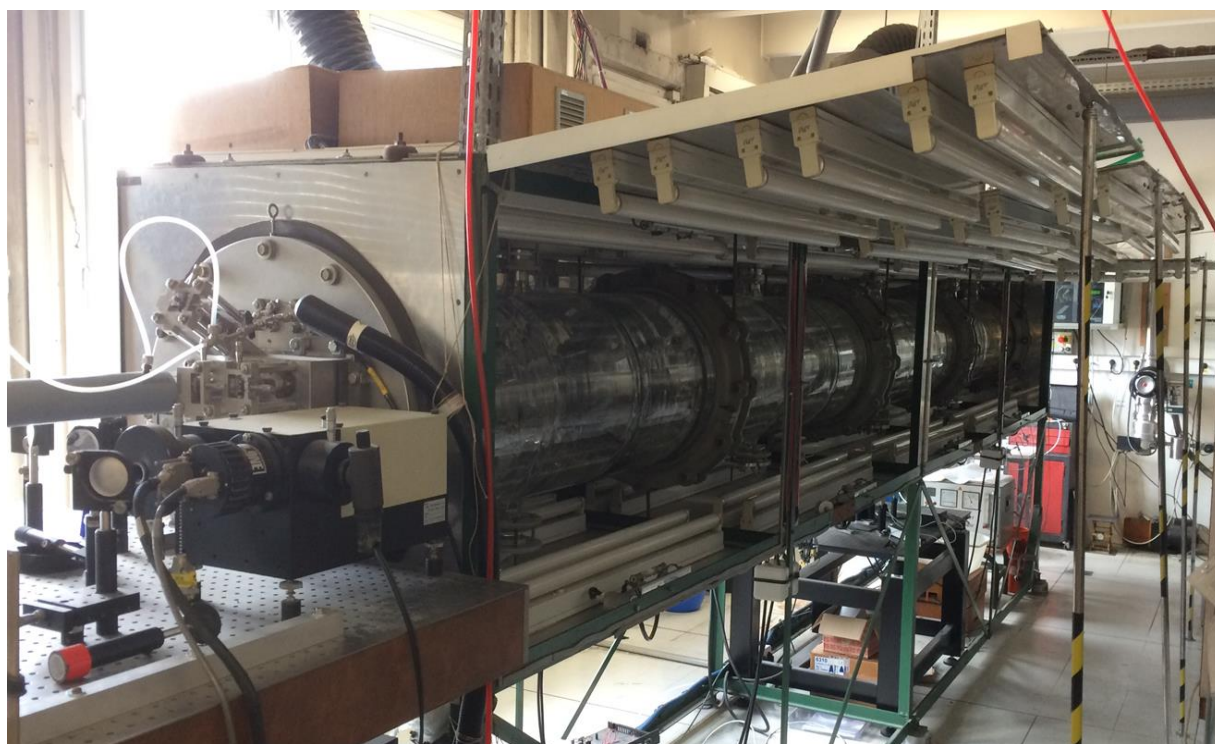


Figure 17 : Vue générale de la chambre CSA

Il s'agit d'un réacteur cylindrique en Pyrex évacuable, d'un volume de 977 litres (6 mètres de long et de 45 centimètres de diamètre). Le rapport surface/volume de cette chambre est de 9 m^{-1} . Comme montré dans Figure 17, elle est fermée aux deux extrémités par deux flasques, permettant la connexion de voies d'introduction et de prélèvement, et portant les dispositifs optiques d'une voie d'analyse spectroscopique infrarouge et d'une voie de spectroscopie UV-Visible, présentées par la suite. La chambre est composée de 4 tronçons de 1,5 mètres, comportant chacun deux ouvertures permettant eux aussi le prélèvement de composés, la connexion d'instruments et le support de systèmes optiques.

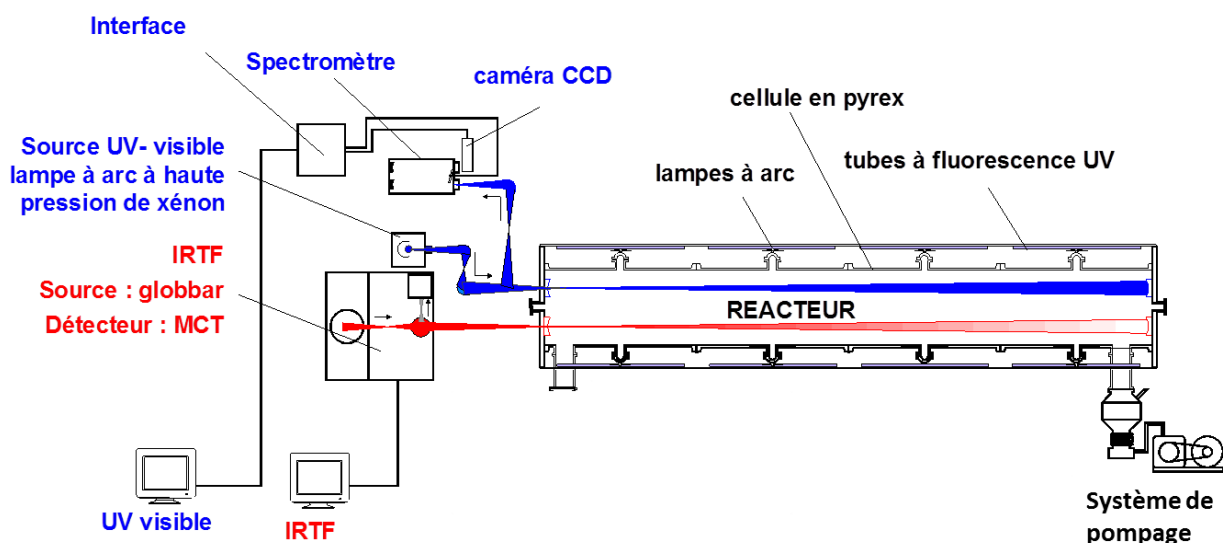


Figure 18 : Schéma général de la chambre de simulation atmosphérique (CSA) du LISA.

La pression dans la CSA est mesurée par deux capteurs de pression Baratron MKS, ayant des gammes de mesure allant de 10^{-4} à 1 Torr et de 1 à 1000 Torr. Les températures à l'intérieur de la chambre et dans la pièce sont mesurées grâce à deux sondes de température.

Pour éviter la baisse de pression entraînée par le prélèvement des instruments, un système de compensation permettant de maintenir une pression constante au cours des expériences a été utilisé. Il est constitué d'un régulateur de débit massique MKS qui peut fonctionner avec un débit maximum de 10000 sccm (standard cubic centimeter per minute) connecté à une bouteille d'air synthétique 99,999%.

2.1.1.2 Système d'irradiation

Le réacteur dispose d'un système d'irradiation composé de 40 tubes fluorescents centrés sur une longueur d'onde de 360 nm (Phillips TL05 40W), 40 tubes fluorescents centrés sur 420 nm (Phillips TL03 40W) ainsi que 16 lampes à arc, positionnées aux 4 coins de chaque tronçon de la CSA. Il est à noter que le pyrex filtre les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Ces sources d'irradiation permettent d'initier les réactions photochimiques, et particulièrement la photolyse des précurseurs des radicaux (pour la génération des radicaux OH, les photolyses de HONO et de CH_3ONO). Néanmoins, la grande sensibilité du radical nitrate à la photolyse implique que les expériences réalisées dans ce travail ont été menées dans le noir afin d'éviter les interactions avec tout rayonnement. Le système d'irradiation a donc servi exclusivement à la procédure de nettoyage de la chambre, associé à un pompage.

L'ensemble est enfermé dans un caisson en aluminium, permettant à la fois d'isoler la chambre des rayonnements extérieurs, de supporter le système d'irradiation et de protéger les utilisateurs des rayonnements UV.

2.1.1.3 Protocole de nettoyage

Un système de pompage permet l'évacuation du mélange gazeux de la chambre et la désorption des espèces adsorbées sur les parois. Il est constitué d'une pompe à palette, dite primaire, qui permet d'atteindre une pression de 0,1 mbar, et d'une pompe turbo-moléculaire (LEYBOLD® Turbovac 361®), dite secondaire, permettant d'atteindre un vide limite de 2×10^{-2} mbar. Afin de faciliter la désorption des molécules adsorbées sur les parois, le système d'irradiation est allumé afin d'augmenter la température dans le réacteur. Néanmoins, le refroidissement du réacteur étant relativement lent, ce procédé de nettoyage n'a été utilisé qu'en fin de journée après les expériences. Lorsque deux expériences sont menées dans une même journée (généralement sur deux systèmes chimiques très proches), un nettoyage par simple pompage est réalisé.

Une procédure de nettoyage plus poussée existe, lorsque l'état de propreté de la chambre ne permet pas de conduire correctement les expériences. Elle consiste à injecter une centaine de millibars d'un mélange ozone/oxygène (1% d'O₃ généré par un ozoneur) puis à compléter jusqu'à pression atmosphérique à l'azote. Ce mélange est laissé pendant la nuit, laissant le temps à l'ozone de réagir avec les espèces adsorbées aux parois, puis pompé le lendemain matin. Cette procédure peut être renouvelée si besoin.

Enfin, lorsque ces dernières procédures de nettoyage s'avèrent inefficaces (en cas de forte production d'AOS par exemple), un nettoyage « manuel » est réalisé en rentrant dans la chambre et en utilisant des lingettes non tissées imbibées d'éthanol absolu (VWR, 99%) pour frotter les parois.

2.1.1.4 Dispositif d'homogénéisation des mélanges gazeux

Pour l'étude des réactions entre les COVB et le radical NO₃ qui sont très rapides, il s'est avéré indispensable d'optimiser le système de brassage existant. En effet, contrairement aux réactions impliquant le radical OH, les réactions avec NO₃ « démarrent » dès l'injection des réactifs. Il est donc nécessaire de travailler avec des temps de mélange très courts de façon à limiter l'accumulation locale des réactifs qui implique les vitesses des réactions au sein du réacteur. Pour cela, différents systèmes de brassage ont été couplés et les temps de mélange ont été déterminés en injectant un gaz inerte, ici du NO₂, et en mesurant le temps nécessaire à la stabilisation de sa concentration. Deux instruments ont été utilisés pour mesurer NO₂ : un analyseur commercial de NO₂ installé à l'opposé de l'injection qui permet donc une mesure locale et la voie infrarouge qui donne une mesure

moyennée sur toute la longueur de la chambre. La Figure 19 présente les résultats des tests obtenus avec les différents dispositifs.

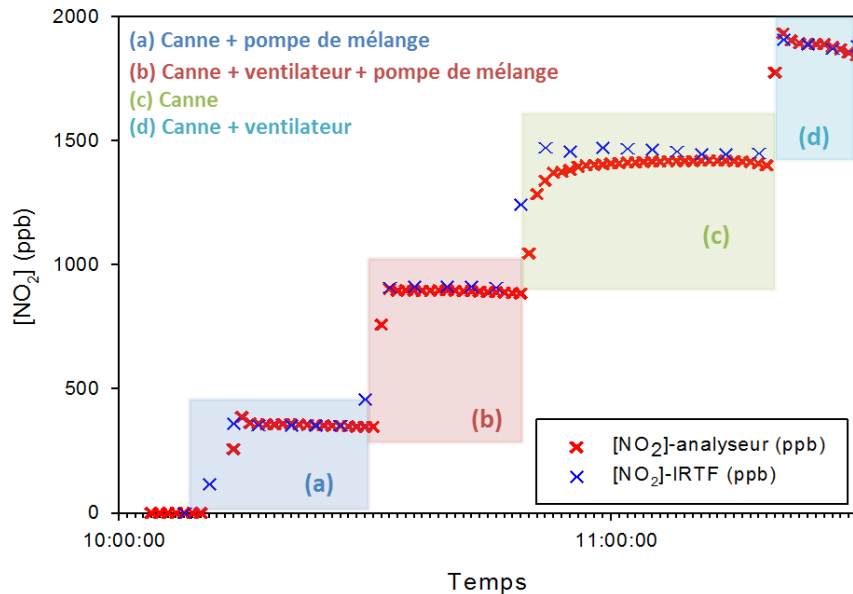


Figure 19 : Tests sur différents systèmes d'homogénéisation du mélange gazeux dans la chambre, réalisés en injectant du NO₂ et en mesurant sa concentration par un analyseur commercial (un point toutes les minutes) et par la voie IRTF (un point toutes les trois minutes). La zone (a) correspond à l'utilisation de la canne de mélange couplée à une pompe de mélange, la zone (b) à l'utilisation couplée de la canne, de la pompe et des ventilateurs, la zone (c) à l'utilisation de la canne seule et la zone (d) à l'utilisation de la canne et des ventilateurs.

Le dispositif initial était constitué uniquement d'une canne de mélange. Il s'agit d'un tube en verre de 4 mètres de long et de 1 cm de diamètre et percé régulièrement de trous de 1 mm de diamètre. Cette technique permet d'injecter les réactifs sur toute la longueur du réacteur. Comme le montre la zone (c) de la figure 19, le temps de mélange avec ce dispositif est de l'ordre de 10 min ce qui est insuffisant pour l'étude de réactions très rapides. D'autres dispositifs ont donc été couplés à la canne afin de diminuer le temps de mélange :

- Une pompe en téflon fonctionnant en circuit fermé connectée aux deux extrémités de la chambre et qui permet ainsi la recirculation du mélange gazeux. Le débit de la pompe est supérieur à 10 L/min, ce qui implique un temps de résidence dans les lignes d'environ 4 secondes. La zone (a) de la figure 19 montre que ce dispositif est très efficace car il conduit à un temps de mélange de l'ordre d'une minute.
- Un système de ventilation composé de deux ventilateurs à 10 pales en acier inoxydable installés à l'intérieur sur les deux tronçons extérieurs du réacteur. La zone (d) montre de nouveau un temps de mélange de l'ordre de la minute.

La combinaison de ces trois systèmes d'homogénéisation (zone (b)) permet d'atteindre un très bon mélange en moins d'une minute, ce qui est tout à fait satisfaisant au regard des vitesses des réactions étudiées. Ce type de brassage a donc été utilisé pendant toutes les expériences de cinétique de cette étude.

2.1.2 CESAM

2.1.2.1 Présentation de la chambre

La seconde enceinte utilisée est la chambre CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique, Figure 20 : Vue de la chambre CESAM). Elle a été décrite initialement dans l'article de Wang et al. 2011. Il s'agit d'une chambre en acier inoxydable de 2,3 m de hauteur, de 2 m de diamètre et d'un volume de 4,2 m³. Comme indiqué dans le tableau 6, son rapport S/V est de 4,3 m⁻¹.



Figure 20 : Vue de la chambre CESAM

Le réacteur est contrôlable en température entre -10 et 50°C grâce à une enceinte double paroi dans laquelle circule un fluide caloporteur (70% eau/30% éthylène glycol) asservi par un cryothermostat (LAUDA Integral-T 10000W).

Pour limiter les effets parasites de l'extérieur, plusieurs systèmes ont été prévus : la chambre est montée sur six pieds antivibratoires, limitant les vibrations provenant du sol et du système de pompage. Elle est connectée électriquement à la terre pour atténuer les parasites venant par les instruments de mesure et pour évacuer les charges statiques.

Des sondes sont installées pour mesurer la température et l'humidité relative dans le réacteur (sonde Vaisala HMP234 HUMICAP). La pression, est mesurée par deux capteurs Baratron MKS, assurant une mesure entre 10^{-4} à 1333 mbar. Comme sur la CSA, le prélèvement des instruments de mesure entraîne une diminution de la pression. Celle-ci est compensée par deux régulateurs de débit massique (MKS Mass-FLO dont les débits maximum sont de 5000 sccm/N₂ et 20000 sccm/N₂). Le mélange de compensation est composé à 80% d'azote (Messer > 99,995%, [H₂O] < 5 ppm) et à 20% d'oxygène (Airliquide Alphagaz 1).

CESAM est équipé d'un ventilateur à quatre pales en acier inoxydable installé en bas de la chambre, permettant un temps de mélange de l'ordre d'une minute.

2.1.2.2 Système d'irradiation

Le système d'irradiation de CESAM est constitué de trois lampes à arc à haute pression de Xénon (7kW, MH Diffusion®, MacBeam™ 4000) disposées au-dessus de la chambre. Les fenêtres d'entrée du rayonnement sont en quartz mais des filtres en Pyrex ont été installés de façon à atténuer le rayonnement UV et permettre ainsi une reproduction fidèle du rayonnement solaire dans la troposphère. Le spectre obtenu, comparé au spectre solaire simulé à l'équateur, le 21 juin à 12:00 est présenté dans la Figure 21. On peut voir que dans le domaine compris entre 300 et 650 nm, les spectres sont très similaires. Néanmoins, cette comparaison a été réalisée avec les lampes précédentes, moins puissantes. Le nouveau système d'irradiation permet d'obtenir une valeur de J_{NO_2} égal à $8 \times 10^{-3} s^{-1}$.

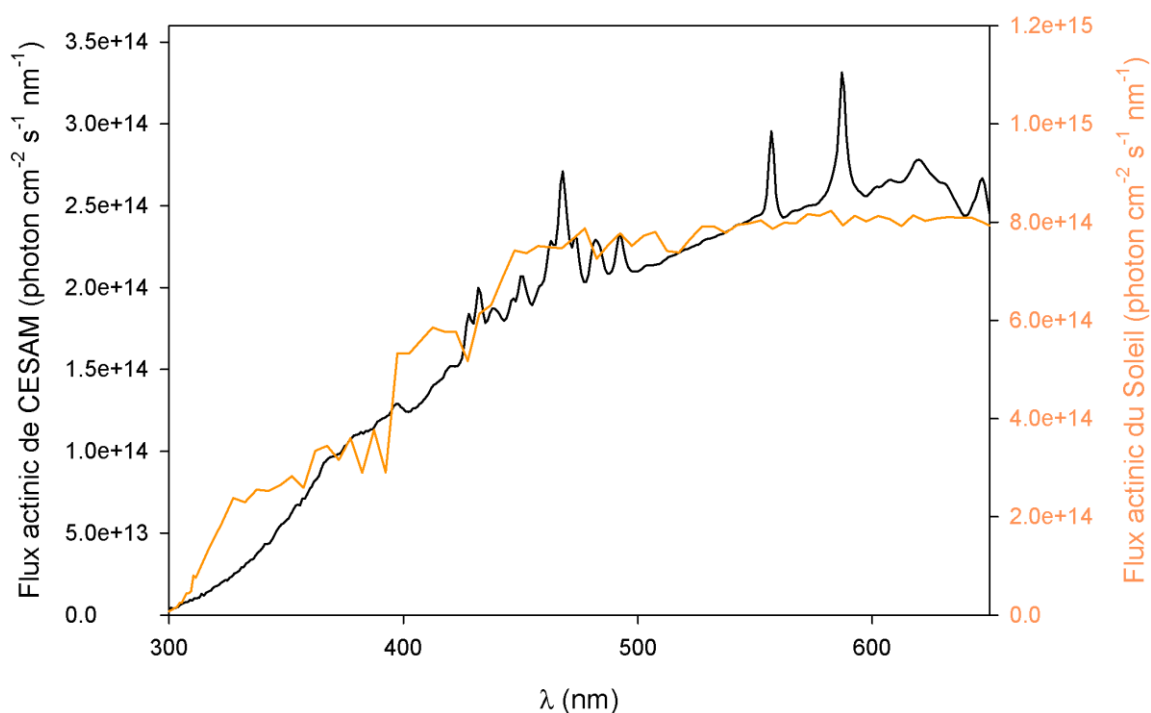


Figure 21 : Comparaison du spectre solaire calculé pour un ensoleillement à 12h00 le 21 juin à l'équateur (issu du modèle TUV NCAR), et du spectre des lampes Xénon associés à des filtres Pyrex® de 6.5 mm d'épaisseurs (Lamkaddam 2017).

Pour ce travail de thèse, les expériences conduites dans CESAM n'ont pas nécessité l'utilisation du système d'irradiation.

2.1.2.3 Protocol de nettoyage

Avant chaque campagne d'expériences, le réacteur est rempli d'air respirable et intégralement nettoyé manuellement, en utilisant des lingettes non tissées imbibées d'éthanol absolu (VWR, 99%) puis d'eau ultra pure (18,2 MΩ, ELGA Maxima). La chambre est ensuite mise sous vide.

CESAM est équipé d'un système de pompage constitué d'une pompe sèche primaire (Bush® Cobra™ N0100-0300B), couplée à une pompe auxiliaire roots (Leybolds® RUVACTM WAU 501), permettant d'atteindre un vide de 10^{-1} mbar et d'une pompe turbomoléculaire (LEYBOLD® Turbovac 361®) permettant un vide secondaire de l'ordre de 10^{-4} mbar. Après chaque expérience, la chambre est pompée et maintenue sous vide toute la nuit. En cas de forte production d'AOS, la chambre est chauffée grâce au dispositif de régulation de température.

2.2 Déroulement d'une expérience

La première étape d'une expérience est le remplissage de la chambre avec 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Pour cela, le réacteur est rempli à partir d'un réservoir d'azote liquide sous pression (Messer > 99.995%, [H₂O] < 5 ppm) jusqu'à 800 mbar puis complété jusqu'à pression atmosphérique avec de l'oxygène issu d'une bouteille (Linde O₂ 5.0). Une fois la chambre remplie, la ventilation, la compensation, ainsi que l'acquisition des mesures par les différents instruments sont mises en route.

Les réactifs sont ensuite injectés grâce aux protocoles présentés dans la partie 2.2.1. Le COVB est tout d'abord introduit et l'on vérifie sa stabilité dans le réacteur afin d'identifier des éventuelles réactions secondaires telles que des pertes aux parois. Pour cela, une période de 30 minutes au minimum est nécessaire pour vérifier qu'il n'y a pas de perte significative durant un temps équivalent à la réaction étudiée. Enfin, une ou plusieurs injections de N₂O₅, utilisé comme précurseur de NO₃, sont réalisées jusqu'à consommation totale du COVB.

2.2.1 Injection des composés

- Injection via un ballon en verre de volume connu

Pour injecter une quantité connue d'un composé dans la chambre, nous utilisons une rampe à vide couplée à un ballon de volume connu (voir Figure 22). Le composé pur est introduit à l'état liquide ou solide dans un doigt en verre qui est connecté à la rampe. Celle-ci est ensuite pompée (jusqu'à un vide limite de l'ordre de 10⁻⁴ mbar) tandis que le doigt est plongé dans l'azote liquide afin d'éviter la perte du composé par pompage. Après avoir isolé la pompe, le doigt est ensuite réchauffé jusqu'à la température ambiante (ou légèrement au-dessus) pour permettre l'évaporation du composé dans la rampe et dans le ballon. Connaissant la pression et le volume du ballon, il est alors possible de calculer la quantité injectée dans la chambre de simulation selon la formule 2 :

$$C = \frac{P_{ballon} \times V_{ballon}}{P_{chambre} \times V_{chambre}} \times 10^9 \quad (F2)$$

Avec C la concentration du composé injecté (en ppb), P_{ballon} (en mbar) et V_{ballon} (en L) la pression et le volume du ballon d'injection, et P_{chambre} (en mbar) et V_{chambre} (en L) la pression et le volume de la chambre.

Le ballon est ensuite connecté à la chambre de simulation et le contenu entraîné dans la chambre par un flux d'azote.

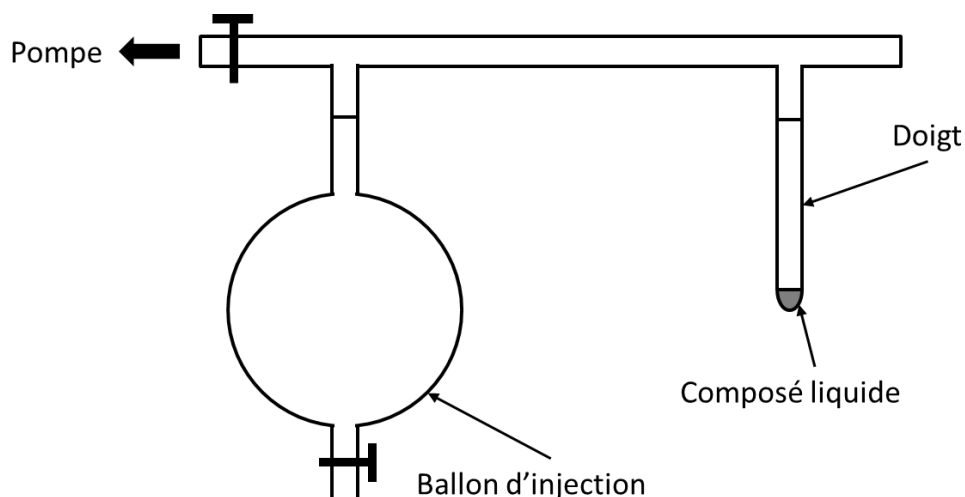


Figure 22 : Schéma de la rampe à vide

- Injection via un circuit fermé

Dans le cas de composés lourds (par exemple, le β -caryophyllène), qui ne peuvent passer en phase gazeuse que de manière très limitée, un autre protocole d'injection a été utilisé. Une goutte dont le volume et la masse sont connus est placée dans un barboteur et injectée par un flux d'azote en circuit fermé. Si besoin, le barboteur est placé dans de l'eau chaude (entre 60 et 100°C) pour faciliter la vaporisation du composé.

2.2.2 Synthèse du N_2O_5

Lors des expériences, NO_3 est formé dans la chambre de simulation par décomposition de l'hémipentoxyde de diazote (N_2O_5). La synthèse de ce dernier est effectuée au préalable des expériences, selon la méthode de Schott and Davidson 1958 et de Atkinson et al. en 1984. Elle s'effectue dans une rampe à vide. La première étape de la synthèse consiste à piéger du NO_2 sous forme liquide dans une ampoule en verre. Pour cela, la rampe à vide, préalablement pompée, est remplie de NO_2 pur provenant d'une bouteille Alphagaz (99%). Le NO_2 est ensuite piégé dans une ampoule en Pyrex plongée dans un mélange éthanol/azote liquide à $-80^\circ C$ (193K). Une fois la quantité de NO_2 piégée suffisante (quelques millilitres), la configuration présentée dans la Figure 23 est mise en place.

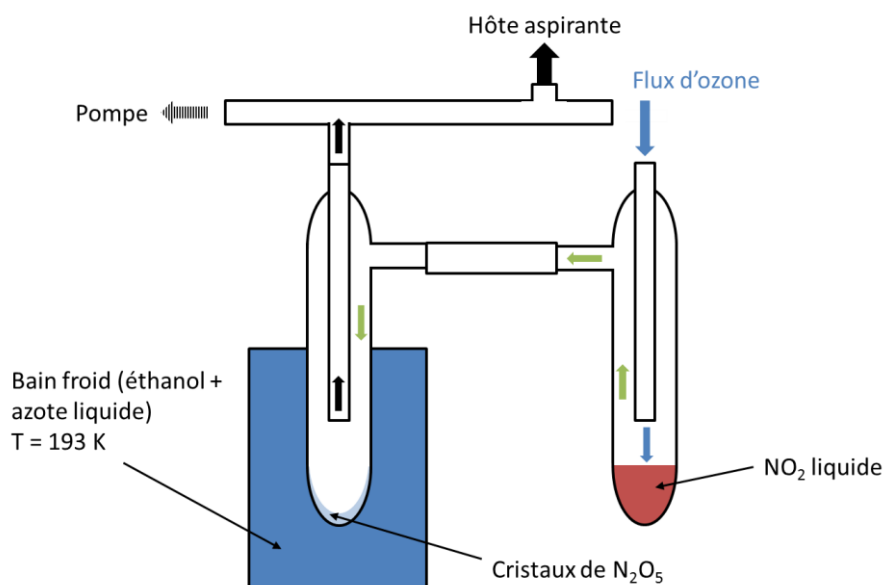


Figure 23 : Schéma de la synthèse de l'hémipentaoxyde d'azote, d'après (Scarfoglio 2008)

L'ampoule de NO_2 est réchauffée afin que le dioxyde d'azote se vaporise, puis balayée par un flux d'oxygène et d'ozone (environ 1%). Les réactions 32 et 33 ont lieu :



La réaction entre NO_2 et O_3 en phase gazeuse conduit à la formation du radical nitrate, qui réagit de nouveau avec NO_2 pour former N_2O_5 . Ce dernier est piégé dans une seconde ampoule plongée dans le précédent piège froid à -80°C , où il va condenser sur les surfaces sous forme de cristaux blancs. Le mélange gazeux résiduel est évacué sous la hotte aspirante.

Lors de cette synthèse, des précautions sont à prendre pour optimiser le rendement de formation de N_2O_5 :

- Le débit d'oxygène et d'ozone doit être optimisé, de façon à totalement faire réagir NO_2 jusqu'à la formation de N_2O_5 et ainsi limiter le piégeage de traces de dioxyde d'azote dans l'ampoule contenant les cristaux de N_2O_5 .
- Il est également impératif d'éviter toute trace d'eau dans le système afin de limiter la réaction d'hydrolyse de N_2O_5 en acide nitrique. Pour cela, il convient de bien pomper la rampe et d'utiliser de la verrerie préalablement séchée.

Pour l'injection de N_2O_5 , le mode d'injection par ballon a été utilisé dans certaines expériences, mais il implique des injections ponctuelles (et généralement de plusieurs centaines de ppb), ce qui

conduit, dans le cas de COV très réactifs, à une consommation du composé très rapide et par « palier ». Ainsi, un mode d'injection « continu » a été préférentiellement utilisé car il permet une oxydation plus progressive du COV. Pour ce faire, l'ampoule contenant les cristaux de N_2O_5 a directement été connectée à la chambre et balayée par un flux d'azote. Etant donné la volatilité de N_2O_5 et la grande réactivité des COVB, l'ampoule a été maintenue dans un bain froid (entre -70 et -110°C) de façon à limiter les quantités injectées.

2.3 Instruments et techniques d'analyses

Afin de suivre évolution des systèmes chimiques étudiés, différentes techniques d'analyses, qui constituent les parcs analytiques des chambres de simulation, ont été utilisées.

2.3.1 Analyse des réactifs et des produits dans la phase gazeuse

2.3.1.1 Spectrométrie UV-Vis

La CSA est équipée d'une voie d'analyse spectrométrique UV-visible *in situ* qui a été utilisée lors de travaux antérieurs pour la mesure du radical NO_3 . Le radical nitrate présente en effet une bande d'absorption très intense centrée à 662 nm. On peut donc mesurer sa concentration dans la chambre en utilisant la spectrométrie UV-visible. Les éléments constituant ce spectromètre et son couplage à la chambre sont représentés sur la Figure 24. Le spectromètre est constitué d'une source, d'optiques pour le transfert du faisceau en amont de la chambre, d'un monochromateur et d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) faisant office de détecteur.

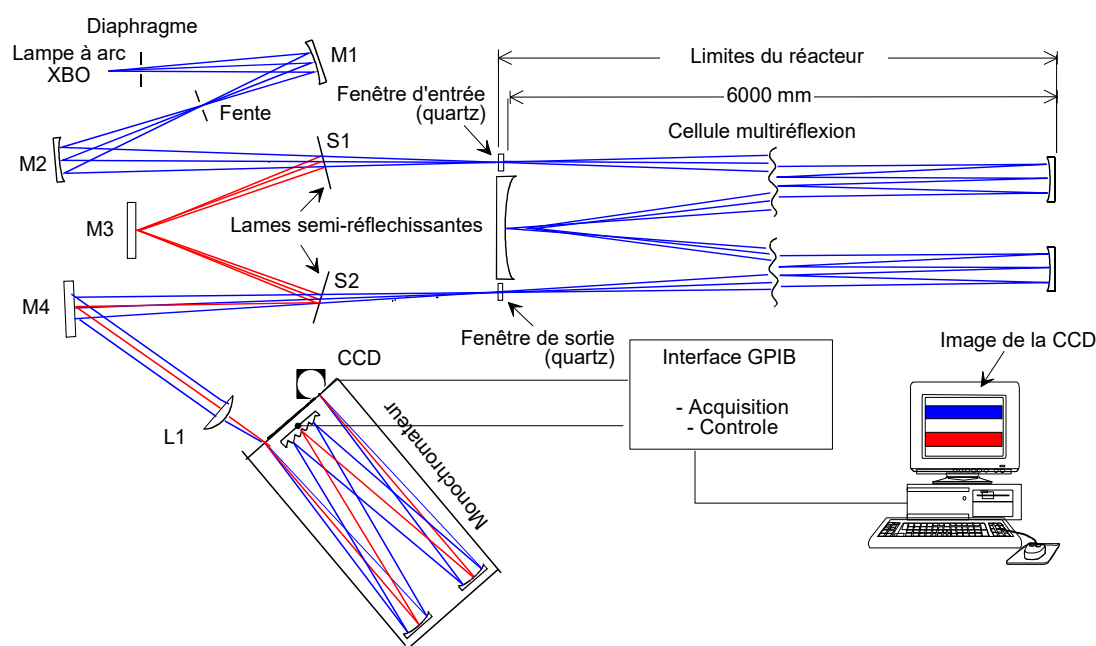


Figure 24 : Dispositif optique de la voie UV-visible développé par (Picquet-Varrault et al. 2005).

La source est une lampe à arc à haute pression de Xénon (XBO) émettant dans un domaine spectral allant de 290 à 900 nm. Le dispositif optique situé à l'extérieur de la chambre est constitué de miroirs et de lames semi-réfléchissantes. Ce système permet notamment de diriger le faisceau vers le réacteur (Picquet-Varrault et al. 2005).

Au sein du réacteur, une cellule de White permet au faisceau UV de réaliser plusieurs passages dans la chambre, ce qui permet d'augmenter le trajet optique et donc la sensibilité de la technique. Les miroirs de la cellule de White sont en aluminium recouvert d'AlMgF₂. Ils permettent d'obtenir un trajet optique optimum de 72 m.

Le détecteur est un monochromateur de type Czerny-Turner (HR 320, Jobin-Yvon) couplé à une caméra CCD (CCD 3000, Jobin-Yvon). Celle-ci est constituée de 1024 × 58 pixels de Silicium et permet de détecter simultanément un domaine spectral d'une largeur de 60 nm pour une position donnée du monochromateur.

Un système double faisceau, représenté sur la Figure 24 par les faisceaux bleus et rouges, a été développé afin de corriger les variations d'intensités dues à l'instabilité de la source XBO.

Cette technique de spectroscopie d'absorption suit la loi de Beer-Lambert. La limite de détection de cette technique pour le radical nitrate est de l'ordre de 500 ppt pour un temps de mesure de 30 s. Comme l'ont montré des expériences préliminaires à ce travail, cette limite de détection n'est pas compatible avec les très faibles concentrations de NO₃ liées à sa grande réactivité avec les COVB. Il a donc été nécessaire de développer une nouvelle technique de mesure plus sensible.

2.3.1.2 IBB-CEAS

Ainsi, une technique de spectroscopie d'absorption à large bande couplée à une cavité optique hautement réfléchissante (IBB-CEAS) a été installée sur la CSA et utilisée dans cette étude. Etant une partie importante de ce travail, son principe ainsi que sa caractérisation seront présentés dans le chapitre 3 qui lui est consacré.

2.3.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est la technique de base pour le suivi de la phase gazeuse dans les chambres de simulation. Cette technique a été utilisée pour mesurer l'ensemble des composés présents dans la phase gazeuse et absorbant dans l'infrarouge. Elle a été développée au début des années 70 et a permis d'améliorer significativement la mesure et la détection des composés traces. Elle permet leur détection à des concentrations de quelques ppb. Il

s'agit à la fois d'une technique quantitative mais aussi qualitative, permettant l'identification de composés inconnus dans le mélange réactionnel, sous réserve de posséder des spectres étalons des composés.

Les deux chambres de simulation sont couplées à des voies spectrométriques infrarouges *in situ*. Les deux spectromètres de marque Bruker (Vertex 80 pour la CSA et Tensor 37 pour CESAM) sont constitués d'une source Glowbar (qui émet dans l'IR moyen et proche), d'un interféromètre de Michelson stabilisé, d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur MCT (mercure-cadmium-tellure). Ce dernier est refroidi à l'azote liquide. En effet, le détecteur peut être une source de rayonnement infrarouge à température ambiante, ajoutant ce rayonnement au signal reçu. Cet artefact est ainsi réduit en abaissant sa température avec de l'azote liquide (à 77 K). Ces spectromètres permettent de travailler entre 500 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution allant jusqu'à 0,07 cm^{-1} pour le Vertex 80 et jusqu'à 0,3 cm^{-1} pour le Tensor 37. Dans le cadre de nos expériences, les spectres ont été obtenus entre 600 et 4000 cm^{-1} (entre 2.5 et 15 μm) avec une résolution de 0,5 cm^{-1} .

Ces voies d'analyses sont couplées à des cellules multi-réflexion de type cellules « de White ». Ces cellules sont constituées de miroirs recouverts d'or qui permet une haute réflectivité dans le domaine IR (en moyenne 97 %). Les trajets optiques utilisés pour nos expériences sont de 204 m pour la CSA et de 184 m pour CESAM.

Les optiques de transfert des deux voies spectrométriques, situées à l'extérieur des chambres, sont placées dans des enceintes en plexiglas et balayées en permanence à l'azote au cours des expériences de manière à limiter les absorptions des composés atmosphériques très absorbants tels que l'eau ou le dioxyde de carbone, dans l'infrarouge.

L'absorbance A , grandeur sans unité, représente la capacité du milieu à absorber le rayonnement infrarouge, suit la loi de Beer-Lambert en fonction du nombre d'onde σ , exprimé en cm^{-1} (formule 3):

$$A(\sigma) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\sigma) \times l \times c \quad (F3)$$

Où I_0 et I , sont respectivement les intensités transmises en absence et en présence d'espèces absorbantes dans la cellule (sans unité), c la concentration de l'espèce absorbante (en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$) et l , le trajet optique (en cm). Enfin, $\varepsilon(\lambda)$ correspond à la section efficace d'absorption, qui traduit la faculté qu'ont les molécules à absorber le rayonnement à une longueur d'onde donnée (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$). Chaque molécule possède une section efficace propre, raison pour laquelle la limite de détection varie en fonction du composé.

Le plus souvent, au cours des expériences, les mélanges réactionnels deviennent très complexes et les spectres font part de l'ensemble des absorptions des composés qui absorbent dans l'infrarouge. Pour « déconvoluer » ces spectres, c'est-à-dire déterminer la contribution de chaque composé à l'absorption, il est nécessaire de disposer des spectres standards des composés purs. Le LISA dispose pour cela d'une importante base de données, contenant des spectres de référence calibrés pour plus d'une centaine d'espèces.

Le programme GRAMS/AI® (<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/INF-1500>) a été utilisé pour le traitement des spectres. Deux méthodes ont été utilisées pour « déconvoluer » les spectres : soit par soustraction des spectres de référence, qui implique une déconvolution du spectre enregistré par tous les spectres de référence des composés qui absorbent dans cette zone spectrale, soit lorsque les composés présentent une bande d'absorption distincte et caractéristique des autres, l'intégration de l'aire de cette bande.

Quand le spectre de référence n'est pas disponible dans la base de données, il est possible de l'obtenir par le biais d'expériences de calibration dédiées. Au cours de mon travail, ces expériences ont été réalisées pour les 4 COVB étudiés et les résultats (droites de calibration et spectres calibrés) sont présentés en annexe 1. Elles consistent à réaliser des injections successives du composé dont la concentration est mesurée précisément grâce au dispositif de rampe à vide (voir § 2.2).

Ces droites de calibration permettent le calcul de l'Intensité de Bande Intégrée (IBI). Cette valeur se différencie de la section efficace par l'utilisation de l'aire du pic et non de son intensité (qui présente l'inconvénient de dépendre de la résolution). En intégrant la loi de Beer-Lambert, on trouve :

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} A \times d\sigma = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \varepsilon(\sigma) \times l \times c \times d\sigma \quad (F4)$$

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} A \times d\sigma = IBI \times l \times c \quad (F5)$$

$$IBI = \frac{\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} A \times d\sigma}{l \times c} = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \varepsilon(\sigma) \times d\sigma \quad (F6)$$

L'IBI (en cm.molécule⁻¹) est calculée à partir de la pente de la droite obtenue en traçant l'aire du pic en fonction du produit de la concentration et du trajet optique. L'incertitude sur l'IBI est calculée comme étant deux fois l'écart-type sur la pente.

Le principal avantage de cette technique est la quantification *in situ* des principales espèces qui constituent le mélange gazeux (par exemple, NO₂, HNO₃, N₂O₅, les COVB et certains de leurs produits) qui peuvent être mesurées en temps réel et sans prélèvement, avec des limites de détection dans la gamme du ppb. Néanmoins, cette technique ne permet pas la mesure des espèces dont les spectres de référence ne sont pas disponibles. Or, c'est le cas de nombreux produits d'oxydation des COVB et en particulier des nitrates organiques qui ne sont pas des composés commerciaux et pour lesquels une synthèse organique est nécessaire au préalable. L'enregistrement des spectres de référence est donc soumis à cette dernière condition qui est souvent très limitante. Néanmoins, cette technique a permis la mesure de la concentration totale des nitrates organiques, en faisant l'hypothèse que toutes les fonctions nitrates organiques absorbent entre 1250 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹ et ont la même fonction efficace. Cette hypothèse a été vérifiée par des calibrations réalisées dans l'équipe pour différents types de nitrates organiques (nitrates d'alkyle, kéto-nitrates et hydroxy-nitrates). Dans cette étude, l'intensité de bande intégrée utilisée pour la mesure de la concentration des nitrates organiques totaux est : $IBI_{ON} (900-820 \text{ cm}^{-1}) = (9,5 \pm 2.9) \times 10^{-18} \text{ cm.molécule}^{-1}$.

Afin d'obtenir des informations complémentaires à l'échelle moléculaire, notamment sur les produits d'oxydation des COVB, un spectromètre de masse à transfert de proton haute résolution à temps de vol (PTR-ToF-MS) a également été utilisé.

2.3.1.4 PTR-ToF-MS

Le spectromètre de masse à transfert de proton haute résolution à temps de vol utilisé est un KORE Technology LTD, série II. Cette technique analytique commerciale *ex situ*, qui présente une très grande sensibilité, permet la détection moléculaire des produits. Elle a fait l'objet de plusieurs études scientifiques poussées (de Gouw and Warneke 2007 ; Blake, Monks, and Ellis 2009). La Figure 25 présente les éléments de base de cet instrument.

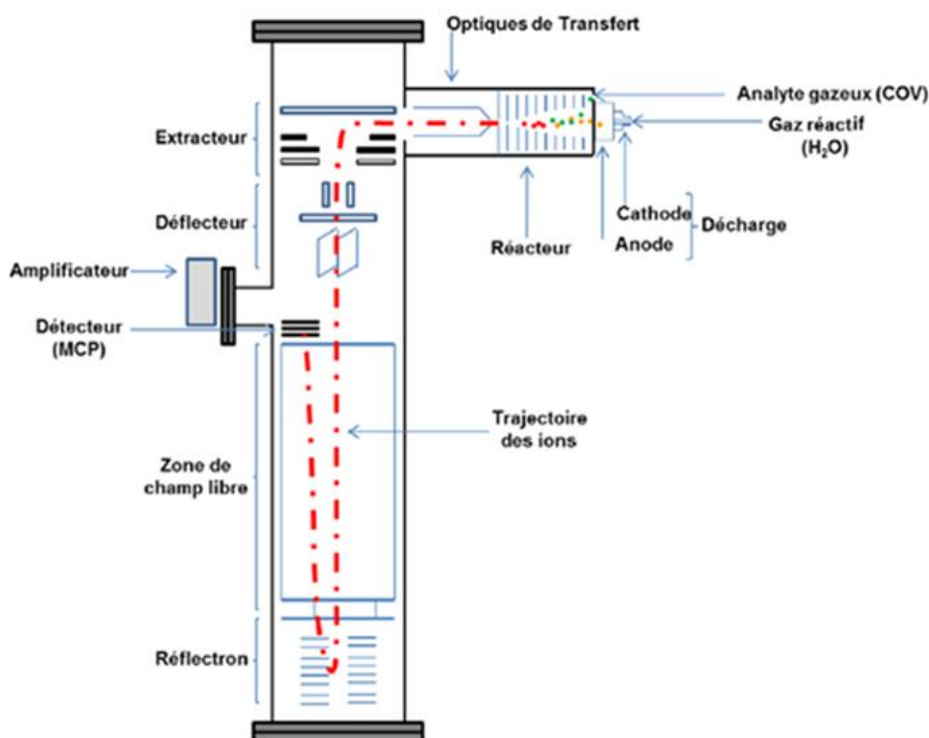


Figure 25 : Schéma du PTR-ToF-MS (Kore Technology LTD, Série II), d'après Lamkaddam 2017.

La mesure se base sur l'ionisation chimique des molécules. Dans un premier temps, un gaz réactif, de la vapeur d'eau (eau ultra pure 18 MΩ, ELGA Maxima), circule à travers un système anode/cathode, soumis à une haute tension, générant des ions H_3O^+ . Cette partie est appelée la décharge. Ces ions sont ensuite conduits dans le réacteur, dans lequel ils rencontrent le mélange gazeux prélevé dans la chambre. Les espèces sont alors ionisées. Le principe de ce mode d'ionisation est basé sur le transfert d'un proton entre l'espèce mesurée et H_3O^+ (réaction 34) :



Dans le réacteur de l'instrument, des anneaux concentriques, soumis à un champ électrique graduel, permettent d'accélérer les ions formés vers le ToF-MS (time of flight mass spectrometer). L'ouverture entre le réacteur et le ToF-MS étant de taille très faible, une grande partie des ions n'est pas transférée. Un mode appelé RadioFrequency ion funnel (RF), spécifique aux instruments de la marque Kore, permet de focaliser les ions afin de limiter les pertes et d'augmenter ainsi la sensibilité de l'appareil d'un ordre de grandeur (Barber et al. 2012). Néanmoins, ce mode tend à augmenter la fragmentation des espèces, et surtout empêche le calcul du ratio E/n . Le ratio E/n , exprimé en Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$), est une grandeur caractéristique du réacteur, où E est le gradient de tension par cm dans le réacteur et n le nombre de molécules par cm^3 à l'intérieur de celui-ci.

Le transfert des ions vers le ToF-MS est assuré par des optiques de transfert constituées d'une série de lentilles électrostatiques qui permettent de filtrer les molécules neutres et d'optimiser la transmission. Les ions pulsés sont ensuite guidés vers le détecteur par le déflecteur, constitué de deux paires de plaques déflectrices, permettant d'ajuster la trajectoire du flux ionique par rapport à leur temps de vol dans le TOF. Le détecteur est composé de MCPs (Micro Channel Plates). Ce dernier permet d'obtenir une haute sensibilité.

Le temps de vol des ions est proportionnel à leur énergie cinétique et donc à leur ratio masse/charge (m/z). Ainsi, il va être impossible de distinguer des isomères puisqu'ils possèdent une masse identique. Cet instrument présente une limite de détection d'une dizaine de ppt en fonction de l'espèce et une très grande résolution qui permet de distinguer des composés de masses molaires très proches ($\Delta M/M = 5000$, soient 200 ppm).

Néanmoins, ce mode d'ionisation présente une limite très importante pour notre étude : les nitrates organiques, qui sont des produits importants des réactions étudiées, se fragmentent beaucoup dans les conditions classiques d'utilisation de l'instrument (Müller et al. 2012 ; Aoki, Inomata, and Tanimoto 2007). L'étude d'Aoki, Inomata, and Tanimoto en 2007 a permis la mesure de nitrates organiques d'alkyle C_1 - C_5 en mode d'ionisation H_3O^+ , avec des énergies d'ionisation comprises entre 96 et 147 Td, mais l'identification des espèces est limitée par une très importante fragmentation des composés, même dans les conditions d'énergie les plus faibles. Or, comme il a été vu précédemment, la voie infrarouge ne permet pas la mesure individuelle de ces espèces. Il est donc essentiel de pouvoir les mesurer avec le PTR-ToF-MS.

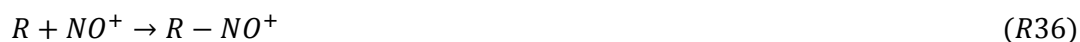
Pour cela, un mode d'ionisation plus « doux » a été développé au LISA par Duncianu et al. 2017 en modifiant les conditions opératoires. En remplaçant le gaz ionisant par de l'air sec ce qui permet de générer des ions NO^+ et en diminuant la valeur du champ électrique E dans le réacteur, la fragmentation des nitrates organiques a pu être fortement diminuée. En parallèle, l'étude a développé un protocole pour mesurer ces espèces en mode H_3O^+ en abaissant également la valeur E/N . Ces deux protocoles ont été testés pour différents nitrates organiques synthétisés au laboratoire (nitrates d'alkyle, hydroxy-nitrates, carbonyl-nitrates et PANs).

Les résultats montrent que dans le mode d'ionisation par NO^+ , l'ionisation peut se faire suivant différents processus :

- par un transfert de charge qui conduit à la détection du composé à sa masse exacte, selon l'équation 35 :



- par formation d'un adduit avec NO^+ qui conduit à la détection du composé à sa masse $M+30$, selon l'équation 36 :



A titre d'exemple, la Figure 26 présente le spectre de masse de la nitroxyacétone ($M = 119 \text{ g.mol}^{-1}$) obtenu en mode d'ionisation NO^+ . La masse principale à laquelle cette molécule est détectée est 149 ($m+30$). On remarque également que dans ces conditions, il y a très peu de fragmentation de la molécule.

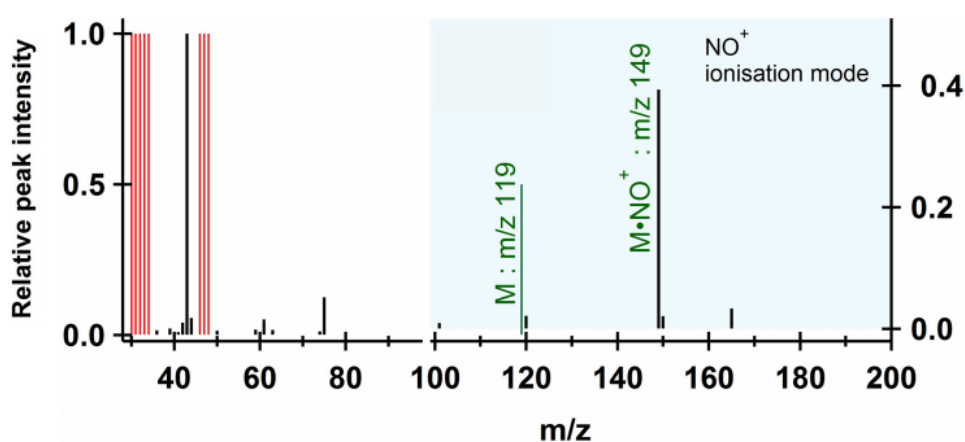


Figure 26 : Spectre de masse du nitroxyacétone obtenu en mode NO^+ . Le spectre expérimental est présenté en noir et les masses attendues en vert (d'après Duncianu et al. 2017).

- Enfin, il est possible d'ioniser la molécule par arrachement d'un groupement fonctionnel, selon l'équation 37 :



Concernant cette dernière réaction, l'étude de M. Duncianu a montré que l'hydroxynitrate s'ionise suivant une réaction hybride avec perte d'un proton. Comme le montre la Figure 27, qui présente le spectre de masse d'un hydroxynitrate dont la masse est 121 g.mol^{-1} , un pic à la masse 120 ($m-1$) a été observé.

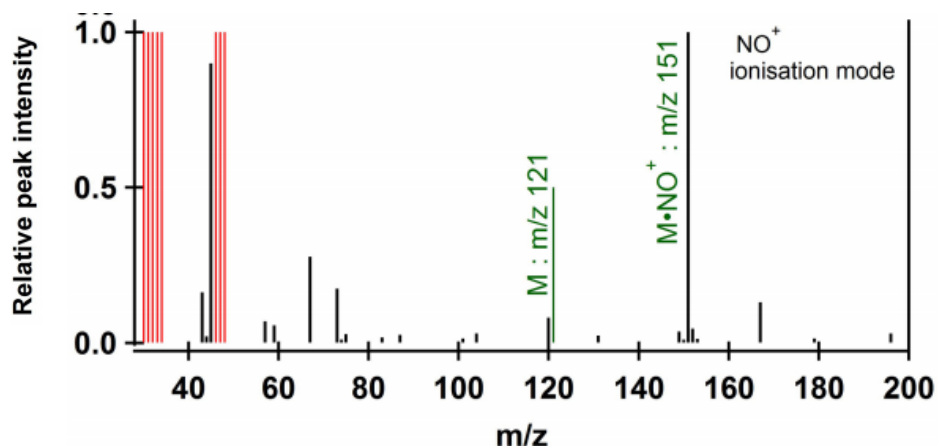


Figure 27 : Spectre de masse du 1-hydroxy-3-nitroxy-propane obtenu en mode d'ionisation NO^+ . Le spectre expérimental est présenté en noir et les masses attendues en vert (d'après Duncianu et al. 2017).

Les comportements d'ionisation des différents standards utilisés dans cette étude sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Réponse de différents nitrates organiques en fonction du mode d'ionisation, d'après Duncianu et al. 2017

Composé	MW ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Ionisation H_3O^+				Ionisation NO^+				
		Signal (m/z)	Sensibilité	LD ($\text{ppt}\cdot\text{min}^{-1}$)	E/N	Signal (m/z)	Sensibilité	LD ($\text{ppt}\cdot\text{min}^{-1}$)	E/N	
nitrate de propyle	105	43	35	5000	70	104	1,1	205	34*	
		59	18,8			135	48,8			
		106	2							
nitrate d'isobutyle	119	57	43,4	5000	70	118	8,3	126	34*	
		73	23			149	78,9			
		120	2							
Nitroxyacétone	119	75	45,4-88,4	70-80	73-75	149	320-331	30-40	45*	
		120	119-144							73-75
		137	127							48*
3-nitroxy-3- méthyl-2-butanone	147	103	38,3	20	74	177	249-265	30-40	39*	
		148	8							74
		165	538							48*
PAN	121	122	7,7	80000	62	151	faible	37	34*	
		104	0,2			120	22,8			
1-hydroxy-3- nitroxy-propane	121	120	0,2	80000	62	151	268	37	34*	
		122	2			167	10,2			
		139	52,6							
		140	38							

* : Le ration E/n a été calculé sans prendre en compte le mode RF.

Ce tableau montre en particulier la sensibilité des différentes voies d'ionisation et les meilleures limites de détection obtenues pour chaque composé et chaque mode d'ionisation. On voit que les limites de détection sont globalement très bonnes pour le mode d'ionisation NO^+ , allant de 30 à 200 ppt. min^{-1} . Pour le mode H_3O^+ , les limites de détection trouvées pour les nitrates d'alkyle et l'hydroxynitrate sont moins bonnes, respectivement de 5 et 80 ppb. min^{-1} . Pour les autres composés, elles apparaissent très similaires à l'autre mode. Grâce à cette méthode et pour la plupart des composés observés, il est donc possible de mesurer des nitrates organiques à de très faibles concentrations.

Les différents comportements d'ionisation vont être une aide pour l'identification des molécules détectées au cours des expériences. De plus, au cours de cette étude, les deux modes d'ionisation présentés ont été utilisés, afin de comparer les produits détectés et leurs comportements d'ionisation et ainsi de faciliter leur identification. Les conditions opératoires utilisées dans ce travail et qui s'appuient sur les travaux de Duncianu et al. sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résumé des paramètres d'utilisation du PTR-ToF-MS dans ce travail

	H_3O^+ Expériences cinétiques	H_3O^+ Expériences mécanistiques	NO^+ , mode RF
Pression dans la décharge (mbar)	1.9	1.5	1.4
Pression dans le réacteur (mbar)	1.5	1.0	1.1
Température du réacteur et de la ligne de prélèvement (K)	313	313	313
Tension appliquée au réacteur (V)	390	179	90
E/n (Td)	134	116	40*

* : Le ratio E/n a été calculé sans prendre en compte le mode RF.

Pour les expériences de cinétique, durant lesquelles le PTR-ToF-MS a été utilisé exclusivement pour la mesure du COVB, la configuration classique conduisant à la meilleure limite de détection pour le COVB a été utilisée. Dans le cas des expériences mécanistiques, le mode d'ionisation NO^+ a été privilégié avec des conditions d'ionisation douces. Enfin, le mode d'ionisation H_3O^+ a été utilisé dans les conditions les plus proches de celles de l'étude de Duncianu et al. 2017, et afin de comparer les masses détectées dans les expériences mécanistiques.

Les spectres de masse ont été traités avec le logiciel GRAMS/AI, complété d'une extension dédiée au PTR-MS. Dans un premier temps, les spectres sont recalibrés en masse en fixant les masses pour au moins deux pics correspondant à des espèces connues et présentes tout au long de l'expérience. Le traitement consiste ensuite à intégrer les aires des pics d'intérêt aboutissant ainsi à un profil des aires, proportionnelles aux concentrations des espèces, en fonction du temps.

Pour que la technique soit quantitative, il faut calibrer l'instrument avec des standards, et ainsi déterminer la réponse au PTR-ToF-MS de ces molécules. Dans le cadre de cette étude, la principale limite de cette technique est que les standards n'étaient pas disponibles. Ainsi, cette analyse n'a pas été quantitative, mais uniquement qualitative. Dans le cas particulier des nitrates organiques, elle a permis d'identifier individuellement les différentes molécules formées grâce à la connaissance des processus d'ionisation des différentes familles de nitrates. Cette analyse a été complétée de la quantification des nitrates organiques totaux par IRTF.

2.3.1.5 Analyseurs d'O₃ et de NO_x

Deux types d'analyseurs commerciaux *ex situ* ont été utilisés pour mesurer directement les concentrations de NO_x et d'O₃ (uniquement sur CESAM car ils font partie de son parc analytique dédié) :

Analyseur commercial de NO_x Horiba® APNA 370®

Sa mesure est basée sur le principe de la chimiluminescence. La mesure des NO_x se décompose en deux parties : la mesure directe du NO et des NO_x totaux. La concentration de NO₂ est obtenue indirectement en soustrayant NO aux NO_x.

- Le NO prélevé est dans un premier temps converti en NO₂* (NO₂ dans un état excité) par réaction avec l'ozone ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$). Cette molécule se désexcite ensuite ($\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$) conduisant à l'émission d'une radiation de chimiluminescence. L'intensité de cette radiation est proportionnelle à la concentration de NO dans le milieu.
- Un second mode fait passer le mélange prélevé dans un four convertisseur de molybdène (450°C) avant réaction avec l'ozone. Le NO₂ du milieu est converti en NO, et sur le même principe que précédemment la quantité de NO est ensuite mesurée. Cette mesure aboutit donc à la concentration totale en NO_x.

La mesure est réalisée toutes les minutes et le débit de prélèvement de l'instrument est de 0,8 L/min. La limite de détection est de 0,5 ppb. Il est à noter que la mesure du NO₂ et des NO_x peut être biaisée par des interférences avec d'autres composés azotés présents dans le milieu (HONO, HNO₃, nitrates organiques) qui peuvent également être convertis en NO par le convertisseur catalytique.

Analyseur d'O₃ Horiba® APOA 370®

Il mesure l'ozone grâce à son absorption UV à 254 nm, qui correspond à sa section efficace la plus élevée. La mesure est réalisée toutes les minutes et le débit de prélèvement est de 0,8 L/min. La limite de détection est de 0,5 ppb. Des interférences peuvent également affecter la mesure de l'ozone. C'est le cas en particulier de certains COV qui absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde.

2.3.2 Analyse de la phase particulaire

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, la réaction entre les COVB et le radical nitrate est un précurseur important d'aérosols. En effet, une partie des produits d'oxydation, du fait de leurs faibles volatilités, peut passer en phase particulaire. Il convient donc de suivre ces aérosols à l'aide de plusieurs techniques présentées dans la partie suivante.

2.3.2.1 SMPS

Dans le but de mesurer la distribution en taille des particules, un spectromètre de mobilité électrique (SMPS où Scanning Mobility Particle Sizer) a été connecté à CESAM. Il est constitué de deux instruments : un analyseur à mobilité différentielle (DMA, TSI, modèle 3080) couplé à un compteur de particules (CPC, TSI, modèle 3010 et 3775). Le DMA, dont le fonctionnement est présenté en Figure 28, trie les particules en fonction de leur mobilité électrique puis le CPC (Figure 29) compte les particules par classe de taille.

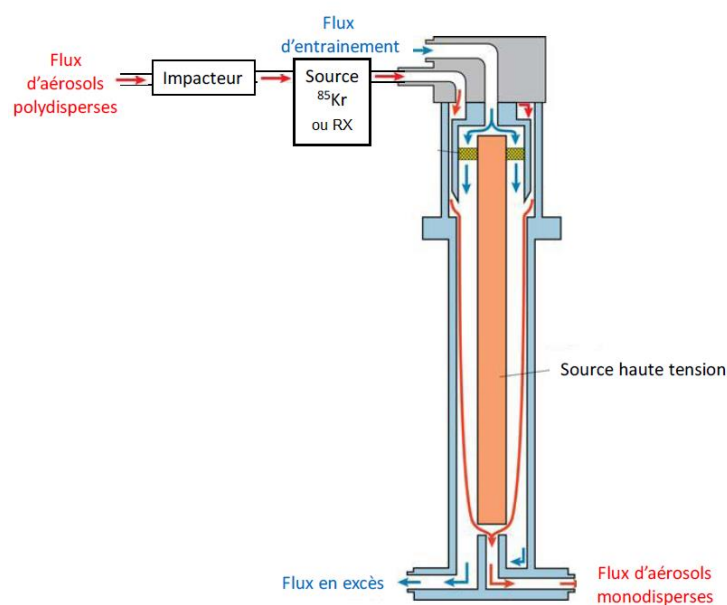


Figure 28 : Principe de fonctionnement du DMA

Dans un premier temps, pour éliminer les aérosols grossiers, le flux de particules passe à travers un impacteur, avec un débit compris entre 0.2 et 0.8 LPM. En sortie, les particules sont chargées électriquement par une source à une source radioactive (^{85}Kr). Les particules sont entraînées par un flux d'air sec dans le DMA et sont sélectionnées en fonction de leur mobilité électrique, qui est proportionnelle à leur diamètre. Une gamme de tension électrique est balayée dans le temps par l'électrode centrale (la source haute tension) correspondant à une gamme de diamètres. Les aérosols sont entraînés par un flux d'air propre, appelé flux d'entraînement (« sheath flow »). Au cours de ces travaux, le flux d'entraînement a été fixé à 2 LPM et le flux d'aérosols à 0.2 LPM. Ces conditions permettent la mesure d'une gamme de tailles comprise entre 19.2 et 881.7 nm. D'après les recommandations d'utilisation fournies par TSI, il est conseillé de travailler avec un flux d'entraînement dix fois plus élevé que le flux d'aérosols afin de réduire les incertitudes sur la mobilité électrique.

Les aérosols échantillonnés sont ensuite comptés à l'aide du CPC. La Figure 29 présente le schéma du principe de fonctionnement du DMA.

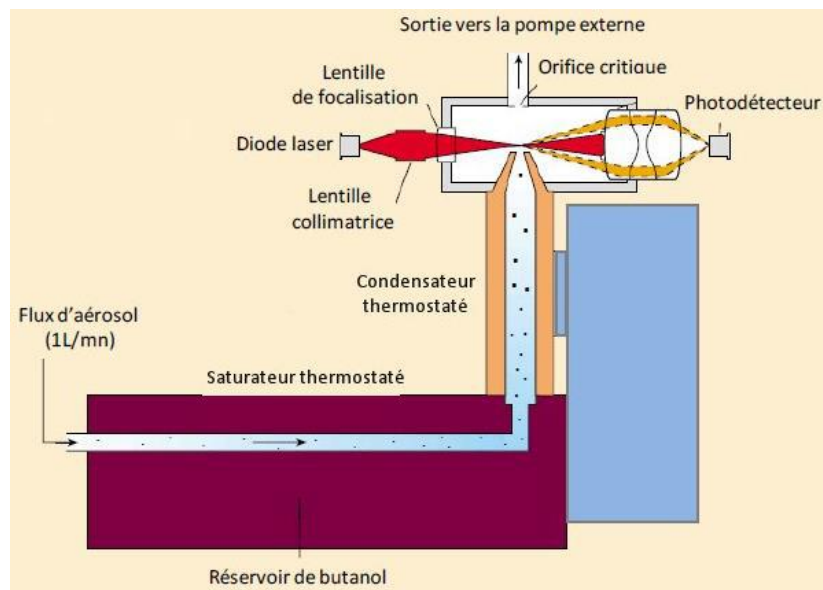


Figure 29 : Principe de fonctionnement du CPC

Le flux de particules monodisperses passe, dans un premier temps, à travers un réservoir chauffé et saturé en vapeur de butanol. Ce flux saturé arrive au condensateur refroidi afin d'augmenter la taille des particules par condensation du butanol sur celles-ci, et ainsi permettre leur détection par méthode optique. Les particules sont soumises à une source lumineuse laser et les photons diffusés par les particules sont détectés par un photomultiplicateur.

Les données fournies par le SMPS sont des distributions granulométriques c'est-à-dire un nombre de particules en fonction de leur taille. En compilant l'ensemble des distributions granulométriques obtenues lors des expériences, il est possible d'obtenir un profil d'évolution de la concentration en aérosols dans la chambre.

Pour calculer les rendements de production d'aérosols, il est nécessaire de travailler avec des masses. En considérant que les particules sont sphériques et non poreuses, la concentration massique C_m peut être approximée à partir de la concentration en nombre N_i et du diamètre géométrique, D_i , de chaque classe de taille i , ainsi que de la masse volumique ρ (équation 7):

$$C_m = \sum_i N_i \times \frac{\pi}{6} \times D_i^3 \times \rho \quad (F7)$$

Pour effectuer ce calcul, nous avons donc besoin d'estimer la masse volumique de l'AOS. Dans la littérature, plusieurs études ont utilisé la valeur de $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ (Fry et al. 2014; Draper et al. 2015), considérée comme étant la densité de l'aérosol organique secondaire. Cette valeur a été déterminé par Hoyle et al. 2011 et calculée de nouveau par Boyd et al. 2015. C'est donc cette valeur qui a été utilisée dans cette étude, et, dans le cas des comparaisons avec d'autres études, les données seront ramenées à la densité de $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ si la densité utilisée est différente.

L'incertitude sur la concentration massique fournie par le SMPS se décompose en trois parties (Lamkaddam 2017) :

- L'incertitude sur la calibration du DMA, estimée à $\pm 7\%$.
- L'incertitude sur les diamètres, correspondant à l'incertitude sur la mesure et le traitement du SMPS, fournie par le fournisseur. Elle est estimée à $\pm 6\%$.
- L'incertitude sur la mesure du CPC, vérifiée régulièrement par TSI. Elle est certifiée à $\pm 5\%$.

L'incertitude totale sur la concentration massique est donc estimée à $\pm 18\%$.

Dans les cas où la distribution mesurée sort de la gamme de mesure du SMPS (si les particules ont des diamètres supérieurs à 882 nm), un autre instrument de mesure a été utilisé.

2.3.2.2 Palas Welas

Le Welas[®] digital 2000 de Palas, permet de mesurer les particules comprises entre 0,3 et 17 μm . Il repose sur une mesure optique de la taille des particules, et son principe est présenté en Figure 30.

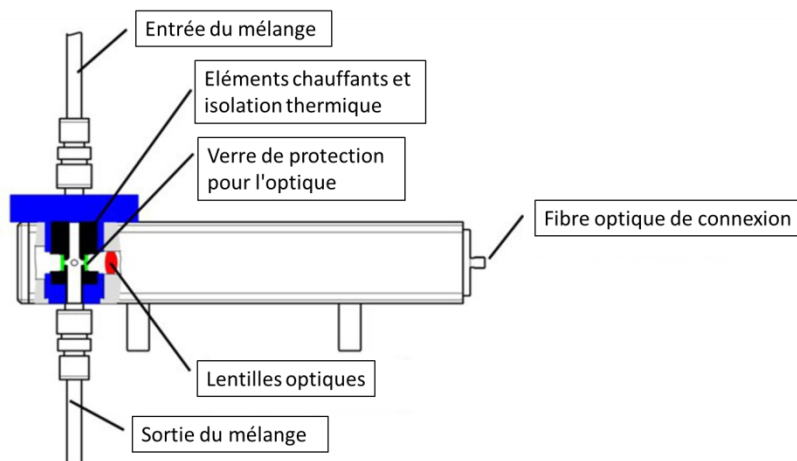


Figure 30 : Schéma du Palas Welas

Le Welas fonctionne comme un compteur optique de particules : le mélange prélevé dans la chambre passe à travers un système optique délimité et éclairé par une source de lumière blanche. Ce passage génère une diffusion du signal lumineux, proportionnelle à la concentration et à la taille des particules. Ce signal est ensuite conduit via une fibre optique à une unité de contrôle qui le convertit en taille (en émettant des hypothèses sur leur forme et sur leur coefficient de diffusion).

Cette technique s'est révélée inutilisable en cas de forte production d'aérosols (supérieure à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$) du fait du logiciel utilisé pour le contrôle de l'instrument. En effet, celui-ci possède une mémoire très limitée qui est très rapidement saturée, ce qui empêche l'enregistrement des données.

Les deux techniques présentées auparavant ne permettent pas de déterminer la composition des aérosols. Ainsi, des prélèvements de la phase particulaire ont été réalisés.

2.3.2.3 Prélèvement sur filtre et analyse de la phase particulaire

Les deux instruments précédents ne fournissant qu'une information sur le nombre et la taille des particules, il est nécessaire de les compléter par une analyse de la composition chimique de la phase particulaire. Des prélèvements sur filtres ont donc été réalisés et la Figure 31 présente le montage utilisé.

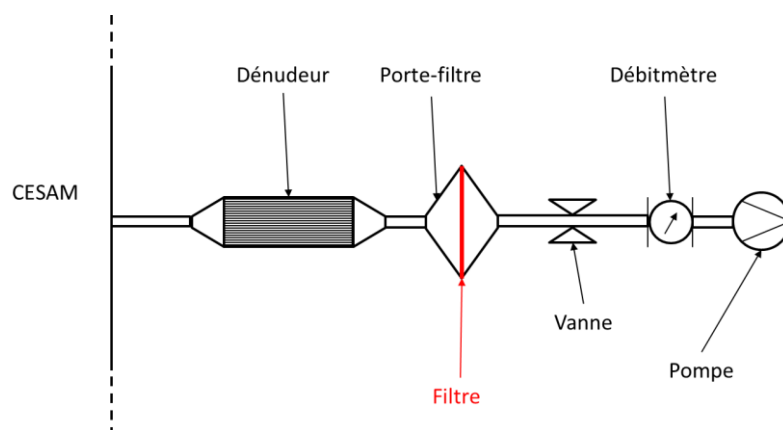


Figure 31 : Dispositif de prélèvement sur filtre des aérosols

Les prélèvements ont été faits lors des expériences dans CESAM sur des filtres en fibre de verre (Whatman gf/f, 47 nm de diamètre), à travers un dénudeur à charbon actif permettant de piéger les composés gazeux. La caractérisation du dispositif de prélèvement a été réalisée par N. Maurin en 2013 (Maurin, 2013). La conclusion principale est que les conditions optimales de piégeage des composés gazeux et de transmission des aérosols sont obtenues pour un débit de 3L/min. Le débit de prélèvement lors des expériences a donc été fixé à cette valeur. Pour le réglage du débit, un système de vanne et de débitmètre (TSI, série 4100) a été utilisé.

Le dénudeur et les porte-filtres sont préalablement nettoyés trois fois au dichlorométhane (99%, VWR) pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons avant chaque expérience. Les feuilles de charbon actif sont remplacées avant chaque utilisation. Les filtres sont également nettoyés trois fois au dichlorométhane au bain à ultrasons puis pyrolysés à 450°C pendant 12 heures. L'ensemble de manipulations après lavage est effectué sous une hôte à flux laminaire. Ce protocole de nettoyage a été utilisé précédemment au cours de la thèse de Lamkaddam 2017. Afin de vérifier la propreté des filtres et du système, des blancs sont réalisés avant chaque prélèvement.

Les prélèvements ont été réalisés de façon à prélever le plus possible de particules. Ainsi les durées de prélèvement ont varié entre 3 et 5 heures à partir du début de l'oxydation du COVB. Deux prélèvements ont été réalisés en parallèle afin de disposer de deux échantillons à analyser. Après le prélèvement, les filtres ont été emballés dans du film aluminium et stockés à -18°C jusqu'à leur analyse.

Plusieurs techniques ont été envisagées pour analyser la composition de la phase particulaire à partir de ces filtres. Les nitrates organiques étant des produits majeurs des réactions étudiées, une technique capable de les mesurer était nécessaire. Nous avons choisi la spectrométrie infrarouge de manière à estimer la concentration en nitrates organiques totaux dans l'AOS. D'autres échantillons

ont été stockés en vue de futures analyses avec des techniques complémentaires permettant une analyse plus complète de la composition chimique de la phase particulaire (en particulier par LC-MS ou SFE-GC-MS (extraction par un fluide supercritique couplée en ligne à la GC-MS)). Faute de temps, ces analyses complémentaires n'ont pu être réalisées.

Le protocole d'analyse par spectrométrie infrarouge est inspiré du protocole utilisé par Rindelaub, McAvey, and Shepson 2015, et permet de quantifier les nitrates organiques totaux dans l'AOS. Les filtres ont d'abord été placés dans 5 mL de tétrachlorométhane (CCl_4) et placés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes pour l'extraction. Ce solvant a été choisi pour sa faible absorption dans l'infrarouge. Pour éviter une surestimation de la concentration causée par l'évaporation du solvant au cours de l'extraction, la solution est ensuite transférée dans une éprouvette graduée, et complétée jusqu'à 5 mL avec du CCl_4 . Des tests visant à vérifier l'efficacité d'extraction des nitrates organiques ont été réalisés à partir de standards. Les résultats sont présentés en annexe 2. Ils ont montré que les faibles écarts observés entre les concentrations théoriques et les concentrations mesurées (inférieures à 10%) sont explicables par les incertitudes liées au protocole expérimental.

L'analyse a ensuite été réalisée dans des cellules en KBr de 1 d'épaisseur (Perkin Elmer) à l'aide d'un spectromètre IRTF (Perkin Elmer Spectrum BX). L'absorption des nitrates organiques a été calibrée au préalable à partir de deux standards, le nitrate de tert-butyle et le 3-nitrooxypropanol (synthétisé au laboratoire). La Figure 32 montre un spectre obtenu lors de la calibration du nitrate de tert-butyle pour une concentration de $8,70 \times 10^{-3}$ mol/L.

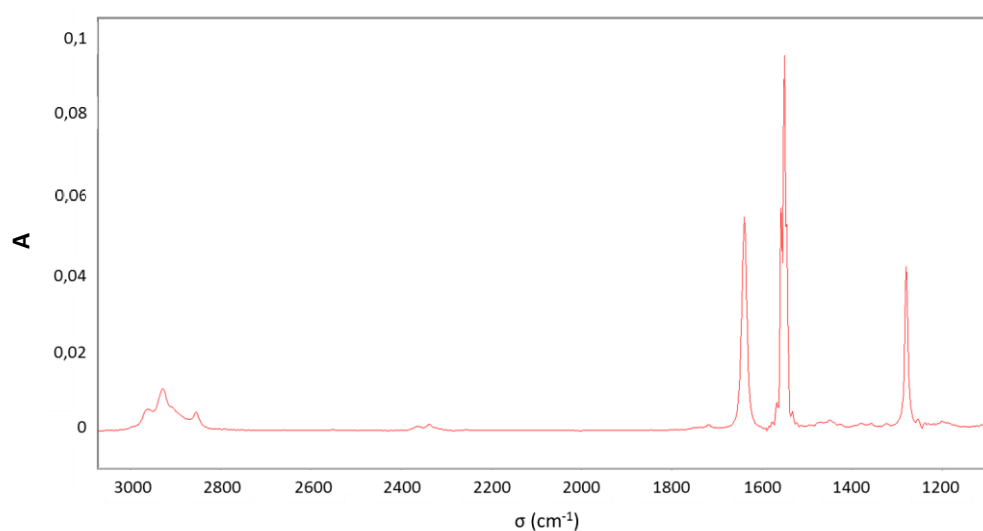


Figure 32 : Spectre calibré du nitrate de tert-butyle pour une concentration de $8,70 \times 10^{-3}$ mol/L.

La calibration des spectres a été réalisée sur la bande d'absorption centrée à 1280 cm^{-1} qui est caractéristique du groupement $-\text{ONO}_2$. Les bandes d'absorption ont été intégrées entre 1264 et 1310 cm^{-1} et ont conduit aux valeurs d'IBI suivantes : $510 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour le nitrooxypropanol et $580 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour le nitrate de tert-butyle. L'écart entre ces deux valeurs étant faible, nous avons considéré que la section efficace de cette bande d'absorption variait peu avec la nature des nitrates organiques (ce qui a également été observé pour les spectres en phase gazeuse). Nous avons finalement retenu la valeur moyenne de $557 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ (entre 1264 et 1310 cm^{-1}).

2.4 Corrections et traitements des données

L'ensemble des données obtenues à l'aide des techniques présentées ci-dessus ont nécessité des traitements pour les corriger des artéfacts liés aux expériences en chambre de simulation puis en déduire des valeurs caractéristiques (constantes cinétiques ou rendements de formation).

2.4.1 Correction de la dilution

Le prélèvement par les instruments entraînant une baisse de la pression dans la chambre, un système de compensation a été utilisé pour maintenir la pression constante mais qui a, de fait, conduit à une dilution du mélange. Les données ont donc été corrigées de la dilution suivant une méthode développée dans la thèse de N. Maurin en 2013, et dont le principe et la démonstration sont présentés plus en détail en annexe 3. Elle se fait en calculant la quantité de matière prélevée et en l'ajoutant à la quantité mesurée dans la chambre. En connaissant le volume prélevé dans la chambre et la concentration mesurée, il est possible de calculer la concentration théorique en absence de prélèvement. Pour cela, le débit de compensation est utilisé pour connaître la somme des débits de prélèvement. La formule utilisée est alors la suivante et la correction est réalisée point par point :

$$m(t)_{\text{corrigé}} = m(t-1)_{\text{corrigé}} + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m(t-1)_{\text{mesuré}} e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t} \quad (F8)$$

avec $m(t)_{\text{corrigé}}$ la quantité de matière corrigée au temps t , $m(t-1)_{\text{corrigé}}$ la quantité de matière corrigée au temps $t-1$, $\Delta m_{\text{mesuré}}$ la variation de la quantité de matière mesurée, Q_p (L/min) le débit de prélèvement total (= au débit de compensation), V le volume de la chambre (L), $m(t-1)_{\text{mesuré}}$ la quantité de matière à $t-1$ non corrigée et Δt l'intervalle de temps entre 2 points.

2.4.2 Correction de la perte physique aux parois

En plus de la correction de la dilution présentée ci-dessus, les distributions d'AOS ont été corrigées du dépôt physique des particules aux parois. Cette correction est basée sur une

méthodologie présentée dans la thèse de Lamkaddam en 2017 qui a étudié les caractéristiques du dépôt des aérosols dans CESAM. Les constantes de vitesse de dépôt des particules k_w ont été déterminées en fonction de leur diamètre D_p à partir d'expériences de contrôles réalisées avec des particules de sulfate d'ammonium de densité $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$. La Figure 33 présente les résultats obtenus lors de cette étude. Un modèle de Lai and Nazaroff (2000), prenant en compte plusieurs paramètres (forme et dimensions du réacteur, densité des particules) pour déterminer les constantes de dépôt a été appliqué à ces données.

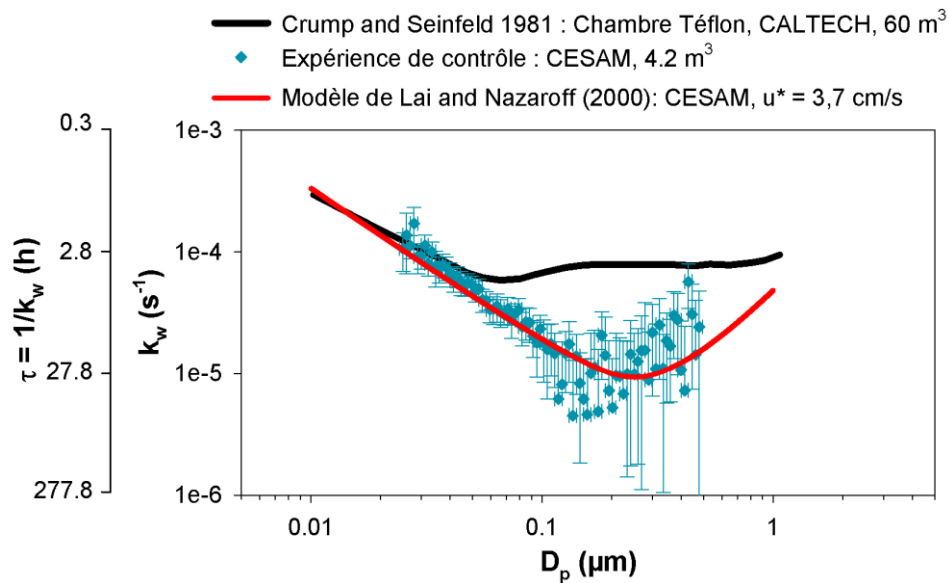


Figure 33 : Constante de vitesse de dépôt des particules (k_w) en fonction de leur diamètre (D_p) : comparaison des observations expérimentales et des valeurs calculées par le modèle de Lai and Nazaroff (2000) avec une densité de 1.77 g/m^3 et une vitesse de frottement (u^*) de 3.7 cm/s dans CESAM et aux données de Crump and Seinfeld (1981) dans la chambre en Téflon de CALTECH (Pasadena, Californie), d'après Lamkaddam 2017.

Un très bon accord est obtenu entre la sortie du modèle et les constantes de dépôt mesurées. Pour l'AOS, ce même modèle sera utilisé en recalculant les vitesses de dépôt pour une densité de $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$. La concentration en nombre mesurée ($N_{\text{mesurée}}$) au cours des expériences de formation d'AOS peut ainsi être corrigée du dépôt aux parois par la formule 9 :

$$N_{\text{corrigée}}(t) = N_{\text{mesurée}}(t) + k_w \int_0^t N_{\text{mesurée}} dt \quad (F9)$$

Il est à noter que dans CESAM, cette correction est généralement très faible comme le confirment les temps de vie élevés des aérosols dans le réacteur. L'étude de Lamkaddam (2017) avait également mis en évidence une perte des espèces semi-volatiles aux parois pour les expériences d'oxydation longues, entraînant un « amincissement » progressif de l'aérosol (diminution du

diamètre). Néanmoins, dans le cadre des oxydations rapides des COVB dans nos expériences, ces pertes se sont révélées négligeables.

2.4.3 Traitement des données

2.4.3.1 La méthode de cinétique relative

La méthode de cinétique relative consiste à suivre la décroissance du COV étudié, relativement à celle d'un composé de référence dont la constante de vitesse avec l'oxydant est bien connue. Son principal avantage est qu'elle ne nécessite pas la connaissance des concentrations en radical nitrate. Cette méthode implique toutefois que le composé de référence ne réagisse pas avec le COV étudié et qu'il ne soit ni un précurseur ni un produit de celui-ci. On choisit généralement un composé de référence qui possède une constante de vitesse du même ordre de grandeur que celle attendue pour le composé étudié afin que les deux composés soient consommés à des vitesses proches.

Les deux réactions 38 et 39, de constantes de vitesse k_{COVB} et k_{Ref} ont lieu dans le réacteur en même temps :



Considérant que le radical NO_3 est le seul puits des deux composés et que ces derniers ne sont pas produits l'un de l'autre, on obtient les équations de vitesse 10 et 11, puis 12 et 13 :

$$\frac{-d[COVB]}{dt} = k_{COVB}[NO_3][COVB] \quad (F10)$$

$$\frac{-d[Ref]}{dt} = k_{Ref}[NO_3][Ref] \quad (F11)$$

$$\frac{-d[COVB]}{[COVB]} = k_{COVB}[NO_3]dt \quad (F12)$$

$$\frac{-d[Ref]}{[Ref]} = k_{Ref}[NO_3]dt \quad (F13)$$

En faisant le rapport de ces équations, on obtient l'équation 14 :

$$\frac{\frac{-d[COVB]}{[COVB]}}{\frac{-d[Ref]}{[Ref]}} = \frac{k_{COVB}}{k_{Ref}} \quad (F14)$$

En intégrant l'équation 14 entre un temps 0 et un temps t, on obtient l'équation de droite suivante :

$$\ln\left(\frac{[COVB]_0}{[COVB]_t}\right) = \frac{k_{COVB}}{k_{Ref}} \ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right) \quad (F15)$$

Où $[COVB]_0$ et $[Ref]_0$ sont les concentrations initiales (avant le début de l'oxydation) du COVB et du composé référence et $[COVB]_t$ et $[Ref]_t$ les concentrations au temps t. En traçant $\ln\left(\frac{[COVB]_0}{[COVB]_t}\right)$ en fonction de $\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)$, on obtient une droite dont le coefficient directeur est $\frac{k_{COVB}}{k_{Ref}}$. Connaissant la constante du composé référence, il est possible de calculer celle du COVB.

Cette mesure dépend ainsi de la détermination de la constante de vitesse du composé de référence et de sa fiabilité. Il est donc nécessaire que le composé de référence ait fait l'objet de plusieurs déterminations, et surtout qu'elles soient en accord. Or, ce critère est particulièrement complexe à remplir, considérant le nombre restreint d'études cinétiques réalisées sur la réactivité avec le radical nitrate. Le nombre de composés de référence possible est donc relativement limité. De plus, les constantes de vitesse des réactions avec le radical NO_3 fournies par la littérature sont souvent moins précises que celles portant sur la réactivité du radical OH. Ainsi, cette incertitude se répercute directement sur l'incertitude associée à la constante de vitesse déterminée par la méthode de cinétique relative.

En considérant que la dispersion des points est due à l'incertitude sur la quantification de l'aire des pics, et qu'elle est prise en compte par l'écart type sur la pente de la régression linéaire, l'incertitude totale sur la constante de vitesse est finalement calculée comme la somme des incertitudes relatives sur la pente de la droite p et sur la constante de vitesse du composé référence k_{Ref} (formule 16).

$$\frac{\Delta k_{COVB}}{k_{COVB}} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta k_{Ref}}{k_{Ref}} \quad (F16)$$

A titre indicatif, les incertitudes sur les points expérimentaux sont montrées sur les graphes. On calcule tout d'abord l'incertitude sur les concentrations du COVB et du composé de référence en prenant deux fois l'écart-type sur les concentrations mesurées avant l'oxydation, ce qui permet

d'estimer la variabilité sur la quantification des deux composés. Elle résulte principalement du bruit sur les signaux et de l'incertitude liée à la quantification des aires des pics. A partir de ces incertitudes, on calcule l'incertitude sur les points de la droite de cinétique en se basant sur la méthode de Brauers et Finlayson-Pitts, 1997. Ainsi l'incertitude $\Delta \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$ sur $\ln \left(\frac{[COVB]_0}{[COVB]_t} \right)$ ou $\ln \left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right)$ est calculée avec la formule 17 :

$$\Delta \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = \frac{\Delta C}{C_0} \sqrt{1 + \frac{C_0^2}{C^2}} \quad (F17)$$

Avec ΔC l'incertitude sur les concentrations, C_0 la concentration initiale, et C la concentration au temps t .

Une part importante de l'incertitude sur la constante de vitesse obtenue par cinétique relative peut être due à l'incertitude sur la constante du composé de référence. Le choix de ce dernier est donc stratégique.

Deux composés de référence ont été utilisés dans cette étude : le 2,3-diméthyl-2-butène et le 2-méthyl-2-butène avec respectivement $k_{2,3\text{-diméthyl-2-butène}} = (5,5 \pm 1,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{2\text{-méthyl-2-butène}} = (9,6 \pm 1,6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces deux composés n'ayant pas fait l'objet de recommandation par l'IUPAC, ces constantes ont été obtenues en faisant la moyenne de l'ensemble des valeurs fournies par la littérature et présentées dans le Tableau 9. Leurs incertitudes ont été calculées comme étant deux fois l'écart-type sur les deux populations de valeurs. On peut noter que les incertitudes calculées permettent d'inclure l'ensemble des valeurs fournies par la littérature. Notons également que dans le Calvert et al. 2015, des recommandations ont été faites pour ces deux composés mais les incertitudes fournies, 150 % et 30% pour respectivement le 2-3-diméthyl-2-butène et le 2-méthyl-2-butène, nous paraissaient surestimées compte tenu de la dispersion des mesures. C'est la raison pour laquelle des valeurs de constantes et leurs incertitudes ont été proposées dans ce travail.

Tableau 9 : Constantes de vitesse des réactions entre le radical nitrate et les 2-méthyl-2-butène et 2,3-diméthyl-2-butène fournies par la littérature.

Composé	k (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence (méthode)
2-3-diméthyl-2-butène	(5,49 ± 0,42) × 10 ⁻¹¹	Berndt, Kind, and Karbach 1998 (CA ^a)
	(4,10 ± 0,4) × 10 ⁻¹¹	Benter et al. 1992 (CA ^a)
	(4,50 ± 0,4) × 10 ⁻¹¹	Lancar et al. 1991(CA ^a)
	(3,84 ± 0,38) × 10 ⁻¹¹	Rahman et al. 1988 (CA ^a)
	(5,72 ± 0,57) × 10 ⁻¹¹	Atkinson, Aschmann, and Pitts 1988 (CR ^b : trans-2-butène)
	(5,7 ± 0,8) × 10 ⁻¹¹	Atkinson et al. 1984a (CR ^b : trans-2-butène)
	(5,7 ± 1,0) × 10 ⁻¹¹	Atkinson et al. 1984b (CR ^b : trans-2-butène)
2-méthyl-2-butène	(1,03 ± 0,09) × 10 ⁻¹¹	Berndt, Kind, and Karbach 1998 (CA ^a)
	(8,40 ± 0,60) × 10 ⁻¹²	Benter et al. 1992 (CA ^a)
	(9,40 ± 0,66) × 10 ⁻¹²	Atkinson, Aschmann, and Pitts 1988 (CR ^b : trans-2-butène)
	(1,05 ± 0,12) × 10 ⁻¹¹	Atkinson et al. 1984a (CR ^b : trans-2-butène)
	(9,52 ± 0,29) × 10 ⁻¹²	Atkinson et al. 1984b (CR ^b : trans-2-butène)

^a : Cinétique absolue ; ^b : Cinétique relative

2.4.3.2 La méthode de cinétique absolue

La méthode de cinétique absolue permet la mesure directe de la constante de vitesse d'une réaction. Elle nécessite la connaissance des concentrations du COVB et du radical NO₃. Considérant la réaction 40 :



Et en faisant l'hypothèse que le COVB a pour seul puit la réaction avec le radical nitrate, on peut établir l'équation de vitesse de la réaction :

$$\frac{-d[COVB]}{dt} = k_{COVB}[NO_3][COVB] \quad (F18)$$

Si les variations de temps et de concentration de COVB sont petites, on peut faire l'approximation qu'il s'agit de variations élémentaires. On obtient alors l'équation 19 :

$$-\Delta[COVB] = k_{COVB}[NO_3][COVB]\Delta t \quad (F19)$$

Où $\Delta[COVB]$ correspond à la variation de la concentration du COVB entre un temps t et un temps t+1, $[COVB]$ et $[NO_3]$ correspondent aux concentrations moyennes durant l'intervalle de temps considéré et sont donc obtenues en moyennant les concentrations mesurées aux temps t et t+1. Dans ces conditions, les variations de concentrations de NO₃ et du COVB entre deux spectres doivent être relativement faibles afin de légitimer l'emploi de cette méthode.

En traçant $-\Delta[COVB]$ en fonction de $[NO_3][COVB]\Delta t$, on obtient une droite dont le coefficient directeur correspond à la constante de vitesse du COVB avec NO_3 (k_{COVB}). Cette technique nécessite donc la connaissance précise des concentrations en COVB et en NO_3 .

L'incertitude finale sur la constante de vitesse correspond à deux fois l'écart-type sur la pente. A titre indicatif, les incertitudes sur les points expérimentaux sont montrés sur les courbes. L'incertitude sur la valeur k_{COVB} est obtenue en connaissant les incertitudes sur $[COVB]$, $[NO_3]$ et Δt (ce dernier est généralement négligeable). L'incertitude sur $[COVB]$ est calculée comme deux fois l'écart-type sur les concentrations mesurées avant l'oxydation, après avoir vérifié qu'elles sont bien stables. La quantification de l'incertitude sur le radical nitrate est effectuée en prenant en compte l'incertitude sur la mesure par l'IBB-CEAS. Pour cela, l'incertitude générée par le traitement des spectres a été additionnée à celle sur la section efficace du radical nitrate. Une description plus précise de cette quantification sera faite dans le chapitre 3.

2.4.3.3 Calcul des rendements de formation des produits

Lorsque la quantification de la concentration des produits a été réalisée, il est possible de déterminer leurs rendements de formation. Cette valeur, exprimée en pourcentage, représente la proportion de précurseur qui est transformé en ce produit.

2.4.3.3.1 Phase gazeuse

Grâce aux valeurs de concentration fournies par la voie IRTF, à la fois celle du précurseur et celle de certains produits, les rendements de production des produits ont été calculés suivant l'équation de droite suivante :

$$-\Delta[COVB] = Y[Produit] \quad (F20)$$

En traçant cette droite, on peut identifier si le produit est primaire (de première génération) ou secondaire (de seconde génération). Dans le cas d'un produit primaire, le rendement est calculé à partir de la pente à l'origine.

2.4.3.3.2 Phase particulaire

L'analyse des filtres par spectrométrie infrarouge nous a permis de déterminer les concentrations totales (exprimées en mol/L) de nitrates organiques au sein de la phase particulaire. La concentration en nitrates organiques $[NO]$ exprimée en molécule.cm⁻³ est obtenue avec la formule 21 :

$$[NO](\text{molécule. cm}^{-3}) = \frac{[NO](\text{mol. L}^{-1})V_{\text{extr}}N_A}{D_{\text{prel}}t_{\text{prel}}} \quad (F21)$$

Avec V_{extr} le volume d'extraction exprimé en L, N_A le nombre d'Avogadro (en mol^{-1}), D_{prel} le débit de prélèvement des aérosols (en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) et t_{prel} les temps de prélèvement (en min).

Il est intéressant de comparer ces concentrations aux masses totales d'aérosols mesurées dans la chambre afin d'estimer le pourcentage de nitrates organiques au sein de la phase particulaire. Pour passer d'une concentration moléculaire à une concentration massique, nous avons estimé la masse molaire des nitrates organiques formés en nous basant sur les molécules détectées au cours de ce travail par PTR-MS et sur les travaux antérieurs de Rindelaub, McAvey, and Shepson 2015. Nous avons utilisé un produit caractéristique qui contient une fonction nitrate et une fonction hydroxyle de masse molaire égale à $215 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$) et à $281 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$) pour les produits d'oxydation des monoterpènes et des sesquiterpènes, respectivement. Cette hypothèse génère évidemment une forte incertitude sur l'estimation du pourcentage de nitrates organiques au sein de l'aérosol.

2.4.3.4 Rendements d'AOS

Dans les chambres de simulation, les concentrations particulières peuvent se révéler très élevées et donc peu représentatives des conditions atmosphériques. Afin de se ramener à des concentrations particulières typiques de l'atmosphère, il est utile de pouvoir extrapoler les résultats obtenus en chambres de simulation à de plus petites masses d'aérosols par le développement de paramétrisations qui peuvent être intégrées dans les modèles de chimie-transport. Différentes méthodes empiriques sont utilisées.

L'une des paramétrisations couramment utilisées est basée sur un modèle à deux produits, appelé modèle d'Odum (Odum et al. 1996). Ce modèle permet de s'affranchir de la complexité du système réactionnel en considérant que la réaction est réduite à la production de deux produits qui se partagent entre la phase particulaire et la phase gazeuse. Ce modèle nécessite la connaissance du rendement de formation d'AOS (Y) qui est une caractéristique de la production d'AOS pour un précurseur donné. Y est défini par l'expression suivante :

$$Y = \frac{M_o}{\Delta HC} \quad (F22)$$

avec M_o , la concentration massique d'AOS formé et ΔHC , la concentration massique de précurseur ayant réagi.

Les auteurs de ce modèle ont démontré une forte corrélation entre le rendement de formation Y et la concentration massique d'aérosols organiques présents dans le milieu. En effet plus la masse d'aérosols est grande, plus il y aura de noyaux de condensation favorisant la condensation des produits semi-volatils et plus le rendement de formation d'AOS sera élevé. En traçant le rendement en fonction de la masse d'aérosols M_o (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), il est donc possible d'ajuster les rendements en faisant l'hypothèse que la phase particulaire est formée à partir de deux produits semi-volatils hypothétiques selon l'expression suivante (F23) :

$$Y = M_o \left[\frac{\alpha_1 K_{p,1}}{1 + K_{p,1} M_o} + \frac{\alpha_2 K_{p,2}}{1 + K_{p,2} M_o} \right] \quad (F23)$$

avec (α_1, α_2) et $(K_{p,1}, K_{p,2})$ respectivement les coefficients stœchiométriques et les constantes de partage des deux produits hypothétiques. La Figure 34 montre un exemple d'application de ce modèle à deux produits qui consiste à ajuster les quatre paramètres $(\alpha_1, \alpha_2, K_{p,1}, K_{p,2})$ aux rendements finaux déterminés en chambre de simulation afin de représenter le plus fidèlement la formation d'AOS.

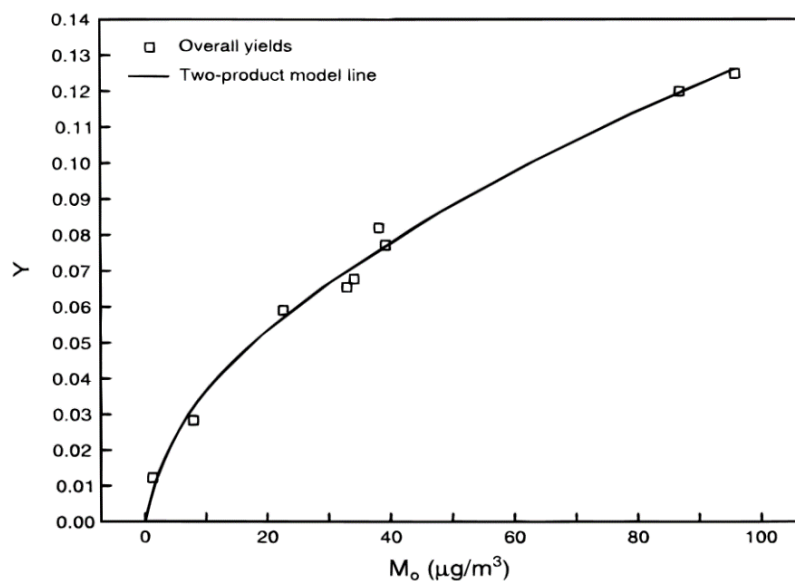


Figure 34 : Exemple typique de rendement de formation d'AOS à partir de l' α -pinène en fonction de la masse organique particulaire. Les symboles carrés et la ligne représentent respectivement les rendements d'AOS mesurés et modélisés avec le modèle à 2-produits d'Odum et al. (1996).

Depuis quelques années, une autre paramétrisation plus complexe est également utilisée : l'approche Volatility Basis Set ou VBS (Donahue et al. 2006). Elle permet de simuler, avec plus de réalisme, la formation d'AOS mais également le vieillissement de l'aérosol organique. Donahue et al. (2006) proposent de répartir la masse des espèces organiques en fonction de leur volatilité. Les

auteurs définissent 4 classes de composés en fonction de la concentration massique de saturation C_i^* :

- LVOC – les composés peu volatils – $C_i^* < 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$
- SVOC – les composés semi-volatils – $10^{-1} < C_i^* < 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- IVOC – les composés intermédiaires – $10^3 < C_i^* < 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- COV – les composés volatils – $C_i^* \geq 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Où, chaque classe de volatilité est sous-divisée en « bins » correspondant à un ordre de grandeur entier de C_i^* .

Néanmoins, les études antérieures réalisées sur les réactions COVB+NO₃ ayant utilisé le modèle d'Odum (en particulier l'étude de Slade et al. 2017 pour le γ -terpinène), nous avons choisi d'utiliser le même modèle qui a donné par ailleurs des résultats très satisfaisants. Cela nous permettra de comparer plus facilement nos résultats avec les travaux antérieurs.

2.4.4 Etablissement de mécanismes

Avec les produits détectés avec le PTR-MS, et après leur identification, des mécanismes ont été proposés. La partie suivante présente la méthodologie utilisée.

2.4.4.1 Méthodologie d'identification des molécules détectées au PTR-MS

La première étape d'exploitation des données obtenues avec le PTR-ToF-MS a été l'identification des masses détectées. Pour cela plusieurs principes ont été utilisés :

- La haute résolution du PTR-MS permet la détermination précise de la formule brute du composé. Pour cela, le logiciel Formula Calculator a été utilisé, qui permet de déterminer les formules brutes possibles à partir de la masse exacte en fonction de la précision de la technique (200 ppm).
- Une double identification des molécules, obtenue en combinant les deux modes d'ionisation, par NO⁺ et H₃O⁺. A titre d'exemple, une molécule de masse molaire 170 g/mol sera détectée à m/z 171 en mode H₃O⁺ et m/z 170, m/z 200 ou m/z 169 en mode NO⁺.
- En faisant l'hypothèse que les comportements d'ionisation identifiés par Duncianu et al. 2017 sont communs à toutes les molécules possédant les mêmes groupements chimiques, il est possible d'identifier les molécules par ces comportements.

- Pour identifier la voie de formation du produit, il est possible de déterminer s'il est de première ou de seconde génération. Pour cela, les courbes de rendements de ces produits ont été tracées, représentant leur évolution en fonction de la décroissance du COVB. La Figure 35 montre les profils obtenus pour deux masses obtenues lors des expériences du γ -terpinène.

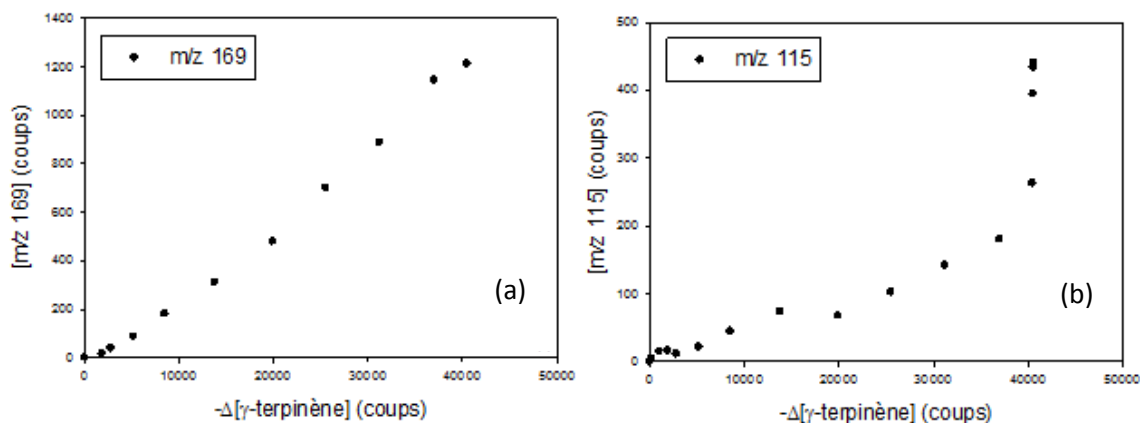


Figure 35 : Courbes de rendement de deux produits de réactions détectés au PTR-MS dans les expériences du γ -terpinène. La courbe (a) correspond au pic m/z 169 et la courbe (b) correspond à m/z 115.

En représentant l'évolution de la masse 169 (courbe (a)) en fonction de la consommation de précurseur, on obtient nettement une droite dont la pente à l'origine est non nulle ce qui traduit le fait qu'il s'agit d'un produit primaire (ou de première génération). La courbe (b), montrant sur le même principe la masse 115, montre que le rendement augmente progressivement au cours de l'expérience avec un rendement initial proche de zéro ce qui suggère qu'il s'agit d'un produit secondaire (ou de deuxième génération).

A partir des produits identifiés et de l'état de l'art sur les processus chimiques étudiés, des mécanismes réactionnels ont pu être proposés.

2.4.4.2 Estimation de la pression de vapeur saturante

Pour l'ensemble des produits détectés, les pressions de vapeur P^{vap} saturante ont été estimées de manière à évaluer leur contribution à la formation d'AOS. Pour cela, la méthode SIMPOL-1 de Pankow and Asher, 2008, a été utilisée depuis le site internet du modèle Gecko-A (<http://geckoa.lisa.u-pec.fr>). Avec cette information, il a été possible d'estimer, en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint, la fraction du produit i dans la phase condensée ξ_{aer}^i , exprimée par la formule 24 issue de la loi de Raoult (Valorso et al., 2011) :

$$\xi_{aer}^i = \frac{N_{i,aer}}{N_{i,aer} + N_{i,gas}} = \frac{1}{1 + \frac{\overline{M_{aer}} \gamma_i P_i^{vap}}{C_{aer} RT} \times 10^6} \quad (F24)$$

Où $N_{i,gas}$ et $N_{i,aer}$ sont les concentrations en molécule.cm⁻³ de l'espèce i , respectivement dans les phases gazeuse et particulaire, $\overline{M_{aer}}$ est la masse molaire moyenne des espèces constituant l'aérosol organique (g.mol⁻¹), C_{aer} la concentration massique totale de l'aérosol organique en µg.m⁻³, R la constante des gaz parfaits en atm.m³.K⁻¹.mol⁻¹, γ_i est le coefficient d'activité et T la température en K. La masse molaire moyenne a été estimée en calculant la moyenne des masses molaires des produits les plus lourds identifiés en phase gazeuse pour un précurseur donné. Enfin, la température et la concentration massique en AOS sont connues car mesurées au cours de l'expérience. Par souci de simplicité, le coefficient d'activité est fixé à 1, en faisant l'hypothèse d'un système idéal.

3 Développement et validation de la technique IBB-CEAS sur la CSA

3.1 Introduction

Le radical nitrate présente un spectre d'absorption caractéristique et très intense dans le domaine du visible, comme cela est présenté dans la Figure 36. Sa section efficace d'absorption atteint $2,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ à 662 nm ce qui permet une mesure sensible de ce radical par spectrométrie UV-Visible.

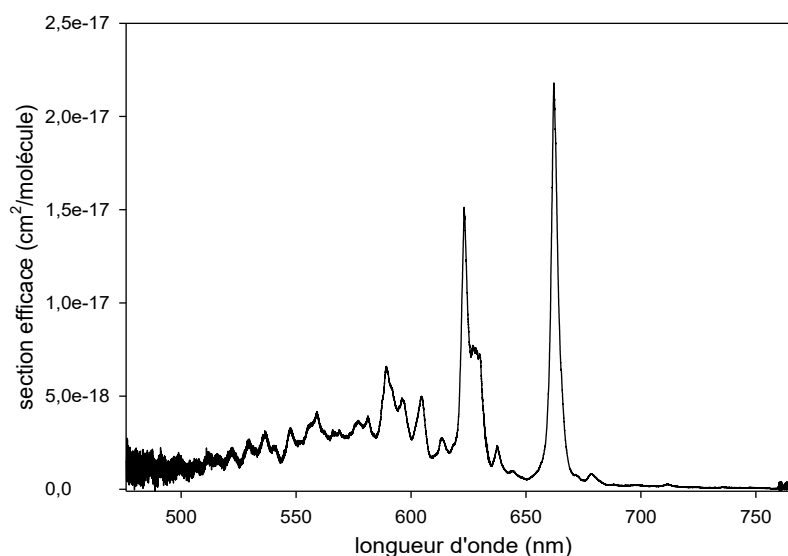


Figure 36 : Spectre d'absorption du radical nitrate dans le visible

Cette technique de mesure, couplée à une cellule multi-réflexion de type cellule de White, est historiquement installée sur la CSA. Toutefois, en raison de la faible réflectivité des miroirs dans ce domaine de longueur d'onde (83% d'après Doussin, 1998), le trajet optique optimal n'est que de 72 m, ce qui conduit, dans nos conditions expérimentales, à une limite de détection de 500 ppt (pour un temps d'intégration de 30 s). En raison de la très grande réactivité des COVB étudiés dans ce travail, cette limite de détection apparaît insuffisante, ce qui m'a conduit à développer une autre technique, beaucoup plus sensible.

Les techniques spectroscopiques couplées à des cavités optiques hautement réfléchissantes (réflectivité > 99,99%) sont en plein essor depuis plusieurs années. Elles permettent d'atteindre des trajets optiques de plusieurs kilomètres avec des dispositifs instrumentaux relativement compacts et ainsi de mesurer certaines espèces traces avec des limites de détection dans la gamme de la dizaine de ppt, voire du ppt.

De plus, la technique envisagée doit permettre une mesure *in situ*. En effet, le prélèvement du mélange gazeux pour une analyse *ex situ* peut impliquer des artéfacts sur la mesure de la concentration, dus à des pertes du radical nitrate dans la ligne de prélèvement.

Deux techniques spectroscopiques couplées à une cavité optique ont déjà été utilisées pour la mesure du radical NO_3 et ont permis d'atteindre des limites de détection dans la gamme du ppt. Il s'agit de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) et de la technique Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS).

3.1.1 La technique CRDS

La technique CRDS, développée aux Etats-Unis à la fin des années 1980 (O'Keefe and Deacon 1988 ; Ramponi et al. 1988) pour la mesure de l'eau et du dioxygène à l'état de trace, est une technique de spectroscopie d'absorption basée sur la mesure des pertes d'une cavité optique haute finesse. Elle est généralement constituée d'une source laser pulsée, d'une cavité optique formée par deux miroirs ultra-réfléchissants et d'un système de détection très performant.

Son principe est le suivant : le laser émet une impulsion, dont une partie est injectée dans la cavité quand l'autre partie est réfléchiée à l'entrée. La fraction du signal piégée dans la cavité est réfléchiée successivement sur les deux miroirs, perdant à chaque réflexion une partie de son intensité (Figure 37). En absence d'espèces absorbantes, les pertes de la cavité sont dues à la transmission des miroirs ainsi qu'à des phénomènes de diffraction et de diffusion à la surface des miroirs. Le signal mesuré par le détecteur correspond à la fraction du signal transmise par la cavité et est constitué d'une série d'impulsions progressivement décroissantes. Le temps caractéristique que met l'intensité initiale pour être divisée par un facteur e est appelé temps de déclin ou temps de ring-down.

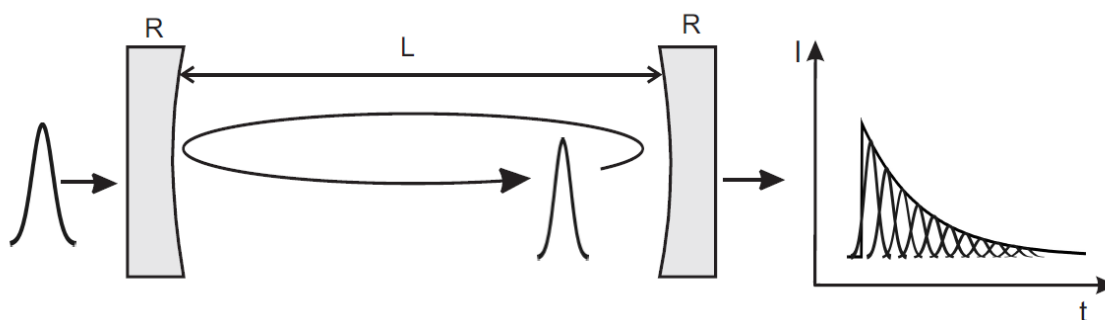


Figure 37 : Profil temporel de la transmission d'une impulsion laser après plusieurs allers-retours dans une cavité optique de haute finesse (d'après Triki 2008)

Lorsque la cavité est remplie d'une espèce absorbante, des pertes supplémentaires liées à l'absorption par les molécules induisent une décroissance plus rapide du signal et donc un temps de déclin plus faible. Ce temps de déclin (τ_{abs}) dépend de la concentration et de la section efficace

d'absorption de l'espèce (dans notre cas NO_3) et peut être exprimé selon l'équation suivante (Crunaire 2005) :

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c[(1 - R) + N \times \sigma_{(v)} \times d]} \quad (F25)$$

Avec L la distance entre les miroirs (en cm), c la vitesse de la lumière (en cm.s^{-1}), R la réflectivité des miroirs, N la concentration de l'espèce absorbante (en molécule.cm^{-3}), $\sigma_{(v)}$ la section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2.\text{molécule}^{-1}$) et d la distance d'absorption effective (en cm). Ainsi, connaissant la section efficace d'absorption de la molécule mesurée, il est possible d'en déduire sa concentration.

Cette technique est donc basée sur la mesure de ce temps caractéristique. A titre d'exemple, pour une cavité de 1 mètre de longueur, et avec des miroirs dont la réflectivité est de 99,99%, le temps de décroissance est de 33 μs . Cette technique nécessite donc un système de détection permettant la mesure de l'intensité lumineuse avec une résolution temporelle de l'ordre de quelques microsecondes. C'est une technique très sensible qui permet d'obtenir une très bonne limite de détection pour NO_3 , de l'ordre du ppt pour des temps de mesure de quelques secondes (Dubé et al. 2006; Wagner et al. 2011).

Cette technique nécessite néanmoins un dispositif expérimental assez lourd, assurant une synchronisation parfaite entre le laser et le système de détection.

3.1.2 La technique CEAS

La CEAS a été développée dans un effort de simplification par rapport à la technique CRDS. Il s'agit d'une technique de spectroscopie d'absorption, basée sur la mesure de l'intensité transmise moyennée par la cavité. La différence avec la spectroscopie classique vient du fait que la cavité est, comme pour la CRDS, constituée de miroirs hautement réfléchissants. Comme représenté sur la Figure 36, à chaque aller-retour, une partie des photons est transmise et une partie est réfléchi. Tous les photons ne parcourent donc pas la même distance dans la cavité et le signal mesuré par le détecteur correspond à la somme de tous ces photons. Cette technique peut être couplée à une source incohérente (spatialement et temporellement) à large bande spectrale pour obtenir une IBB-CEAS (Incoherent Broad Band-CEAS). On parle alors d'une technique hybride entre la spectroscopie classique et celle à cavités optiques.

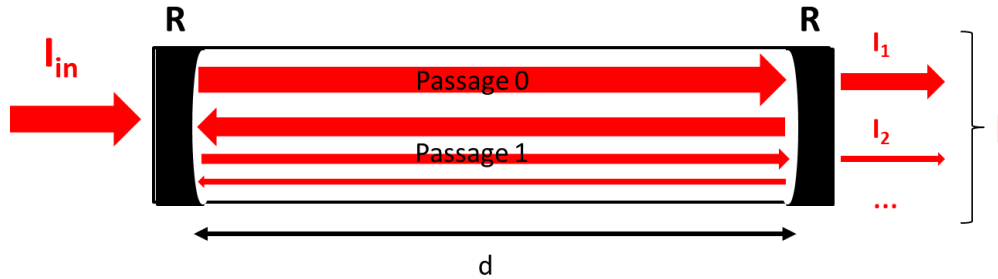


Figure 38 : Principe de fonctionnement de la technique IBB-CEAS

Ainsi, une différence par rapport à la spectroscopie classique est que, dans le cas de la technique IBB-CEAS, le trajet optique ne peut être obtenu simplement en connaissant le nombre d’aller-retours effectués par les photons car celui-ci diffère d’un photon à l’autre (cf. Figure 38). La loi de Beer-Lambert, qui nécessite la connaissance précise du trajet optique, est donc inutilisable dans ces conditions.

L’étude de Fiedler, Hese, and Ruth 2003 fournit une autre approche pour exploiter les données. On considère une cavité optique stable de longueur d , formée de deux miroirs de réflectivité R . On peut relier la concentration des espèces absorbantes au signal transmis par la formule suivante (formule 24), qui sera utilisée comme la formule de base de la technique :

$$\sum N\sigma(\lambda) = \frac{1 - t(\lambda)}{t(\lambda)} \times \frac{1 - R(\lambda)}{d} \quad (F26)$$

Avec $\sum N\sigma(\lambda)$ la somme, sur toutes les espèces absorbantes, du produit de leur concentration N (en molécule.cm⁻³) et de leur section efficace $\sigma(\lambda)$ (en cm².molécule⁻¹) et $t(\lambda)$ le spectre de transmission. Cette formule sera démontrée par la suite.

Les trajets optiques moyens obtenus avec cette technique sont de plusieurs kilomètres, ce qui lui confère une grande sensibilité. Elle est toutefois un peu moins sensible que la technique CRDS, mais présente l’avantage d’être beaucoup plus simple au niveau instrumentation, notamment par son électronique, qui ne nécessite pas une résolution temporelle aussi grande. Elle est aussi plus compacte et plus robuste, ce qui est en bon accord avec l’exigence d’une technique de mesure *in situ*.

Cette technique a été largement utilisée pour la mesure du radical nitrate en atmosphère réelle (Le Breton et al. 2014; Kennedy et al. 2011; Langridge et al. 2008; Ball, Langridge, and Jones 2004; Fiedler, Hese, and Ruth 2003) et dans une moindre mesure, en chambres de simulation. En 2006, la première mise en œuvre *in situ* d’une technique IBB-CEAS en atmosphère simulée a été réalisée par Venables et al. 2006 à Cork (chambre de simulation en téflon de 3,9 m³). La limite de

détection obtenue est de 1 ppt pour un temps d'intégration d'une minute. Plus récemment, la technique IBB-CEAS a été couplée à la chambre de simulation LPCA-one (chambre de simulation en plexiglas de 8 m³) du laboratoire LPCA à Dunkerque (Wu et al. 2014). La limite de détection de cette voie pour le radical NO₃ est de 8 ppt pour un temps d'intégration d'une minute. Ces deux voies n'ont, à notre connaissance, jamais été utilisées dans le cadre d'études cinétiques.

Une campagne d'intercomparaison a été organisée en 2010 à Jülich entre différentes techniques de mesure du radical nitrate (CRDS, CEAS, DOAS), mettant en évidence un bon accord entre les différentes mesures, mais aussi la robustesse de l'IBB-CEAS (Dorn et al. 2013). Cette étude a notamment montré que l'IBB-CEAS développé par l'Université de Cork présente de bonnes limites de détection et résolution temporelle, permettant le suivi de variations rapides de concentrations de NO₃ (en bon accord avec les exigences de mesure du radical nitrate au cours d'expériences de cinétique). Pour la technique IBB-CEAS, il a également été montré qu'il est nécessaire de réaliser un spectre de référence avec de l'air zéro avant chaque expérience en raison des variations d'intensité de la source.

Répondant parfaitement aux besoins de sensibilité et de simplicité, c'est donc la technique IBB-CEAS qui a été choisie pour être installée sur la CSA. Ce choix a également été guidé par le savoir-faire technique du laboratoire qui dispose d'une expertise en spectroscopie d'absorption « classique ». Pour un développement optimal, celui-ci a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Daniele Romanini et Guillaume Méjean du LiPhy, Université Grenoble Alpes, qui ont une grande expertise dans le développement des techniques CEAS (Lechevallier et al. 2018; Grilli et al. 2013; Ventrillard-Courtillot et al. 2010; Gherman and Romanini 2002).

3.2 Développement du dispositif

3.2.1 Couplage à la chambre

Pour rappel, la CSA est un cylindre constitué par quatre tronçons en pyrex qui disposent chacun d'ouvertures en haut et en bas (voir Figure 39). Le réacteur est fermé à ses extrémités par deux flasques qui supportent les voies d'analyse IR et UV-Visible ainsi que les dispositifs d'injection des composés. Pour l'installation de la technique IBB-CEAS, deux options s'offraient à nous :

- Une installation dans la longueur, en utilisant comme support les flasques déjà existants ce qui aurait permis d'avoir une cavité optique avec une longueur de base de 6 m et une mesure intégrée sur toute la longueur du réacteur. Cette option n'a pu être mise en œuvre en raison de l'encombrement des flasques.

- Une installation transversale, en utilisant les ouvertures coaxiales sur un des tronçons du réacteur comme le montre le schéma actualisé et présenté en Figure 39. Dans ce cas, la mesure est moyennée sur la largeur de la chambre, à savoir 45 cm. Cette deuxième option permet un réglage optique des miroirs plus simple par rapport à la première option dans laquelle ces derniers seraient distants de 6 m. C'est cette option que nous avons retenue.

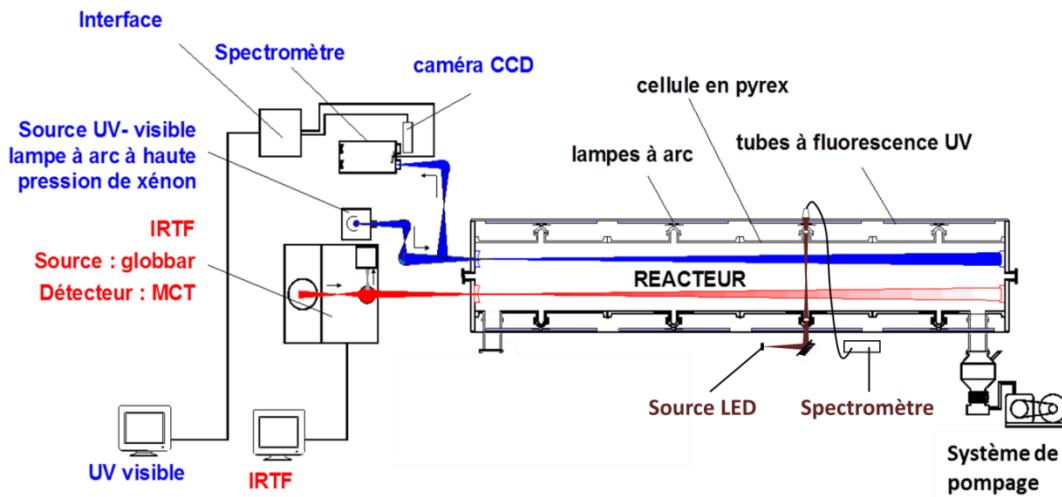


Figure 39 : Schéma simplifié de la CSA actualisé après l'installation de la technique IBB-CEAS

3.2.2 Choix des composants

La Figure 40 représente un schéma plus détaillé du dispositif expérimental mis en œuvre.

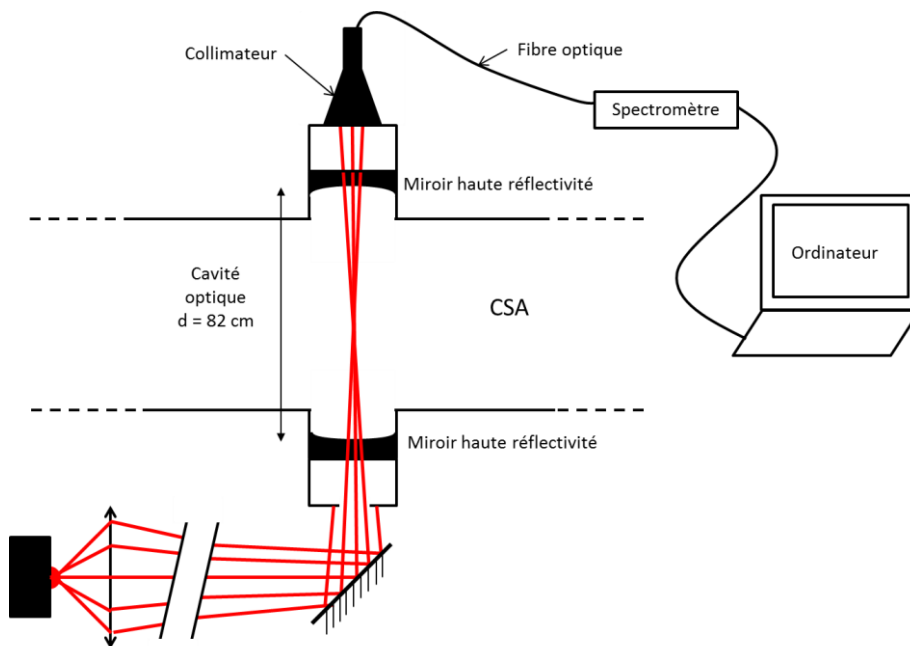


Figure 40 : Diagramme schématique de l'instrument IBB-CEAS installé sur la CSA.

La technique IBB-CEAS est constituée d'une source, d'optiques de transfert, d'une cavité hautement réfléchissante et d'un détecteur. Pour un développement optimal, le choix des composants a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Daniele Romanini et Guillaume Méjean du LiPhy, Université Grenoble Alpes, qui ont une grande expertise dans le développement des techniques IBB-CEAS.

3.2.2.1 La source LED

Afin d'éviter les aberrations sphériques des miroirs, il est conseillé d'utiliser une source lumineuse émettant une tâche large (Fiedler, Hese, and Heitmann en 2007). Notre choix s'est porté sur une source LED haute puissance Mouser Electronics (Starboard, Luminus SST-10-DR-B130, 660nm Deep Red) qui émet un signal centré sur 662 nm (largeur à mi-hauteur de 19 nm, Figure 41 : Spectre d'émission de la LED). Celle-ci est alimentée par une intensité électrique de 900 mA et une tension de 2,5V (consommation d'une puissance électrique de 2,3 W pour un flux lumineux de l'ordre de 370 mW).

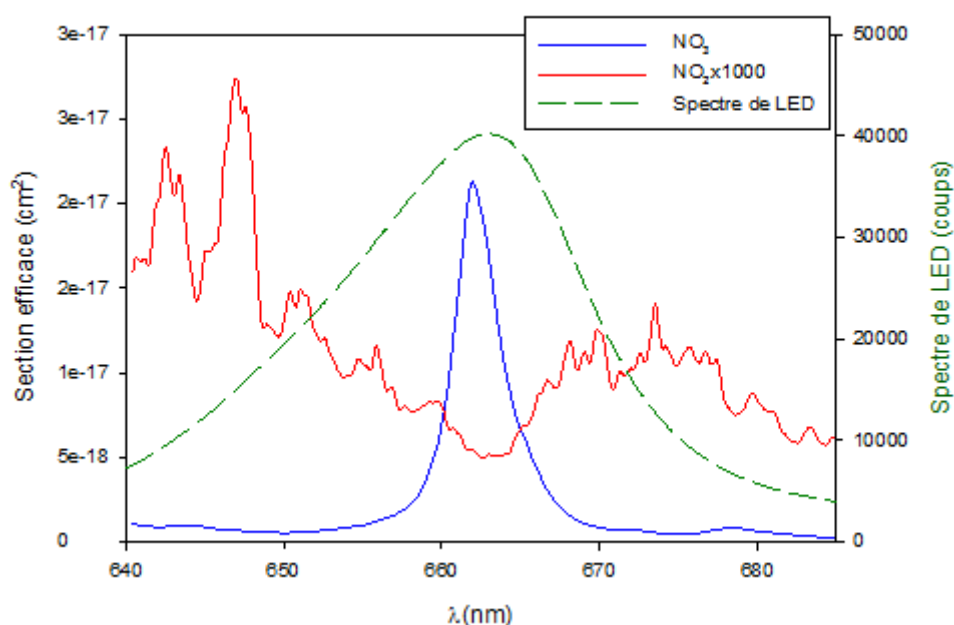


Figure 41 : Spectre d'émission de la LED (en vert) et sections efficaces de NO₃ (en bleu) et de NO₂ (multipliées par 1000, en rouge).

La LED a été choisie de façon à ce que son maximum d'émission se trouve aux mêmes longueurs d'onde que le principal pic d'absorption du NO₃ c'est-à-dire à 662 nm.

Un des inconvénients de ce type de sources, pointé par le fournisseur et à de nombreuses reprises par des études antérieures (Triki 2008) est la dépendance du spectre d'émission en fonction

de la température. En effet, l'augmentation de la température provoque un décalage en longueurs d'onde et une diminution en intensité du spectre d'émission. La source nécessite ainsi un contrôle précis en température réalisé ici par un TEC (ThermoElectric Cooling ou refroidissement thermoélectrique) Laser Mount d'Arroyo Instruments, utilisant l'effet Peltier. Un boîtier de contrôle Arroyo Instrument 6310 permet à la fois de contrôler la température appliquée à la source et de fixer l'intensité électrique transmise à la LED. Dans le cadre de nos expériences, la température de la LED est fixée à 22°C et l'intensité électrique à 900 mA (pour permettre l'obtention du signal maximal).

3.2.2.2 Les optiques de transfert et le détecteur

Le faisceau lumineux est injecté dans la cavité optique puis transféré vers le détecteur grâce à des optiques de transfert. Les travaux de Fiedler, Hese, and Heitmann en 2007 ont montré que la lumière devait être convergente pour obtenir la meilleure augmentation du signal par la cavité. Le système optique de transfert a donc été conçu de manière à ce que le faisceau soit convergent au centre de la cavité et en prenant en compte les contraintes liées à l'encombrement autour de la CSA. Ainsi, le faisceau divergent émis par la LED est collecté par une lentille convexe (Thorlabs Aspheric Condenser Lens, diamètre 25,4 mm, $F=16\text{mm}$, $NA=0,79$) qui focalise le signal. Un jeu de deux miroirs concaves (Thorlabs, protected silver, diamètre 50,8 mm, $f= 50\text{ mm}$ et diamètre 75mm, $f= 500\text{ mm}$) injectent ensuite le faisceau à travers le premier miroir de la cavité optique.

Enfin, le signal sortant de la cavité est transmis après passage par un collimateur (Thorlabs SMA Fiber Collimation Pkg, 635 nm, $f=35,41\text{ mm}$, $NA=0,25$) et par une fibre optique Ocean Optics VIS-NIR (diamètre de 200 μm et longueur de 5m) vers un spectromètre Ocean Optics QE65000. Ce dernier permet une mesure entre 640 et 685 nm, avec une résolution de 0,22 nm.

3.2.2.3 La cavité

L'élément central de la technique est la cavité optique : elle est composée de deux miroirs distants de 82 cm. Il s'agit de miroirs concaves à haute réflectivité LAYERTEC, de diamètre 25 mm, d'épaisseur 6,35 mm et présentant un rayon de courbure de 1000 mm. Ils sont recouverts d'un revêtement leur assurant une réflectivité nominale de $99,98 \pm 0,01\%$ entre 630 et 690 nm. Des miroirs équivalents ont déjà été utilisés dans plusieurs développements de techniques à cavité (Ventrillard-Courtillot et al. 2010; Langridge et al. 2008; Venables et al. 2006; Wu et al. 2014).

Les miroirs sont fixés sur des montures CRD Optics qui permettent le réglage de la cavité à l'aide de trois vis appuyées sur une plaque de laiton. Ces montures sont elles-mêmes fixées à la chambre grâce à des pièces spécialement usinées qui assurent l'étanchéité du dispositif (Figure 42). L'ouverture générée par la monture se comporte comme un diaphragme qui limite le diamètre du

faisceau entrant dans la cavité à 1,27 cm (1/2 pouce) afin d'éviter les effets de bords (Ventrillard-Courtillot et al. 2010). Les deux ouvertures du réacteur permettant l'accueil des miroirs ne sont pas parfaitement l'une en face de l'autre. Les miroirs devant être parallèles pour obtenir une bonne résonance, cela implique qu'ils doivent être légèrement inclinés dans leur position serrée. Il est donc impossible de serrer les trois vis de façon optimale. Cela implique qu'il sera nécessaire de vérifier la stabilité du système lors de variations de pression (voir § 3.4.).

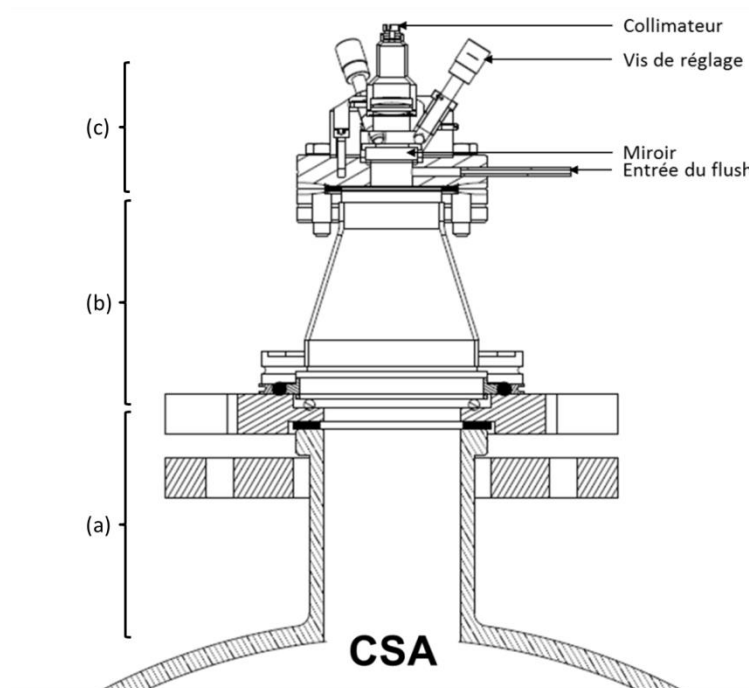


Figure 42 : Dispositif d'accueil des miroirs. La zone (a) correspond à l'excroissance de la CSA, (b) à la pièce usinée et (c) au support CRD Optics

La distance entre les miroirs est de 82 cm et se décompose en :

- 45 cm du diamètre de la CSA,
- 21 cm correspondant aux deux excroissances de la CSA (mesurant 10,5 cm chacune, zone a sur la Figure 42),
- 16 cm correspondant aux dimensions des pièces usinées (8 cm chacun, zone b sur la Figure 42).

Les montures CRD Optics utilisées pour fixer les miroirs à la chambre disposent d'une connectique Swagelok (1/16^{ème} de pouce) permettant l'injection de gaz près des miroirs. Ces ouvertures sont utilisées pour protéger les miroirs en instaurant un balayage à l'azote, caractérisé dans la partie 3.4.2.

3.2.3 Pilotage de l'instrument

Un programme a été développé sous Labview au sein du laboratoire pour réaliser l'enregistrement des spectres. Il permet de fixer :

- le temps d'intégration des spectres, en général choisi pour que le signal atteigne la valeur maximale sans que le spectromètre ne sature (la valeur de saturation du spectromètre utilisé est de 45 000 coups).
- le nombre d'acquisitions, fixé selon la durée de spectre souhaitée. Ainsi, pour un temps d'intégration typique de 300 ms, 1000 acquisitions sont réalisées pour obtenir des spectres de 30 secondes.
- La durée des mesures, en fixant le nombre de spectres à réaliser.

3.3 Traitement de données

Pour exploiter les données obtenues avec la technique, il est nécessaire de rappeler les formules mettant en relation le signal sortant de la cavité et les concentrations des espèces absorbantes présentes dans la cavité.

3.3.1 Théorie de l'IBB-CEAS

Comme pour les techniques de spectroscopie d'absorption « classiques », le paramètre mesuré est la transmission (formule 27) :

$$t(\lambda) = \frac{I(\lambda) - I_{dark}(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_{dark}(\lambda)} \quad (F27)$$

Avec I le spectre obtenu en présence d'espèces absorbantes, I_0 le spectre de référence obtenu en l'absence d'espèce absorbante et I_{dark} le signal mesuré par le détecteur dans le noir.

La loi de Beer-Lambert (formule 28) est utilisée pour relier la concentration et l'absorption :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = e^{-\alpha d} \quad (F28)$$

Avec d le trajet optique et α le coefficient d'absorption du milieu ($\alpha(\lambda) = \sum_i \sigma_i N_i$, ou σ_i et N_i correspondent respectivement aux sections efficaces, en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, et aux concentrations des espèces absorbantes i , en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Hors, dans le cas de la technique IBB-CEAS, le trajet optique n'est pas mesurable. En effet à chaque aller-retour, une partie des photons, est transmise et une partie réfléchi. Tous les photons ne parcourent donc pas la même distance dans la cavité (cf. Figure 38).

L'étude de Fiedler, Hese, and Ruth 2003 fournit une autre approche, basée sur la mesure de la réflectivité des miroirs pour exploiter les résultats. On considère une cavité optique stable de longueur d , constituée de deux miroirs de réflectivité R . La cavité est constamment excitée par une lumière incohérente d'intensité I_{in} . On peut supposer que le signal entrant est :

$$I = I_{in}(1 - R) \quad (F29)$$

Ou $(1 - R)$ représente le signal perdu en raison de l'imperfection de la réflectivité. La cavité est aussi sujette à des pertes à chaque passage, qui seront appelées L , provenant de l'absorption par les molécules ou de l'extinction par les particules. On peut alors dire que le signal réfléchi au premier passage (passage 0) est :

$$I_{R,0} = I_{in}(1 - R)(1 - L)R \quad (F30)$$

Et l'intensité transmise est :

$$I_{t,0} = I_{in}(1 - R)(1 - L)(1 - R) = I_{in}(1 - R)^2(1 - L) \quad (F31)$$

Après le deuxième passage, l'intensité transmise sera :

$$I_{t,1} = I_{R,0}(1 - L)R(1 - L)(1 - R) = I_{in}(1 - R)^2R^2(1 - L)^3 \quad (F32)$$

Et après n passages :

$$I_{t,n} = I_{in}(1 - R)^2R^{2n}(1 - L)^{2n+1} \quad (F33)$$

Après une infinité de passages, l'intensité totale transmise peut être écrite comme étant la somme des intensités sortantes à chaque passage :

$$I = I_{t,0} + I_{t,1} + I_{t,2} \dots + I_{t,n} \quad (F34)$$

$$I = I_{in}(1 - R)^2(1 - L) + I_{in}(1 - R)^2R^2(1 - L)^3 + \dots + I_{in}(1 - R)^2R^{2n}(1 - L)^{2n+1} + \dots \quad (F35)$$

$$I = I_{in}(1 - R)^2(1 - L) \sum_{n=0}^{\infty} R^{2n}(1 - L)^{2n} \quad (F36)$$

La formule 34 est une suite géométrique. Puisque $R < 1$ et $L < 1$. Elle converge vers la formule suivante :

$$I = I_{in} \frac{(1 - R)^2(1 - L)}{1 - R^2(1 - L)^2} \quad (F37)$$

En considérant que la cavité est vide, c'est-à-dire dans le cas de la mesure du spectre référence ($L = 0$), l'intensité transmise I_0 dans ces conditions peut-être écrite comme :

$$I_0 = I_{in}(1 - R)(1 + R)^{-1} \quad (F38)$$

La perte fractionnelle par passage ($1 - L$) peut maintenant être exprimée en fonction du rapport des intensités mesurées avec et sans les pertes :

$$(1 - L) = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{I_0 (1 - R^2)}{I} \right)^2 + \frac{1}{R^2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{I_0 (1 - R^2)}{I} \right) \quad (F39)$$

Cette perte ($1 - L$) peut être considérée comme étant uniquement due à l'absorption d'espèces absorbantes. Ainsi, elle suit la loi de Beer-Lambert :

$$1 - L = e^{-\alpha d} \quad (F40)$$

Avec, pour rappel, α le coefficient d'absorption du milieu et d la longueur de la cavité. On peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left(\frac{1}{2R^2} \left(\sqrt{4R^2 + \left(\frac{I_0 (1 - R^2)}{I} \right)^2} + \frac{I_0}{I} (R^2 - 1) \right) \right) \right| \quad (F41)$$

En considérant que les miroirs possèdent une réflectivité élevée ($R \rightarrow 1$) et que les pertes à chaque passage sont très faibles ($L \rightarrow 0$), on peut faire l'approximation suivante :

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R) \quad (F42)$$

On obtient finalement la formule suivante, présentée dans la partie 3.1.1.2., et qui sera utilisée par la suite pour le traitement des données :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1 - t(\lambda)}{t(\lambda)} \times \frac{1 - R(\lambda)}{d} \quad (F43)$$

Dans notre cas, trois espèces absorbent dans la zone spectrale étudiée : NO_2 , NO_3 et la vapeur d'eau. On peut donc exprimer le coefficient d'absorption comme étant la somme des absorptions de ces trois espèces :

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{\text{NO}_3} N_{\text{NO}_3} + \sigma_{\text{NO}_2} N_{\text{NO}_2} + \sigma_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}} \quad (F44)$$

Les expériences ayant été réalisées en conditions sèches, il est possible de négliger l'absorbance de l'eau. Les formules 38 et 39 permettent donc de relier les concentrations en espèces absorbantes (NO_2 et NO_3) à la transmission fournie par la cavité. Néanmoins, cette mesure nécessite la connaissance précise de plusieurs paramètres : la longueur de la cavité, les sections efficaces des espèces absorbantes et surtout la réflectivité des miroirs. Cette dernière va nécessiter une mesure régulière et précise.

3.3.2 Développement d'un programme de traitement des données

Un programme de traitement des données a été développé sous R (Ihaka and Gentleman 1996), basé sur l'utilisation des formules 43 et 44. Pour chaque spectre mesuré lors d'une expérience, le programme calcule dans un premier temps le coefficient d'absorption à partir de la transmission grâce à la formule 41. Puis, il ajuste les concentrations de NO_2 et NO_3 à partir de la formule 42 pour minimiser l'écart entre le coefficient d'absorption calculé et celui issu de la mesure.

Les spectres en sections efficaces utilisés sont, pour NO_2 , celui fourni par l'étude de Vandaele et al. 1997 (avec $\sigma_{\text{NO}_2} = 2,72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ à 647 nm) et pour NO_3 , celui fourni par Orphal, Fellows, and Flaud 2003 (avec $\sigma_{\text{NO}_3} = 2,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ à 662 nm). Ces spectres ont été convolués avec la fonction d'appareil du spectromètre (mesurée avec une lampe à vapeur de Néon, $\sigma = 0,11 \text{ nm}$).

L'ajustement se fait en minimisant l'écart quadratique moyen RMSE (Root-mean-square error). Il est calculé comme suit :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{\lambda} (\alpha_1 - \alpha_2)^2}{N}} \quad (F45)$$

Avec $(\alpha_1 - \alpha_2)$ la différence entre le coefficient d'absorption calculé à partir de la formule 43 et celui ajusté à partir de la formule 44, \sum_{λ} la somme réalisée sur toutes les longueurs d'onde et N le nombre de longueurs d'onde.

Enfin, un polynôme de degré 3 permet de prendre en compte une déformation de la ligne de base, qui peut être générée par des variations de l'intensité de la LED (Venables et al. 2006) ou la présence de particules dans la chambre (Varma et al. 2013).

En sortie, un tableau permet d'obtenir les concentrations obtenues en fonction du temps, ainsi que la valeur de la RMSE pour chaque spectre. La justesse de l'ajustement peut être vérifiée visuellement avec les graphiques créés pour toutes les transmissions, qui représentent les contributions de chaque espèce, le spectre résiduel et le polynôme (Figure 43). Sur cette figure présentée à titre d'exemple, on peut voir que les absorptions par NO_3 et par NO_2 sont correctement simulées par le programme.

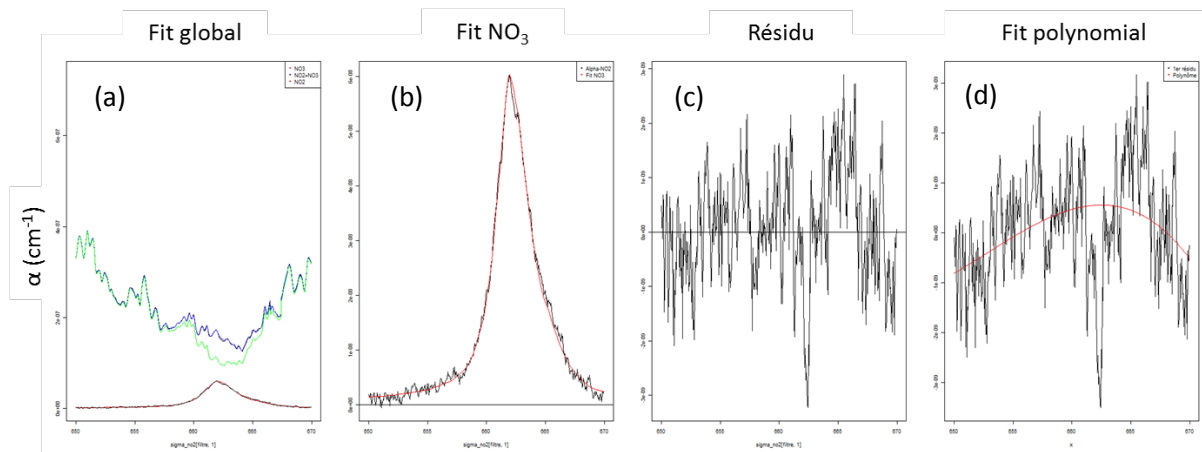


Figure 43 : Exemple d'ajustement fourni par le programme de traitement. De gauche à droite : (a) la contribution des différentes espèces à l'ajustement (en rouge NO_3 , en vert NO_2 , en bleu NO_2+NO_3 et en noir le spectre expérimental), (b) la contribution expérimentale de NO_3 (en noir) et son ajustement (en rouge), (c) le résidu après traitement et (d) le polynôme utilisé.

Dans de rares cas, nous avons observé une forte déformation de la ligne de base, ce qui a conduit à un ajustement peu satisfaisant des spectres par le programme. Pour remonter à la concentration de NO_3 , nous avons alors utilisé le logiciel DOASIS (<https://doasis.iup.uni-heidelberg.de>) développé par l'université d'Heidelberg pour le traitement des spectres issus par la technique DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy). Ce logiciel est particulièrement adapté pour prendre en compte les fluctuations importantes de la ligne de base. Pour cela, le trajet optique X_0 à 662 nm (absorption maximale de NO_3) a été estimé par la formule suivante (Chen and Venables 2010; Dorn et al. 2013) :

$$X_0(662 \text{ nm}) = \frac{d}{(1-R(662 \text{ nm}))} \quad (F46)$$

Avec d la distance entre les miroirs et $R(662 \text{ nm})$ la réflectivité à 662 nm. Néanmoins, cette détermination est moins précise puisque ce logiciel ne permet pas l'ajustement des spectres avec une réflectivité variable en fonction de la longueur d'onde. Pour limiter son utilisation, nous avons cherché à identifier quels étaient les phénomènes responsables des déformations importantes de la ligne de base. L'ensemble de ces conclusions est présenté dans la partie 3.4.

3.3.3 Détermination de la réflectivité

La mesure des concentrations des espèces gazeuses par la technique IBB-CEAS nécessitant de connaître la réflectivité des miroirs, ce paramètre doit être mesuré régulièrement et précisément. Elle peut être exprimée comme suit :

$$R(\lambda) = 1 - T(\lambda) - L(\lambda) \quad (F47)$$

Avec $T(\lambda)$ la transmission des miroirs et $L(\lambda)$ les pertes inhérentes à la cavité. Ces dernières, bien que généralement considérées comme constantes, elles peuvent varier d'une expérience à l'autre, voire même durant une expérience en cas d'accumulation d'impuretés sur les miroirs. La réflectivité peut donc diminuer au cours du temps, ce qui implique de la mesurer régulièrement.

Pour la mesurer, deux techniques ont été envisagées. La mesure du temps de déclin (ring-down) de la cavité permet la détermination de la réflectivité des miroirs : le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ peut-être exprimé comme étant (Triki, 2008) :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{c\tau} - \frac{1 - R(\lambda)}{d} \quad (F48)$$

En l'absence d'espèce absorbante, ou en présence d'une concentration connue, il est possible d'exprimer la réflectivité en fonction du temps de déclin, respectivement selon les formules 49 et 50 :

$$R(\lambda) = 1 - \frac{d}{c\tau} \quad (F49)$$

$$R(\lambda) = 1 - d\left(\frac{1}{c\tau} - \alpha(\lambda)\right) \quad (F50)$$

Cette méthode implique de disposer d'une configuration instrumentale proche de la CRDS (utilisation d'un laser et d'un détecteur sensible et présentant une très bonne résolution temporelle). Elle n'était donc pas utilisable dans notre cas.

Nous avons donc opté pour une méthode qui consiste à introduire dans la chambre une espèce absorbante dont la concentration et les sections efficaces sont précisément connues. Dans notre cas, cette espèce est le dioxyde d'azote, dont la concentration est mesurée par la voie IRTF. A partir des formules 43 et 44, il est possible d'établir la relation suivante, en considérant que seule cette espèce absorbe :

$$\alpha(\lambda) = \sigma_{NO_2} N_{NO_2} = \frac{1 - t(\lambda)}{t(\lambda)} \times \frac{1 - R(\lambda)}{d} \quad (F51)$$

La réflectivité peut être exprimée de la façon suivante :

$$R(\lambda) = 1 - \left(d\sigma_{NO_2} N_{NO_2} \frac{t(\lambda)}{1 - t(\lambda)} \right) \quad (F52)$$

A partir de la formule 52, la réflectivité a été calculée en utilisant la section efficace de NO_2 fournie par l'étude de Vandaele et al. 1997. Pour réduire les incertitudes sur la mesure, une concentration élevée de NO_2 (de l'ordre de plusieurs centaines de ppb) a été utilisée, permettant à la

fois de minimiser l'incertitude sur la transmission et sur la concentration. Un exemple de réflectivité mesurée par cette méthode est présenté dans la Figure 44.

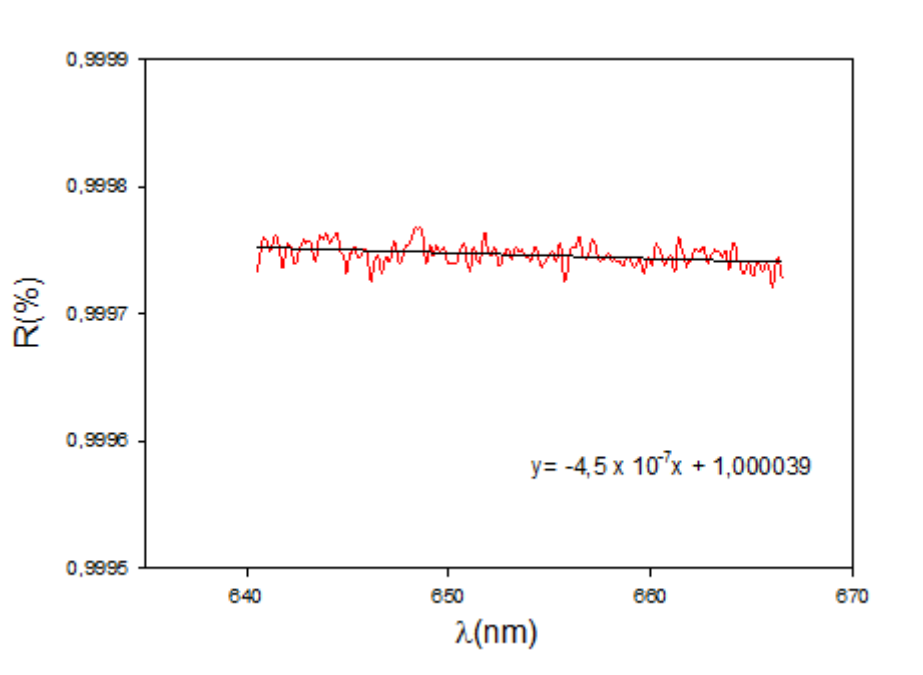


Figure 44 : Réflectivité obtenue le 26/06/2018 avec la section efficace de Vandaele et al. 1997.

La valeur moyenne de la réflectivité est de $99,974 \pm 0,002 \%$, ce qui est en bon accord avec la valeur nominale fournie par le fabricant des miroirs ($99,98 \pm 0,01 \%$) sur la plage de longueurs d'onde étudiée. On observe une très légère dépendance de la réflectivité avec la longueur d'onde comme l'atteste la régression linéaire dont le coefficient directeur est très proche de 0.

Afin d'estimer la variabilité de la réflectivité d'une expérience à l'autre, des expériences ont été réalisées en comparant la mesure d'une concentration connue de NO_2 par la voie IRTF et IBB-CEAS, avec une réflectivité mesurée la veille du jour de l'expérience. Le résultat d'une expérience est présenté dans la Figure 45.

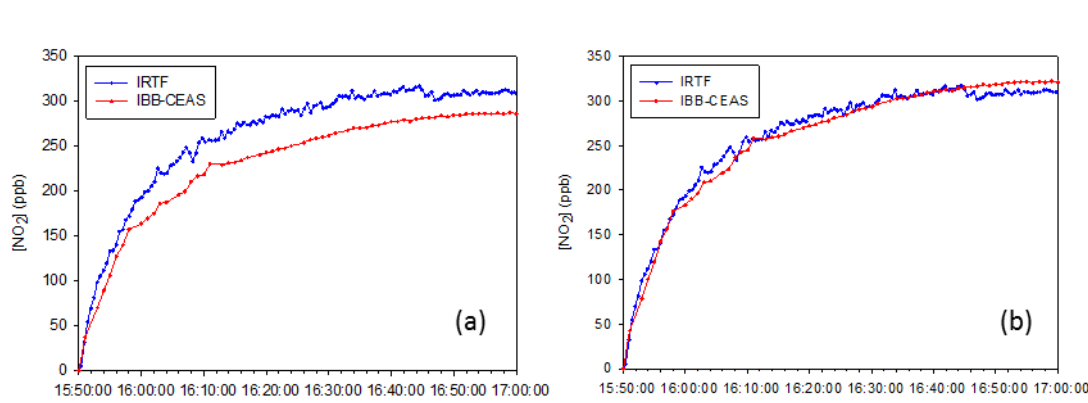


Figure 45 : Comparaison des concentrations en NO_2 mesurées par la voie IRTF et par la voie IBB-CEAS, avec la réflectivité la veille de l'expérience (a) et la réflectivité du jour (b).

La concentration mesurée par l'IBB-CEAS apparaît comme étant sous-estimée de 20%. Ce biais n'a pas été observé lorsque la mesure de la réflectivité est faite le jour-même. Ceci dénote d'une baisse de réflectivité entre le moment de sa mesure et l'expérience. Comme l'a conseillé Venables et al. 2006, il est donc nécessaire de mesurer la réflectivité au moment le plus proche possible de l'expérience. Pour nos expériences, la réflectivité sera donc mesurée juste avant chaque expérience par injection de NO_2 dans le réacteur.

Les différentes mesures de réflectivité faites durant ce travail montrent qu'elles ont variées entre 99,974% et 99,971% entre la veille et le jour même. Une baisse de cet ordre entraîne donc un biais sur la mesure de la concentration de l'ordre de 20%. Afin d'assurer une réflectivité maximale, les miroirs sont nettoyés avant chaque campagne d'expériences (ils sont démontés puis nettoyés avec du papier optique (Thorlabs, Lens Cleaning Tissues MC-5) imbibé d'acétone (VWR, 99%)).

Nous avons par ailleurs constaté que la réflectivité diminuait fortement en présence d'aérosols dans la chambre. En effet, les particules ont tendance à se déposer sur les miroirs, conduisant ainsi à leur encrassement. Pour limiter ce phénomène, un système de balayage des miroirs visant à les protéger a été mis en place et sera présenté dans la partie 3.4.2.

3.4 Qualification de la technique

3.4.1 Tests de stabilité du dispositif optique

Comme cela a été présenté précédemment, la détermination de la concentration de NO_3 nécessite de mesurer très précisément les intensités I_0 et I ainsi que la réflectivité R . Différents tests ont donc été effectués afin d'estimer la stabilité du dispositif optique et ses conséquences sur la précision de la mesure. Ces tests ont consisté à :

- Estimer la stabilité de la source (seule) pendant une durée équivalente à la durée d'une expérience type sur la CSA,
- Estimer la stabilité du dispositif optique complet pendant une durée équivalente à la durée d'une expérience type sur la CSA,
- Evaluer l'influence des variations de pression dans la CSA sur l'alignement optique et la stabilité du signal.

3.4.1.1 Stabilité de la source

La précision de la technique IBB-CEAS est dépendante de la stabilité du spectre d'émission de la LED dans le temps. D'après les notices techniques fournies par les fabricants de LED, ces dernières peuvent présenter des dérives d'intensité de leur spectre d'émission dans le temps. Or, une instabilité de la LED (en particulier entre la mesure du I_0 et celle du I) conduit à une dérive de la ligne de base de la transmission $t(\lambda)$ et peut générer un biais significatif sur la détermination du coefficient d'absorption et donc sur la quantification du radical NO_3 . Pour pallier ce problème, il est conseillé de réaliser des mesures régulières de I_0 durant l'expérience, ce qui n'est malheureusement pas possible dans notre cas. En effet, la mesure du I_0 peut être effectuée uniquement en début d'expérience, avant injection des espèces réactives.

Nous avons donc réalisé des tests de façon à estimer la variabilité de l'intensité de la LED. Pour exclure toute variabilité due à l'alignement optique de la cavité, ces tests ont été réalisés sans miroirs, c'est-à-dire uniquement avec la LED, un iris et le spectromètre. Afin de ne pas saturer le détecteur, l'intensité appliquée à la LED a été réduite par rapport à celle utilisée dans la configuration avec la cavité. Des spectres ont été enregistrés toutes les 30 secondes pendant une à deux heures.

Ces tests ont montré, d'une part, que l'intensité lumineuse se stabilise environ 30 minutes après l'allumage de la LED, et d'autre part, que la variation de l'intensité dépend de l'intensité appliquée à la LED : elle est de 2,5% pour 50 mA et de 0,3% pour 300 mA.

Toutes nos expériences étant effectuées avec une intensité de 900 mA pour optimiser le signal à travers la cavité optique. Dans ces conditions, l'incertitude associée à la variation d'intensité de la LED est estimée inférieure à 0,3%.

3.4.1.2 Stabilité du dispositif optique complet

Une expérience visant à évaluer la stabilité du dispositif optique complet (source + optique de transfert + cavité + détecteur) a été réalisée en introduisant une concentration connue de NO_2 (1,3 ppm) dans la chambre et en mesurant sa concentration avec l'IBB-CEAS pendant plus de 8

heures. La pression dans l'enceinte a été maintenue constante et la durée d'acquisition des spectres était de 30 secondes.

La Figure 46 présente l'évolution dans le temps du spectre mesuré, du spectre simulé et du spectre résiduel obtenus grâce au programme de traitement. Dès la première heure de l'expérience, on observe une légère déformation de la ligne de base qui est néanmoins bien ajustée et compensée par le polynôme. Au-delà de 120 minutes, des structures apparaissent dans le spectre résiduel, en particulier autour de 665 nm, qui sont le signe que l'ajustement du spectre de NO₂ commence à ne plus être satisfaisant. Ce phénomène s'amplifie au cours du temps. L'intensité de ces structures dans le résidu est de l'ordre de 10⁻⁸ cm⁻¹, ce qui correspond à une erreur sur la concentration de NO₂ de 3% environ. L'incertitude générée par cette dérive de la ligne de base reste donc tout à fait acceptable. Pour la réduire, il est toutefois préférable de limiter la durée de l'expérience à deux heures après la mesure du I₀. Ce besoin de mesurer régulièrement un spectre de référence avait été mis en évidence lors de l'intercomparaison des différentes techniques de mesure du radical nitrate sur la chambre de simulation SAPHIR à Jülich (Dorn et al. 2013). Dans cette étude, les mesures IBB-CEAS réalisées lorsque le spectre de référence n'avait pas été enregistré le jour-même présentaient un biais supérieur aux autres techniques. Ainsi, les auteurs conseillent sa mesure avant chaque expérience.

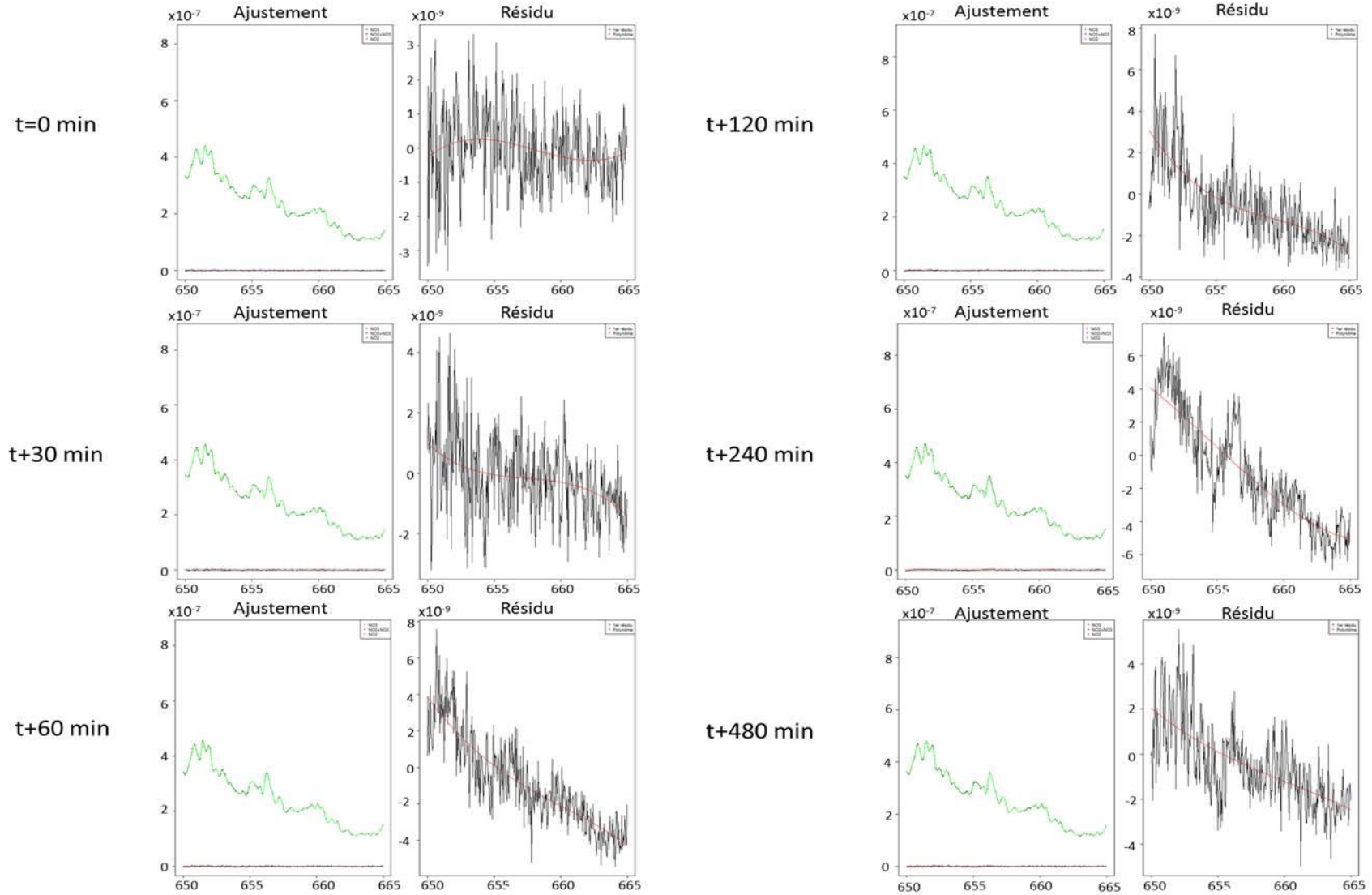


Figure 46 : Evolution de l'ajustement du spectre de NO₂ et de son résidu au cours de l'expérience de mesure de la variance d'Allan

3.4.1.3 Influence des variations de pression sur la stabilité du signal

Au cours des expériences, des variations ponctuelles de la pression peuvent avoir lieu en raison de l'injection des réactifs dans la chambre et du prélèvement par les instruments. Ces variations de pression peuvent atteindre quelques dizaines de mbar. Nous avons donc cherché à évaluer si un tel changement de pression peut induire une variation significative du signal. Une expérience a été effectuée dans de l'air synthétique avec des augmentations successives de 10 à 20 mbar par rapport à la pression atmosphérique suivies par des pompages successifs. Les résultats de ces tests sont présentés sur la Figure 47.

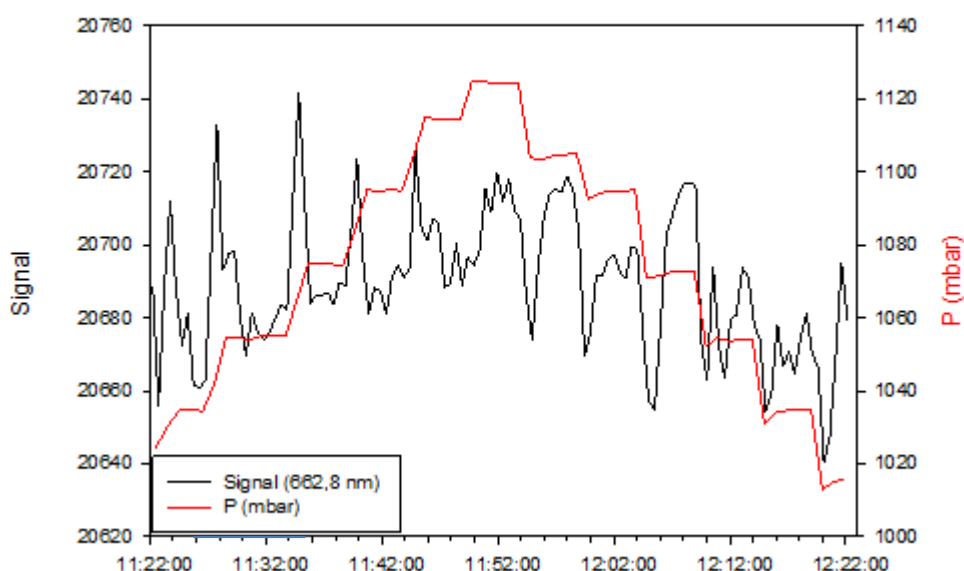


Figure 47 : Signal mesuré (en noir) et pression dans la chambre (en rouge) en fonction du temps, obtenus pour des variations de pression de 10 à 20 mbar.

Le test met en évidence une augmentation ponctuelle du signal avec l'augmentation de la pression et une diminution dans les périodes de pompage. Ces variations sont toutefois minimales et n'excèdent pas 0,3%. Par ailleurs, on constate que le signal retrouve son niveau d'origine lorsque l'on arrête le pompage ou le remplissage et ce retour à l'équilibre est atteint en moins d'une minute.

Il a ensuite été vérifié si ces variations de signal avaient une influence significative sur le trajet optique, et donc sur la mesure de la concentration. Pour cela, des injections d'azote ont été réalisées en présence d'une concentration connue de NO_2 . Des variations de quelques dizaines de mbar ont été effectuées. La Figure 48 montre les résultats de ce test.

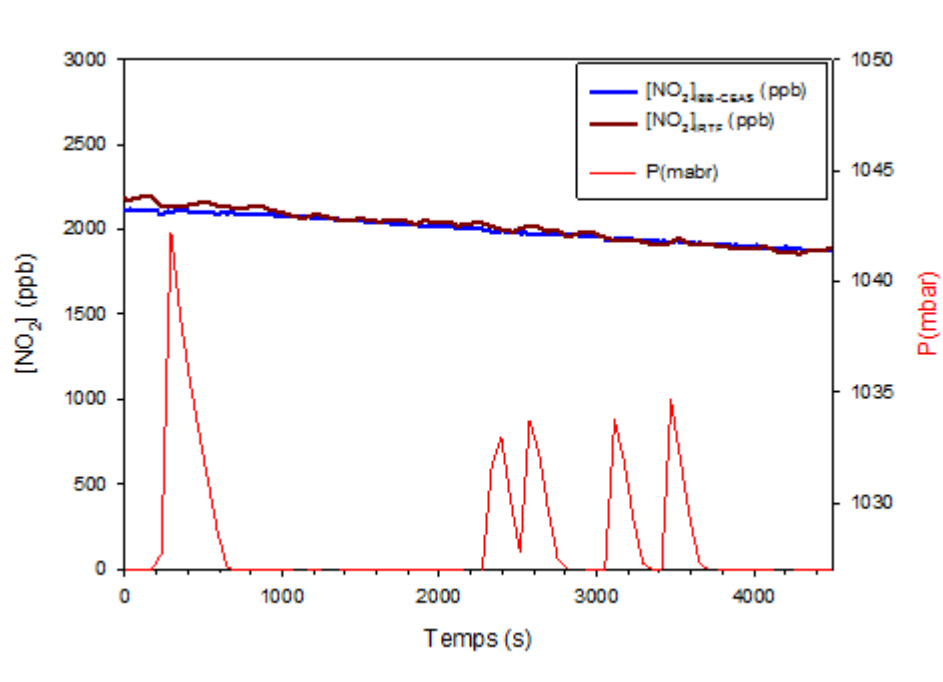


Figure 48 : Influence de la pression dans la chambre (en rouge) sur les concentrations de NO₂ mesurées par l'IBB-CEAS (en bleu). Les concentrations mesurées par l'IRTF (en marron) servent ici de référence.

On observe que les deux courbes de concentration de NO₂ sont en très bon accord et suivent la même tendance. La diminution observée est expliquée par la dilution générée par le prélèvement des instruments connectés à la chambre le jour de l'expérience (avec un débit total de 2,5 L.min⁻¹). Au moment des injections de diazote, la variation de la concentration de NO₂ mesurée par l'IBB-CEAS n'excède pas 1% et peut donc être considérée comme négligeable. Ainsi, lors d'une injection de composé au cours d'une expérience, il est attendu que la variation de pression n'impactera pas de façon significative la concentration mesurée par la cavité.

3.4.2 Optimisation et validation du dispositif de balayage des miroirs

Afin de protéger les miroirs d'un encrassement lié au dépôt de particules ou de l'adsorption d'espèces semi-volatiles, un balayage à l'azote est effectué grâce au dispositif prévu à cet effet sur les montures des miroirs (voir Figure 42). Des tests ont été réalisés qui visent à :

- Déterminer le débit optimal pour une protection efficace des miroirs,
- Vérifier si ce débit n'induit pas une dilution progressive du mélange réactionnel dans la zone de mesure.

Pour cela, du NO₂ a été introduit dans la chambre et sa concentration a été mesurée au cours du temps pour différentes valeurs de débit de N₂. La Figure 49 montre les profils de concentration

obtenus lors de ce test. Cinq conditions différentes ont été testées : sans balayage et avec balayage pour des débits de 200 mL.min⁻¹, 300 mL.min⁻¹, 400 mL.min⁻¹ et 500 mL.min⁻¹ par miroir.

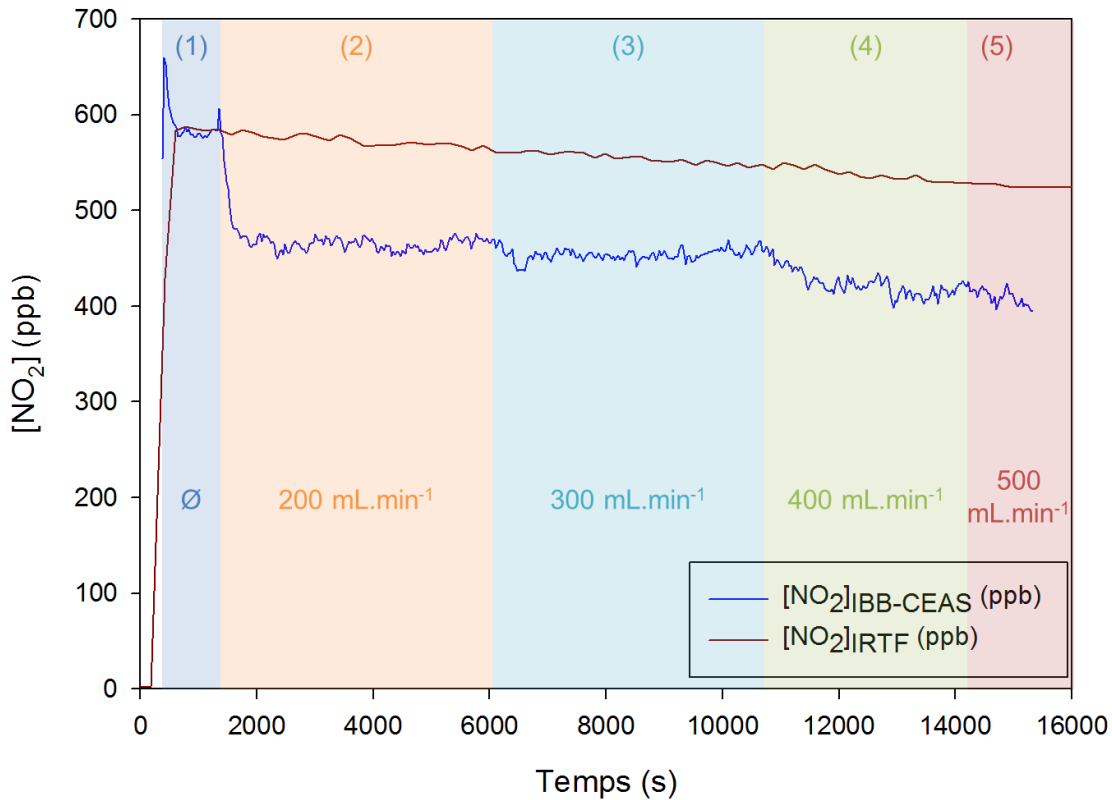


Figure 49 : Influence du débit de balayage des miroirs sur la concentration de NO₂ mesurée par l'IBB-CEAS (en bleu). La concentration de NO₂ mesurée par IRTF (en marron) sert de référence. Zone 1 : sans balayage ; zone 2 : débit de 200 mL/min par miroir ; zone 3 : 300 mL/min par miroir ; zone 4 : 400 mL/min par miroir ; zone 5 : 500 mL/min par miroir.

Dès la mise en place du balayage à 200 et 300 mL/min, on observe une baisse significative (de l'ordre de 20%) de la concentration mesurée par l'IBB-CEAS par rapport à celle mesurée sans balayage ou par la technique IRTF (qui fournit une concentration moyennée sur toute la longueur du réacteur). Pour les débits plus élevés (400 à 500 mL/min), la diminution est encore plus marquée. Cette diminution s'explique par une dilution locale du mélange gazeux à proximité des miroirs, qui conduit à une baisse de la distance effective d'absorption et donc de la sensibilité de la technique. Connaissant la concentration moyenne de NO₂ mesurée par IRTF, il est possible d'estimer la distance effective d'absorption à 662 nm. On trouve une distance effective de 64 cm pour 300 mL/min qui correspond au diamètre de la chambre additionné des excroissances. Cette distance effective sera encore plus réduite pour les débits de 400 et 500 mL/min. On en déduit que les renforcements créés par les pièces usinées, plus isolés physiquement de la CSA, se remplissent d'azote ce qui limite la

pénétration du mélange réactionnel dans cette zone. Ce phénomène ne génère pas d'artéfact sur la quantification des espèces car d'une part, il est pris en compte lors de la mesure de la réflectivité qui précède chaque expérience et d'autre part, il est constant pendant la durée d'une expérience. On voit en effet que dans les 2 heures qui suivent la mise en place du balayage (temps équivalent à la durée d'une expérience de cinétique), la concentration de NO₂ mesurée par l'IBB-CEAS suit la même tendance que celle mesurée par l'IRTF ce qui traduit une stabilité de la distance effective d'absorption pendant cette période.

Un débit de 300 mL.min⁻¹ s'est avéré suffisant pour protéger les miroirs lors de la formation de particules dans la chambre lorsque leur concentration n'excède pas 150 µg.m⁻³. Au-delà, un encrassement des miroirs (en particulier du miroir du bas plus exposé au dépôt de particules) associé à une baisse de réflectivité ont été observés. Pour les expériences de réactivité, les concentrations en COVB, qui sont de forts précurseurs d'AOS, ont donc été réduites à quelques dizaines de ppb de façon à limiter la formation d'aérosols.

3.4.3 Détermination de la variance d'Allan

Une fois le dispositif expérimental finalisé, il est nécessaire de le qualifier en mesurant sa stabilité au cours du temps. Pour cela, nous avons déterminé la variance d'Allan, grandeur définie par D. W. Allan en 1966 pour estimer la stabilité temporelle d'un oscillateur. Sa détermination sur une longue période permet de déterminer le temps d'intégration optimal de la technique, et de déterminer l'origine du bruit en fonction du temps d'intégration. La variance d'Allan σ_A^2 est exprimée par la formule suivante :

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{2(M-1)} \sum_{i=1}^{M-1} [x_{i+1}(t_{av}) - x_i(t_{av})]^2 \quad (F50)$$

Avec M le nombre de mesures réalisées, t_{av} le temps d'intégration et x le paramètre étudié (dans notre cas la concentration de NO₂). Ce calcul a été réalisé pour différents temps d'intégration (2 s, 4 s, 8 s, ... jusqu'à 4096 s). Ainsi, 30 000 mesures avec un pas de temps 2 secondes ont été réalisées avec une concentration de NO₂ de 1300 ppb dans la CSA (pendant 16 heures). La déviation standard d'Allan, qui est exprimée comme étant $2\sigma_A$, est présentée en fonction du temps d'intégration dans la Figure 50.

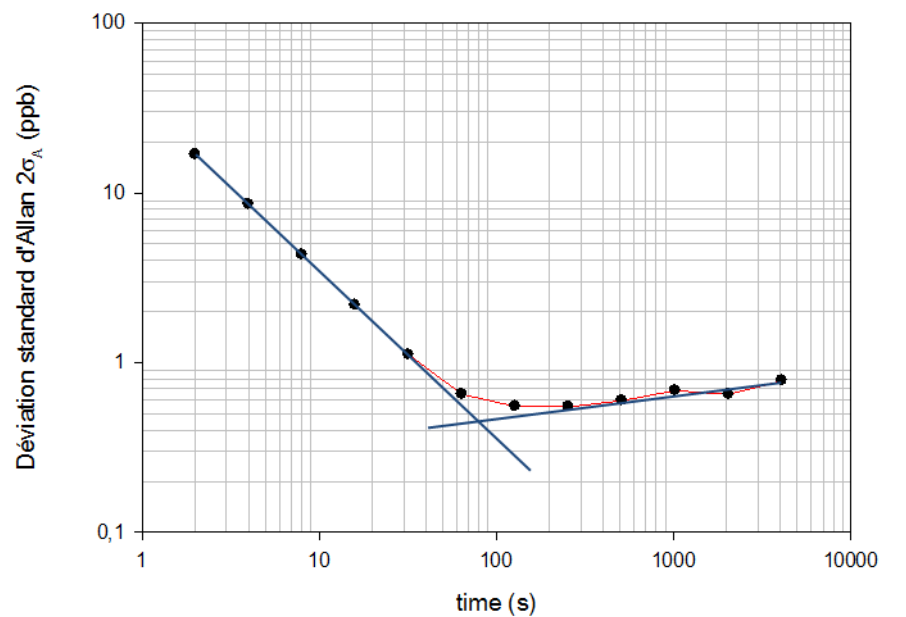


Figure 50 : Déviation standard d'Allan en fonction du temps d'intégration, réalisé avec 1300 ppb de NO₂.

Pour des temps d'intégration courts, la déviation d'Allan est élevée en raison du bruit blanc. Pour des temps d'intégration inférieurs à 100 s, on constate que celle-ci diminue lorsque que le temps augmente ce qui s'explique par le fait que le bruit, qui est aléatoire, diminue lorsque les signaux sont moyennés. La valeur de la déviation d'Allan reste constante jusqu'à 250 s, puis augmente à nouveau, suggérant la dérive progressive de l'instrument. Entre 100 et 200 s de temps d'intégration, on atteint donc le bruit blanc limite, et le rapport signal sur bruit ne pourra plus être amélioré avec un temps d'intégration plus long. Ceci peut être expliqué par la présence d'un bruit électronique constant, généré par le spectromètre. L'augmentation qui suit est, quant à elle, probablement due à une variation des conditions expérimentales au cours de l'expérience (température, pression, intensité de la source, réflectivité,...).

Le temps d'intégration optimal, présentant le meilleur rapport signal sur bruit est donc compris entre 100 et 200 s. Toutefois, nous avons été contraints dans certains cas de diminuer ce temps d'intégration en raison de l'évolution très rapide des mélanges réactionnels.

3.4.4 Détermination de la limite de détection

Pour NO₃, la limite de détection de la technique L_D a été déterminée pour un temps d'intégration de 10 secondes, qui correspond au temps le plus court utilisé dans les expériences. Pour la calculer, on utilise la formule 53 :

$$L_D = 3 \times S \tag{F53}$$

avec S le bruit crête-à-crête inhérent à la technique en absence de composé. La Figure 51 montre le bruit obtenu dans ces conditions.

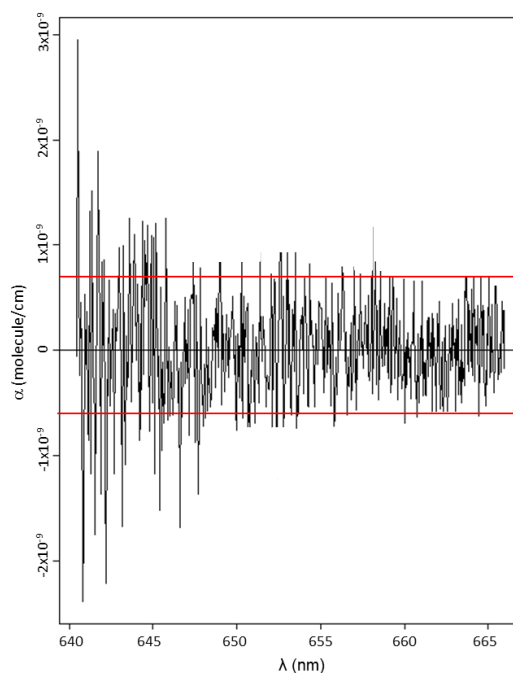


Figure 51 : Bruit enregistré avec la technique IBB-CEAS pour un temps de mesure de 10 secondes.

Autour de 662 nm, longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de NO_3 , on mesure un bruit du coefficient d'absorption de $1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Sachant que le maximum d'absorption du radical nitrate à 662 nm est de $2,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (Figure 41), ce bruit correspond à 2 ppt de NO_3 . Ainsi, en appliquant la formule citée plus haut, on trouve :

$$L_{D,\text{NO}_3} (10\text{s}) = 6 \text{ ppt}$$

La limite de détection de cet instrument est très satisfaisante et compatible avec nos besoins pour les études cinétiques de COV très réactifs. Notons que comme le montre la variance d'Allan, cette limite de détection peut encore être nettement améliorée en augmentant le temps d'intégration.

Pour rappel, la limite de détection de la voie UV-Visible est de 500 ppt pour un temps d'intégration de 30s. On observe donc une amélioration très significative de la limite de détection de NO_3 sur la CSA. Cette limite de détection peut aussi être comparée avec celle obtenue pour d'autres instruments présentés dans la littérature (Tableau 10) :

Tableau 10 : Comparaison de la limite de détection de la technique IBB-CEAS développée dans ce travail avec celles d'autres techniques de mesure du radical nitrate.

Technique	L_D / temps d'intégration	Référence
IBB-CEAS <i>in situ</i>	6 ppt / 10 secondes	Cette étude
IBB-CEAS <i>in situ</i>	4 ppt / 1 min	Venables et al. 2006
IBB-CEAS <i>in situ</i>	7,9 ppt / 1 min	Wu et al. 2014
IBB-CEAS <i>terrain</i>	2 ppt / 1 seconde	Kennedy et al. 2011
IBB-CEAS <i>terrain</i>	1 ppt / 1 seconde	Le Breton et al. 2014
IBB-CEAS <i>terrain</i>	2 ppt / 6,6 minutes	Ventrillard-Courtillot et al. 2010
IBB-CEAS <i>terrain</i>	2 ppt / 15 secondes	Langridge et al. 2008
IBB-CEAS <i>terrain</i>	2,5 ppt / 8,6 minutes	Ball, Langridge, and Jones 2004
CRDS	0,5 ppt / 5 secondes	Brown et al. 2002
CRDS	<1 ppt / 1 seconde	Dubé et al. 2006
CRDS	<1 ppt / 1 seconde	Wagner et al. 2011

La limite de détection de l'instrument développé dans ce travail est comparable à celles obtenues pour d'autres IBB-CEAS. Dans certains cas, elle est même bien meilleure. L'instrument développé sur la CSA apparait bien plus sensible que les deux voies *in situ* couplées à des chambres de simulation (Venables et al. 2006 ; Wu et al. 2014), probablement grâce à un signal incident dans la cavité plus important. La limite de détection de notre instrument est légèrement moins bonne que celles obtenues pour les instruments de terrain ce qui s'explique par le fait que ces derniers ne souffrent pas des contraintes de l'installation *in situ* (instruments plus compacts, absence de couplage à un réacteur, possibilité de réaliser des mesures de I_0 et de la réflectivité en cours d'expérience,...). Comme attendu, notre instrument également moins sensible que la technique CRDS.

Cette limite de détection très satisfaisante va permettre la mesure de NO_3 sur un pas de temps réduit et pour des concentrations faibles.

3.4.5 Estimation de l'incertitude sur la mesure

On considère que l'incertitude sur la quantification du radical nitrate est constituée de deux termes :

- Une partie relative, générée par les incertitudes sur les valeurs utilisées pour le traitement (section efficace, réflectivité,...) et par les variations de signal observées,
- Une partie absolue qui résulte de la précision de l'ajustement, autrement dit de la quantification du pic d'absorption de NO_3 , par le programme de traitement.

L'incertitude relative globale sur la mesure du radical nitrate peut être déterminée en partant de la formule 54 et est exprimée de la façon suivante :

$$\frac{\Delta N_{NO_3}}{N_{NO_3}} = \frac{\Delta \alpha(\lambda)}{\alpha(\lambda)} + \frac{\Delta \sigma_{NO_3}}{\sigma_{NO_3}} \quad (F54)$$

Il s'agit de la somme des incertitudes relatives sur le coefficient d'absorption et sur la section efficace du radical nitrate (3% dans la zone utilisée selon Orphal, Fellows, and Flaud, 2003).

La formule 55 exprime l'incertitude sur le coefficient d'absorption en fonction des incertitudes sur la transmission, la réflectivité et la distance entre les miroirs, en partant de la formule 41 :

$$\frac{\Delta \alpha(\lambda)}{\alpha(\lambda)} = \frac{\Delta t(\lambda)}{t(\lambda)} + \frac{\Delta R(\lambda)}{R(\lambda)} + \frac{\Delta d}{d} \quad (F55)$$

Les incertitudes sur la transmission, dues à la stabilité du système optique traité dans la partie 3.4.1., et sur la distance entre les miroirs peuvent être considérées comme négligeables. Il est donc possible de réduire l'incertitude sur le coefficient d'absorption à celle sur la réflectivité. Cette dernière peut être exprimée par la formule 56 :

$$\frac{\Delta R(\lambda)}{R(\lambda)} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta \sigma_{NO_2,refl}(\lambda)}{\sigma_{NO_2,refl}(\lambda)} + \frac{\Delta N_{NO_2}}{N_{NO_2}} + \frac{\Delta t(\lambda)}{t(\lambda)} \quad (F56)$$

Avec $\frac{\Delta d}{d}$ l'incertitude sur la distance entre les miroirs, $\frac{\Delta \sigma_{NO_2,refl}(\lambda)}{\sigma_{NO_2,refl}(\lambda)}$ l'incertitude relative sur la section efficace de NO_2 , $\frac{\Delta N_{NO_2}}{N_{NO_2}}$ l'incertitude relative sur la concentration de NO_2 , et $\frac{\Delta t(\lambda)}{t(\lambda)}$ l'incertitude relative sur la mesure de la transmission. Les incertitudes sur la transmission et sur la distance entre les miroirs sont de nouveau négligées. L'incertitude sur la concentration est considérée comme étant deux fois l'écart type sur les concentrations de NO_2 mesurée par l'IRTF lorsque celles-ci sont stables.

Il est donc possible de réduire l'incertitude relative sur la concentration du radical nitrate à la formule 57 :

$$\frac{\Delta N_{NO_3}}{N_{NO_3}} = \frac{\Delta R(\lambda)}{R(\lambda)} + \frac{\Delta \sigma_{NO_3}}{\sigma_{NO_3}} = \frac{\Delta \sigma_{NO_2}(\lambda)}{\sigma_{NO_2}(\lambda)} + \frac{\Delta N_{NO_2,refl}}{N_{NO_2,refl}} + \frac{\Delta \sigma_{NO_3}}{\sigma_{NO_3}} \quad (F57)$$

Elle dépend donc principalement de la détermination de la réflectivité et des sections efficaces utilisées. En effet, elle est considérée comme étant la somme des incertitudes relatives sur les sections efficaces et sur la concentration de NO_2 , qui est utilisé pour le calcul de la réflectivité. Les incertitudes sur les sections efficaces de NO_2 et de NO_3 sont estimées à 3% selon Vandaele et al. 1997 et Orphal, Fellows, and Flaud, 2003 dans la zone de longueurs d'onde étudiée. En considérant l'incertitude sur la concentration de NO_2 mesurée par la voie IRTF estimée à 8%, l'incertitude relative

totale sur la concentration de NO₃ est de 13%. Comme montré auparavant, il convient d'ajouter à cette part relative, une incertitude de 3% générée par la déviation de la ligne de base pour les mesures réalisées deux heures après l'acquisition du I₀.

A cette incertitude relative, s'ajoute l'incertitude sur la quantification de NO₃ par le programme de traitement des spectres. Dans le cas d'une espèce stable, cette incertitude peut être estimée en calculant l'écart-type sur les concentrations obtenues par différentes mesures consécutives. La variabilité des valeurs résulte principalement du bruit sur le signal enregistré et sera donc relativement plus grande pour les faibles concentrations. Le radical nitrate n'étant pas une espèce stable, il n'est pas possible d'utiliser cette méthode. Nous avons donc estimé le bruit sur les différents points d'un profil temporel de NO₃ (voir par exemple plus bas, la figure 52). Celle-ci a été estimée comme étant de 3 ppt pour un temps d'intégration de 10 secondes.

L'incertitude totale peut finalement être exprimée en fonction de la concentration du radical NO₃ comme l'équation d'une droite :

$$\Delta N_{NO_3} = \left(\frac{\Delta \sigma_{NO_2}(\lambda)}{\sigma_{NO_2}(\lambda)} + \frac{\Delta N_{NO_2,refl}}{N_{NO_2,refl}} + \frac{\Delta \sigma_{NO_3}}{\sigma_{NO_3}} \right) \times N_{NO_3} + 3 \text{ ppt} \quad (F58)$$

3.5 Validation de la mesure du radical nitrate

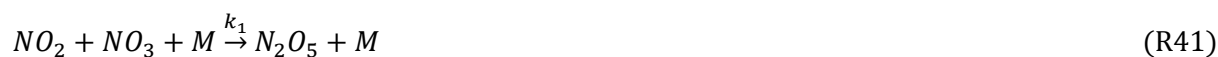
La validation finale de la mesure du radical NO₃ par la technique IBB-CEAS a consisté en :

- la réalisation d'une expérience d'intercomparaison avec une autre technique d'analyse,
- la détermination absolue de la constante de vitesse d'une réaction bien connue avec la concentration de NO₃ mesurée par la technique IBB-CEAS.

3.5.1 Expérience d'intercomparaison

L'expérience d'intercomparaison a consisté à mesurer la concentration du radical NO₃ par la technique IBB-CEAS et à la comparer à celle déterminée de façon indirecte à partir des mesures de concentrations de NO₂ et de N₂O₅ par IRTF.

Concrètement, plusieurs injections de N₂O₅ ont été réalisées dans la CSA. L'IBB-CEAS a permis la mesure des concentrations de NO₂ et de NO₃ (avec un pas de temps de 30 secondes) tandis que l'IRTF fournit une mesure des concentrations de NO₂ et de N₂O₅ (avec un pas de temps de 2 minutes). Soit l'équilibre suivant entre ces trois espèces :



On peut alors calculer la concentration de NO_3 à l'équilibre avec NO_2 et N_2O_5 (mesurés par IRTF) et la comparer à la valeur mesurée par l'IBB-CEAS. La constante d'équilibre ($K = k_1/k_2$) étant très dépendante de la température et de la pression, celles-ci ont été mesurées précisément au cours de l'expérience. A 298 K et 1030 mbar, la valeur de la constante d'équilibre est de $2,17 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al. 2004).

Il est important de noter que cette méthode, qui est basée sur l'instauration de l'équilibre entre NO_3 , NO_2 et N_2O_5 , ne peut être employée dans le cas où d'autres réactions rapides (des réactions $\text{COVB} + \text{NO}_3$ par exemple) viennent perturber l'équilibre. Dans ce cas, l'hypothèse qui consiste à considérer que l'équilibre est atteint n'est alors plus valide.

Les profils temporels de NO_3 et NO_2 obtenus par les deux techniques, ainsi que le profil de N_2O_5 mesuré par l'IRTf sont présentés dans la Figure 52.

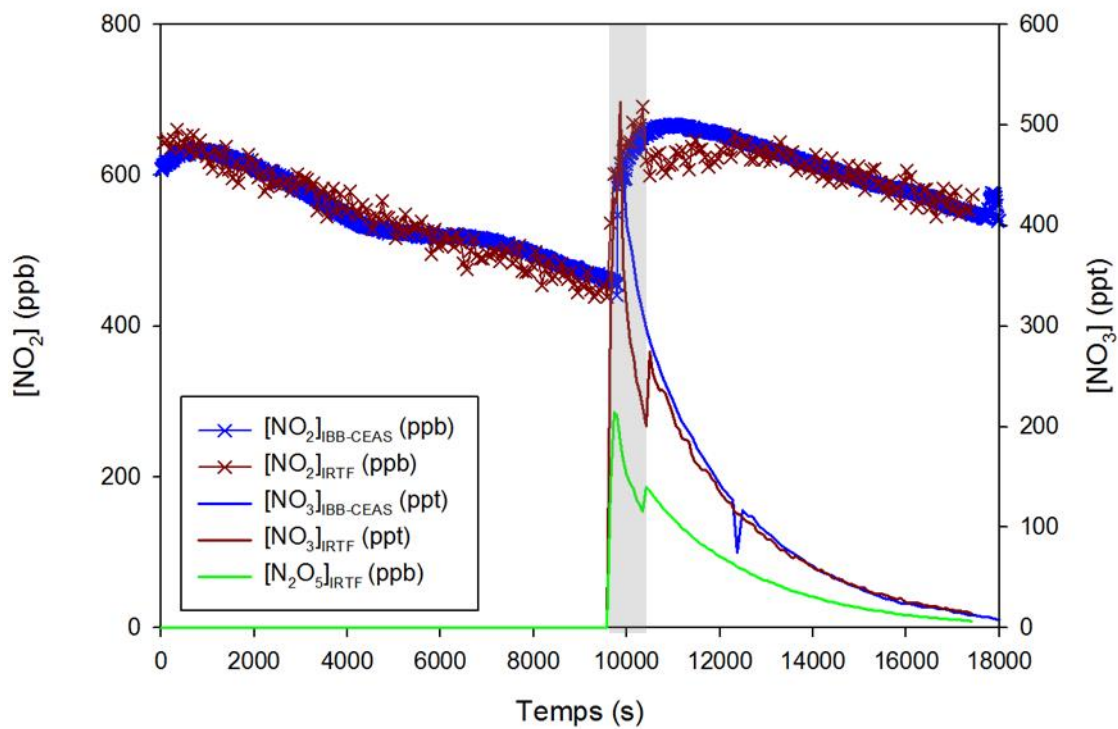


Figure 52 : Profils temporels de NO_2 , NO_3 et N_2O_5 mesurés durant l'expérience d'intercomparaison. La zone grisée représente la période d'utilisation des ventilateurs.

La concentration en NO_2 mesurée par les deux techniques de mesure est en très bon accord tout au long de l'expérience, mis à part au moment de l'injection, où la mesure par la voie IRTF est légèrement perturbée par le système d'homogénéisation (qui a ensuite été arrêté).

Pour le radical NO_3 , la concentration mesurée par la voie IBB-CEAS et celle obtenue indirectement par l'IRTF sont également en très bon accord, présentant un écart constant d'environ 4% (en dehors de la période d'homogénéisation). La technique fournit donc des concentrations de NO_3 très bonnes et cohérentes, même à des niveaux de concentration bas, puisque l'expérience a été conduite jusqu'à une concentration minimale de 10 ppt. Ceci valide les mesures de l'IBB-CEAS et montre que la technique est capable de suivre précisément les profils temporels de NO_2 et surtout de NO_3 , à de faibles niveaux de concentration et à une bonne résolution temporelle.

L'accord trouvé entre les deux techniques est d'autant plus satisfaisant que leurs trajets optiques sont orthogonaux et qu'il y a donc un risque qu'elles n'échantillonnent pas exactement le même mélange : l'IRTF fournit une mesure intégrée sur toute la longueur de la chambre, alors que l'IBB-CEAS fournit une concentration plus locale, entre les deux miroirs transversaux. Cela permet aussi de confirmer de plus la bonne homogénéisation du mélange gazeux dans la chambre.

Ces niveaux mesurés sont donc en accord avec les objectifs fixés au préalable de l'installation, c'est-à-dire la mesure de concentrations en radical nitrate de l'ordre d'une dizaine de ppt. L'étape finale de la validation de la technique a été de vérifier si la technique permet une détermination cohérente d'une constante de vitesse. Pour cela, une expérience de cinétique absolue a été réalisée pour un système chimique bien connu.

3.5.2 Etude de cinétique du *trans*-2-butène

La dernière étape de la validation de la technique IBB-CEAS a consisté à mesurer la constante de vitesse d'une réaction bien connue. Le choix du composé s'est porté sur le *trans*-2-butène qui réagit relativement vite avec le radical nitrate et qui a fait l'objet de nombreuses déterminations. Différentes expériences ont été réalisées en faisant varier les concentrations des réactifs, à savoir N_2O_5 (précurseur de NO_3) et le *trans*-2-butène. Dans certaines expériences, plusieurs injections consécutives de N_2O_5 ont été faites. Nous avons également ajouté du NO_2 dans certaines d'entre elles, ce qui permet, d'une part, de faire une mesure de la réflectivité juste avant l'expérience, et d'autre part, de ralentir la vitesse de la réaction en déplaçant l'équilibre de dissociation de N_2O_5 . Dans les expériences montrées sans concentrations initiales de NO_2 , la réflectivité a tout de même été réalisée le jour-même dans le cadre d'autres expériences. Les concentrations initiales de réactifs utilisées pour chaque expérience sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations initiales des réactifs pour les expériences de cinétique absolue du *trans*-2-butène.

Exp.	[NO ₂] _i	[N ₂ O ₅] _i	[<i>trans</i> -2-butène] _i
1	/	2500 ppb	1920 ppb
2	/	300 ppb x2 ; 150 ppb x2	750 ppb
3	920 ppb	1000 ppb x 3	990 ppb
4	950 ppb	1500 ppb x 2	1110 ppb
5	750 ppb	300 x 3	1110ppb
6	/	300 x 3	1030 ppb

Les expériences ont été conduites dans de l'air sec et à des températures comprises entre 292 et 294 K. Les spectres ont été enregistrés pendant 30 secondes pour la voie IBB-CEAS et pendant 2 minutes pour la voie IRTF. La Figure 53 montre les profils de concentration obtenus pour les espèces impliquées dans la réaction.

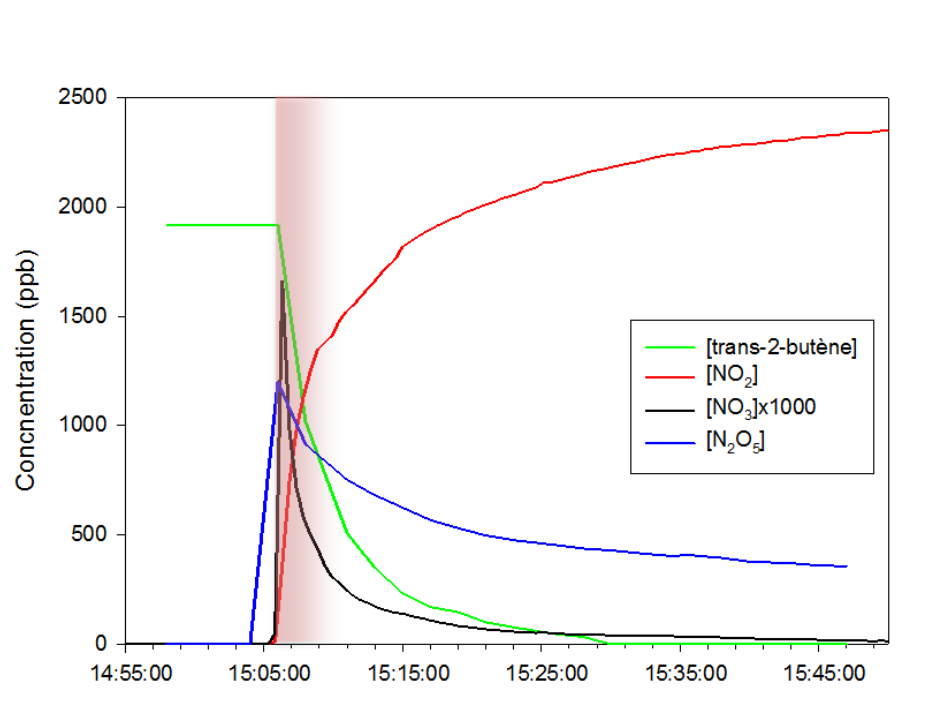


Figure 53 : Profils temporels de NO₃ et NO₂ mesurés par l'IBB-CEAS et de N₂O₅ et du *trans*-2-butène mesurés par l'IRTF lors de l'expérience 1. La zone rouge représente l'injection de N₂O₅.

Dès l'injection de N₂O₅, on observe une décroissance rapide, à la fois du COV et du radical nitrate, ainsi qu'une production très importante de NO₂ due à la dissociation de N₂O₅. Les profils temporels des concentrations de NO₃ et du *trans*-2-butène ont permis la détermination absolue de la constante de vitesse. Pour cela, la consommation du COV (-Δ[COV]) a été tracée en fonction du produit [COV]x[NO₃]xΔt. Les résultats des différentes expériences sont présentés dans la Figure 54.

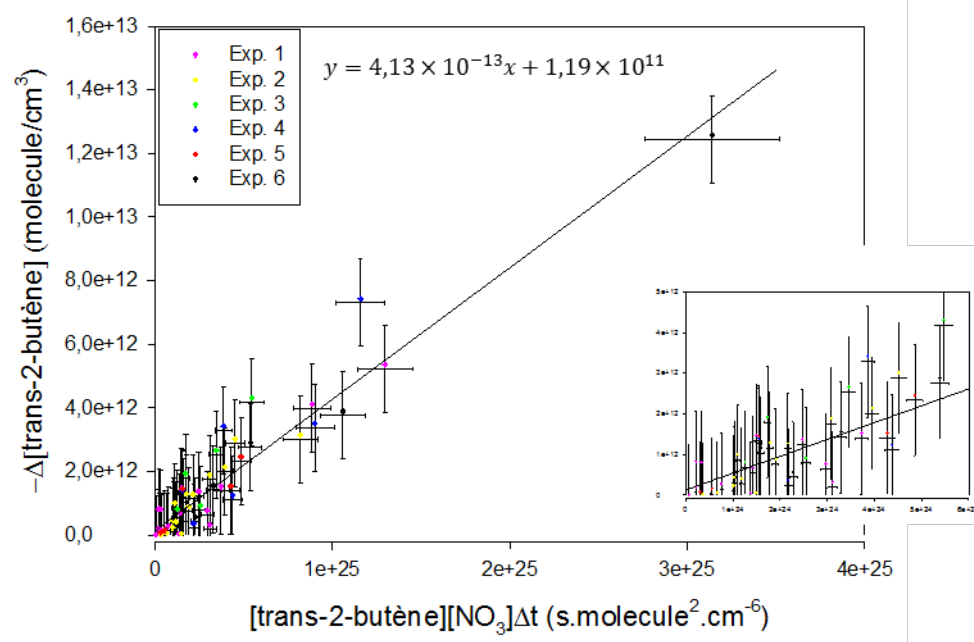


Figure 54 : A gauche, droite de cinétique absolue du trans-2-butène, représentant la perte du COV en fonction du produit [COV] \times [NO₃] \times Δ t. A droite, agrandissement des points près de l'origine.

On constate que les différentes expériences sont en très bon accord entre elles. La régression linéaire a été effectuée sur l'ensemble des points expérimentaux et la pente de la droite correspond à la constante de vitesse. La valeur de l'ordonnée à l'origine étant inférieure à son incertitude (estimée à $2,4 \times 10^{11}$ molécule.cm⁻³), nous pouvons en déduire que la droite passe bien par zéro. L'incertitude sur la constante de vitesse a été obtenue en prenant deux fois l'écart-type sur la pente. La valeur obtenue est de $(4,13 \pm 0,45) \times 10^{-13}$ cm³.molecule⁻¹.s⁻¹. Cette valeur a été comparée à celles fournies par la littérature et présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Comparaison de la constante de vitesse de la réaction entre le trans-2-butène et NO₃ obtenue par ce travail avec celles fournies par la littérature.

k (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	T (K)	Technique*	Référence
$(4,13 \pm 0,45) \times 10^{-13}$	293	(N ₂ O ₅ /CEAS)	Cette étude
$(3,90 \pm 0,78) \times 10^{-13}$ ($\Delta \log k = \pm 0,08$)	298	recommandation	IUPAC
$(3,78 \pm 0,17) \times 10^{-13}$	298	(CA/CEAS)	(Kasyutich et al. 2002)
$(3,74 \pm 0,45) \times 10^{-13}$	298	(CA/LIF)	(Berndt et al. 1998)
$(4,06 \pm 0,36) \times 10^{-13}$	298	(CA/LIF)	(Rudich et al. 1996)
$(3,88 \pm 0,30) \times 10^{-13}$	298	(CA/MS)	(Th. Benter et al. 1992)
$(3,96 \pm 0,48) \times 10^{-13}$	298	(CA/LIF)	(Dlugokencky and Howard 1989)
$(3,78 \pm 0,17) \times 10^{-13}$	298	(CA/LIF)	(Ravishankara and Mauldin 1985)
$(3,09 \pm 0,27) \times 10^{-13}$	298	(CR**)	(Atkinson et al. 1984)
$(2,31 \pm 0,17) \times 10^{-13}$	300	(CR**)	(Japar and Niki 1975)

*La technique indique la méthode de cinétique utilisée (CA = cinétique absolue ; CR = cinétique relative) et la technique de mesure de NO₃ utilisée : CEAS, LIF (Laser-Induced Fluorescence) ou MS (spectrométrie de masse).

** Les données expérimentales ont été calculées relativement à la constante d'équilibre pour la réaction NO₃+NO₂ \leftrightarrow N₂O₅.

La valeur obtenue par ce travail est en très bon accord avec les déterminations antérieures basées sur une détermination absolue de la constante de vitesse. En effet, aux incertitudes près, les constantes de vitesse sont en très bon accord avec la valeur déterminée par cette étude, malgré l'utilisation de techniques de mesures différentes. La méthodologie utilisée dans le cadre des expériences de cinétiques relatives est critiquable. En effet, la concentration de NO_3 a été obtenue en faisant l'hypothèse de l'équilibre $\text{NO}_3/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_5$, alors que celui-ci est attendu pour être perturbé par la réaction avec le COV. On constate ainsi que les déterminations relatives sont significativement plus basses, et ne pas en accord avec les autres déterminations.

Une étude avait déjà permis la mesure de la constante de vitesse du *trans*-2-butène avec le radical nitrate dans le cadre d'un développement d'une voie CEAS (Kasyutich et al. 2002). Celle-ci, qui était une voie de mesure *ex-situ*, a permis la mesure d'une valeur 8% inférieure à celle fournie ici, ce qui est très satisfaisant.

Ces très faibles écarts montrent que la détermination de la constante cinétique par l'utilisation du nouvel instrument IBB-CEAS est correcte. La technique qui a donc été installée sur la CSA permet la mesure la mesure fiable de faibles concentrations de radical nitrate et la détermination absolue des constantes de vitesse. La technique est donc fonctionnelle et a été utilisée pour effectuer les études cinétiques des COVB étudiés.

3.6 Bilan sur la technique IBB-CEAS

Dans le cadre de ce travail, j'ai contribué au développement et au couplage à la CSA de la technique IBB-CEAS. J'ai également validé la technique IBB-CEAS par la réalisation de nombreux tests et expériences d'intercomparaison et par la détermination d'une constante de vitesse bien connue. Cette technique est aujourd'hui opérationnelle. La limite de détection du radical nitrate a été déterminée comme étant de 6 ppt pour un temps d'intégration de 10 s ce qui est très satisfaisant au vue de nos besoins pour l'étude des cinétiques de réactions rapides.

Les différents tests que j'ai réalisés montrent que deux points sont cruciaux pour effectuer des mesures précises par la technique IBB-CEAS : la mesure de la réflectivité des miroirs et celle du I_0 . Ces deux points sont particulièrement complexes à réaliser pour une IBB-CEAS *in situ* car il n'est pas possible de les mesurer pendant l'expérience. Malgré ces inconvénients, ce travail a permis de définir les modes opératoires qui permettent d'obtenir des mesures fiables et précises. Cette technique est par ailleurs robuste et simple à mettre en œuvre.

4 Résultats de l'étude des réactions entre les COVB et le radical nitrate

4.1 Etudes cinétiques

4.1.1 Expériences de cinétique absolue

A l'aide de la technique IBB-CEAS installée sur la CSA, nous avons pu mesurer, par la méthode de cinétique absolue, les constantes de vitesse des réactions des quatre COVB étudiés avec le radical NO_3 . Les conditions expérimentales utilisées lors de ces expériences sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Conditions expérimentales utilisées pour les expériences de cinétique absolue.

Date	Composé étudié	[COVB] (ppb)	[N_2O_5] (ppb)	[NO_2] (ppb)
29/01/2018	α -terpinène	14	20	630
	α -terpinène	41	20 (x 3)	620
30/01/2018	γ -terpinène	20	20 (x 2)	470
	γ -terpinène	35	20 (x 3)	560
01/02/2018	γ -terpinène	34	20 ; 40	480
	α -terpinène	48	20 (x 3)	460
18/04/2018	β -caryophyllène	45	20 (x 3)	540
	β -caryophyllène	86	20 (x 3)	560
19/04/2018	β -caryophyllène	67	20 (x 2)	560
	β -caryophyllène	36	20 (x 2)	590
24/04/2018	Terpinolène	15	20 (x 2)	750
	Terpinolène	31	40 (x 2)	740
25/04/2018	Terpinolène	45	40 (x 2)	890

Lors d'expériences réalisées à fortes concentrations, une baisse de signal majeure a été observée, sans pouvoir distinguer si elle était due à un encrassement des miroirs ou à l'absorption des particules formées. Ainsi, les concentrations initiales de COVB sont comprises entre 20 et 50 ppb, de manière à limiter la formation d'aérosols. Deux expériences d'étude du β -caryophyllène ont été réalisées avec des concentrations supérieures (86 et 67 ppb). En effet, les injections de ce composé ont été réalisées en circuit fermé par un flux d'azote, impliquant une incertitude importante sur le volume de la goutte à injecter importante. Pour mesurer les concentrations du réactif organique, le PTR-MS a été utilisé car il présente une très bonne limite de détection. Afin de s'adapter à ces faibles concentrations, et d'éviter une consommation très rapide du COVB, les quantités de N_2O_5 injectées sont-elles mêmes très faibles (entre 20 et 40 ppb injectés avec la technique du ballon présentée dans la partie 2.2.1). De plus, entre 1 et 3 injections de N_2O_5 ont été réalisées à chaque expérience, afin de permettre une oxydation progressive tout au long de l'expérience. Les concentrations de NO_3 ont

donc été mesurées avec l'instrument IBB-CEAS. Pour les deux techniques de mesure, le temps d'acquisition était très court (10 secondes), pour disposer d'un maximum de points expérimentaux.

En raison de ces faibles concentrations et de la grande réactivité des composés étudiés, la limite de détection de l'IRTF n'est pas suffisante pour mesurer le COVB sur toute la durée de l'expérience. L'utilisation de cette voie a notamment permis de mesurer les concentrations initiales de NO_2 (afin de déterminer la réflectivité des miroirs de l'IBB-CEAS) et du COVB (afin de calibrer le PTR-MS). Les expériences ont été conduites en présence d'une concentration initiale de NO_2 comprise entre 500 et 900 ppb. Celle-ci permet à la fois de mesurer précisément la réflectivité des miroirs avant chaque expérience, mais aussi de limiter la formation de NO_3 en déplaçant l'équilibre $\text{NO}_2/\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ en faveur de N_2O_5 , et donc de ralentir les réactions.

Trois expériences de cinétique absolue ont été réalisées pour les trois monoterpènes et quatre pour le β -caryophyllène. La Figure 55 montre les profils de concentrations des espèces d'intérêt obtenus lors de l'expérience d'étude de la réactivité du γ -terpinène du 30/01/2017.

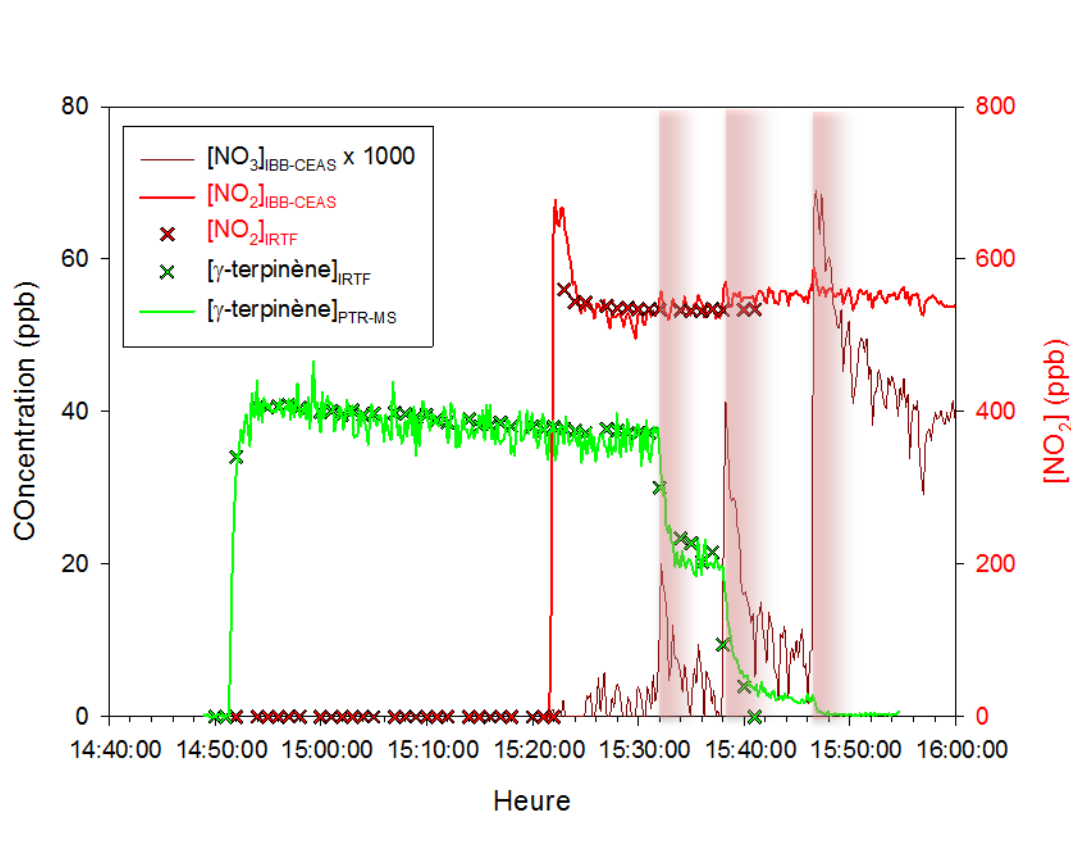


Figure 55 : Profils de concentration obtenus pour l'expérience du 30/01/2017 lors de l'étude γ -terpinène+ NO_3 . Les zones rouges représentent les injections de N_2O_5 .

Cette figure permet de voir que la durée des expériences n'a pas excédé 90 minutes, ce qui permet de limiter la déviation de la ligne de base de la technique IBB-CEAS (cf. § 3.4.1.1). On attend donc pour ces expériences une bonne précision sur la mesure du radical nitrate.

On observe un très bon accord entre la mesure du COVB par la voie IRTF et par le PTR-MS sur la première partie de l'expérience durant laquelle la concentration du COV est supérieure à la limite de détection en IRTF. Un bon accord est également observé pour NO_2 entre la voie IRTF et la voie IBB-CEAS.

La concentration maximale du radical nitrate consécutive à chaque injection augmente progressivement, malgré le fait que la quantité injectée de N_2O_5 est la même : ceci vient du fait que la concentration du COVB à chaque injection est de plus en plus faible, permettant au radical nitrate d'être consommé moins rapidement à chaque fois.

Du fait du faible temps d'intégration utilisé pour les deux techniques de mesure, un bruit relativement important est observé sur la mesure du COVB (pouvant atteindre 13% au maximum) et du radical nitrate (pouvant atteindre 15% au maximum). De ce fait, les résultats cinétiques seront soumis à une forte incertitude. La courbe de cinétique absolue obtenue avec les trois expériences pour le γ -terpinène est présentée dans Figure 56. Les courbes de cinétiques absolues pour l' α -terpinène, le terpinolène et le β -caryophyllène sont présentées en annexe 4.

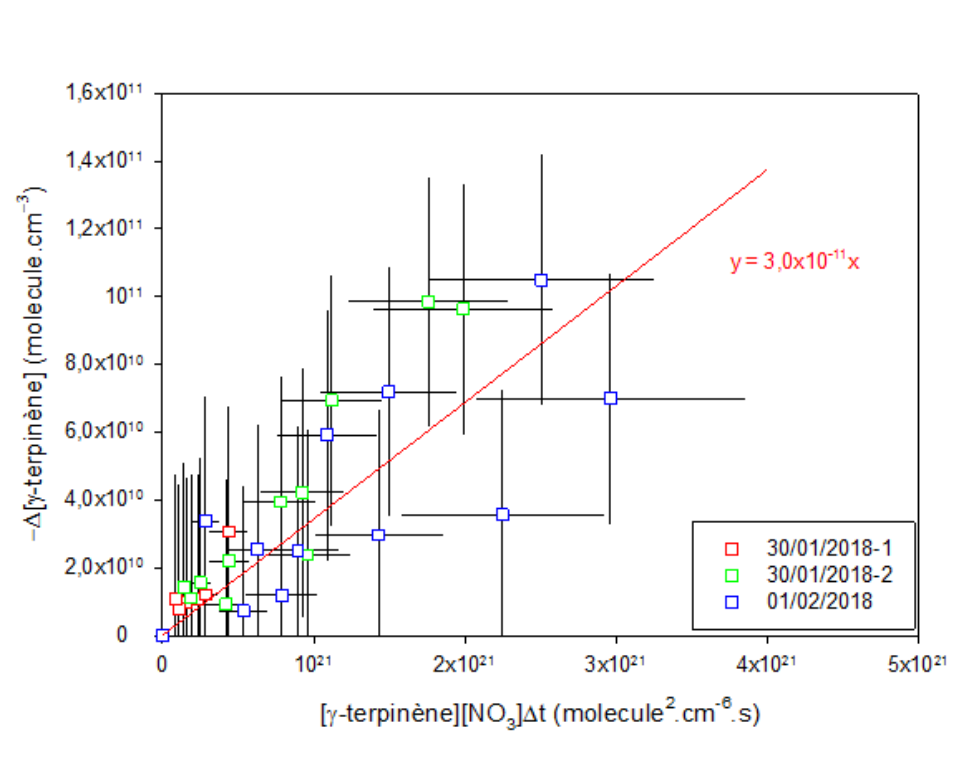


Figure 56 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour le γ -terpinène.

De manière à augmenter la précision de la mesure, les points expérimentaux ont été moyennés deux par deux. Ils présentent néanmoins une dispersion assez importante.

En prenant en compte ces incertitudes, les trois expériences présentent des tendances similaires et passent toutes les trois par l'origine. Une régression linéaire a donc été appliquée, permettant de déterminer la constante de vitesse pour la réaction entre γ -terpinène et le radical nitrate. On trouve une constante de $3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Celle-ci est soumise à une incertitude importante, en raison de la dispersion des points expérimentaux, qui correspond à deux fois l'écart-type sur la pente, soit environ 30%. La valeur finale obtenue est donc $(3,0 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les valeurs des constantes obtenues par cinétique absolue pour les autres composés sont (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) : $(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ pour l' α -terpinène, $(4,9 \pm 1,4) \times 10^{-11}$ pour le terpinolène et $(2,0 \pm 0,6) \times 10^{-11}$ pour le β -caryophyllène.

4.1.2 Expériences de cinétique relative

En parallèle, une série d'expériences de cinétique relative a aussi été réalisée, dont les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions d'étude utilisées dans le cadre des études cinétiques relative.

Date	Composé étudié	[COVB] (ppb)	Composé référence	[Ref] (ppb)	[N ₂ O ₅] (ppb)
27/11/2015	γ -terpinène	610	2-méthyl-2-butène	640	100 (x 4)
05/01/2016	γ -terpinène	680	2-méthyl-2-butène	600	100 ; 200 (x 4)
06/01/2016	γ -terpinène	1310	2-méthyl-2-butène	1290	100 (x 2) ; 200 (x 4)
07/01/2016	γ -terpinène	1290	2,3-diméthyl-2-butène	1290	100 ; 200 (x 4) ; 300
	γ -terpinène	1310	2,3-diméthyl-2-butène	1200	200 (x 5)
20/04/2018	β -caryophyllène	550	2,3-diméthyl-2-butène	360	200 ; 300 (x 2) ; 600
	β -caryophyllène	690	2,3-diméthyl-2-butène	650	200 ; 400 (x 2) ; 600
25/04/2018	Terpinolène	190	2,3-diméthyl-2-butène	210	200 (x 2) ; 300
26/04/2018	Terpinolène	540	2,3-diméthyl-2-butène	420	100 ; 200 (x 2) ; 300
	Terpinolène	240	2,3-diméthyl-2-butène	330	300 (x 3) ; 400

Six expériences ont été réalisées pour le γ -terpinène, deux pour β -caryophyllène et trois pour le terpinolène. Concernant l' α -terpinène, aucune étude de cinétique relative n'a été réalisée, en raison de sa très grande réactivité attendue et du fait que déjà deux études obtenues par cette méthode étaient déjà disponibles dans la littérature. Le principal besoin pour ce composé était principalement l'acquisition d'une valeur obtenue par cinétique absolue.

Pour rappel, deux composés référence ont été utilisés dans cette étude : le 2,3-diméthyl-2-butène et le 2-méthyl-2-butène avec respectivement $k_{2,3\text{-diméthyl-2-butène}} = (5,5 \pm 1,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{2\text{-méthyl-2-butène}} = (9,6 \pm 1,6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le composé de référence principalement

utilisé a été le 2,3-diméthyl-2-butène. Néanmoins, pour l'étude du γ -terpinène, le 2-méthyl-2-butène a aussi été utilisé pour augmenter la précision de la détermination.

Les concentrations des COVB et des composés de référence ont été mesurées par la voie IRTF et le PTR-MS avec un pas de temps de 2 minutes. La méthode de cinétique relative ne nécessitant pas la connaissance de la concentration du radical nitrate, cette mesure n'a pas été réalisée. Les miroirs de la cavité ont donc été retirés et aucune injection initiale de NO_2 n'a été réalisée.

La méthode de cinétique relative ne nécessite pas de calibration préalable des instruments et n'importe quelle grandeur proportionnelle à la concentration (par exemple, l'aire des pics) peut être utilisée puisque le calcul est basé sur le rapport entre la concentration initiale et la concentration au temps t. Ainsi, un profil type d'une expérience de cinétique relative réalisée pour le γ -terpinène est présenté dans la Figure 57. Les résultats fournis par le PTR-MS sont présentés en nombre de coups et correspondent à l'aire du pic. Ceux fournis par la voie IRTF correspondent à des facteurs de soustraction (par rapport au spectre de référence du COVB).

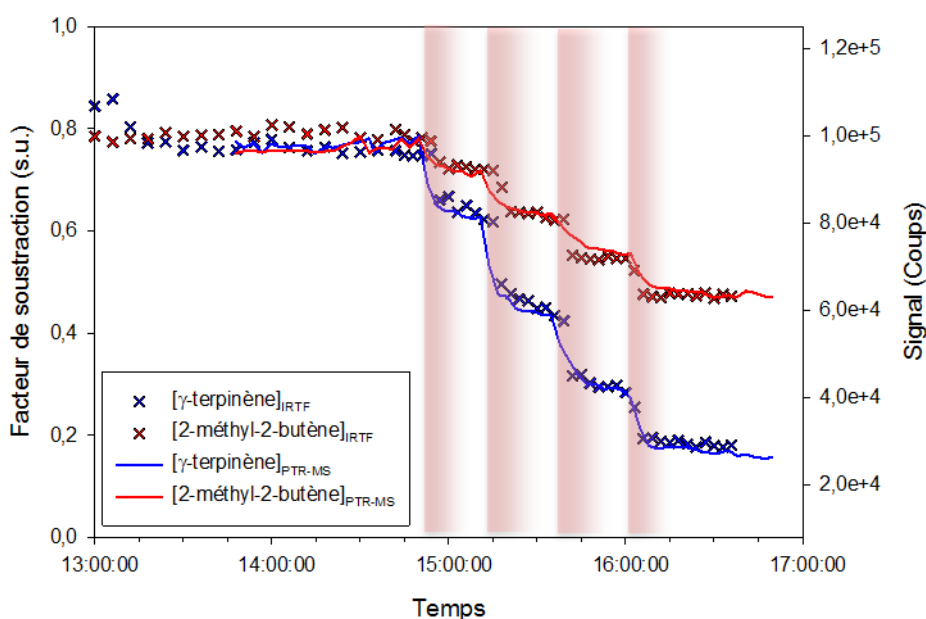


Figure 57 : Profils temporels des signaux mesurés par le PTR-MS (traits pleins) et par la voie IRTF (croix) pour l'expérience de cinétique relative du 27/11/2016 pour le γ -terpinène. Les zones en rouge représentent les injections de N_2O_5 .

On observe accord satisfaisant pour les décroissances des deux composés entre les résultats obtenus par le PTR-MS (traits pleins) et par l'IRTF (courbes en points), même si les dynamiques de décroissance entre les deux instruments sont légèrement différentes. Cette différence est explicable par le fait que le PTR-MS prélève en un point du réacteur alors que l'IRTF conduit à une mesure

intégrée sur toute la longueur de la chambre. Cette différence n'est pas préjudiciable en cinétique relative puisque les deux instruments permettent la mesure des deux composés.

A partir de ces décroissances, des courbes de cinétique relative du γ -terpinène ont été tracées et sont présentées dans la Figure 58. Celles tracées pour les autres composés sont présentées en annexe 4.

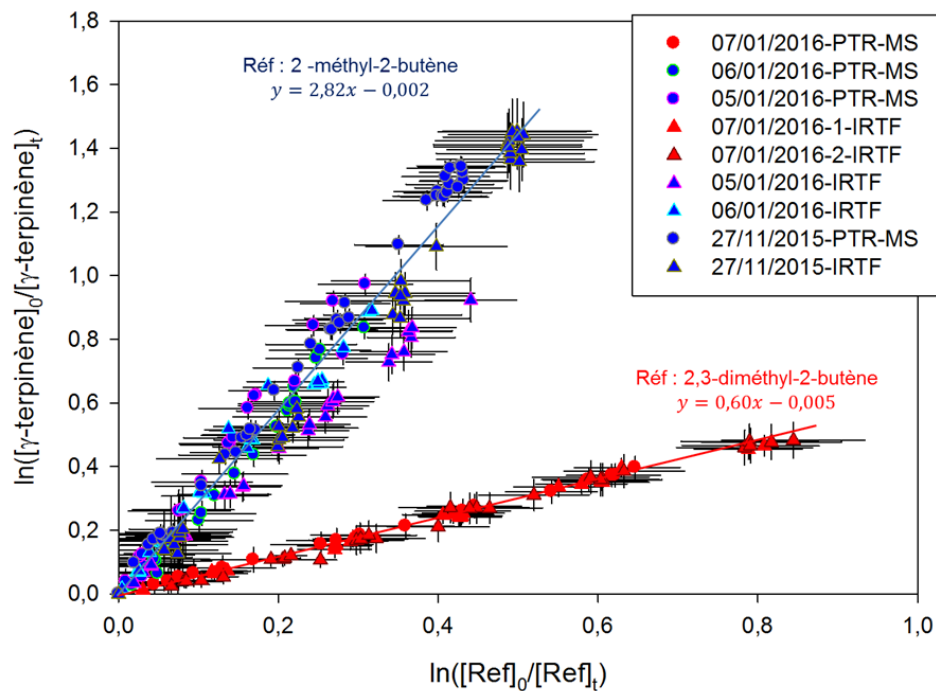


Figure 58 : Droites de cinétique relative mesurées avec l'IRTF (marqueurs triangulaires) et le PTR-MS (marqueurs ronds), obtenues pour le γ -terpinène avec le 2-méthyl-2-butène et le 2,3-diméthyl-2-butène comme composés de référence.

Les points présentent une bonne tendance linéaire pour les deux composés de référence utilisés. Toutes les expériences sont en accord entre elles, aux incertitudes près. La mesure du 2-méthyl-2-butène réalisée à l'IRTF (marqueurs triangle) présente une dispersion plus importante que celle réalisée au PTR-MS (marqueurs ronds) en raison de la difficulté de traitement de ce composé. En effet, ses bandes d'absorption en infrarouge sont situées dans les mêmes zones que les produits, rendant sa quantification difficile. On observe néanmoins un bon accord entre les deux techniques de mesure, et particulièrement pour le 2,3-diméthyl-2-butène. En effectuant des régressions linéaires sur l'ensemble des points expérimentaux, on obtient deux droites qui passent par l'origine et dont la pente représente le rapport $k_{\text{COVB}}/k_{\text{Ref}}$.

4.1.3 Comparaison avec la littérature

L'ensemble de ces expériences a permis l'obtention des constantes de vitesse des quatre COVB avec le radical nitrate. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Constantes de vitesse des réactions entre le radical nitrate et le γ -terpinène, α -terpinène, terpinolène et le β -caryophyllène obtenues par cette étude et fournies par la littérature.

COVB	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$(k_{\text{COVB}}/k_{\text{ref}})$	Référence (méthode)
γ -terpinène	$(3,0 \pm 0,9) \times 10^{-11}$	$(0,60 \pm 0,01)$	Cette étude (CA^a)
	$(3,0 \pm 1,1) \times 10^{-11}$		Cette étude (CR^b : 2,3-diméthyl-2-butène)
	$(2,7 \pm 0,6) \times 10^{-11}$		Cette étude (CR^b : 2-méthyl-2-butène)
	$(2,97 \pm 0,9) \times 10^{-11}$		Atkinson et al. 1985 (CR ^b : 2-méthyl-2-butène)
	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^{-11}$		Martinez et al. 1999 (CA ^a)
α -terpinène	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	$(3,2 \pm 0,1)$	Cette étude (CA^a)
	$(1,6 \pm 0,6) \times 10^{-10}$		Atkinson et al. 1985 (CR ^b : 2,3-diméthyl-2-butène)
	$(0,9 \pm 0,4) \times 10^{-10}$		Berndt et al. 1996 (CR ^b : 2,3-diméthyl-2-butène)
Terpinolène	$(4,9 \pm 1,4) \times 10^{-11}$	$(1,2 \pm 0,1)$	Cette étude (CA^a)
	$(6,0 \pm 2,5) \times 10^{-11}$		Cette étude (CR : 2,3-diméthyl-2-butène)
	$(8,5 \pm 3,4) \times 10^{-11}$		Corchnoy and Atkinson 1990 (CR ^b : 2,3-diméthyl-2-butène)
	$(5,2 \pm 0,9) \times 10^{-11}$		Martinez et al. 1999 (CA ^a)
β -caryophyllène	$(6,15 \pm 3,04) \times 10^{-11}$	$(5,1 \pm 0,4)$	Stewart et al. 2013 (CR ^b : Limonène)
	$(2,0 \pm 0,6) \times 10^{-11}$	$(0,27 \pm 0,04)$	Cette étude (CA^a)
	$(1,4 \pm 0,7) \times 10^{-11}$		Cette étude (CR^b : 2,3-diméthyl-2-butène)
$(2,0 \pm 0,7) \times 10^{-11}$	Shu and Atkinson 1995 (CR ^b : 2-méthyl-2-butène)		

^a : Cinétique absolue ; ^b : Cinétique relative

Cette étude constitue la première détermination absolue pour l' α -terpinène et le β -caryophyllène. Pour les deux autres composés, la seule détermination absolue a été publiée par Martinez et al. 1999 qui utilisent un réacteur à écoulement couplé à la technique LIF (Laser Induced Fluorescence) pour la mesure du radical NO₃. Les conditions expérimentales et de mesure sont donc différentes de celles utilisées ici.

L'ensemble des constantes de vitesse obtenues par la méthode relative présentées dans le tableau ont été recalculées avec les constantes des composés de référence utilisés dans cette étude. De plus, une partie des incertitudes sur les constantes de vitesse fournies par les auteurs n'intégraient pas l'incertitude sur la constante de vitesse de la référence. Elles ont donc été aussi recalculées en tenant compte des incertitudes présentées dans la partie 2.4.3.1. Pour l'étude de Stewart et al. 2013 sur le terpinolène, qui a été mesurée avec le limonène comme composé de référence, la constante de vitesse a été recalculée en prenant la valeur recommandée par l'IUPAC pour limonène, soit $(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour le γ -terpinène, on peut noter un très bon accord entre les valeurs fournies dans ce travail par les deux méthodes et quel que soit le composé de référence utilisé. Nos valeurs sont également en très bon accord avec la valeur fournie par l'étude relative d'Atkinson et al., 1985, réalisée avec le 2-méthyl-2-butène comme composé de référence et en assez bon accord avec

l'étude de Martinez et al. 1999, aux incertitudes près. Nos travaux ont ainsi permis de préciser la valeur de la constante de vitesse pour le γ -terpinène en confirmant la valeur haute fournie dans la littérature.

L'espèce qui apparaît la plus réactive avec le radical nitrate est l' α -terpinène avec une valeur de $(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans la littérature, les deux seules déterminations sont issues d'études de cinétique relative qui utilisent le même composé de référence. Si l'on s'intéresse aux valeurs des rapports $k_{\text{COVB}}/k_{\text{ref}}$, on constate que ces deux déterminations ne sont pas en accord. Pour comparer les valeurs issues de ces études à celle fournie par ce travail, il est nécessaire d'ajouter, aux incertitudes sur les rapports $k_{\text{COVB}}/k_{\text{ref}}$, ce qui a été fait pour les constantes finales présentées dans le tableau. On constate alors que la valeur fournie par notre étude est en bon accord avec les deux études antérieures. Notre étude a donc permis de préciser la valeur de la constante de vitesse de α -terpinène i) en permettant d'apporter la première détermination absolue, et ii) en fournissant une mesure plus précise que les deux déterminations relatives entachées d'une plus forte incertitude due au composé de référence.

Cette constante témoigne d'une très grande réactivité de ce composé avec le radical NO_3 . Il est intéressant de la comparer à la fréquence de collision Z des molécules dans les conditions des expériences. Pour cela, la formule suivante, qui s'appuie sur la théorie cinétique des gaz, a été utilisée (McNaught and Wilkinson 1997) :

$$Z_{\text{NO}_3, \alpha\text{-terpinène}} = N_A r^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} [\text{NO}_3][\alpha\text{-terpinène}] \quad (F59)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, r les rayons additionnés des deux molécules (estimés avec les rayons de covalences des atomes comme étant de 130 pm pour NO_3 et 580 pm pour l' α -terpinène), k_B la constante de Boltzmann, T la température et m la masse réduite des deux composés exprimée par la formule suivante :

$$m = \frac{m_{\text{NO}_3} m_{\alpha\text{-terpinène}}}{m_{\text{NO}_3} + m_{\alpha\text{-terpinène}}} \quad (F60)$$

Dans les conditions de l'expérience ($[\text{NO}_3] = 15 \text{ ppt}$, $[\alpha\text{-terpinène}] = 40 \text{ ppb}$ et $T = 296 \text{ K}$), on obtient une fréquence de collision de $3,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La constante de vitesse mesurée est donc proche de la fréquence de collision entre les molécules, ce qui traduit une faible énergie d'activation de la réaction.

Avec l' α -terpinène, le terpinolène fait partie des composés qui présentent le plus d'incertitude sur les valeurs fournies par la littérature. Les résultats que nous avons obtenus par les deux méthodes fournissent des valeurs cohérentes entre elles aux incertitudes près. Nos valeurs

sont également en très bon accord avec les valeurs de Martinez et al. 1999 et de Stewart et al. 2013. Seule l'étude de Corchnoy et Atkinson 1999 fournit une valeur significativement plus haute. Cette dernière est issue d'une cinétique relative utilisant le même composé de référence que celui utilisé dans ce travail et les rapports $k_{\text{COVB}}/k_{\text{ref}}$ sont eux-mêmes en désaccord. En conclusion, notre étude confirme plutôt les valeurs basses de la littérature.

Enfin, pour le β -caryophyllène, les deux valeurs obtenues dans ce travail par les méthodes absolue et relative sont moins proches que pour les autres composés, mais restent cohérentes aux incertitudes près. La littérature ne fournit qu'une seule valeur issue d'une détermination relative par Shu and Atkinson, 1995. La valeur que nous avons obtenue par la méthode de cinétique absolue est en très bon accord avec cette étude.

4.1.4 Comparaison avec la relation structure-activité développée par Kerdouci et al., 2014

En 2011, Jamila Kerdouci a établi une relation de type structure-activité (SAR) afin d'estimer les constantes de vitesse des réactions entre les COV et le radical NO_3 pour des composés n'ayant fait l'objet d'aucune étude expérimentale (Kerdouci et al., 2010 ; 2014). Cette méthode prédictive est basée sur le principe d'additivité des groupes et a été élaborée à partir de constantes cinétiques expérimentales publiées dans la littérature. La constante de vitesse calculée correspond donc à la somme des constantes d'arrachement d'un atome d'hydrogène et des constantes d'addition sur une double liaison dans la molécule. Elle prend également en compte l'influence des groupements chimiques voisins sur la réactivité des différents sites réactionnels, qui peuvent avoir un effet activant ou désactivant sur celle-ci. Grâce à cette SAR, les constantes de vitesse des quatre composés ont pu être calculées et comparées aux données expérimentales fournies par ce travail dans le Tableau 16. Les constantes de vitesse présentées dans ce tableau correspondent à la moyenne des valeurs expérimentales obtenues dans cette étude.

Tableau 16 : Comparaison des constantes de vitesse expérimentales avec celles calculées par la SAR de Kerdouci et al., 2014 pour l' α -terpinène, le γ -terpinène, le terpinolène et le β -caryophyllène.

Composé	$k_{\text{NO}_3, \text{exp.}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{NO}_3, \text{est.}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
α -terpinène	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-10}$
γ -terpinène	$(2,9 \pm 1,1) \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-11}$
Terpinolène	$(5,5 \pm 2,5) \times 10^{-11}$	$6,6 \times 10^{-11}$
β -caryophyllène	$(1,7 \pm 0,7) \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$

Ce tableau montre un accord très satisfaisant entre les constantes estimées et les constantes expérimentales. Il faut toutefois relativiser cette conclusion car les études expérimentales fournies dans la littérature pour ces quatre composés ont été prises en compte dans la paramétrisation de la SAR. Il ne s'agit donc pas d'une validation externe.

Cette SAR permet également d'estimer la réactivité individuelle de chaque double liaison et donc les rapports de branchement sur les différents sites. Elles sont présentées dans Figure 59.

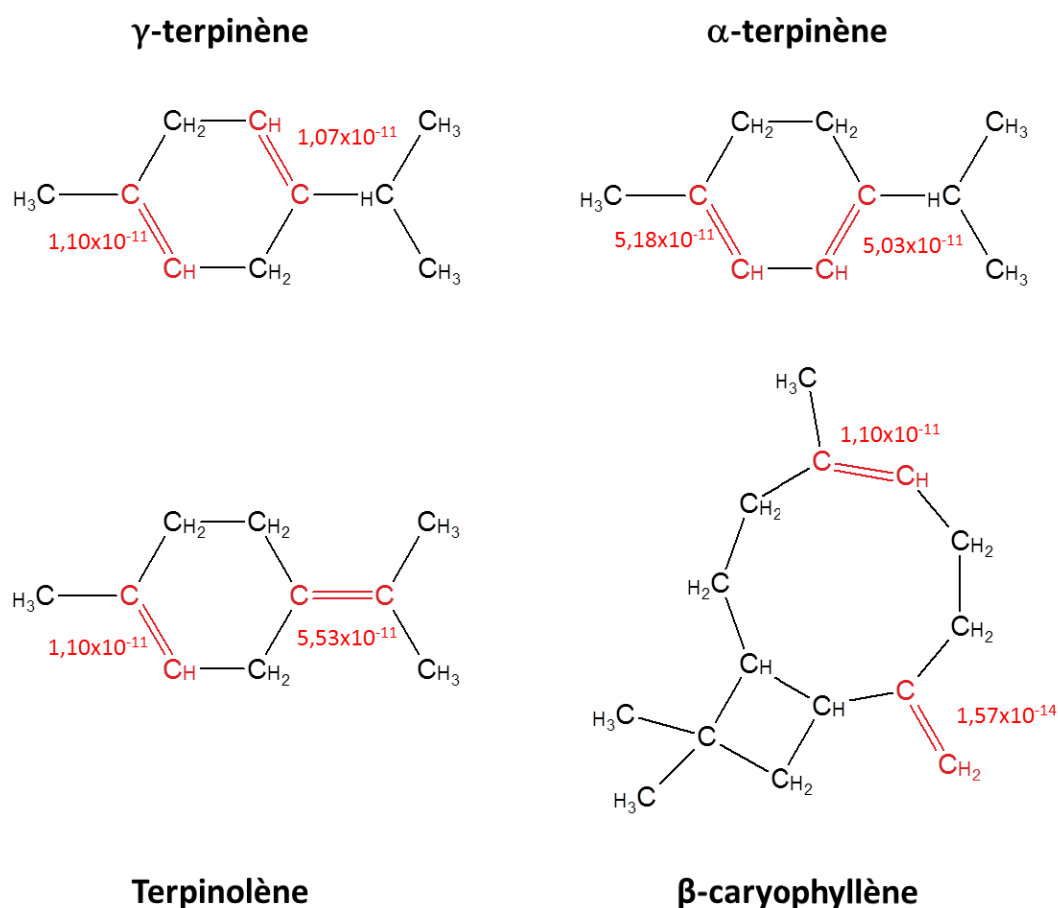


Figure 59 : Constante de vitesse (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de l'attaque du radical nitrate sur chaque liaison double des composés étudiés estimées avec la SAR de Kerdouci (2014).

Premièrement, on voit que la somme des deux constantes correspondant aux additions sur les doubles liaisons représente à elle seule plus de 99% de la constante globale ce qui confirme que les voies d'arrachement sont négligeables. Ceci est en bon accord avec les mécanismes présentés dans le premier chapitre, qui montrent clairement que le radical nitrate réagit préférentiellement par addition sur les doubles liaisons. A titre de comparaison, la SAR a permis d'estimer que les constantes de vitesse pour l'arrachement d'un atome d'hydrogène varient généralement entre 10^{-16}

et $10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, alors que les constantes d'addition sur une double liaison sont comprises entre 10^{-14} et $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est donc possible de négliger cette voie de réaction.

La réactivité très élevée de l' α -terpinène est due à la conjugaison des doubles liaisons, permettant leur délocalisation ce qui entraîne une stabilisation du radical formé après addition de NO_3 sur l'une de ces liaisons doubles. La Figure 60 représente cet effet mésomère sur la molécule d' α -terpinène après addition.

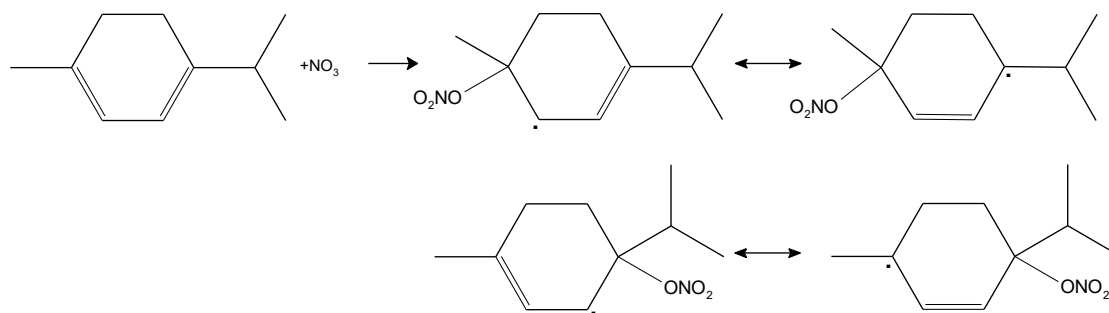


Figure 60 : Représentation des formes mésomères limites pour l' α -terpinène

Les deux doubles liaisons présentent des réactivités très similaires car elles comptent le même nombre de substituants et les groupements chimiques auxquelles elles sont reliées sont très proches. Le γ -terpinène, qui contient des doubles liaisons non conjuguées est moins réactif que l' α -terpinène. Ses deux doubles liaisons présentent également des réactivités très similaires.

Pour le terpinolène, la réactivité plus élevée peut s'expliquer par la double liaison exocyclique qui est composée de deux carbones quaternaires. Les radicaux alkyls formés après addition sur la double liaison exocyclique sont donc stabilisés par les effets inductifs des groupements alkyles. La réaction se fera donc préférentiellement sur la double liaison exocyclique, près de 5 fois plus réactive que la double liaison endocyclique. On s'attend donc à observer la formation de produits issus de l'addition du radical nitrate sur la double liaison exocyclique.

Enfin, pour le β -caryophyllène la réactivité globale est essentiellement expliquée par la réactivité de la double liaison endocyclique dont la configuration est la même que pour une des doubles liaisons de γ -terpinène et la liaison endocycliques de terpinolène ($10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). La double liaison exocyclique est quant à elle beaucoup moins réactive car moins substituée. On peut donc s'attendre à la formation de produits d'addition du radical nitrate sur la double liaison endocyclique.

Pour vérifier les hypothèses établies ci-dessus, des études mécanistiques ont été menées, et les résultats sont présentés dans la partie suivante.

4.2 Etudes mécanistiques

Les études mécanistiques réalisées ont eu pour but de déterminer les mécanismes réactionnels ainsi que la capacité de ces COVB à former des AOS. Pour cela, les concentrations des précurseurs, des produits ainsi que des aérosols ont été suivies par les techniques de mesure présentées dans le chapitre 2. Dans cette partie sont présentés les résultats de ces expériences pour les quatre composés étudiés.

4.2.1 Mécanismes d'oxydation du γ -terpinène

4.2.1.1 Conditions expérimentales

L'étude mécanistique de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate a été réalisée par le biais de 11 expériences. Elles ont été menées dans la chambre de simulation CESAM qui est équipée d'un parc analytique plus complet que celui de la CSA, notamment pour la mesure de la phase particulaire. Le suivi des concentrations du COVB et des produits en phase gazeuse a été réalisé par la voie IRTF et par PTR-MS. L'IRTF a en particulier permis de quantifier les nitrates organiques totaux tandis que le PTR-MS fournit une identification moléculaire des produits. Rappelons que le PTR-MS a été utilisé dans son mode d'ionisation « classique » mais également en mode NO^+ pour la mesure des nitrates organiques. Dans certaines expériences, il a été possible d'utiliser deux PTR-MS en parallèle dans les deux modes d'ionisation de manière à comparer les résultats pour une même expérience. Les concentrations initiales en γ -terpinène sont comprises entre 40 et 530 ppb.

La phase particulaire a été mesurée par un SMPS et un WELAS et des prélèvements sur filtres ont été réalisés, pour les expériences les plus concentrées en précurseurs, pour une analyse de sa composition chimique.

Les conditions de ces expériences sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate.

Date	$[\gamma\text{-terp.}]_{\text{initiale}}$ (ppb)	Type d'injection N_2O_5	PTR-MS (NO^+)	PTR-MS (H_3O^+)	Prélèvement sur filtre
16/02/2016	430	Ballon (100 ppb x 3)	x	-	-
17/02/2016	230	Ballon (800 ppb x 3)	x	-	-
18/02/2016	220	Continue (21 min)	x	-	-
19/02/2016	210	Continue (73 min)	x	-	-
21/03/2017	380	Continue (15 min)	x	-	x
24/03/2017	360	Ballon (400 ppb)	-	x	x
25/04/2017	530	Continue (36 min)	-	x	x
26/04/2017	490	Continue (42 min)	-	x	x
11/12/2017	40	Continue (14 min)	x	x	-
13/12/2017	120	Continue (31 min)	x	x	-
20/12/2017	190	Continue (61 min)	x	x	x

Le tableau présente, entre autres, le mode d'injection de N_2O_5 , et, dans le cas d'une injection « continue », la durée de l'injection. Le débit et la température du bain froid ont été optimisés à chaque expérience (respectivement entre 0,1 et 1 L/min et entre -72 et -100 °C) de façon à permettre une oxydation progressive du COVB.

De manière à connaître le plus précisément possible le rendement d'AOS à basses concentrations, ces expériences ont été réalisées sans particules d'ensemencement. Les expériences réalisées en mars-avril 2017 ont été réalisées alors que le système d'homogénéisation de CESAM n'était pas assez efficace. Dans ces conditions, la réaction peut avoir lieu de façon très locale, générant ainsi dans cette zone une forte concentration d'espèces semi-volatiles et donc d'AOS plus importante qu'elle ne devrait l'être. Des concentrations plus élevées d'AOS ont effectivement été observées pour les oxydations rapides (moins de 20 minutes). Ces expériences n'ont donc pas été utilisées pour le calcul du rendement de formation d'AOS, mais uniquement pour le calcul des rendements de nitrates organiques.

4.2.1.2 Résultats

La Figure 61 présente, à titre d'exemple, les profils temporels des espèces gazeuses et des particules mesurés pour l'expérience du 25/04/17. Pour cette expérience, N_2O_5 a été injecté de façon continue.

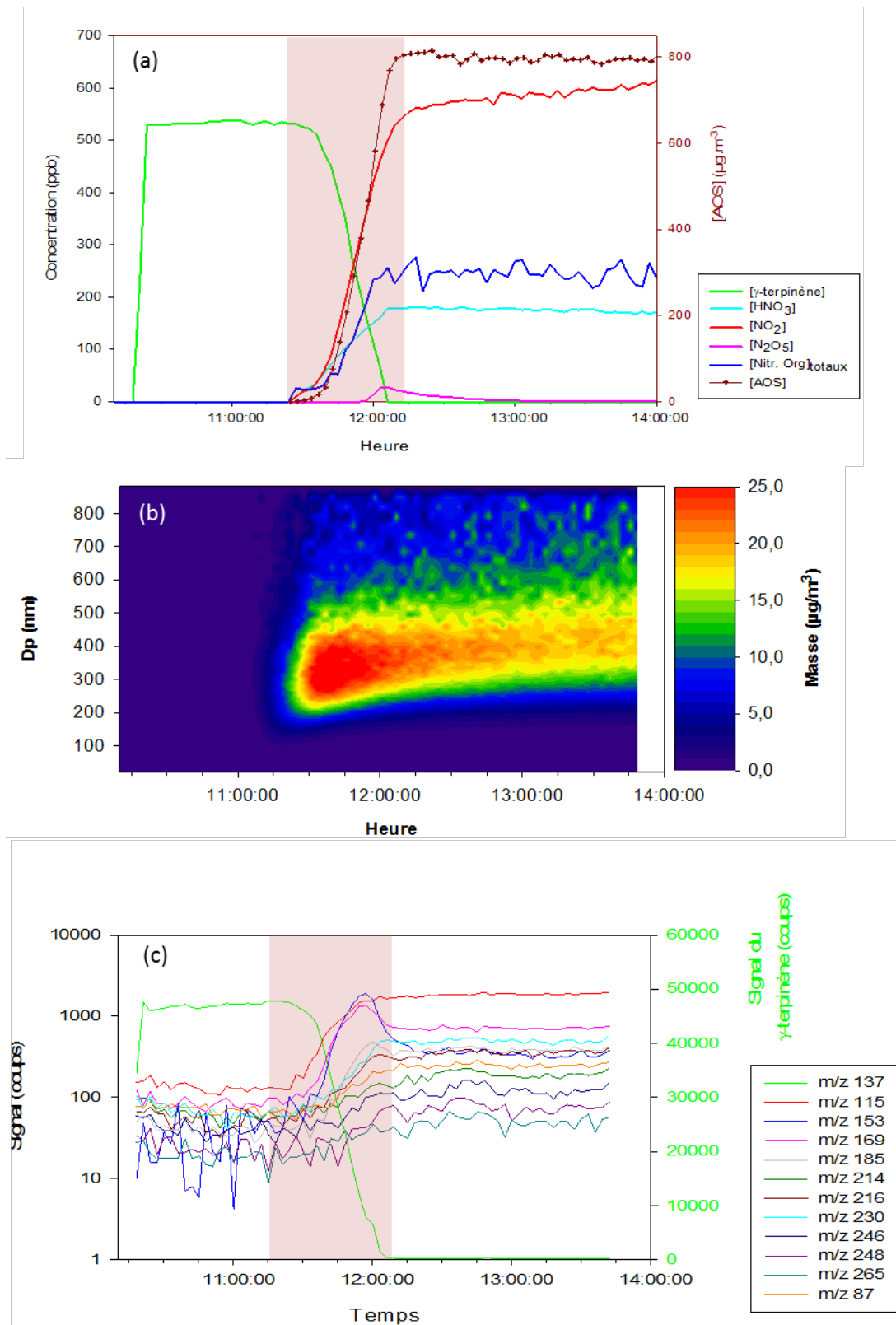


Figure 61 : Expérience d'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate du 25/04/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels des signaux du γ -terpinène (m/z 137) et des produits détectés au PTR-MS en mode H_3O^+ . La zone rouge montre le période d'injection de N_2O_5 .

L'ensemble des profils montrés dans cette figure sont corrigés de la dilution. Néanmoins, pour le calcul des rendements, cette correction n'a été appliquée qu'à partir de l'injection de N_2O_5 , pour prendre en compte la concentration réelle de γ -terpinène. Dès que l'ampoule de N_2O_5 est connectée à la chambre (zone colorée en rouge), on observe une augmentation rapide des concentrations de NO_2 et de HNO_3 , sans que celle-ci ne s'accompagne, du moins dans les premiers instants, d'une baisse significative du COVB. Cela traduit le fait que l'ampoule contient certainement des traces de NO_2 et que le N_2O_5 injecté réagit dans un premier temps avec les traces d'eau présentes dans le circuit d'injection et dans la chambre. Notons que l'injection continue de faibles quantités de N_2O_5 implique que sa concentration n'est pas mesurable par la voie IRTF (car inférieure à la limite de détection) tant que la concentration du COVB reste élevée : en effet, la consommation rapide de NO_3 par réaction avec le COVB déplace l'équilibre dans le sens de la décomposition de N_2O_5 . Ce mode de génération du radical nitrate utilisant le pentoxyde de diazote conduit à des fortes concentrations de NO_2 dans la chambre durant l'oxydation, ce qui peut avoir des conséquences sur la nature des produits formés.

Quelques minutes après l'injection de N_2O_5 , on observe une consommation rapide du COVB qui s'accompagne d'une formation importante de nitrates organiques et d'AOS. Pour rappel, les masses d'aérosols (exprimées en $\mu g \cdot m^{-3}$) ont été calculées à partir des distributions granulométriques fournies par le SMPS et en considérant que les particules sont sphériques et présentent une densité de $1,4 g \cdot cm^{-3}$.

La Figure 61(c) présente les profils des signaux mesurés au PTR-MS. Les formules brutes des espèces associées à ces signaux, ainsi que leur caractère « primaire » ou « secondaire » sont présentés dans le Tableau 18. Les profils temporels de ces signaux nous renseignent également sur la réactivité des produits : on voit par exemple que les produits associés aux masses 153 et 169 décroissent rapidement ce qui traduit, soit une grande réactivité avec NO_3 , soit une décomposition rapide du produit. Faute de standards, il n'a pas été possible de les quantifier et donc de mesurer leurs rendements de production. Néanmoins, les courbes de rendements (présentant le signal du produit en fonction de la diminution de celui du COVB) en unité arbitraire ont permis de vérifier qu'il s'agissait bien des produits du γ -terpinène (augmentation de la concentration au cours du temps) et de déterminer le caractère primaire ou secondaire des produits. L'intensité des signaux mesurés est également présentée dans le tableau.

Tableau 18 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des signaux des produits d'oxydation du γ -terpinène.

Ionisation H_3O^+				Ionisation NO^+			
m/z	Formule brute	Comportement	Intensité	m/z	Formule brute	Comportement	Intensité
87,036	$C_4H_6O_2 + H^+$	Secondaire	+	86,0182	$C_4H_6O_2$	Secondaire	+
		Primaire					
115,0565	$C_{10}H_{16}O_2 + H^+$	+secondaire	+++	114,0568	$C_6H_{10}O_2$	Secondaire	+++
153,1062	$C_5H_9NO_4 + H^+$	Primaire	+++	152,0994	$C_{10}H_{16}O$	Primaire	++
169,0931	$C_{10}H_{16}O_2 + H^+$	Primaire	+++	168,0859	$C_{10}H_{16}O_2$	Primaire	++
185,1034	$C_{10}H_{16}O_3 + H^+$	Secondaire	++	183,1085	$C_{10}H_{16}O_3$	Secondaire	+
214,1006	$C_{10}H_{15}NO_4 + H^+$	Primaire	+	195,0497	$C_9H_9NO_4$	Primaire	+
216,0546	$C_{10}H_{17}NO_4 + H^+$	Primaire	++	198,1030	$C_{10}H_{16}O_2 + NO^+$	Primaire	+
230,1013	$C_{10}H_{16}NO_5 + H^+$	Primaire	++	214,0814	$C_{10}H_{16}NO_4$	Primaire	+
246,095	$C_{10}H_{15}NO_6 + H^+$	Secondaire	+	230,05	$C_{10}H_{16}NO_5$	Détection	+
248,0925	$C_{10}H_{17}NO_6 + H^+$	Secondaire	+	246,1412	$C_{10}H_{15}N_2O_5$	Primaire	+
265,1161	$C_{12}H_{17}N_4O_3$	Secondaire	+	261,282	-	Détection	+

Le tableau présente les masses précises mesurées grâce à la haute résolution du PTR-MS. La formule brute associée à ces masses est indiquée, leur caractère primaire ou secondaire et leur intensité relative. L'ensemble des masses détectées correspondent à des produits oxygénés, et la plupart des masses les plus lourdes correspondent à des composés azotés, ce qui est cohérent avec une forte production de nitrates organiques. On peut noter que la masse 261 n'a pas pu être identifiée.

Compte tenu de l'ensemble des résultats présentés, des rendements de formation de produits ont été calculés.

4.2.1.3 Rendements de formation des produits et des AOS

A partir des masses d'aérosols mesurées au cours des expériences par le SMPS, la courbe d'Odum représentant le rendement de production d'AOS en fonction de la masse totale d'AOS dans la chambre a été obtenue pour le γ -terpinène. Elle est présentée dans la Figure 62. Chaque point expérimental correspond à une valeur de rendement mesurée à un instant t durant l'expérience. Les différentes expériences sont représentées par des couleurs différentes.

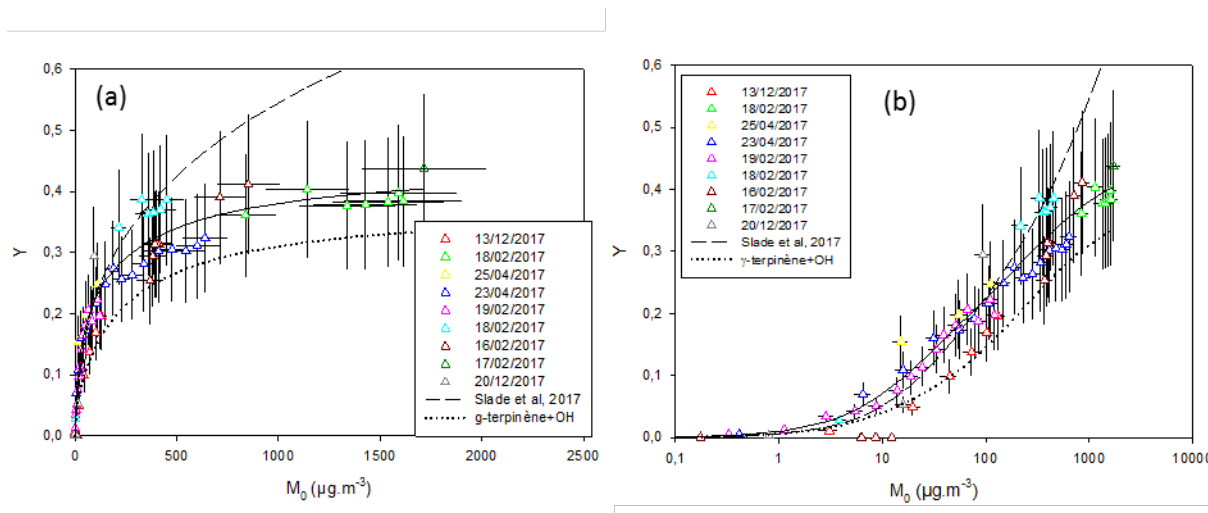


Figure 62 : A gauche, courbes d'Odum obtenues pour le γ -terpinène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre (graphe a) et en échelle logarithmique (graphe b). La courbe noire en trait plein représente le modèle à deux produits ajustés sur les points expérimentaux, en tireté l'ajustement obtenu par Slade et al., 2017 et en pointillés l'ajustement réalisé par Griffin et al. 1999 pour la réaction avec le radical OH.

On observe une tendance similaire pour l'ensemble des points expérimentaux obtenus par nos différentes expériences aux incertitudes près. En considérant le modèle à deux produits présentés dans le chapitre 2, les meilleurs paramètres de l'ajustement sont les suivants $\alpha_1 = 0,17$; $K_1 = 3,4 \times 10^{-3}$ et $\alpha_2 = 0,18$; $K_2 = 4,5 \times 10^{-2}$. Les coefficients stœchiométriques similaires de 0,17 et 0,18 traduisent la formation, avec des rendements très proches, de deux groupes de produits, chacun de ces groupes possédant des pressions de vapeur saturante similaires. On constate également que les constantes de partage sont assez proches ce qui traduit le fait que les deux familles de produits présentent des volatilités proches. On peut voir que le modèle est bien contraint pour les faibles concentrations massiques (inférieures à $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en raison du nombre important de points expérimentaux dans cette zone. Cela a été rendu possible par l'injection lente et contrôlée du N_2O_5 qui a permis une oxydation progressive du COVB. A une concentration de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, caractéristique des environnements impactés par l'AOS biogénique (Slade et al. 2017) on trouve un rendement de l'ordre de 10 %. Pour les atmosphères plus chargées en aérosols, les rendements peuvent atteindre 30-40%.

Notre étude est la deuxième étude mécanistique du γ -terpinène, après l'étude de Slade et al. 2017. Celle-ci a permis la détermination de plusieurs caractéristiques de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate (rendements d'hydroxynitrates, de nitrates totaux en phases gazeuse et particulaire et d'AOS) visant à établir des mécanismes de réaction. Elle a été réalisée dans une chambre de simulation en téflon de 5500 L, en utilisant N_2O_5 comme précurseur du radical NO_3 , injecté par un flux continu d'azote.

Les rendements d'AOS fournis dans ce travail ont donc été comparés à ceux issus de l'étude de Slade et al., 2017. Cette étude a utilisé, pour la moitié des expériences, des particules d'encensement. La masse d'aérosols formés a donc été obtenue en soustrayant à la masse totale la masse des particules d'encensement et en utilisant comme densité pour l'AOS, celle des particules d'ensemencement, soit $1,7 \text{ g/cm}^3$. Afin de permettre une comparaison avec nos valeurs, ces résultats ont été rapportés à une densité de $1,4 \text{ g/cm}^3$. La courbe d'Odum obtenue a été tracée et comparée à nos résultats dans la Figure 62. Jusqu'à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$, les deux courbes d'Odum sont très comparables. A des concentrations plus importantes, les rendements obtenus par Slade sont nettement supérieurs aux nôtres. Deux explications peuvent être avancées pour expliquer cette différence :

- Malgré l'utilisation d'une injection progressive de N_2O_5 par Slade et al., 2017, le temps d'oxydation semble avoir été de l'ordre de 15 minute, temps qui correspond à une oxydation rapide dans notre étude. Ainsi, comme précisé auparavant, une oxydation trop rapide peut entraîner une surestimation des concentrations en aérosols, en raison d'une réaction locale.
- Cette différence peut être aussi générée par un problème de correction des pertes aux parois, qui est particulièrement sensible à ces concentrations. Dans notre étude, et même si la correction a tout de même été réalisée, les pertes aux parois sur CESAM ont été montrées comme faibles, en particulier avec des temps d'expériences aussi faibles. La correction des pertes aux parois a été réalisée dans l'étude de Slade et al. 2017 en prenant en compte une constante de perte de $9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, considérée comme indépendante du diamètre des particules. Or, comme cela a été discuté dans la partie 2.4.2, il a été montré que la constante de perte dépend du diamètre des particules. Il est donc possible que la correction ait été surestimée, menant à une surestimation de la masse totale d'aérosols formés.

On peut noter que la courbe d'Odum obtenue par Griffin et al. 1999 pour l'oxydation du γ -terpinène par le radical hydroxyle, en présence de particules d'ensemencement, présente une forme très proche de celle fournie par notre étude. Ces résultats ont été obtenus dans une chambre en Téflon de 20 m^3 , mais les pertes aux parois n'ont pas été corrigées, ce qui les soumet à une incertitude. On observe tout de même une production plus importante d'AOS dans le cas d'une oxydation par le radical NO_3 en comparaison à l'oxydation par le radical OH, en particulier à des faibles concentrations (4% à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$).

A la fin de la période d'oxydation du COVB, les aérosols ont été prélevés sur des filtres pendant plusieurs heures et analysés par spectrométrie infrarouge, afin de déterminer la

concentration en nitrates organiques totaux (ON) dans la phase particulaire. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Rendements de production de nitrates organiques totaux en phase particulaire pour le γ -terpinène.

Expérience	$\Delta[\gamma\text{-terpinène}]$ (molécule/cm ³)	$[\text{ON}]_{\text{AOS}}$ (molécule/cm ³)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (molaire)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (massique)	Y_{AOS}
20/12/2017	$(4,6\pm 0,6) \times 10^{12}$	$(9,4\pm 2,4) \times 10^{10}$	$2,0\pm 0,8\%$	$3\pm 1\%$	$28 \pm 8\%$
11/12/2017	$(1,7\pm 0,2) \times 10^{12}$	$(1,8\pm 0,5) \times 10^{10}$	$1,1\pm 0,4\%$	$2\pm 1\%$	$13 \pm 4\%$
26/04/2017	$(1,2\pm 0,2) \times 10^{13}$	$(7,4\pm 1,9) \times 10^{11}$	$6,1\pm 2,3\%$	$10\pm 4\%$	$25 \pm 7\%$
25/04/2017	$(9,8\pm 1,3) \times 10^{12}$	$(6,9\pm 1,7) \times 10^{11}$	$7,0\pm 2,7\%$	$11\pm 4\%$	$22 \pm 6\%$
24/03/2017	$(1,0\pm 0,1) \times 10^{13}$	$(8,6\pm 2,2) \times 10^{11}$	$8,3\pm 3,0\%$	$13\pm 5\%$	$42 \pm 12\%$

Ce tableau présente les concentrations des nitrates organiques totaux mesurées dans la phase particulaire ($[\text{ON}]_{\text{AOS}}$) ainsi que leurs rendements ($Y_{\text{ON,AOS}}$) molaires et massiques. Les rendements molaires ont été calculés en divisant la concentration de nitrates par celle du γ -terpinène qui a réagi. Les rendements massiques ont été estimés en faisant une hypothèse sur la masse molaire d'un nitrate organique « typique » en phase particulaire. Pour le γ -terpinène, la masse molaire utilisée pour représenter les nitrates organiques formés est de $215 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et correspond à la masse molaire d'un hydroxynitrate issu du γ -terpinène ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$). Cette hypothèse génère évidemment une forte incertitude sur les rendements massiques. Rapportés à la masse d'aérosols mesurée, ces rendements massiques permettent finalement d'estimer la contribution des nitrates organiques au sein de la phase aérosol.

En comparant les résultats des différentes expériences, on observe que les rendements des nitrates organiques en phase particulaire augmentent avec la quantité de précurseur consommée et suivent donc la même tendance que les rendements d'AOS. Ainsi, le rendement molaire varie entre 1-2% pour les expériences peu concentrées et 6-8% pour les expériences plus concentrées. Malgré l'incertitude, en considérant un rendement de production massique d'AOS maximal observé pour chaque expérience, on trouve que les nitrates organiques peuvent représenter jusqu'à environ 50 % de la phase particulaire. Ils apparaissent donc comme des constituants majeurs de la phase particulaire, avec des proportions en accord avec les études de terrain, présentés dans la partie 1.4.2.

L'étude de Slade et al., 2017, réalisée dans des conditions très similaires aux nôtres, indique un rendement molaire en phase particulaire de $3(+2/-1)\%$ (Figure 63), également mesuré par IRTF à partir de prélèvement sur filtres du mélange, ce qui correspond aux valeurs obtenues à plus faible concentration de précurseur dans notre étude. Néanmoins, cette courbe présente une forte dispersion des points et certains points correspondent à des rendements clairement plus élevés, de l'ordre de 8 %.

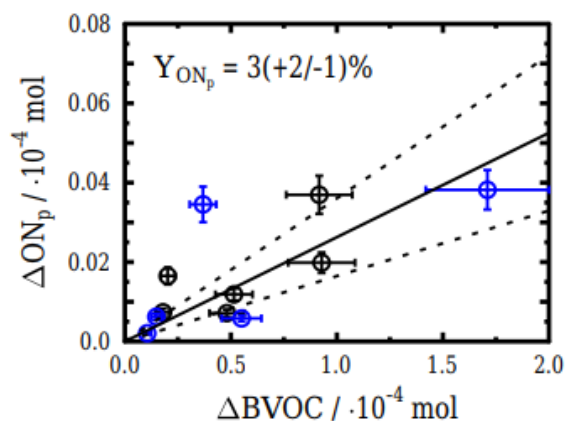


Figure 63 : Rendements de nitrates organiques totaux en phase particulaire en fonction de la quantité de COVB consommée, d'après Slade et al. 2017. Chaque point représente le rendement calculé pour une expérience en présence de particules d'ensemencement (points bleus) et en absence (points noirs).

Le rendement de formation des nitrates organiques en phase gazeuse a aussi été déterminé et la courbe de rendement est présentée dans la Figure 64.

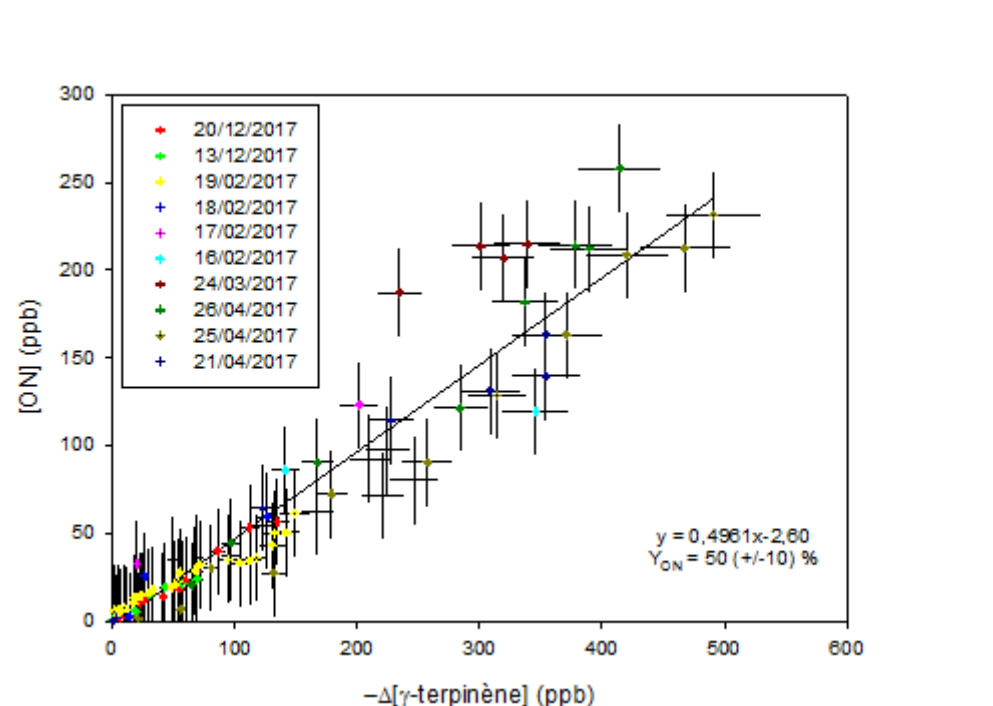


Figure 64 : Courbe de rendement de formation des nitrates organiques totaux en phase gazeuse pour le γ -terpinène. La ligne continue correspond à une régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.

Les différentes expériences apparaissent en bon accord entre elles aux incertitudes près. Les nitrates organiques apparaissent comme des produits majeurs de la dégradation du γ -terpinène par NO_3 avec un rendement de 50%. La pente à l'origine non nulle indique que ces composés sont des produits de première génération. Notons toutefois que si un nitrate de première génération réagit à

son tour (rappelons que le COVB présente deux insaturations et donc deux sites très réactifs vis-à-vis de NO_3), il peut conduire à la formation d'un nitrate secondaire, ce qui ne modifiera pas l'allure de la courbe.

L'étude de Slade et al. 2017 a obtenu un rendement molaire de nitrates organiques en phase gazeuse de $11 \pm 1\%$ et donc bien inférieur à notre valeur. Les auteurs, qui sont eux-mêmes surpris par ce rendement aussi faible, suggèrent qu'il pourrait être dû à des réactions qui consomment les nitrates organiques en phase particulaire, déplaçant ainsi leur équilibre de partage. Plusieurs expériences ont en particulier été menées avec une humidité relative de 50% afin d'étudier l'influence d'une potentielle hydrolyse des nitrates organiques en phase condensée mais celle-ci ne semble pas influencer significativement les rendements de nitrates mesurés. D'autres hypothèses ont été suggérées, telle qu'une époxydation des hydroxynitrates en phase condensée suivie d'une perte du groupement NO_2 . On peut toutefois s'attendre à ce que ces réactions en phase condensée se produisent également dans nos expériences et ne peuvent donc a priori pas expliquer les différences observées.

De plus, le rendement en phase gazeuse de 50% obtenu par notre travail apparaît similaire à ceux obtenus pour l'oxydation d'autres terpènes par le radical nitrate. Pour rappel, excepté pour l' α -pinène, dont les rendements sont compris entre 10 et 30 % (Juliane L. Fry et al. 2014; Spittler et al. 2006; Hallquist et al. 1999), les rendements des nitrates organiques issus de l'isoprène et des monoterpènes sont supérieurs à 30%. Pour le β -pinène, ils varient entre 40 et 74 % (Hallquist et al. 1999; Fry et al. 2014; Boyd et al. 2015) et pour le limonène, entre 30 et 72 % (Hallquist et al. 1999; Spittler et al. 2006; J. L. Fry et al. 2011; Juliane L. Fry et al. 2014).

Le rendement molaire total des nitrates organiques (phase gazeuse + phase particulaire) est donc estimé à $58 \pm 13\%$. Ces composés sont donc des produits majeurs de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate.

On peut noter que la production de peroxy-nitrates n'a pas été observée par la voie IRTF, alors que les fortes concentrations de NO_2 dans nos expériences favorisent leur formation (Scarfogliero 2008). Ces composés présentent une bande d'absorption caractéristique en spectroscopie infrarouge, permettant de les distinguer des nitrates organiques du type RONO_2 . Ils absorbent en effet autour de 800 et 1300 cm^{-1} , quand les bandes d'absorption des nitrates organiques sont autour de 850 et 1280 cm^{-1} . On peut donc considérer que leur formation est négligeable.

4.2.1.4 Proposition de mécanisme d'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate

Compte tenu de l'ensemble des produits détectés, un mécanisme réactionnel du γ -terpinène conduisant à la formation des produits de première et de seconde générations a été proposé dans la Figure 64. L'addition du radical NO_3 sur une des doubles liaisons peut conduire à la formation de quatre radicaux alkyles présentés ci-dessous :

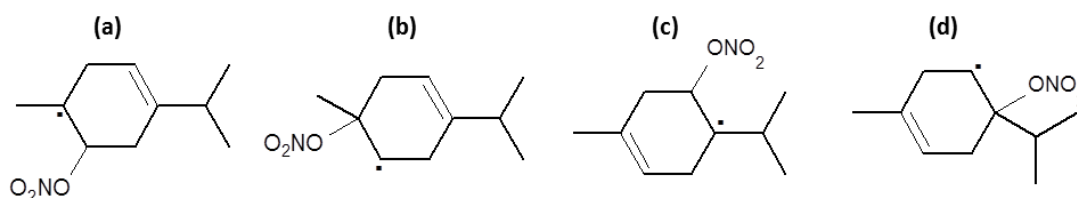


Figure 65 : Radicaux alkyles possibles issus de l'addition du radical nitrate pour le γ -terpinène.

Pour rappel la SAR de Kerdouci et al. 2014 estime que la réaction sur l'une ou l'autre des deux doubles liaisons a la même probabilité. Mais cette méthode ne permet pas de distinguer l'addition sur l'un ou l'autre des carbones d'une double liaison. Notons également que cette méthode ne prend pas en compte les effets de gêne stérique. Des calculs théoriques de type DFT ont été menés par Marie-Thérèse et Jean-Claude Rayez (ISM, Université de Bordeaux) dans le cadre d'un projet LEFE CHAT afin d'estimer les rapports de branchements des 4 voies. Les résultats suggèrent que les radicaux (a) et (d) sont les plus formés. On voit que le radical (a) présente une probabilité de formation de 80% et le radical (d) de 20%. Néanmoins des barrières d'énergie permettant le passage des radicaux (a) à (b) et (c) à (d) sont estimées faibles, impliquant que la formation des deux autres radicaux est possible.

Afin de faciliter la lecture du mécanisme, seuls deux radicaux alkyles, ont été représentés, considérant le fait que, dans la plupart des cas, les produits formés à partir des différents radicaux sont des isomères qui ne peuvent être distingués par les techniques d'analyse utilisées. Dans la figure 66, les voies réactionnelles ont été décrites pour les radicaux (b) et (d). Les produits primaires sont colorés en bleu, et les secondaires, en rose.

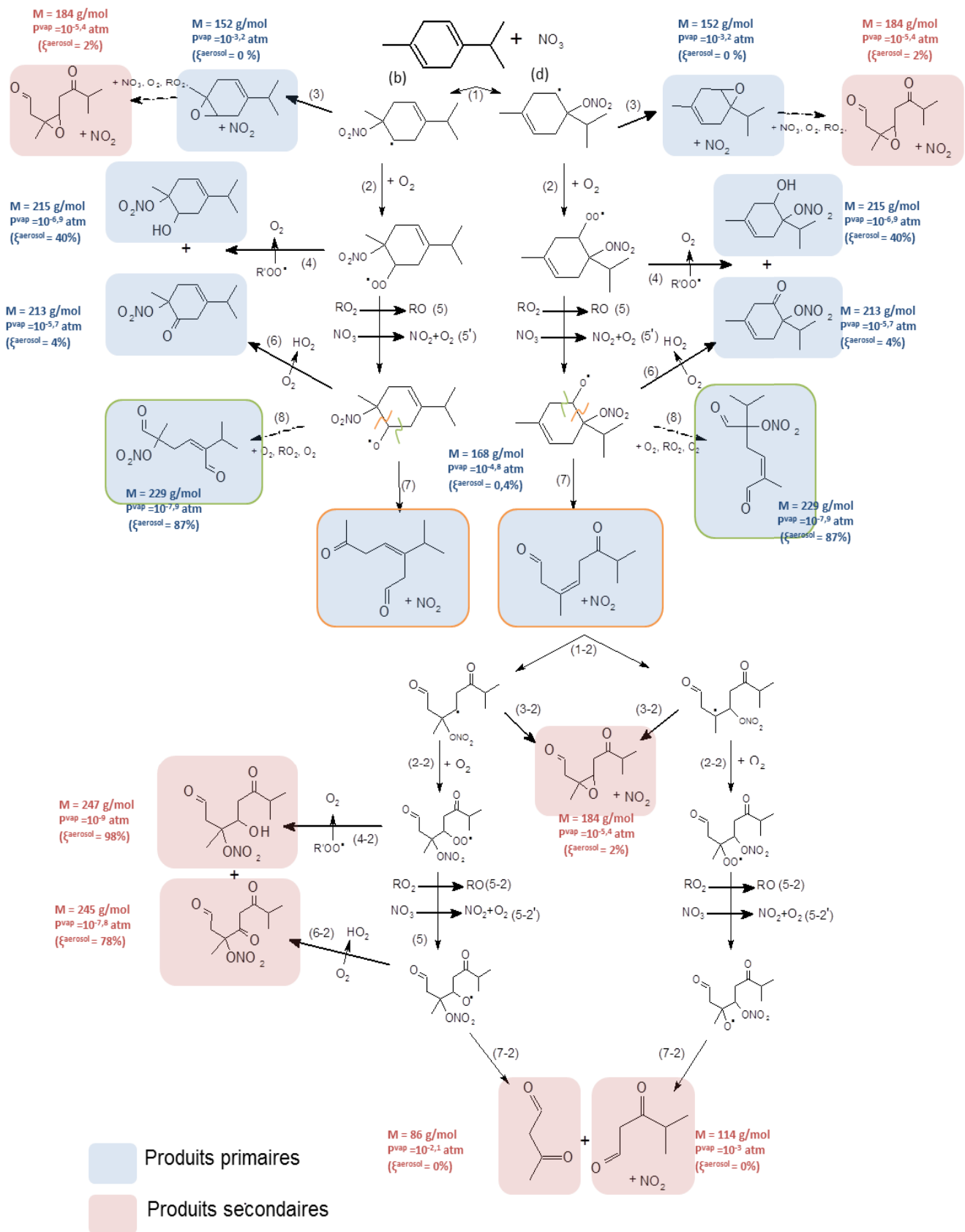


Figure 66 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation du γ -terpinène par le radical nitrate. Par confort de lecture, les voies d'évolution de deux radicaux seulement sont présentées.

On observe deux voies de réaction possibles du radical alkyle :

- la formation d'un époxyde (voie 3) de masse $M = 152$ g/mol (en mode H_3O^+ et en mode NO^+), détecté à la fois en mode NO^+ (m/z 152) et en mode H_3O^+ (m/z 153),
- la formation d'un radical peroxyde, issus de leur réaction avec O_2 (voie 2).

Le radical peroxyde formé peut :

- réagir avec NO_2 pour former des peroxy nitrates (RO_2NO_2). Cette réaction est généralement négligeable dans l'atmosphère (hormis pour les radicaux peroxyacyles), mais peut-être significative dans les études en chambre de simulation compte-tenu des fortes concentrations de NO_2 . Elle n'a toutefois pas été observée lors de nos expériences.
- réagir avec un autre radical peroxyde pour former un hydroxynitrate caractéristique et un kétonitrate (voie 6). L'hydroxynitrate de masse $M = 215$ g/mol apparaît à la masse m/z 216 en mode d'ionisation H_3O^+ et m/z 214 en mode NO^+ . En effet, l'étude de Duncianu et al., 2017 a mis en évidence que les hydroxynitrates peuvent s'ioniser en mode NO^+ par perte d'un atome d'hydrogène et être détectés à la masse $M-1$. Le kétonitrate ($M = 213$ g/mol) a, quant à lui, été détecté à la masse 214 en mode H_3O^+ et 243 en mode NO^+ (l'adduit de la molécule et de NO^+). Cette réaction n'est possible que si le carbone portant le groupement radicalaire porte au moins un atome d'hydrogène, donc uniquement pour les radicaux peroxydes issus des radicaux alkyles (b) et (d) de la Figure 65.
- réagir de nouveau avec un autre radical peroxyde (voie 5) ou avec le radical nitrate (voie 5') pour former un radical alcoyle.

Les voies d'évolution des radicaux alcoyles qui ont pu être mises en évidence par l'identification des produits sont les suivantes :

- Il peut réagir avec le dioxygène pour former le kétonitrate de masse $M = 213$ g/mol (voie 6), qui peut aussi être issu de la voie 4 (RO_2+RO_2) et le radical HO_2 . Ce kétonitrate n'est donc pas caractéristique d'une voie en particulier, contrairement à l'hydroxynitrate.
- Il peut se décomposer pour former un produit d'ouverture de cycle dicarbonylé (voie 7, encadré orange dans le mécanisme), associé à la perte de NO_2 , de masse $M = 168$ g/mol (détecté au PTR-MS à m/z 169 en mode H_3O^+ et m/z 168 en mode NO^+). Quatre isomères peuvent être formés à partir des quatre radicaux alkyles.
- Il peut se décomposer par l'ouverture du cycle de l'autre côté du groupement alcoyle (voie 8) et conduire dans ce cas à la formation d'un radical alkyle. Ce dernier réagit à son tour pour aboutir à la formation d'une molécule trifonctionnelle (deux fonctions

carbonylées et une fonction nitrate) de masse molaire $M = 229$ g/mol (encadrés en vert dans le mécanisme). Ce produit a été détecté à la masse 230 en mode d'ionisation H_3O^+ mais n'a pas été identifié en mode NO^+ aux masses 229 ou 259. Ainsi, il est possible qu'il soit formé à de faibles concentrations ou qu'il condense facilement en raison de sa faible volatilité ce qui expliquerait qu'il présente des signaux peu intenses. A nouveau, quatre isomères peuvent être formés à partir des quatre radicaux alkyles.

- Dans le cas du radical alcoyle provenant du radical alkyle (c), on peut envisager une décomposition par perte du groupement isopropyle conduisant à la formation d'acétone et d'un kétonitrate mais ces produits n'ont pas été détectés, ni au PTR-MS, ni par IRTF.

Il n'a pas été possible de quantifier ces différents produits et donc de fournir des rapports de branchement entre les différentes voies réactionnelles. Toutefois, si l'on fait l'hypothèse que les molécules présentant les mêmes groupements chimiques ont des comportements similaires dans le PTR et donc des sensibilités proches en modes NO^+ et H_3O^+ , on peut considérer que les intensités des signaux donnent des informations sur les produits majoritairement formés. Dans les deux modes, le composé dicarboxylé, qui est issu de la décomposition de l'alcoyle par la voie 7, présente un signal intense ce qui suggère une formation importante. D'après la SAR développée par Vereecken and Peeters 2009) à partir de calculs DFT, les barrières d'énergie pour les deux voies 7 et 8 apparaissent très similaires ($E_{b,7} = 6,0$ kcal.mol⁻¹ et $E_{b,8} = 6,5$ kcal.mol⁻¹), conduisant à une probabilité de formation égale. Néanmoins, la voie de fragmentation 7 a été déterminée comme légèrement plus probable par les calculs DFT menés par M.T. Rayez (ISM, Bordeaux) pour les radicaux alcoyles provenant des radicaux alkyles (a), (b) et (c), même si les barrières énergétiques des voies 7 et 8 sont proches. Le signal de la molécule trifonctionnelle formé par la voie 8 (m/z 230) est faible mais cela peut s'expliquer par sa faible volatilité qui fait qu'il se partage préférentiellement vers la phase condensée.

Les produits primaires possédant encore une double liaison, ils peuvent réagir de nouveau avec le radical nitrate, pour former des produits de seconde génération, surlignés en rouge dans le mécanisme. Ceci est confirmé, d'une part, par les profils temporels de certains signaux au PTR-MS dont l'intensité décroît au cours du temps (par ex. les signaux 153 et 169 dans la Figure 66). D'autre part, la formation de produits secondaires a été observée, qui peuvent être expliqués par la réaction du composé dicarboxylé avec NO_3 . Un époxyde de seconde génération de masse molaire $M = 184$ g/mol a été détecté. Des composés dicarboxylés de seconde génération ($M = 114$ g/mol et 86 g/mol) issus de la décomposition du radical alcoyle ont également été observés. Enfin, deux produits très fonctionnalisés formés par la réaction $RO_2 + RO_2$ (voie 4) et par la réaction de l'alcoyle avec O_2 (voie 4) ont également été détectés. Ces deux produits, respectivement de masse molaire 247 g/mol et

245 g/mol, ont été détectés à m/z 248 et m/z 246 en mode H_3O^+ et m/z 246 en NO^+ pour l'hydroxynitrate (arrachement de l'hydrogène). Dans ce dernier mode, les signaux 245 et 275 n'ont toutefois pas été détectés.

Afin d'évaluer la contribution de ces différents produits primaires et secondaires à la formation d'AOS, leurs pressions de vapeur saturantes ont été estimées. Ces valeurs sont présentées à côté des produits dans la Figure 66. On observe que parmi les produits de première génération, deux espèces sont susceptibles de participer à la formation d'aérosols : l'hydroxynitrate caractéristique de la voie $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$, estimé se partager à environ 40% dans l'AOS et la molécule trifonctionnelle, attendue majoritairement dans la phase aérosol (près de 100%). Les autres produits de première génération sont estimés jouer un rôle mineur dans la formation d'aérosols.

Concernant les produits secondaires, les molécules très fonctionnalisées (avec 4 groupements chimiques) sont estimées être entre 80 et 100% dans la phase particulaire. Les autres produits secondaires, issus de processus de fragmentation, sont très volatils.

En conclusion, l'oxydation du γ -terpinène par NO_3 conduit à la formation de nombreux produits fonctionnalisés et en particulier de nitrates organiques détectés dans les deux phases. Des produits comprenant jusqu'à 4 groupements chimiques (principalement nitrate, carbonyle et alcool) ont été identifiés ce qui explique la formation importante d'AOS. En particulier, la voie $\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{R}(\text{O})$ semble jouer un rôle important dans la formation d'AOS pour le γ -terpinène car les alcools formés présentent des pressions de vapeur saturantes très basses (produits de première et de seconde génération). Les produits détectés ne permettent pas de mettre en évidence une voie de réaction préférentielle car de nombreux produits sont communs à plusieurs voies.

Ces mécanismes ont été comparés à ceux fournis dans l'étude de Slade et al. 2017, dont les produits primaires sont présentés dans la Figure 67. Ces produits ont été détectés par spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS).

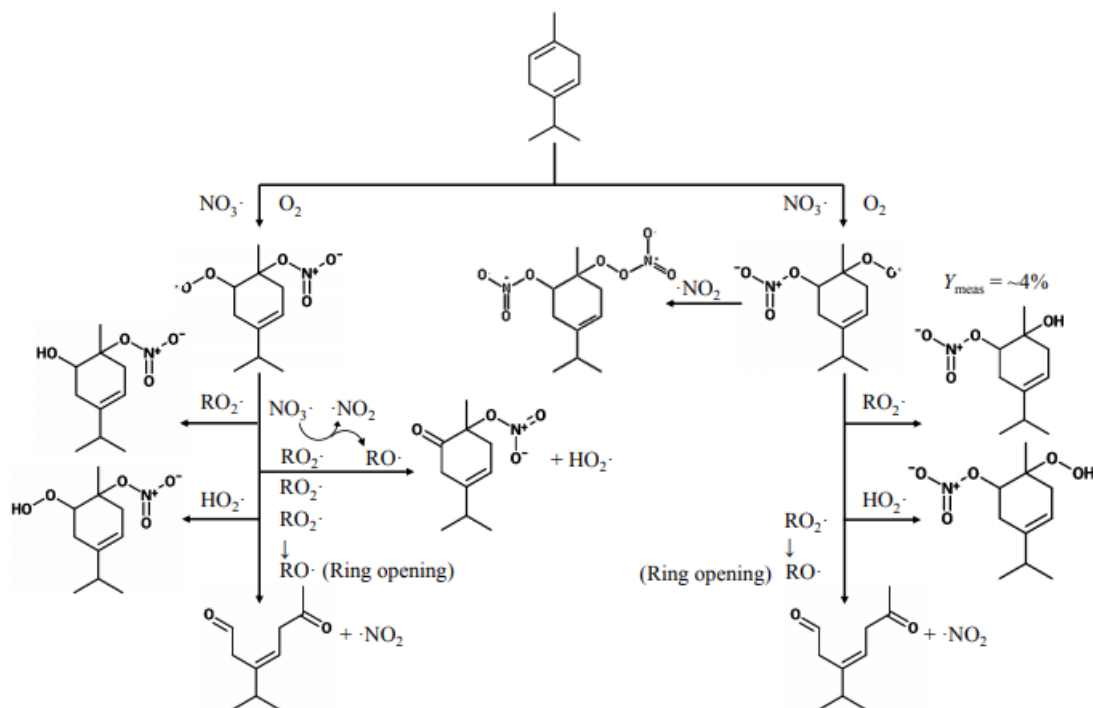


Figure 67 : Produits primaires et mécanisme de la réaction entre le γ -terpinène et NO_3 proposés par Slade et al. 2017.

Les produits observés sont en grande majorité les mêmes : les hydroxynitrates, les kétonitrates et les composés dicarbonylés (issus de l'ouverture de cycle) ont été observés. Néanmoins, les époxydes n'ont pas été identifiés dans cette étude. Une technique CIMS a été utilisée, mais principalement pour quantifier les hydroxynitrates. Ainsi, il est possible que la détection des époxydes n'ait pas été réalisée. Par ailleurs, l'étude de Slade et al. 2017 a détecté des hydroperoxydes qui n'ont pas été observés dans notre étude. Ils sont formés par la réaction entre les radicaux peroxydes et HO_2 . Deux hypothèses peuvent expliquer que nous n'ayons pas détecté ces composés dans nos expériences : soit les concentrations de HO_2 sont trop faibles pour que cette voie soit significative par rapport aux réactions avec $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ ou $\text{RO}_2 + \text{NO}_3$, soit les hydroperoxydes se décomposent sur les parois de CESAM qui sont en acier inoxydable. La deuxième hypothèse paraît plus probable car des pertes de peroxydes (notamment de H_2O_2) aux parois ont déjà été observées dans CESAM.

Les auteurs de cette étude ont également quantifié les hydroxynitrates dans la phase gazeuse à partir d'un standard dérivé de l' α -pinène et ont estimé que leur rendement est de l'ordre de 4%. Ce faible rendement est à mettre en parallèle avec le faible rendement des nitrates organiques totaux trouvés au cours des mêmes expériences (10 %). Dans leur étude, les hydroxynitrates représentent donc environ 40 % des nitrates organiques en phase gazeuse.

4.2.2 Mécanismes d'oxydation de l' α -terpinène

L'étude suivante est la première étude mécanistique de l'oxydation de l' α -terpinène par le radical nitrate.

4.2.2.1 Conditions expérimentales

Huit expériences ont été réalisées dans la chambre de simulation CESAM. Les conditions initiales de ces expériences sont présentées dans le Tableau 20 et sont très similaires à celles utilisées pour le γ -terpinène. Le suivi des concentrations du COVB et des produits en phase gazeuse a été réalisé par la voie IRTF et par le PTR-MS. Le tableau indique le mode d'ionisation du PTR-MS utilisé au cours des expériences (mode d'ionisation « classique » H_3O^+ , mode NO^+ ou les deux en parallèle). Pour le suivi de la phase particulaire, le SMPS et le WELAS ont été utilisés pour mesurer la distribution granulométrique de l'AOS et des prélèvements sur filtres ont été réalisés pour étudier sa composition chimique.

Tableau 20 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du α -terpinène par le radical nitrate.

Date	$[\alpha\text{-terp.}]_{\text{initiale}}$ (ppb)	Type d'injection N_2O_5	PTR-MS (NO^+)	PTR-MS (H_3O^+)	Prélèvement sur filtre
27/03/2017	310	Continue (20 min)	-	x	x
28/03/2017	350	Continue (62 min)	-	x	x
29/03/2017	340	Continue (64 min)	x	-	x
19/04/2017	360	Continue (48 min)	x	-	x
20/04/2017	380	Continue (31 min)	x	-	x
14/12/2017	61	Continue (20 min)	x	x	-
	110	Continue (23 min)	x	x	-
19/12/2017	160	Continue (40 min)	x	x	x

Les concentrations de l' α -terpinène ont varié entre 60 et 380 ppb. Du fait de sa forte réactivité avec le radical NO_3 ($k = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), l'injection du N_2O_5 a été réalisée exclusivement de façon lente et continue, de façon à limiter la vitesse de la réaction. Le débit et la température du bain froid ont été optimisés à chaque expérience entre 0,1 et 0,6 L/min et entre -85 et -120 °C.

4.2.2.2 Résultats

La Figure 68 présente un exemple d'évolution typique des concentrations obtenues dans les conditions présentées ci-dessus.

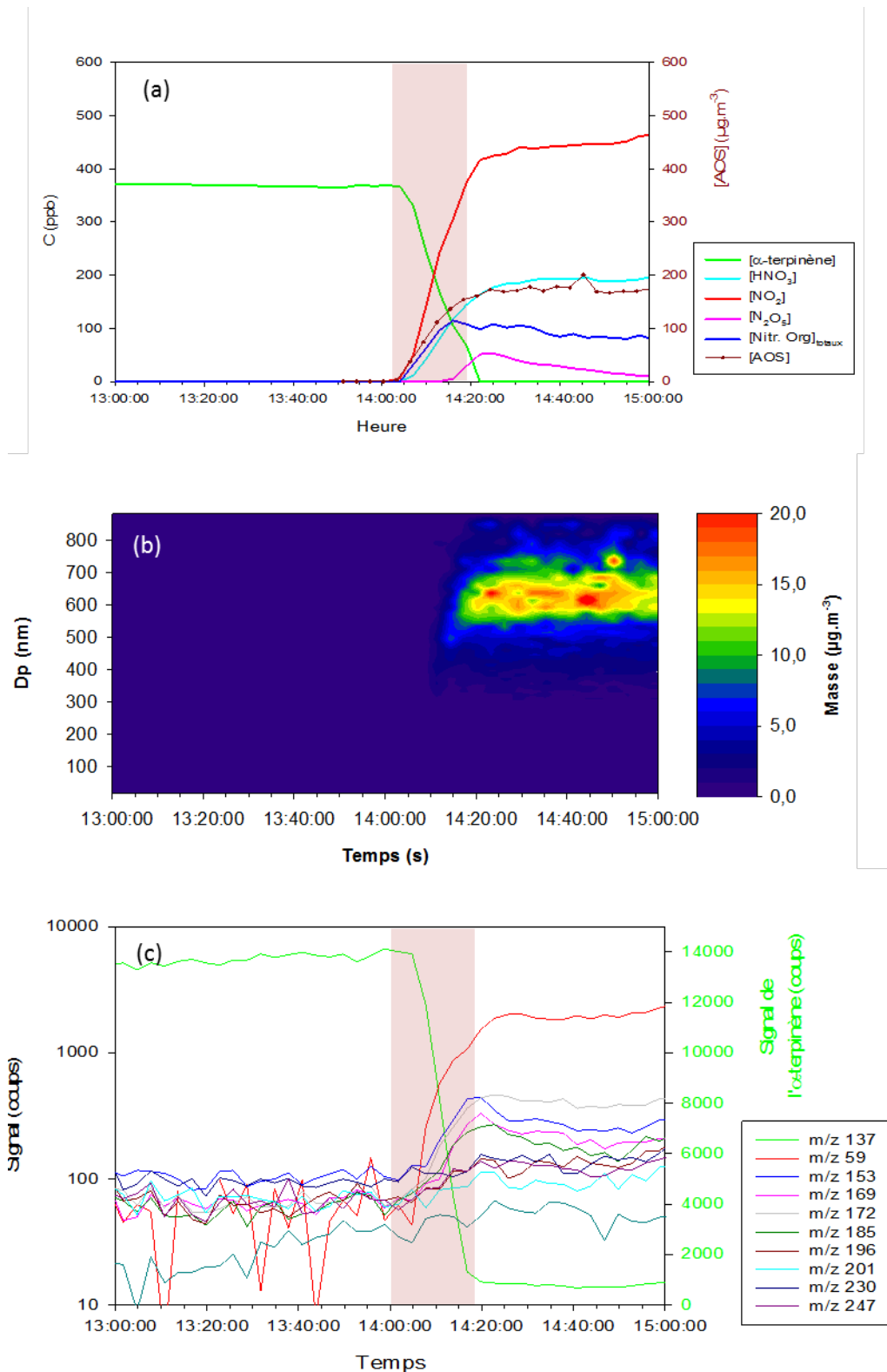


Figure 68 : Expérience d'oxydation de l' α -terpinène par le radical nitrate du 27/03/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels des signaux de l' α -terpinène (m/z 137) et des produits détectés au PTR-MS en mode H_3O^+ . La zone rouge montre le période d'injection de N_2O_5 .

Ces expériences ont été réalisées sans particules d'ensemencement. Comme dans le cas du γ -terpinène, les expériences faites en mars-avril 2017 ont été réalisées alors que le système d'homogénéisation de CESAM n'était pas assez efficace, entraînant une surestimation de la concentration d'AOS pour les oxydations rapides.

L'ensemble des profils montrés dans cette figure sont corrigés de la dilution. Néanmoins, pour le calcul des rendements, cette correction n'a été appliquée qu'à partir de l'injection de N_2O_5 , pour prendre en compte la concentration réelle d' α -terpinène. On peut noter que l'injection continue de faibles quantités de N_2O_5 implique que sa concentration est inférieure à la limite de détection de la voie IRTF, jusqu'à ce que la concentration du COVB soit suffisamment basse.

On observe une consommation rapide du COVB qui s'accompagne d'une formation importante de nitrates organiques et d'une formation relativement limitée d'AOS. Pour rappel, les masses d'aérosols ont été calculées avec une densité de $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les profils du précurseur et des produits mesurés au PTR-MS sont présentés dans la Figure 61(c) et les masses détectées pour toutes les expériences et associées aux produits d'oxydation sont résumées dans le Tableau 21. Comme pour le γ -terpinène, les profils des produits donnent des informations sur leur réactivité. Les signaux m/z 153 et m/z 169 décroissent avec le temps ce qui montre que ces produits sont réactifs avec le radical nitrate. On observe que le signal le plus intense est la masse 59 qui correspond à l'acétone, ce qui s'explique par le fait que la réponse du PTR-MS à cette molécule est particulièrement grande. L'acétone n'a toutefois pas été détectée par IRTF ce qui signifie que sa concentration est inférieure à la limite de détection de cette technique (environ 10 ppb). Les autres produits qui présentent des signaux importants correspondent à m/z 169 et m/z 172. Pour rappel, faute de standards, il n'a pas été possible de les quantifier. Les intensités des signaux ont donc été présentées à titre indicatif. De plus, les courbes de rendement, représentant le signal du produit en fonction de la diminution de celui du COVB, ont permis de déterminer s'il s'agit de produits primaires ou secondaires.

Tableau 21 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des signaux des produits d'oxydation de l' α -terpinène.

Ionisation H ₃ O ⁺				Ionisation NO ⁺			
m/z	Formule brute	Comportement	Intensité	m/z	Formule brute	Comportement	Intensité
59,04574	C ₃ H ₆ O + H ⁺	Primaire	+++	58,04112	C ₃ H ₆ O + NO ⁺	Primaire	++
153.0855	C ₁₀ H ₁₆ O + H ⁺	Primaire	++	152.1168	C ₁₀ H ₁₆ O	Primaire	+
169.1045	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ + H ⁺	Primaire	++	168.1197	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Primaire	+++
172.0239	C ₇ H ₉ NO ₄ + H ⁺	Primaire	++	171.0759	C ₇ H ₉ NO ₄	Primaire	++
185.1105	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ + H ⁺	Secondaire	+	184.1277	C ₉ H ₁₄ NO ₃	Secondaire	+
196.1193	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃ + H ⁺	Primaire	+	195.0942	C ₁₀ H ₁₅ N ₂ O ₂	Primaire	+
201.1213	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ + H ⁺	Détecté	+	214.1016	C ₁₀ H ₁₄ O ₅	Primaire	+
230.1288	C ₁₀ H ₁₅ NO ₅ + H ⁺	Primaire	+	217.0441	C ₈ H ₁₁ NO ₆	Primaire	+
247.1917	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₅ + H ⁺	Primaire	+	230.1032	C ₁₀ H ₁₄ O ₆	Primaire	+
				233.0915	C ₁₀ H ₁₉ NO ₅	Primaire	+
				243.0858	C ₁₀ H ₁₃ NO ₆	Secondaire	+

Comme pour le γ -terpinène, l'ensemble des masses détectées ont été associées à leur signal relatif et à des formules brutes : elles correspondent à des produits oxygénés, et pour les produits les plus lourds, à des formules brutes des composés azotés. Les signaux les plus intenses pour les deux modes d'ionisation correspondent aux produits de formules brutes C₃H₆O (l'acétone), C₁₀H₁₆O₂ et C₇H₉NO₄.

4.2.2.3 Rendements de formation des produits et des AOS

La courbe d'Odum obtenue pour l' α -terpinène, représentant le rendement de production d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre est présentée dans la Figure 69. Les points expérimentaux présentés dans cette courbe correspondent tous à un rendement mesuré à un instant t au cours de l'expérience. Chaque couleur de point représente une expérience.

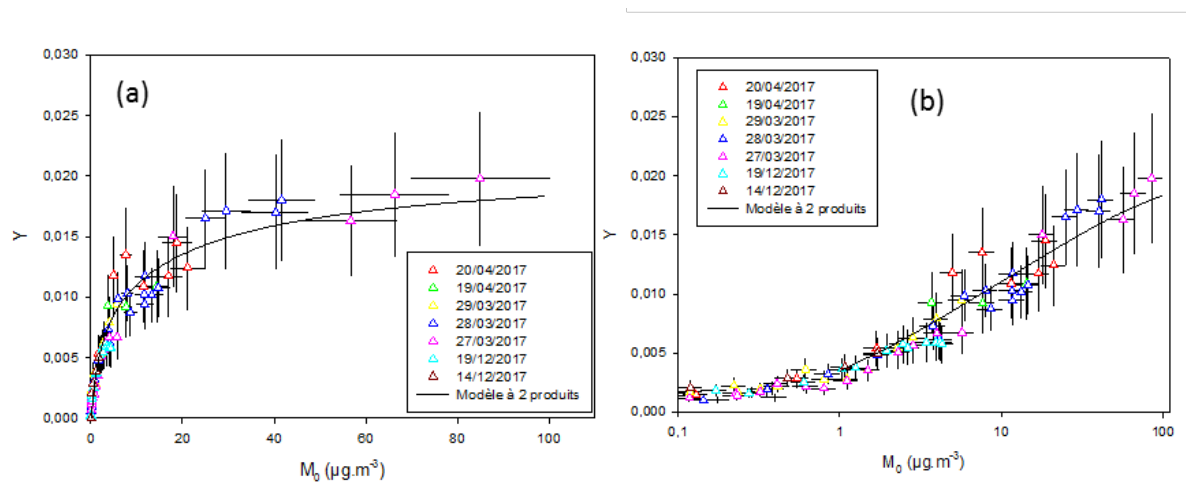


Figure 69 : Courbe d'Odum obtenue pour l' α -terpinène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre (graphe a) et en échelle logarithmique (graphe b). La courbe noire représente le modèle à deux produits ajusté sur les points expérimentaux.

Les rendements de formation d'AOS mesurés pour les différentes expériences sont en bon accord. Contrairement au γ -terpinène, les rendements d'AOS sont très faibles, de l'ordre de 1 % à 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et de 2 % au maximum de la courbe. La production d'AOS de α -terpinène à une concentration en particule typique d'une atmosphère impactée par l'AOS est donc 10 fois moindre que celle du γ -terpinène. En considérant le modèle à deux produits, les meilleurs paramètres de l'ajustement sont les suivants : $\alpha_1 = 0,01$, $K_1 = 4,5 \times 10^{-1}$ et $\alpha_2 = 0,01$, $K_2 = 3,5 \times 10^{-2}$. Les deux coefficients stœchiométriques sont identiques ce qui traduit la formation, dans les mêmes proportions, de deux familles de produits de volatilités différentes. On note également que ces coefficients sont très faibles en raison des très faibles rendements d'AOS.

Les prélèvements sur filtres réalisés en fin d'expérience ont permis l'analyse des nitrates organiques totaux dans l'AOS. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Rendements moléculaires en nitrates organiques totaux de l' α -terpinène en phase particulaire.

Expérience	$\Delta[\alpha\text{-terpinène}]$ (molécule/ cm^{-3})	$[\text{ON}]_{\text{AOS}}$ (molécule/ cm^{-3})	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (molaire)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (massique)	Y_{AOS}
19/12/2017	$(3,6 \pm 0,5) \times 10^{12}$	$(7,5 \pm 2,9) \times 10^{10}$	$1,2 \pm 0,6\%$	$3 \pm 2\%$	$0,4 \pm 0,1\%$
20/04/2017	$(8,9 \pm 1,2) \times 10^{12}$	$(2,9 \pm 0,8) \times 10^{11}$	$3,3 \pm 1,2\%$	$5 \pm 2\%$	$5 \pm 1\%$
28/03/2017	$(7,7 \pm 1,0) \times 10^{12}$	$(2,9 \pm 0,8) \times 10^{11}$	$3,8 \pm 1,4\%$	$6 \pm 2\%$	$7 \pm 2\%$
29/03/2017	$(8,4 \pm 1,1) \times 10^{12}$	$(2,7 \pm 0,7) \times 10^{11}$	$3,2 \pm 1,3\%$	$5 \pm 2\%$	$4 \pm 1\%$

Dans le cadre de cette étude, certains échantillons ont eu des problèmes à l'extraction, et d'autres ont été jugés trop anciens pour conduire à une quantification précise (échantillons stockés plus d'un an). Ainsi, seuls les échantillons de quatre expériences sont présentés. On constate que les

rendements molaires de nitrates en phase particulaire sont assez faibles, inférieurs à 4 %. Toutefois dans les expériences des 28 et 29 mars et 20 avril 2017, au cours desquelles la ventilation était insuffisante, l'oxydation s'est beaucoup accélérée en fin d'injection, ce qui a pu conduire localement à de fortes concentrations d'espèces semi-volatiles, parmi lesquelles des nitrates organiques. Les rendements de nitrates pour ces trois expériences sont donc probablement surestimés, au même titre que les rendements d'AOS. Pour ces trois expériences, la masse de particules a en effet atteint jusqu'à $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, pour un rendement de production d'AOS maximal de 7%. Ces points n'ont pas été utilisés pour les courbes d'Odum mais sont présentés dans le tableau 22 pour comparaison avec les rendements de nitrates.

Ne disposant pas d'une analyse à l'échelle moléculaire de la composition chimique de l'AOS, le rendement massique a été estimé avec une masse molaire d'un d'un hydroxynitrate issu de l' α -terpinène ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ de masse molaire $M = 215 \text{ g/mol}$). Cette estimation est donc soumise à une importante incertitude, qui se rajoute à l'incertitude fournie avec la valeur. Ce rendement massique permet toutefois de dire qu'une grande partie de l'AOS est constituée de nitrates organiques : en considérant le rendement d'AOS mesuré en fin d'expérience, on trouve que cette contribution peut atteindre près de 80 et 100% de l'AOS. Pour l'expérience du 19/12/2017, le rendement d'AOS apparaît inférieur à celui de nitrate dans la phase particulaire. Il est possible que cette surestimation soit générée par l'incertitude importante sur la masse molaire des constituants de l'AOS.

Même si la production d'AOS est faible, les nitrates organiques en sont donc des constituants majeurs. Ce résultat rappelle ceux des études en atmosphère réelle, présentés dans la partie 1.4.3, qui montrent que les nitrates organiques sont des constituants majeurs de l'AOS.

Le rendement de production des nitrates organiques totaux en phase gazeuse a aussi été calculé. La courbe est présentée dans la Figure 70.

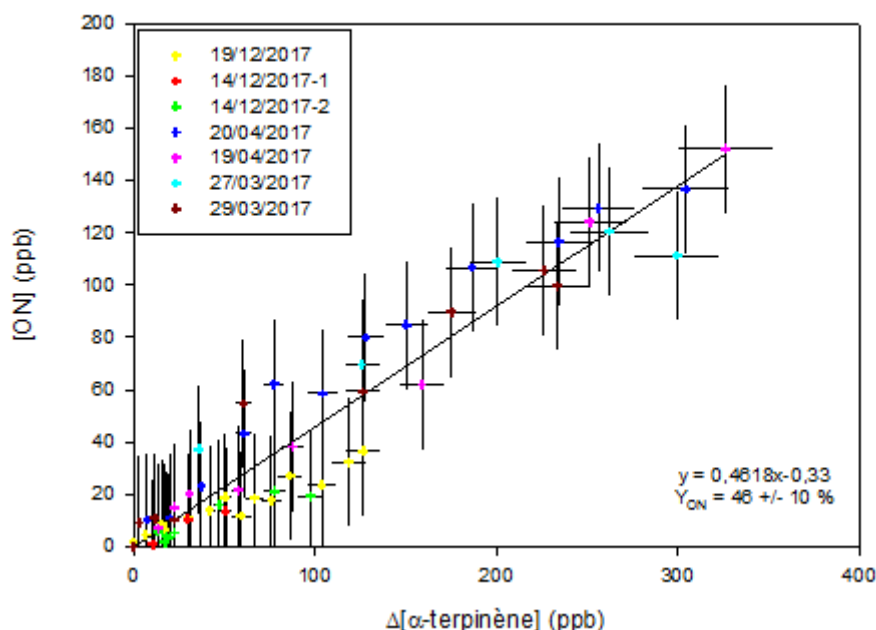


Figure 70 : Courbe de rendement de formation des nitrates organiques totaux en phase gazeuse pour l' α -terpinène. La ligne continue correspond à la régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.

On observe un bon accord entre les différentes expériences. Les points expérimentaux sont bien reproduits par une régression linéaire, ce qui traduit le fait que le rendement de nitrates est globalement constant au cours des expériences. Cette courbe confirme donc la formation primaire de nitrates organiques, qui peuvent ensuite réagir à leur tour pour former d'autres nitrates organiques. Le rendement de formation de ces nitrates organiques est de $46 \pm 10 \%$, ce qui est très similaire à l'étude précédente pour γ -terpinène. Si l'on ajoute à ce rendement celui des nitrates détectés dans la phase particulaire, on obtient un rendement total de $50 \pm 11 \%$. Comme pour le γ -terpinène, les nitrates organiques sont donc des produits majeurs.

Cette étude fournit pour la première fois des rendements de production des nitrates organiques totaux dans les phases gazeuse et particulaire pour la réaction entre l' α -terpinène et le radical nitrate.

4.2.2.4 Proposition de mécanisme d'oxydation du α -terpinène par le radical nitrate

A partir de l'ensemble des produits détectés, le mécanisme d'oxydation a été établi. L'addition du radical nitrate sur l'un des 4 carbones insaturés peut conduire à la formation de quatre radicaux alkyles présentés dans la Figure 71.

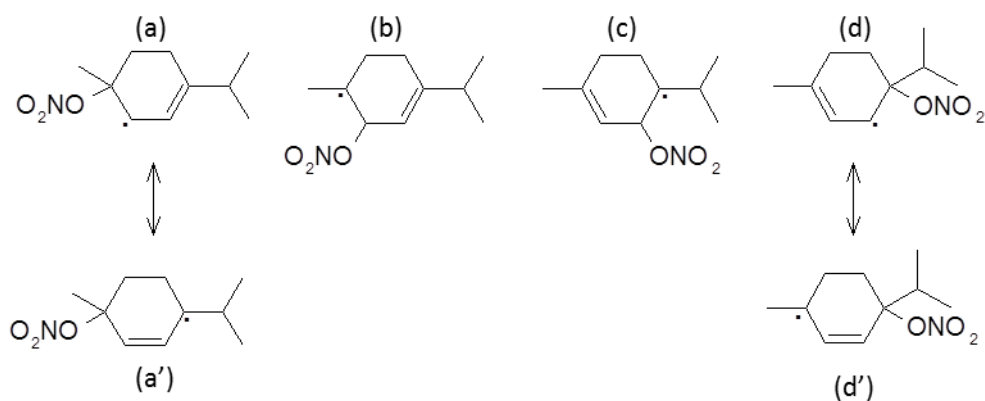


Figure 71 : Radicaux alkyles formés par l'addition du radical nitrate sur l' α -terpinène. Pour les radicaux (a) et (d), les formes limites attendues comme les plus probables sont représentées ((a') et (d')).

Les radicaux (b) et (c) sont les plus substitués ce qui pourrait suggérer qu'ils sont formés préférentiellement. Toutefois, on note que les radicaux (a) et (d) présentent des formes mésomères en raison de l'alternance $C=C-C^{\bullet}$ qui permet une délocalisation de l'électron célibataire et donc une stabilisation du radical formé. Les formes limites attendues comme les plus probables (a') et (d') (car conduisant au radical le plus substitué) sont encadrées en rouge. On notera que les radicaux (a'), (b), (c) et (d') sont tous des radicaux tertiaires.

Des calculs théoriques de type DFT ont été menés par Marie-Thérèse et Jean-Claude Rayez (ISM, Université de Bordeaux) afin d'estimer les rapports de branchements des 4 voies. Les résultats suggèrent que le radical (a) est très majoritairement formé (~ 100 %). La faible formation du radical (d) peut s'expliquer par l'encombrement stérique qui limite l'approche du radical NO_3 .

Dans les mécanismes, nous avons toutefois considéré la formation des 4 radicaux alkyles. La Figure 72 représente le mécanisme d'oxydation de l' α -terpinène conduisant à la formation des produits de première et de deuxième génération. Afin de faciliter la lecture du mécanisme, seuls deux radicaux alkyles (a' et b) ont été représentés, considérant le fait que dans la plupart des cas, les produits formés à partir des différents radicaux, sont eux-mêmes des isomères qui ne peuvent être distingués par les techniques d'analyse utilisées.

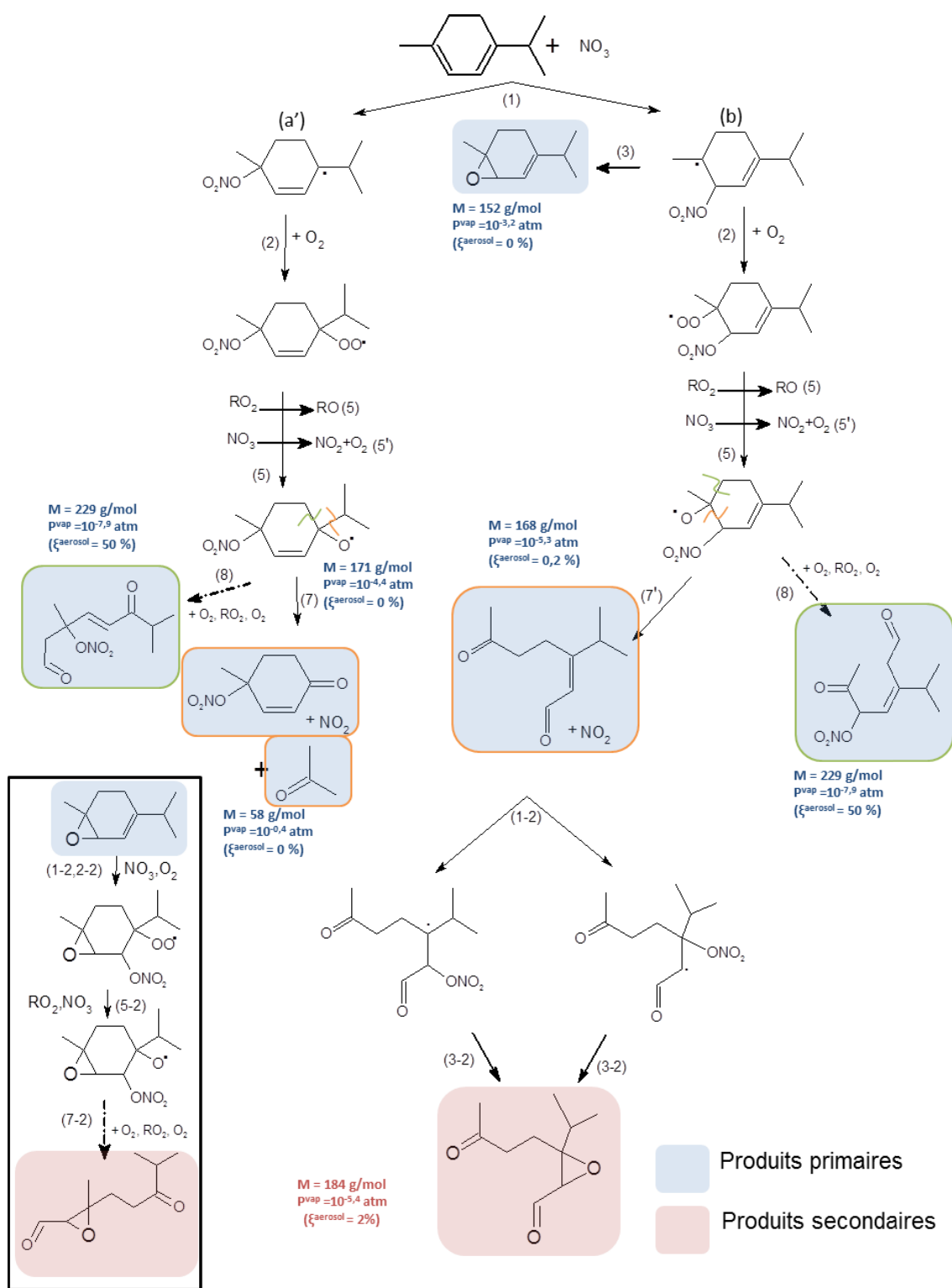


Figure 72 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation de l' α -terpinène par le radical nitrate. Par confort de lecture, seuls les mécanismes de deux radicaux alkyles et d'une forme limite sont présentés. La réactivité des époxydes de première génération est présentée dans le carré noir.

D'après la Figure 72, on voit que les radicaux alkyles formés peuvent perdre un groupement NO_2 et conduire à la formation d'époxydes (voie 3) qui ont été détectés au PTR-MS (m/z 153 en mode H_3O^+ et m/z 152 en mode NO^+). Ils réagissent également avec le dioxygène pour former des radicaux peroxydes.

La seule voie d'évolution des radicaux peroxydes qui a été mise en évidence dans nos expériences est la formation de radicaux alcoxydes par les réactions $\text{RO}_2 + \text{NO}_3$ (voie 5) et/ou $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ (voie 5'). Une autre voie était possible, à savoir la réaction avec NO_2 qui conduit à la formation d'un peroxy-nitrate (RO_2NO_2) mais celle-ci n'a pas été observée. Par ailleurs, les quatre radicaux peroxydes considérés ici sont tous des radicaux tertiaires qui ne peuvent conduire à la formation d'un alcool et d'un composé carbonyle par la réaction $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$. En effet, cette réaction ne peut se produire que si le carbone qui porte le groupement radicalaire est lié à au moins un atome d'hydrogène. Ceci explique pourquoi aucun alcool n'a été détecté dans les produits d'oxydation.

Les voies d'évolution des radicaux alcoxydes proposées à partir de l'identification des produits sont les suivantes :

- La décomposition de l'alcoyle issu du radical alkyle (a') par perte du groupement isopropyle (voie 7) a été observée. Elle conduit à la formation d'un kétonitrate cyclique et d'un radical isopropyl qui évolue ensuite vers la formation d'acétone. Le kétonitrate de masse molaire $M = 171$ g/mol a été détecté en mode NO^+ à la masse m/z 171 et en mode H_3O^+ à la masse m/z 172. L'acétone a été détectée au PTR-MS et à l'IRTF mais à des concentrations trop faibles pour pouvoir la quantifier. Notons que deux isomères du kétonitrate peuvent se former à partir des radicaux (a') et (c).
- La décomposition de l'alcoyle par ouverture du cycle (voie 7') a également été observée et conduit, après perte du groupement NO_2 , à la formation d'un composé dicarbonylé insaturé de masse molaire égale à 168 g/mol. Notons que différents isomères peuvent se former, issus des radicaux (b) et (c). Ce produit a été détecté au PTR-MS dans les modes H_3O^+ et NO^+ , aux masses respectives de m/z 169 et m/z 168.
- La formation de molécules trifonctionnelles (un groupement nitrate et deux groupements carbonyles), issues de l'ouverture du cycle de l'autre côté du groupement alcoyle (voie 8) a également été observée mais nécessite confirmation. Cette voie conduit à la formation d'un nouveau radical alkyle qui évolue à son tour suivant les chemins réactionnels précédemment décrits pour aboutir à la formation d'une molécule très fonctionnalisée de masse molaire égale à 229 g/mol. Ce produit n'a toutefois pas été identifié avec certitude. En effet, la masse 230 apparaît en mode H_3O^+ , mais ni la masse

m/z 229, ni la masse m/z 259 n'apparaissent en mode NO^+ . Ainsi, comme pour le γ -terpinène, ils peuvent être formés avec des concentrations faibles et/ou se trouver majoritairement dans la phase particulaire, ne permettant pas leur détection en mode NO^+ .

Les signaux les plus intenses détectés dans les deux modes sont ceux correspondant au produit dicarboxylé issu de l'ouverture du cycle et aux produits issus de la perte du groupement isopropyle, l'acétone et le kétonitrate cyclique. Néanmoins, la concentration d'acétone était proche de la limite de détection de l'IRTF et aucun rendement n'a pu être mesuré. Ainsi, en considérant une limite de détection de 10 ppb pour l'acétone, cela limite son rendement à 3%. De même que pour le γ -terpinène, la SAR de Vereecken and Peeters 2009 et les calculs DFT de M.T. Rayez (ISM, Bordeaux) nous ont permis d'estimer les rapports de branchement entre les différentes voies d'évolution des alcoyles. Les résultats obtenus par les deux méthodes pour le radical le plus favorable (a') sont en bon accord. Ils suggèrent que l'ouverture du cycle (voie 7) et la perte du groupement isopropyle (voie 8) sont les deux voies les plus favorables avec des rapports de branchement proches (les énergies des deux liaisons différent de $0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ selon la SAR). Ceci n'est malheureusement pas en accord avec la faible formation d'acétone observée. La faible détection du nitrate trifonctionnel peut quant à elle être expliquée par le fait qu'il s'agit d'un produit lourd se trouvant majoritairement en phase particulaire. Il s'agit du seul produit primaire détecté susceptible de contribuer à l'AOS.

Les produits primaires présentant encore une insaturation, ils peuvent réagir à leur tour avec le radical NO_3 et conduire ainsi à la formation de produits de seconde génération. Pour l' α -terpinène, les seuls produits secondaires qui ont été identifiés sont issus de l'oxydation du produit dicarboxylé insaturé. Il s'agit d'époxydes qui résultent de la perte, par les radicaux alkyles, du groupement $-\text{NO}_2$ (voie 3-2). D'autres produits secondaires, issus de la dégradation des autres produits primaires étaient attendus mais n'ont pas été détectés. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit de produits de fragmentation, de petites masses, qui ne conduisent pas à des signaux spécifiques au PTR-MS. Ces petits produits oxygénés seraient issus des voies de décomposition des radicaux alcoyles. Le signal m/z 243 détecté en mode d'ionisation NO^+ et pourrait correspondre à un hydroxy-nitrate secondaire mais pour lequel aucune voie de formation n'a pu être proposée.

Pour conclure, les principaux produits primaires détectés sont des kétonitrates cycliques, des composés dicarboxylés et des époxydes. Ces trois familles de produits présentent des pressions de vapeur saturante relativement élevées (voir Figure 72) et contribuent donc peu à la formation d'AOS. Ceci est très cohérent avec les faibles rendements d'AOS mesurés pour l' α -terpinène (de l'ordre de quelques %). Des produits trifonctionnels de type dikéto-nitrates ont également été détectés avec

des signaux peu intenses qui suggèrent des rendements faibles. Ces espèces pourraient être impliquées dans la faible formation d'AOS observée.

4.2.3 Mécanismes d'oxydation du terpinolène

Cette partie présente les résultats de l'étude de l'oxydation du terpinolène par le radical nitrate. Il s'agit de la première étude complète de cette oxydation.

4.2.3.1 Conditions expérimentales

Neuf expériences ont été réalisées dans le cadre de l'étude mécanistique de l'oxydation du terpinolène par le radical nitrate. Elles ont été conduites dans la chambre de simulation CESAM. Pour suivre les concentrations du terpinolène et des produits en phase gazeuse, l'IRTF (en particulier pour la mesure des nitrates organiques totaux) et le PTR-MS (pour la détection moléculaire des produits) ont été utilisés. Ce dernier, comme pour les études précédentes, a été utilisé dans les deux modes d'ionisation (NO^+ et H_3O^+). Le suivi de la phase particulaire a été réalisé par le SMPS et des prélèvements sur filtres ont été réalisés pour les expériences les plus concentrées de manière à procéder à son analyse chimique.

Tableau 23 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du terpinolène par le radical nitrate.

Date	[terpi.] _{initiale} (ppb)	Type d'injection N_2O_5	PTR-MS (NO^+)	PTR-MS (H_3O^+)	Prélèvement sur filtre
30/03/2017	310	Continue (40 min)	-	x	x
31/03/2017	320	Continue (86 min)	x	-	x
03/04/2017	300	Continue (30 min)	x	-	x
21/04/2017	350	Continue (35 min)	x	-	x
24/04/2017	360	Continue (55 min)	-	x	x
12/12/2017	48	Continue (17 min)	x	x	-
	120	Continue (48 min)	x	x	-
13/12/2017	120	Continue (23 min)	x	x	-
18/12/2017	180	Continue (24 min)	x	x	x

Les conditions expérimentales sont similaires à celles des études précédentes. Dans ces expériences, l'injection de N_2O_5 a été réalisée exclusivement de façon continue. Les débits et température du bain froid ont été régulés pour chaque expérience entre 0,1 et 0,5 L/min et entre -70 et -100 °C. Les concentrations initiales de précurseur sont comprises entre 48 et 360 ppb. Ces expériences ont à nouveau été conduites sans particules d'ensemencement, de manière à connaître précisément le rendement d'AOS à basses concentrations.

L'étude du terpinolène réalisée en mars-avril 2017 a été réalisée avec un système d'homogénéisation dans CESAM déficient, pouvant conduire à une surestimation des concentrations

d'AOS pour les oxydations rapides. Les expériences impactées n'ont donc pas été utilisées dans le calcul du rendement de production d'AOS.

4.2.3.2 Résultats

La Figure 73 présente un exemple d'évolution typique des concentrations obtenues dans les conditions présentées ci-dessus. Elles ont été corrigées de la dilution.

L'injection de N_2O_5 (représentée par la zone en rouge) conduit dans un premier temps à la formation d' HNO_3 , puis après quelques minutes, à une consommation rapide du COVB accompagnée d'une formation importante d'AOS et dans une moindre mesure, de nitrates organiques. La concentration massique des particules atteint jusqu'à $400 \mu g.m^{-3}$ et leur distribution granulométrique est centrée autour de 400 nm. Comme précédemment, ces masses ont été calculées pour une densité de $1,4 g.cm^{-3}$. En phase gazeuse, on peut voir une production significative d'acétone.

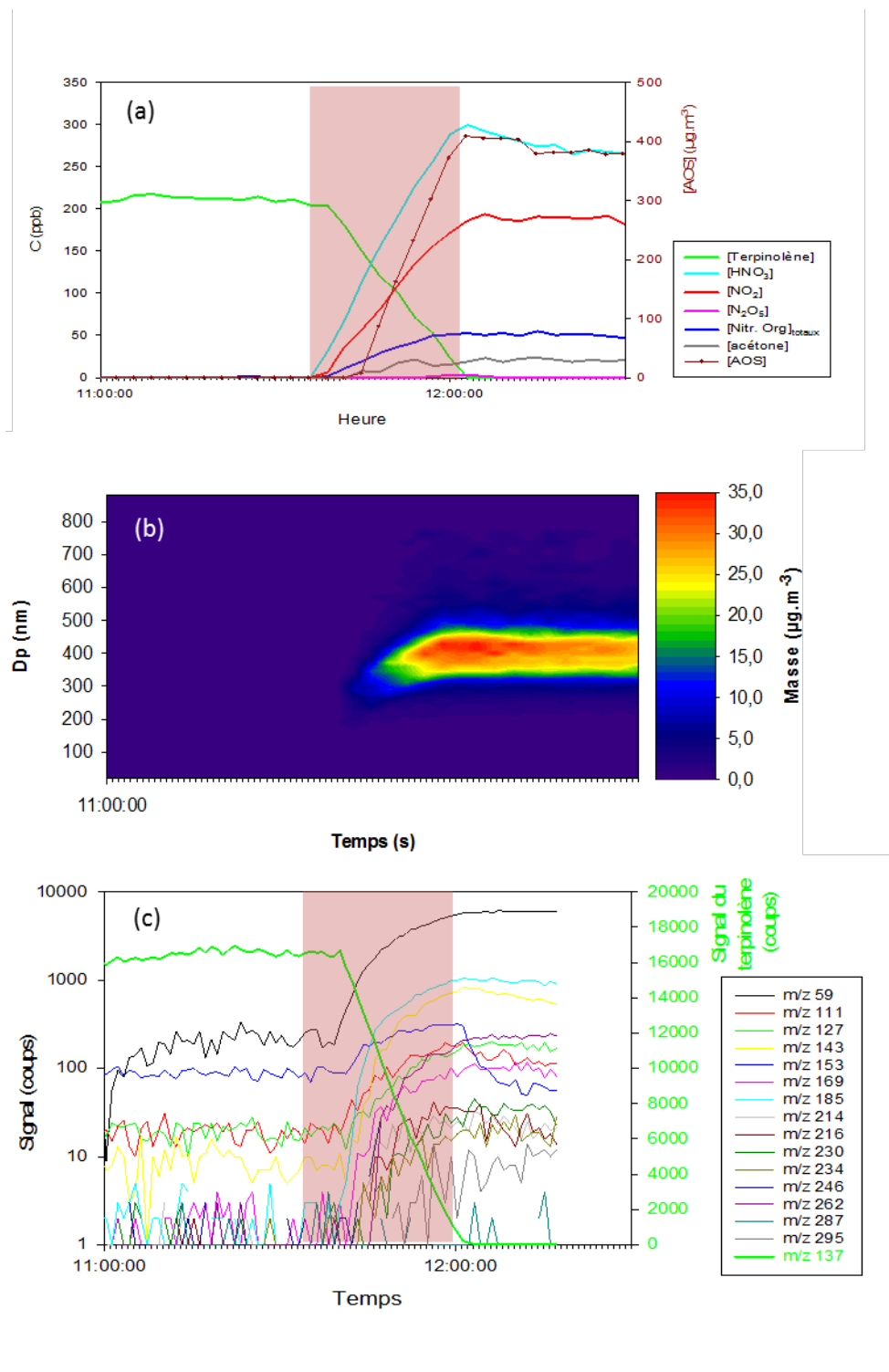


Figure 73 : Expérience d'oxydation du terpinolène par le radical nitrate du 18/12/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge (terpinolène, HNO_3 , NO_2 , N_2O_5 , les nitrates organiques totaux et l'acétone) et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels du terpinolène (m/z 137) et des produits détectés au PTR-MS en mode d'ionisation H_3O^+ . La zone rouge montre le période d'injection de N_2O_5 .

Le Tableau 24 présente les masses des produits détectées pour le terpinolène avec le PTR-MS et dont les profils sont présentés dans la Figure 73 (c).

Tableau 24 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des produits détectés lors de l'oxydation du terpinolène.

Ionisation H ₃ O ⁺				Ionisation NO ⁺			
m/z	Formule brute	Comportement	Intensité	m/z	Formule brute	Comportement	Intensité
59,0579	C ₃ H ₆ O +H ⁺	Primaire	+++	58,0066	C ₃ H ₆ O	Primaire	++
111,0842	C ₇ H ₁₀ O +H ⁺	Primaire	++	110,0753	C ₇ H ₁₀ O	Primaire	++
127,0642	C ₇ H ₁₀ O ₂ +H ⁺	Secondaire	++	126,0584	C ₇ H ₁₀ O ₂	Secondaire	+
143,0581	C ₇ H ₁₀ O ₃ +H ⁺	Secondaire	++	142,0539	C ₇ H ₁₀ O ₃	Secondaire	+++
153,1171	C ₁₀ H ₁₆ O +H ⁺	Primaire	++	168,1038	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Primaire	+++
169,0952	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ +H ⁺	Primaire	+	184,2662	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	Secondaire	+
185,0877	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ +H ⁺	Primaire	++	205,17	C ₈ H ₁₇ N ₂ O ₄	Secondaire	+
214,1262	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ +H ⁺	Primaire	+	214,1174	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄ -H ⁺	Primaire	+
216,0816	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄ +H ⁺	Primaire	+	229,1056	C ₁₀ H ₁₅ NO ₅	Primaire	+
230,0836	C ₁₀ H ₁₅ NO ₅ +H ⁺	Primaire	++	233,0877	C ₁₀ H ₁₇ O ₆	Primaire	+
234,0635	C ₉ H ₁₆ NO ₆	Détection	+	245,1796	C ₁₀ H ₁₇ NO ₄ +NO ⁺	Primaire	+
246,0999	C ₁₀ H ₁₆ NO ₆	Primaire	+	276,1304	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₇	Détection	+
262,1143	C ₁₀ H ₁₆ NO ₇	Détection	+	293,0629	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₈	Détection	+
287,1717	C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₉	Détection	+				
295,0404	C ₁₀ H ₁₅ O ₁₀	Détection	+				

Un grand nombre de molécules ont été détectées, à la fois en mode d'ionisation H₃O⁺ et NO⁺. Des masses très élevées ont été mesurées, allant jusqu'à 295 en mode H₃O⁺ et 293 en mode NO⁺. Les signaux les plus intenses ont été obtenus pour l'acétone (m/z 59 et 58) et pour les produits de formules brutes C₇H₁₀O, C₇H₁₀O₃ et C₁₀H₁₆O₂. Encore une fois, du fait du manque de standards, ces composés n'ont pas pu être quantifiés. Seule l'acétone a pu être quantifiée en IRTF. En traçant l'évolution du signal du produit en fonction de la décroissance du COVB (quand le niveau du signal le permet), le caractère primaire ou secondaire des produits a pu être déterminé. Un grand nombre de produits secondaires ont été détectés. L'ensemble des produits détectés sont des composés oxygénés et une grande partie d'entre eux (les masses les plus lourdes) sont des composés azotés.

A l'aide des informations obtenues au cours de ces expériences, des rendements de formation ont été calculés.

4.2.3.3 Rendements de formation des produits et des AOS

La courbe d'Odum obtenue pour le terpinolène, représentant le rendement de production d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre est présenté dans la Figure 74. L'ensemble des points obtenus pour toutes les expériences sont présentés dans cette courbe.

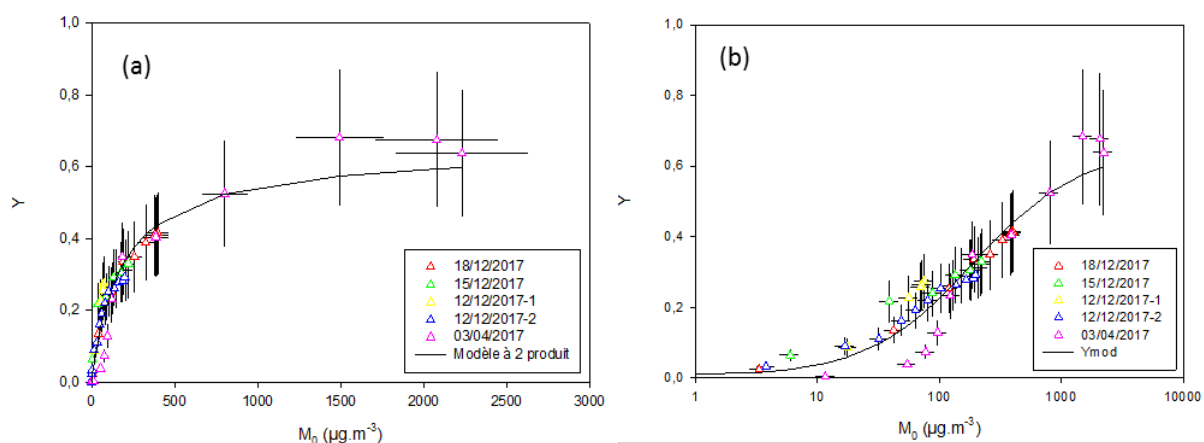


Figure 74 : Courbe d'Odum obtenue pour le terpinolène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre (a) et en échelle logarithmique (b). La courbe noire représente le modèle à deux produits ajusté sur les points expérimentaux. A droite, la même courbe présentée en échelle logarithmique.

On observe une tendance similaire pour l'ensemble des points expérimentaux présentés aux incertitudes près. En considérant le modèle à deux produits, les meilleurs paramètres de l'ajustement sont les suivants : $\alpha_1 = 0,6$; $K_1 = 6,7 \times 10^{-3}$ et $\alpha_2 = 3 \times 10^{-3}$; $K_2 = 3,5 \times 10^{-1}$. Le second coefficient stœchiométrique faible indique que les produits en phase particulaire peuvent être simulés par une seule famille de produits de volatilité commune. On peut voir que le modèle est bien contraint aux faibles concentrations massiques (inférieures à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en raison du nombre de points expérimentaux important, permis par l'injection continue et lente du N_2O_5 . A une concentration de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, on trouve un rendement de l'ordre de 5 %. A des concentrations en particules supérieures à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, le modèle n'est contraint que par une seule expérience. Néanmoins, on voit que les rendements atteignent près de 50% à $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Il s'agit de la première détermination des rendements d'AOS pour le terpinolène.

A la fin de l'oxydation du terpinolène, des prélèvements sur filtres ont été réalisés sur une durée de plusieurs heures, puis ils ont été analysés par spectrométrie infrarouge, permettant de mesurer la concentration de nitrates organiques totaux. Les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Rendements de formation des nitrates organiques totaux en phase particulaire pour le terpinolène.

Expérience	$\Delta[\text{terpinolène}]$ (molécule/cm ⁻³)	$[\text{ON}]_{\text{AOS}}$ (molécule/cm ⁻³)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (molaire)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (massique)	Y_{AOS}
18/12/2017	$(4,5 \pm 0,6) \times 10^{12}$	$(3,1 \pm 0,7) \times 10^{11}$	7±3%	11±4%	41±11%
03/04/2017	$(7,4 \pm 1,0) \times 10^{12}$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{12}$	23±8%	36±14%	60±20%
24/04/2017	$(9,8 \pm 1,2) \times 10^{12}$	$(1,9 \pm 0,5) \times 10^{12}$	19±7%	31±12%	53±15%
21/04/2017	$(9,8 \pm 1,2) \times 10^{12}$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{12}$	17±7%	27±10%	47±13%

Les calculs utilisés pour l'estimation de ces rendements sont les mêmes que ceux utilisés pour les deux précédents COVB. Comme précédemment, les rendements de nitrates en phase particulaire ont tendance à augmenter avec la quantité de précurseur consommé. Pour les expériences les plus concentrées, les rendements molaires sont de l'ordre de 20% et les rendements massiques de l'ordre de 30%. En comparant ces rendements avec les ceux d'AOS pour chaque expérience, on trouve que l'AOS est constitué entre 30 et 50% de nitrates organiques.

En phase gazeuse, la concentration des nitrates organiques totaux a été mesurée par la voie IRTF. Les courbes de rendement sont présentées dans la Figure 75.

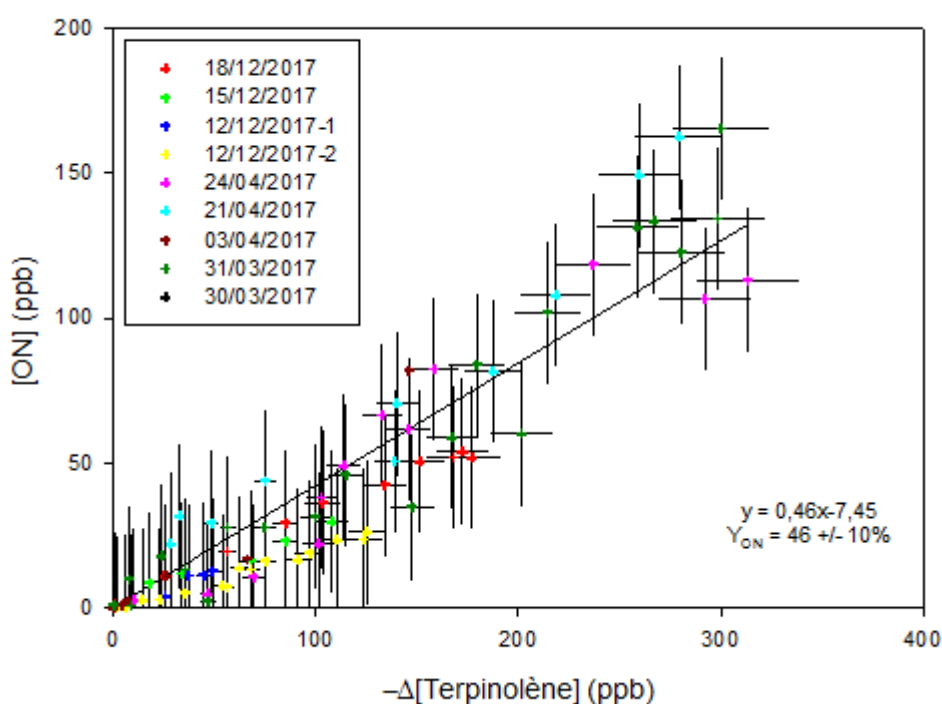


Figure 75 : Courbe de rendement de formation des nitrates organiques totaux en phase gazeuse pour le terpinolène. La ligne continue correspond à la régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.

Les résultats obtenus dans les différentes expériences sont en accord et montrent d'une part que les nitrates organiques sont des produits de première génération et d'autre part, que leur rendement de formation est élevé : $46 \pm 10\%$. En plus de ces composés, l'acétone a été quantifiée en IRTF permettant le calcul de son rendement de formation. Les résultats sont présentés dans la Figure 76.

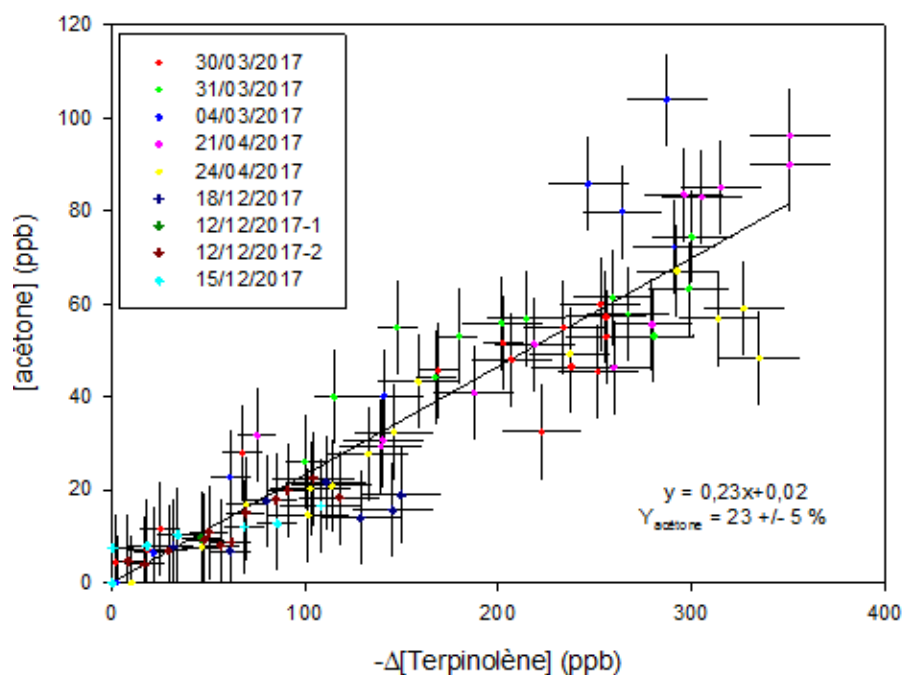


Figure 76 : Courbe de rendement de formation de l'acétone pour le terpinolène. La ligne continue correspond à la régression linéaire appliquée à l'ensemble des points expérimentaux.

Les différentes expériences conduisent à des tendances similaires et linéaires, aux incertitudes près. On peut donc voir que l'acétone est un produit primaire de cette réaction, et que son rendement de production est de $23 \pm 5\%$.

4.2.3.4 Proposition de mécanismes d'oxydation du terpinolène par le radical nitrate

A partir de ces informations mécanistiques, un mécanisme simplifié a été établi pour le terpinolène, présentés dans la Figure 77.

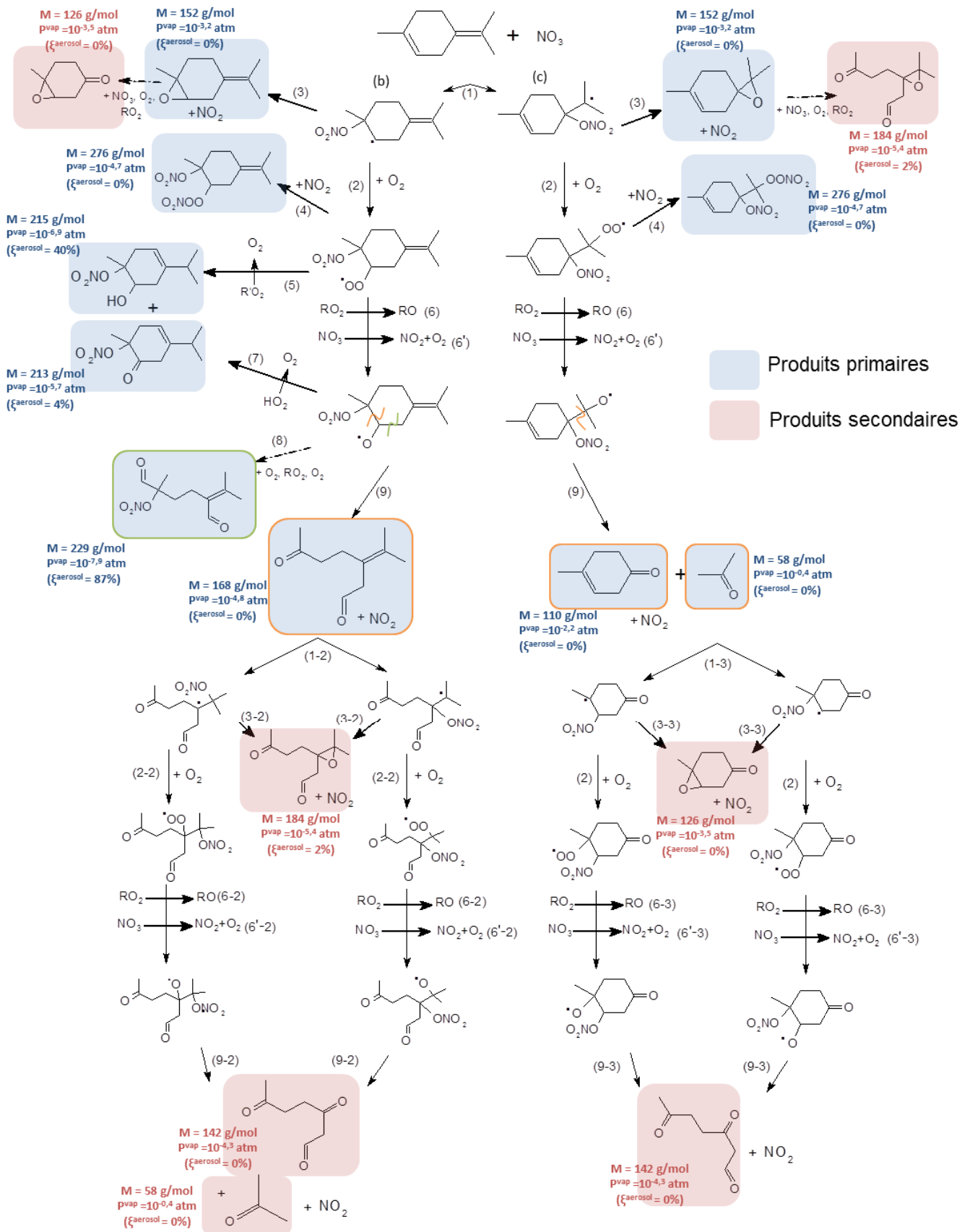


Figure 77 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation du terpinolène par le radical nitrates. Par confort de lecture, seules deux voies de réaction du mécanisme primaire et des mécanismes secondaires sont présentées.

L'addition du radical nitrate sur l'un des quatre carbones insaturés (voie 1) peut mener à la formation de quatre radicaux alkyles, présentés dans la Figure 78.

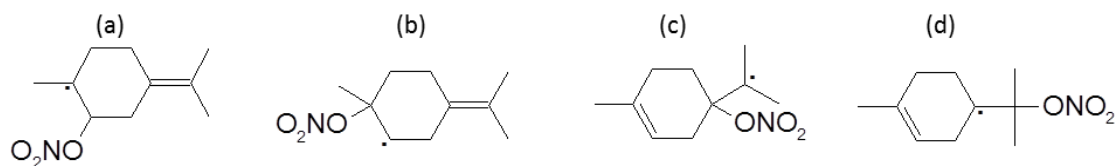


Figure 78 : Radicaux alkyles possibles issus de l'addition du radical nitrate pour le terpinolène.

Pour rappel, la SAR a estimé que la réactivité de la double liaison exocyclique est 5 fois plus grande que celle de la double liaison endocyclique. Les radicaux les plus attendus sont donc les radicaux c et d (à 85%). Toutefois, pour l'établissement des mécanismes, les 4 voies ont été considérées et seules deux ont été représentées (radicaux b et c) dans la Figure 77, afin d'en faciliter la lecture. Les radicaux (b) et (c) sont respectivement représentatifs de l'addition endocyclique et exocyclique. Il est attendu ici que les produits issus de ces deux voies soient différents. Par contre, les additions sur l'un ou l'autre des carbones d'une double liaison conduisent généralement à des isomères qui ne peuvent être distingués par les techniques de mesures utilisées.

Deux voies de réaction du radical alkyle sont possibles :

- la formation d'un époxyde (voie 4) de masse $M = 152$ g/mol (en mode H_3O^+ et en mode NO^+), détecté à la fois en mode NO^+ (m/z 152) et en mode H_3O^+ (m/z 153).
- la formation d'un radical peroxyde, issus de leur réaction avec O_2 (voie 2),

Ce dernier peut suivre les voies de réaction suivantes :

- réagir avec NO_2 pour former des peroxy nitrates (RO_2NO_2) de masse $M = 276$ g/mol (voie 4). Contrairement aux composés précédents, ces produits ont été détectés au PTR-MS à la masse m/z 276 en mode NO^+ . Pour rappel, cette réaction peut être significative dans les études en chambre de simulation compte tenu des fortes concentrations de NO_2 , mais est généralement négligeable dans l'atmosphère.
- réagir avec un autre radical peroxyde (voie 5) pour former un hydroxynitrate caractéristique ($M = 215$ g/mol) et un kétonitrate ($M = 213$ g/mol), vus respectivement aux masses m/z 216 en mode d'ionisation H_3O^+ et m/z 214 en mode NO^+ et aux masses 214 en mode H_3O^+ et 243 en mode NO^+ ($m+30$). Cette réaction n'étant possible que si le carbone portant le groupement radicalaire est relié à un hydrogène, seul le radical peroxyde issu du radical alkyle (b) de la Figure 77 peut mener à cette formation.

- réagir de nouveau avec un autre radical peroxy (voie 6) ou avec le radical nitrate (voie 6') pour former un radical alcoyle.

Les radicaux alcoyles formés peuvent suivre les voies d'évolution suivantes :

- Le radical alcoyle issu du radical alkyle (b) peut réagir avec le dioxygène pour former le kétonitrate de masse $M = 213$ g/mol (voie 7), aussi issu de la voie 5, et une molécule de HO_2 .
- En cas d'attaque du radical nitrate sur la double liaison endocyclique, la décomposition du radical alcoyle mène à la formation d'un produit d'ouverture de cycle dicarbonylé de masse molaire $M = 168$ g/mol (détecté au PTR-MS à m/z 169 en mode H_3O^+ et m/z 168 en mode NO^+) et d'une molécule de NO_2 .
- Dans le cas de l'addition du radical nitrate sur la double liaison exocyclique, cette décomposition mène à la formation d'un produit carbonylé cyclique de masse molaire $M = 110$ g/mol (4-méthyl-3-cyclohexen-1-one, détecté au PTR-MS à m/z 111 en mode H_3O^+ et m/z 110 en mode NO^+), ayant comme coproduit l'acétone. Il s'agit de la seule voie permettant la production primaire d'acétone.
- Les radicaux alcoyles peuvent également se décomposer pour former des molécules trifonctionnelles, issues de l'ouverture de cycle de l'autre côté du groupement alcoyle (voie 8), conduisant à la formation d'un radical alkyle, qui réagit à son tour selon les voies précédemment exposées pour former un dikétonitrate de masse molaire $M = 229$ g/mol, encadrés en vert dans le mécanisme. ce produit a été détecté à la fois en mode H_3O^+ à la masse 230 et en mode NO^+ à la masse 229. On peut noter que sa formation est possible uniquement pour les radicaux alcoyles issus des radicaux alkyles (a), (b) et (d), puisque le groupement alcoyle dans le cas du radical (c) n'est pas voisin du cycle.

Si l'on considère que les rapports de branchements estimés par la SAR de Kerdouci et al. 2014 sont exacts (85% pour l'addition sur la double liaison exocyclique et 15% sur l'autre), alors les radicaux alkyles (c) et (d) sont majoritaires. Les produits issus de ces deux radicaux sont les suivants :

- Pour le radical (c), la formation d'un époxyde, d'un peroxy-nitrate et d'un composé carbonylé cyclique associé à la production d'acétone a été observée. La formation de l'époxyde est généralement considérée comme faible dans la littérature et le peroxy-nitrate n'a pas été détecté par l'IRTF, ce qui suggère une formation très minoritaire. On s'attend donc à ce que la formation du composé carbonylé et de l'acétone soit très majoritaire.

- Le radical (d) mène, quant à lui, à la formation d'un radical alcoyle pour lequel les trois voies de décomposition sont estimées équiprobables d'après la SAR de Vereecken et Peeters. La formation d'acétone qui résulte de l'une de ces trois voies de décomposition serait donc de l'ordre de 30%.

Le rendement d'acétone mesuré qui est de 24% suggère donc que le radical (d) est le plus formé. Contrairement aux cas précédents, la détection des produits permet donc d'émettre une hypothèse sur les rapports de branchement, puisque le terpinolène présente des produits différents en fonction des différentes voies de réaction.

Les produits primaires sont encore réactifs puisqu'ils possèdent encore une double liaison, ce qui mène à la formation de produits de seconde génération, qui sont surlignés en rouge dans la Figure 76. Pour le terpinolène, des produits secondaires issus du composé dicarboxylé et de la 4-méthyl-3-cyclohexen-1-one ont été identifiés. Il s'agit en particulier d'époxydes de seconde génération, de masses molaires $M = 184 \text{ g/mol}$ et $M = 126 \text{ g/mol}$, qui peuvent être également formés par la réaction des époxydes de première génération avec le radical nitrate, puis par les voies présentées ci-dessus, ainsi que des produits de décomposition du radical alcoyle de masse molaire $M = 142 \text{ g/mol}$.

Les pressions de vapeur saturante calculées pour les produits présentés, ainsi que l'estimation de leur répartition dans l'AOS sont présentées à côté des produits dans la Figure 76. Parmi les produits de première génération, deux sont susceptibles de participer à la formation d'aérosols : l'hydroxynitrate caractéristique de la voie $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$, estimé à 40 % dans l'AOS et le dikétonitrate, attendu s'y trouver à près de 100%. Les autres produits de première génération sont attendus pour jouer un rôle mineur dans la formation d'aérosols. La pression de vapeur saturante des peroxydinitrates montre que ces composés sont peu susceptibles de participer à la formation d'aérosols.

Concernant les produits secondaires, ceux qui ont été identifiés dans la phase gazeuse présentent des pressions de vapeur saturante élevées, et ont donc peu d'impact sur la formation d'AOS. Néanmoins, les produits de masses élevées, qui n'ont pas été identifiés, sont attendus avoir des pressions de vapeur saturante faibles et donc se trouver principalement dans la phase particulaire. L'ensemble de ces observations est en bon accord avec une production d'AOS élevée. En particulier, les signaux de masse proche de 290 n'ont pas été identifiés. Le produit qui s'en rapproche le plus est un dinitrate secondaire formé par la réaction entre le radical peroxy et NO_2 de masse molaire égale à 292 g/mol . Il s'agit de la masse la plus proche trouvée dans les mécanismes. La masse molaire des dinitrates primaires formés par la réaction entre les radicaux alcoyles et NO_2 est de 260

g/mol. Il s'agit de la masse la plus proche du 262 observé en mode H_3O^+ . La faible volatilité de ces espèces peut expliquer que les signaux mesurés par le PTR-MS dans la phase gazeuse soit très faibles. La détection de ces produits est également en bon accord avec les paramètres de la courbe d'Odum qui traduisent la formation d'une faible quantité de produits très lourds.

En conclusion, ce travail constitue la première étude mécanistique de la réaction entre le terpinolène et le radical nitrate. Il a permis de montrer que ce COVB est un fort précurseur d'AOS. Ceci est confirmé par la détection par le PTR-MS de nombreux signaux correspondant à des masses élevées dont un certain nombre ont pu être expliqués par les mécanismes réactionnels. Plusieurs espèces multifonctionnelles ont en particulier été détectées et sont estimées contribuer de façon importante à la formation d'AOS. La détection de l'acétone qui est un produit primaire caractéristique de l'addition du radical NO_3 sur la double liaison exocyclique est en bon accord avec les rapports de branchement estimés par la SAR de Kerdouci et al. 2014.

4.2.4 Mécanismes d'oxydation du β -caryophyllène

4.2.4.1 Conditions d'étude et données obtenues

L'étude mécanistique de l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate a été réalisée par le biais de neuf expériences dans CESAM. Les conditions de ces expériences sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Conditions expérimentales des expériences mécanistiques réalisées dans CESAM pour l'étude de l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate.

Date	[β -car.] _{initiale} (ppb)	Type d'injection N_2O_5	PTR-MS (NO^+)	PTR-MS (H_3O^+)	Prélèvement sur filtre
14/12/2016	490	Continue (11 min)	x	x	-
	390	Continue (56 min)	x	x	-
15/12/2016	530	Continue (60 min)	x	-	-
	450	Continue (45 min)	x	-	-
16/12/2016	410	Continue (12 min)	x	-	-
04/04/2017	840	Continue (48 min)	x	-	x
28/04/2017	430	Continue (37 min)	-	x	x
15/12/2017	80	Continue (20 min)	x	x	x
22/12/2017	230	Continue (49 min)	x	x	x

Le β -caryophyllène et les produits formés au cours de la réaction ont été mesurés par l'IRTF et le PTR-MS dans les deux modes d'ionisation NO^+ et/ou H_3O^+ (indiqué dans le Tableau 26). Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les trois études précédentes. Le tableau indique également les concentrations de β -caryophyllène utilisées (entre 80 et 530 ppb). Pour le suivi de la phase particulaire, un SMPS a été utilisé et, pour certaines expériences, des prélèvements sur filtres ont été réalisés de manière à analyser sa composition chimique. Ces expériences ont été réalisées sans la présence de particules d'ensemencement. Pour ces expériences, l'injection a été réalisée de façon continue afin de permettre une oxydation lente du COVB. Les débits d'azote étaient compris entre 0,1 et 1 L/min et la température du bain froid entre -72 et -100 °C.

4.2.4.2 Résultats

La Figure 79 présente un exemple d'évolution typique des concentrations obtenues dans les conditions présentées ci-dessus.

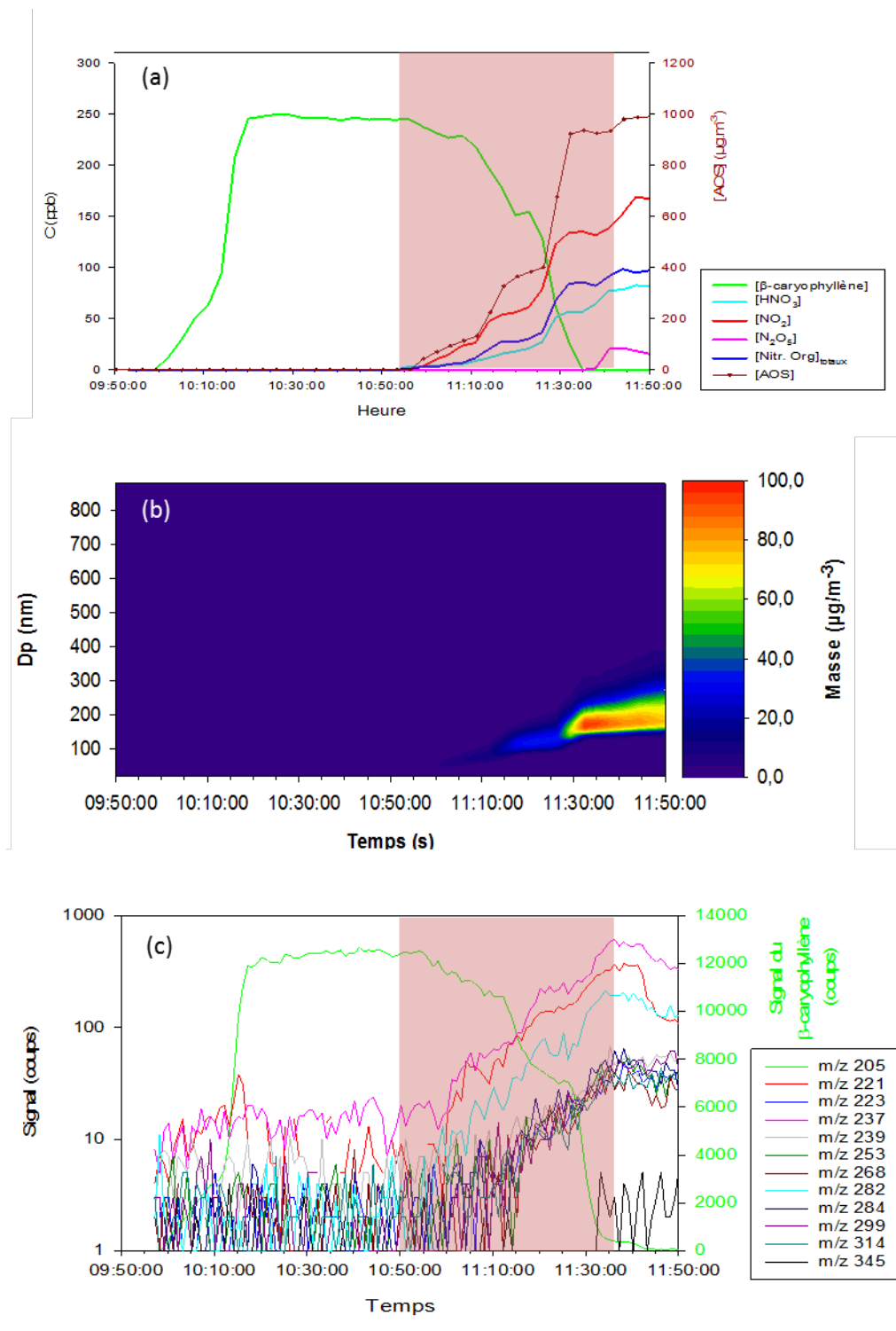


Figure 79 : Expérience d'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate du 22/12/2017 (a) profils des espèces gazeuses mesurées par la voie infrarouge (β -caryophyllène, HNO_3 , NO_2 , N_2O_5 et les nitrates organiques totaux) et de l'AOS, (b) distribution d'AOS représentant la masse d'aérosols formés en fonction du diamètre et du temps, (c) profils temporels du β -caryophyllène (m/z 205) et des produits détectées au PTR-MS en mode d'ionisation H_3O^+ . La zone rouge montre le période d'injection de N_2O_5 par un flux d'azote.

Pour le β -caryophyllène, une formation très importante de particules atteignant $1000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été observée dont les diamètres sont centrées autour de 200 nm. Pour les expériences réalisées avec des fortes concentrations en précurseur, utilisées pour pouvoir mesurer correctement la composition chimique de la phase gazeuse, il n'a pas été possible d'évaluer correctement la quantité d'AOS produite. En effet, la distribution sortait de la gamme de mesure du SMPS et la quantité de particules était trop importante pour la mesure avec le Welas. Ainsi, pour la mesure de l'AOS, seules les expériences réalisées en décembre 2017 ont pu être utilisées.

Enfin les profils du β -caryophyllène et des produits ont été mesurés avec le PTR-MS et sont présentés dans la Figure 79 (c). Les masses associées à des produits de réaction ont été détectées dans toutes les expériences relatives au β -caryophyllène par cette même technique et sont présentées dans le Tableau 27. Il n'a pas été possible de les quantifier et donc de mesurer leurs rendements de production en raison du manque de standards.

Tableau 27 : Signaux (m/z), formules brutes, comportements (primaire ou secondaire) et intensités des produits détectés lors de l'oxydation du β -caryophyllène.

Ionisation H_3O^+				Ionisation NO^+			
m/z	Formule brute	Comportement	Intensité	m/z	Formule brute	Comportement	Intensité
141,0464	Fragment	Primaire	+	126,1045	Fragment	Détection	+
157,0087	Fragment	Primaire	+	220,2033	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	Primaire	++
181,0745	Fragment	Primaire	+	222,1779	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Secondaire	+
221,1674	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O} + \text{H}^+$	Primaire	+++	236,202	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$	Primaire	+++
223,1717	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{H}^+$	Secondaire	+	252,2279	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Détection	+
237,2017	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{H}^+$	Primaire	+++	267,3576	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_4$	Détection	+
239,2183	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3 + \text{H}^+$	Secondaire	+	282,4786	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_4 - \text{H}^+$	Primaire	++
253,1838	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{H}^+$	Secondaire	+	298,2353	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_5$	Primaire	+
268,2034	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_4 + \text{H}^+$	Détection	+	311,2733	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5 + \text{NO}^+$	Détection	+
282,1562	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3 + \text{H}^+$	Primaire	++	327,1502	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6$	Détection	+
284,2149	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_3 + \text{H}^+$	Primaire	+				
299,1841	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_5 + \text{H}^+$	Primaire	+				
314,2904	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_6 + \text{H}^+$	Détection	+				
345,2471	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$	Détection	+				

Les masses détectées ainsi que les formules brutes associées sont présentées dans ce tableau. Le caractère primaire ou secondaire des signaux ainsi que leur intensité sont également présentés. On observe un nombre très important de produits primaires et secondaires qui présentent tous des masses élevées (au maximum 345 en mode H_3O^+ et 327 en mode NO^+). Les masses des produits détectées correspondent à des formules brutes de produits oxygénés et les masses les plus lourdes, à des composés azotés. La majorité des signaux, surtout pour les masses les

plus élevées, sont très peu intenses et proches du bruit ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit de produits peu volatils et plus difficilement détectés par le PTR-MS.

4.2.4.3 Rendements de formation des produits et des AOS

La courbe d'Odum obtenue pour le β -caryophyllène est issue des deux expériences de décembre 2017. Elle est présentée dans la Figure 80. Elle représente le rendement de production d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre. Dans cette courbe, chaque point représente un rendement à un instant t de l'expérience.

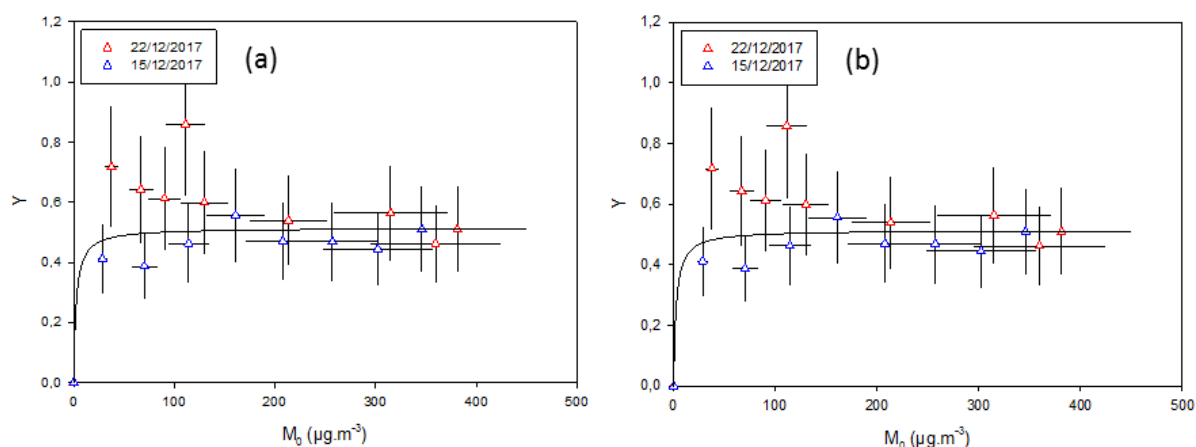


Figure 80 : Courbes d'Odum obtenues pour le β -caryophyllène, représentant le rendement d'AOS en fonction de la masse d'AOS dans la chambre. La courbe noire représente le modèle à deux produits ajustés sur les points expérimentaux. Un agrandissement jusqu'à $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ est présenté à droite.

On observe, principalement au début, un désaccord significatif entre les rendements mesurés dans les deux expériences qui se réduit quand la masse d'AOS augmente. Les meilleurs paramètres de l'ajustement du modèle à deux produits sont les suivants : $\alpha_1 = 0,5$; $K_1 = 4,1 \times 10^{-1}$ et $\alpha_2 = 3,8 \times 10^{-3}$, $K_2 = 5 \times 10^{-1}$. Ces paramètres montrent la formation d'AOS peut être simulée par une seule classe de produit possédant un coefficient de partage élevé, le deuxième coefficient stœchiométrique étant beaucoup plus faible. A une concentration de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, le rendement est très élevé (en comparaison de ceux issus des monoterpènes étudiés), de l'ordre de 40 %. Néanmoins, ce modèle est peu contraint dans les faibles masses d'aérosols ($< 30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ainsi, il serait utile de réaliser de nouvelles expériences présentant des concentrations de COVB plus faibles, de manière à mieux contraindre le modèle. On peut tout de même remarquer un comportement particulier, puisque le rendement d'AOS augmente très vite jusqu'à atteindre une valeur limite autour de 50% à $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Ainsi, du fait du nombre limité d'expérience et de la dispersion des points assez importante (en particulier le point qui monte jusqu'à un rendement de 80% à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ces résultats sont à prendre avec précaution. Deux précédentes études ont mesuré la production d'AOS de la réaction entre ce composé et le radical nitrate :

- L'étude de Jaoui et al. 2013 a mesuré les rendements de production d'AOS résultant de l'oxydation d'une série de sesquiterpènes par les trois oxydants atmosphériques majeurs dans une chambre de simulation. Cette étude présente une limite importante puisqu'elle fournit des rendements bruts, sans les exprimer en fonction de la masse totale d'aérosols ce qui empêche le développement d'une paramétrisation de type Odum. De plus, la phase particulaire a été analysée, sans préciser quelle oxydation en est à l'origine, et donc sans fournir d'explication mécanistique. Cette étude a fourni des rendements de 91 et 146 %.
- L'étude de Fry et al. 2014 a quant à elle effectué une étude expérimentale dans la chambre de simulation du NCAR de la formation d'AOS issue de l'oxydation d'une série de terpénoïdes par le radical nitrate. Elle a fourni des courbes de rendement d'AOS pour le β -caryophyllène, ainsi que des rendements de nitrates organiques dans la phase particulaire. Cette étude a été réalisée avec des concentrations de β -caryophyllène de 3 et 109 ppb et les concentrations en particules ont été mesurées avec un SMPS, en prenant comme densité des particules $1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La Figure 81 montre les courbes de rendements obtenues par cette étude.

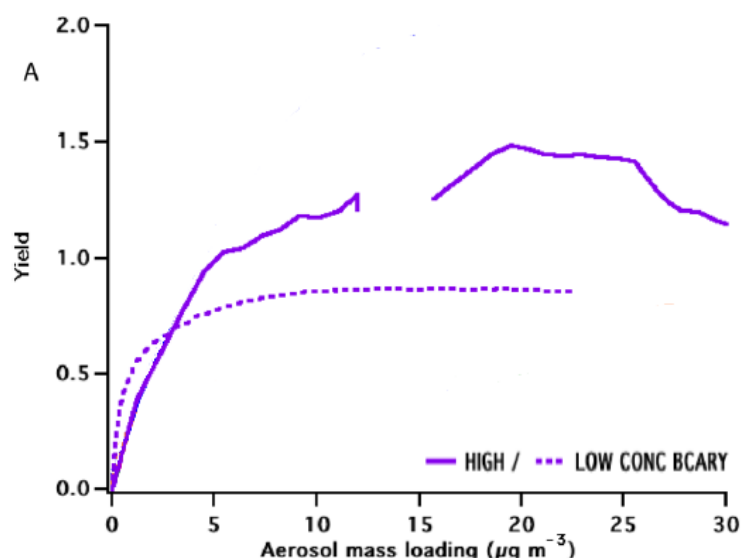


Figure 81 : Courbes de rendement pour les expériences à fortes et faibles concentrations de précurseurs fournies par Fry et al. 2014. La courbe tracée en pointillés correspond aux résultats obtenus pour l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate à faible concentration (3 ppb) et en trait plein à haute concentration (103 ppb). Par confort de lecture, les autres courbes présentées sur ce graphe ont été retirées.

La tendance observée dans nos expériences montrant un pallier de rendement atteint très rapidement dans les petites masses est observée aussi dans cette étude. Néanmoins, les rendements observés sont beaucoup plus importants dans le cas de l'étude de Fry et al. 2014. Il est conseillé dans celle-ci de prendre en compte préférentiellement les expériences à basses concentrations (les courbes en pointillé dans la Figure 81) en raison de la vitesse de réaction plus faible et donc du temps de mélange dans la chambre plus adapté à ces réactions. Le temps de mélange dans cette étude est donc une limite importante. Or, une homogénéisation insuffisante peut amener à une surestimation des concentrations d'AOS en générant localement de fortes concentrations d'espèces semi-volatiles. Il est donc possible que ces rendements élevés d'AOS soit dus à une homogénéisation insuffisante dans la chambre de simulation.

L'analyse des filtres par IRTF a permis de mesurer la concentration de nitrates organiques totaux dans la phase particulaire et d'en déduire leurs rendements de formation molaires et massiques. Les résultats sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28: Rendements moléculaires en nitrates organiques totaux du β -caryophyllène en phase particulaire.

Expérience	$\Delta[\beta\text{-car.}]$ (molécule/cm ⁻³)	$[\text{ON}]_{\text{AOS}}$ (molécule/cm ⁻³)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (molaire)	$Y_{\text{ON,AOS}}$ (massique)	Y_{AOS}
22/12/2017	$(4,9\pm 0,6) \times 10^{12}$	$(1,2\pm 0,3) \times 10^{12}$	25±9%	34±13%	43±11%
28/04/2017	$(1,0\pm 0,1) \times 10^{13}$	$(2,5\pm 0,6) \times 10^{12}$	24±9%	35±13%	-
04/04/2017	$(2,0\pm 0,3) \times 10^{13}$	$(4,4\pm 1,1) \times 10^{12}$	21±9%	31±12%	-

Pour le calcul des rendements massiques, une hypothèse sur la masse molaire des produits a été faite en considérant un hydroxynitrate issu du β -caryophyllène de masse molaire 286 g.mol⁻¹. Les analyses ont été réalisées pour des expériences à différents niveaux de concentration en précurseur (200,400 et 800 ppb). Les rendements molaires sont de l'ordre de 20-25%. Contrairement à ce qui a été observé pour les 3 monoterpènes, ces rendements sont globalement constants quelle que soit la quantité de précurseur consommée. Cette observation est en bon accord avec celle sur les rendements d'AOS : à partir de quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ d'aérosols, la production d'AOS est constante. Pour l'expérience du 21/12/2017, qui est la seule pour laquelle la concentration d'AOS est connue précisément, le rendement massique d'AOS est de 34 %, ce qui implique que 80 % de l'AOS est constitué de nitrates organiques. Cette valeur est la même que celle fournie par Fry et al. 2014. On voit donc qu'à nouveau, les nitrates organiques sont des constituants majeurs de l'AOS.

Enfin, le rendement de production en nitrates organiques a aussi été déterminé dans la phase gazeuse et les courbes de rendements sont présentées dans la Figure 82.

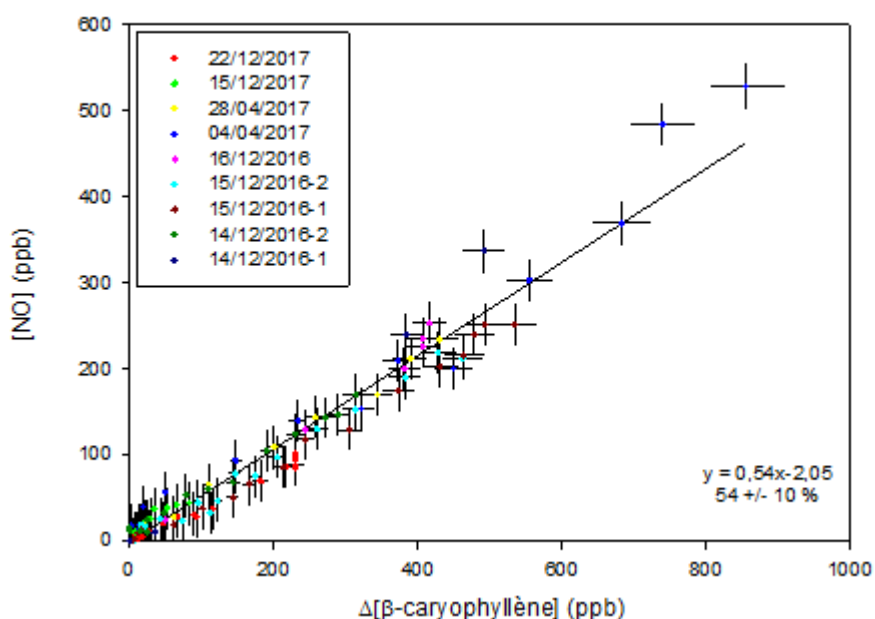


Figure 82 : Concentration en nitrates organiques totaux en fonction de la consommation du β -caryophyllène. La pente de cette droite correspond au rendement de nitrates organiques totaux du composé.

Les nitrates organiques apparaissent comme étant des produits primaires puisque leur production peut être ajustée par une régression linéaire dont la pente à l'origine est non nulle. Néanmoins, il est possible que les nitrates organiques de première génération soient encore réactifs et réagissent de nouveau, pour former des nitrates organiques de seconde génération sans que cela n'affecte l'allure de la courbe. Le rendement de formation obtenu est de $54 \pm 10\%$. Les nitrates organiques sont donc, comme attendu des produits majeurs de l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate. Il s'agit de la première détermination du rendement de production des nitrates organiques en phase gazeuse pour ce composé.

Le rendement total de nitrates organiques à la fois dans les phases gazeuse et particulaire s'élève donc à $79 \pm 19\%$.

4.2.4.4 Proposition de mécanismes d'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrate

Un mécanisme simplifié a été établi et est présenté en Figure 84. Les produits primaires sont surlignés en bleu et les produits secondaires en rouge. Quatre radicaux alkyles issus de la voie 1 sont possibles et sont présentés dans la Figure 83.

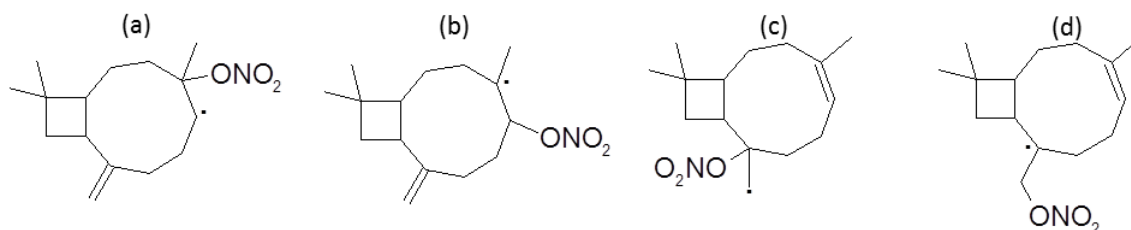


Figure 83 : Radicaux alkyles possibles issus de l'addition du radical nitrate pour le β -caryophyllène.

D'après la SAR de Kerdouci et al. 2014, l'addition de NO_3 sur la double liaison exocyclique, peu substituée, est bien plus lente que celle sur la double liaison endocyclique. Par ailleurs, on s'attend à ce que les produits issus de ces deux additions soient très différents.

Le mécanisme d'oxydation du β -caryophyllène permettant d'expliquer la formation des produits détectés, est présenté dans la Figure 84. Par confort de lecture, seuls deux radicaux alkyles sont présentés (a et c dans la Figure 83). Deux voies de réaction des radicaux alkyles sont possibles :

- la formation d'un époxyde (voie 2) de masse molaire $M = 220$ g/mol (détecté aux masses 221 en mode H_3O^+ et 220 en mode NO^+).
- la formation d'un radical peroxyde, issu de la réaction avec O_2 (voie 3),

Les voies d'évolution des radicaux peroxydes suivantes ont été mises évidence par l'identification des produits :

- La réaction avec NO_2 pour former des peroxydinitrates (RO_2NO_2) de masse molaire $M = 344$ g/mol, identifiés à m/z 345 en mode H_3O^+ et m/z 344 en mode NO^+ . Comme pour terpinolène, cette réaction, généralement négligeable dans l'atmosphère, peut être due aux concentrations importantes de NO_2 dans la chambre de simulation.

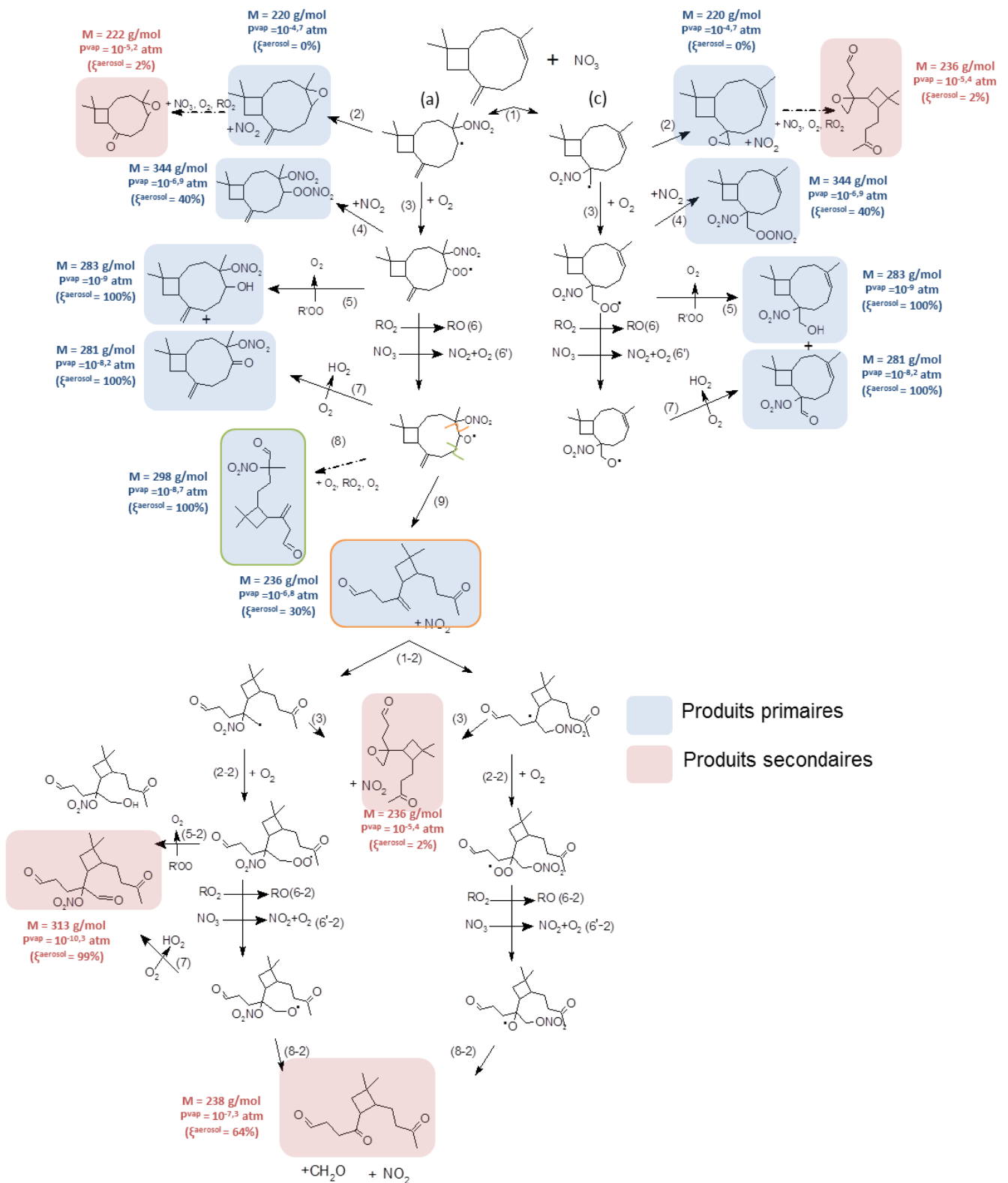


Figure 84 : Mécanismes primaire (coloré en bleu) et secondaire (coloré en rouge) simplifiés de l'oxydation du β -caryophyllène par le radical nitrates. Par confort de lecture, seuls les mécanismes de deux radicaux alkyles sont présentés.

- La formation de l'hydroxynitrate caractéristique et du kétonitrate (voie 5) de masses molaires respectives égales à 283 et 281 g/mol par la réaction avec un autre radical peroxy. L'hydroxynitrate a été détecté à m/z 284 en mode H_3O^+ et m/z 282 en mode NO^+ . Le kétonitrate a quant à lui été détecté à m/z 282 en mode H_3O^+ et m/z 311 ($m+30$) en mode NO^+ . Cette réaction nécessite que le carbone portant la fonction peroxy soit lié à un atome d'hydrogène. Elle n'est possible que pour les radicaux peroxyes provenant des radicaux alkyles (a) et (c) présentés.
- Enfin, ils peuvent réagir avec un autre radical peroxye (voie 6) ou avec le radical nitrate (voie 6') pour former un radical alcoyle.

Ces derniers peuvent évoluer selon les voies suivantes :

- La réaction avec le dioxygène pour former le kétonitrate (également formé par la voie 5) et une molécule de HO_2 (voie 7).
- Si le radical nitrate s'additionne sur la double liaison exocyclique, le radical alcoyle résultant peut se décomposer pour former un produit dicarboxylé cyclique de masse $M = 206$ g/mol, du NO_2 et du formaldéhyde. Le composé dicarboxylé n'a pas été détecté au PTR-MS (mais sa détection est gênée par le fait que sa masse est très proche de celle du précurseur). De plus, le formaldéhyde n'a pas été détecté par la voie infrarouge. Ces deux observations laissent penser que cette voie réactionnelle est mineure.
- Dans l'autre cas, si le radical nitrate s'additionne sur la double liaison endocyclique, le radical alcoyle résultant peut se décomposer par ouverture du cycle associée à la perte de NO_2 pour former un produit dicarboxylé de masse molaire $M = 236$ g/mol (m/z 237 en mode H_3O^+ et m/z 236 en mode NO^+ , voie 9, encadré orange dans le mécanisme). Le signal plus intense de la masse m/z 237 confirme l'estimation de la SAR, qui prédit une réactivité beaucoup plus grande pour la double liaison endocyclique que pour la double liaison exocyclique.
- La formation de molécules trifonctionnelles (présentant deux groupements carbonylés et un groupement nitrate) de masse molaire $M = 298$ g/mol, issus de l'ouverture de cycle de l'autre côté du groupement alcoyle (voie 8) et encadrés en vert dans le mécanisme. Ils ont été détectés aux masses m/z 299 en mode H_3O^+ et m/z 298 en mode NO^+ .

Compte tenu de ces observations, le radical alkyle issu de l'addition du radical nitrate sur la double liaison endocyclique semble donc grandement favorisé. De plus, cette voie permet d'expliquer la formation de l'ensemble des produits identifiés à partir des masses détectées par le PTR-MS.

Les produits primaires qui présentent une insaturation sont encore réactifs avec NO_3 . En particulier, le produit de masse molaire égale à 236 g/mol étant encore réactif, son mécanisme a été investigué et les produits secondaires sont surlignés en rouge dans la Figure 84. Les époxydes de seconde génération ($M = 252$ g/mol, m/z 253 en mode H_3O^+ et m/z 252 en mode NO^+ et $M = 222$ g/mol, m/z 223 en mode H_3O^+ et m/z 222 en mode NO^+) ont été mesurés (voie 3), tout comme les composés carbonylés de masse 238 g/mol (m/z 239 en mode H_3O^+ et m/z 238 en mode NO^+) issus des radicaux alcoyles (voie 8). Enfin les alcools secondaires caractéristiques de la réaction entre les deux radicaux peroxydes n'ont pas été mesurés par le PTR-MS, contrairement au kétonitrate de masse 313 g/mol (m/z 314 en mode H_3O^+) qui peut être issu à la fois des voies (5) et (7). Un produit azoté, pouvant correspondre à un dinitrate a été détecté à la masse m/z 327 en mode d'ionisation NO^+ mais n'a pas pu être identifié.

Ainsi, les produits mesurés pour la réaction entre β -caryophyllène présentent des caractéristiques en accord avec les observations réalisées précédemment : une partie de ces produits sont assez lourds pour participer de façon importante à l'AOS, ce qui explique les rendements plus importants que ceux des monoterpènes. Néanmoins, une partie des produits sont plus volatils ce qui explique que le rendement soit inférieur à 100%. De plus, une partie des produits détectés sont des nitrates organiques, ce qui correspond aux observations réalisées pour ces espèces en phase gazeuse.

4.2.5 Comparaison entre les composés

S'agissant de composés de la même famille et possédant des structures proches, une comparaison peut être faite en ce qui concerne la réactivité de chacun avec le radical nitrate. L'ensemble des rendements de formation des différents produits fournis par ce travail est présenté dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Résumé des rendements molaires de production obtenus par cette étude pour les γ -terpinène, α -terpinène, terpinolène et β -caryophyllène.

Composé	Y_{AOS} , ($10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$Y_{ON, \text{gas}}$	$Y_{ON, AOS, \text{max}}$	$Y_{ON, \text{totale}}$	$Y_{\text{acétone}}$
γ -terpinène	10 %	$50 \pm 10\%$	$8 \pm 3\%$	$58 \pm 15\%$	-
α -terpinène	1,2 %	$46 \pm 10\%$	$4 \pm 1\%$	$50 \pm 12\%$	-
terpinolène	5 %	$46 \pm 10\%$	$23 \pm 14\%$	$69 \pm 24\%$	$23 \pm 5 \%$
β -caryophyllène	40 %	$54 \pm 10\%$	$25 \pm 13\%$	$79 \pm 23\%$	-

Les rendements de nitrates organiques (dans les deux phases) et d'AOS formés par les quatre COVB sont comparés. Les rendements d'AOS constituent la principale différence observée entre les molécules. Les modèles à deux produits obtenus pour les quatre composés sont présentés dans la Figure 85 et comparées avec des courbes d'Odum obtenues dans la littérature pour l'oxydation du limonène (Spittler et al. 2006) et de l'isoprène (Ng et al. 2008) par le radical nitrate.

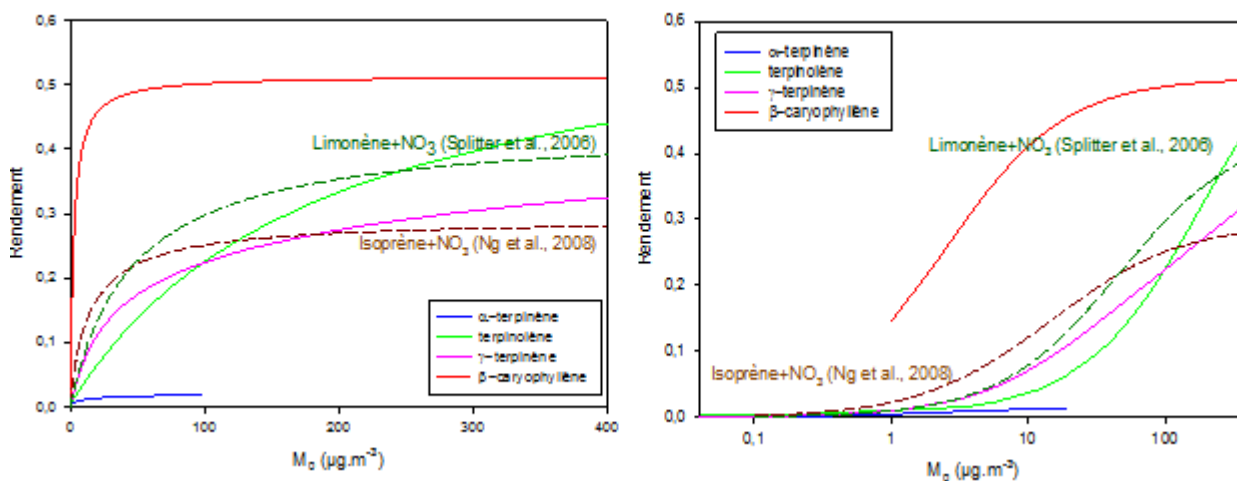


Figure 85 : A gauche, les courbes de rendement d'AOS de l' α -terpinène (en bleu), du terpinolène (en vert), du γ -terpinène (en rose) et du β -caryophyllène (en rouge). Les courbes obtenues pour l'oxydation du limonène (Spittler et al 2006) et de l'isoprène (Ng et al. 2008) par le radical nitrate. A droite, le même graphe présenté en échelle logarithmique.

Trois tendances sont observables sur ces courbes : le β -caryophyllène, qui est le seul sesquiterpène étudié, présente des rendements élevés (jusqu'à 50%), mais aussi un rendement maximal qui semble atteint très rapidement, à partir d'une concentration particulière de quelques

dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Néanmoins, cette conclusion est à relativiser au vu du peu de points expérimentaux pour les faibles concentrations d'AOS. Ceci implique que les produits de réaction sont tellement lourds qu'ils passent très facilement en phase particulaire, sans avoir besoin d'une importante concentration de noyaux de condensation.

Le γ -terpinène et le terpinolène présentent des rendements plus faibles, mais néanmoins très importants, compris entre 30 et 40 % pour un contenu total en aérosols de quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$ et entre 5 et 10 % à $10 \mu\text{g}/\text{m}^{-3}$. Ces rendements sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour le limonène qui est également un terpène avec deux doubles liaisons non conjuguées. On peut donc s'attendre à ce que les produits de réaction avec le radical nitrate, et donc leurs volatilités, soient relativement similaires. On peut joindre à cette catégorie l'isoprène, malgré le fait que le rendement à faible concentration est plus important de l'ordre de 13% et rendement maximal plus faible de l'ordre de 20%. Ceci s'explique par le fait que la réaction entre l'isoprène et le radical NO_3 forme des produits très fonctionnalisés, issus des voies d'isomérisation, qui passent facilement en phase particulaire, d'où la dynamique de formation rapide. Toutefois, l'isoprène étant une petite molécule, de nombreux produits très volatils sont également formés ce qui explique que les rendements soient plus faibles que ceux des terpènes (Ng et al. 2008).

Enfin, l' α -terpinène produit très peu d'aérosols avec des rendements de l'ordre de 1%. Concernant ce point, on peut rapprocher ce composé de l' α -pinène, dont les rendements varient entre 0 et 16 % dans la littérature (Hallquist et al. 1999, Spittler et al. 2006, Nah et al. 2016, Fry et al. 2014, Perraud et al. 2010). Néanmoins, des courbes de rendements comparables n'ont pas été fournies dans la littérature.

Ces résultats peuvent aussi être comparés à ceux fournis par l'étude de Fry et al. 2014 qui a étudié la formation d'AOS et de nitrates organiques pour différents COVB : α -pinène, β -pinène, Δ -3-carène, limonène, sabinène et β -caryophyllène (voir Figure 86). Pour rappel, les résultats à hautes concentrations n'ont pas été discutés par l'auteur de l'étude, car possiblement faussés par l'insuffisance de l'homogénéisation. La discussion suivante sera donc basée sur les résultats à faible concentration. Ainsi, on retrouve les mêmes tendances : le β -caryophyllène présente un rendement supérieur aux autres composés et supérieur à notre étude (une tentative d'explication a été proposée dans la partie 4.2.4.2.). Un autre groupe constitué des β -pinène, Δ -carène, limonène et sabinène présente des rendements plus faibles, compris entre 25 et 50 % au maximum. Néanmoins, en comparaison avec les courbes présentées auparavant, l'ensemble de ces rendements apparaissent surestimés.

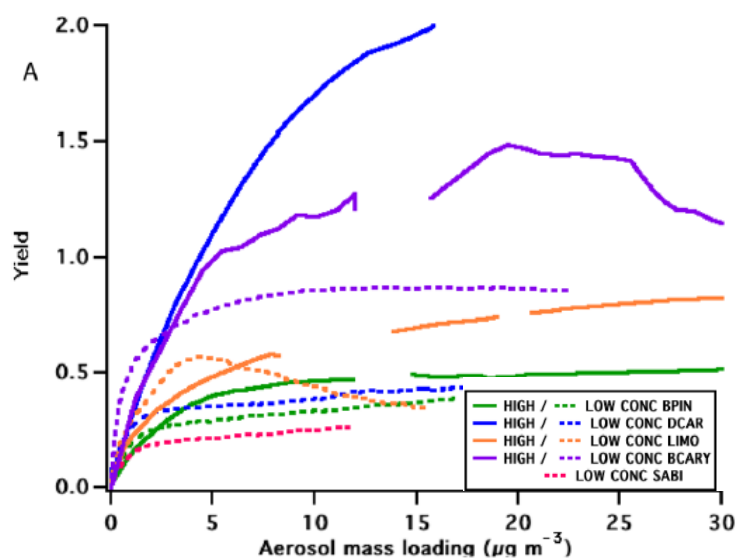


Figure 86 : Courbes de rendement pour les expériences à fortes et faibles concentrations de précurseurs (BPIN : β -pinène, DCAR : Δ -carène, LIMO : limonène, BCARY : β -caryophyllène, SABI : sabinène) fournies par Fry et al. 2014. Les courbes tracées en pointillés correspondent aux résultats obtenus pour les expériences à faible concentration et en trait plein à haute concentration.

Les rendements de formation des nitrates organiques en phase gazeuse obtenus dans ce travail sont relativement similaires aux incertitudes près. La formation de nitrates organiques totale (phase gazeuse + phase particulaire) est, elle, plus importante pour le β -caryophyllène et le terpinolène que pour le γ -terpinène et l' α -terpinène en raison d'un rendement en phase particulaire plus élevé. Plusieurs études antérieures suggèrent qu'il existe une corrélation entre le rendement de formation de nitrates organiques et le rendement de formation d'AOS (Hallquist et al. 1999; Fry et al. 2014). En effet, l' α -pinène possède un rendement en nitrates organiques faible, correspondant à une production d'AOS quasi-nulle, quand le limonène et le Δ -carène ont tous les deux des rendements d'AOS et de nitrates organiques élevés. Dans notre cas, on voit que cette corrélation n'est pas suivie par l' α -terpinène, puisque son oxydation conduit à une forte production de nitrates organiques mais une très faible production d'AOS.

Pour tenter d'expliquer ces différences, la comparaison des résultats mécanistiques des trois monoterpènes est très intéressante. Nous avons constaté que bien qu'ayant des structures chimiques très proches, ils présentent des comportements très différents. La formation importante d'AOS pour le γ -terpinène et le terpinolène a été justifiée dans les mécanismes par la formation de (i) un hydroxy-nitrate lourd caractéristique de la voie $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ et (ii) un nitrate trifonctionnalisé possédant une pression de vapeur saturante très faible. Or, la principale différence que nous avons observé dans les produits d'oxydation est qu'aucun hydroxy-nitrate n'a été détecté pour l' α -terpinène. Cela s'explique par le fait que, en raison d'une délocalisation du radical libre par effet mésomère, les radicaux peroxyés considérés comme les plus probables, sont des radicaux tertiaires

qui ne peuvent pas conduire à la formation de l'alcool. Or les alcools présentent des pressions de vapeur bien plus basses que leurs homologues carbonylés en raison de l'existence de liaisons hydrogène.

Cette observation est à rapprocher des conclusions de Ng et al. 2008 qui comparent la formation d'AOS par les voies de réaction $RO_2 + RO_2$ et $RO_2 + NO_3$ pour l'isoprène. Cette étude a montré une formation plus importante de particules par la voie $RO_2 + RO_2$. L' α -terpinène, pour lequel la voie $RO_2 + RO_2$ ne peut conduire à la formation d'alcools, produit effectivement moins d'AOS que le γ -terpinène et le terpinolène, pour lesquels cette réaction a lieu.

L'étude mécanistique n'a pas permis de mettre en évidence des voies de réaction majoritaires pour l' α - et le γ -terpinène, puisque les produits de ces différentes voies sont des isomères. Pour le terpinolène, la double liaison exocyclique est attendue être la plus réactive car les deux carbones insaturés sont substitués chacun à deux groupements alkyles. Ceci a été confirmé par le fait que, contrairement aux autres terpènes, une formation significative d'acétone a été observée qui ne peut être expliquée que par l'addition de NO_3 sur la double liaison exocyclique. Cette observation, couplée à une étude de la réactivité des doubles liaisons par la SAR de Kerdouci et al. 2014 et du devenir des radicaux alcoyles par la SAR de Vereecken and Peeters 2009, nous a également permis de suggérer sur lequel des deux carbones de la double liaison l'addition se fait préférentiellement.

La comparaison des produits identifiés pour les 3 monoterpènes montre que deux types de produits issus de l'ouverture du cycle ont été détectés de façon systématique avec des signaux importants. Il s'agit d'une part des composés dicarboxylés qui sont issus de la fragmentation du radical alcoyle entre les carbones qui portent les deux groupements chimiques ($-ONO_2$ et $-O^*$). Ces composés ont été observés pour les trois COVB avec des signaux importants dans les deux modes d'ionisation. D'autre part, des molécules trifonctionnelles qui contiennent deux fonctions carbonylées et une fonction nitrate. Ces molécules sont également issues de la fragmentation du radical alcoyle par ouverture du cycle. Etant donné leurs faibles pressions de vapeur, ces molécules sont suspectées jouer un rôle dans la formation d'AOS.

Le β -caryophyllène possède quant à lui une structure chimique différente des trois autres composés, ce qui le rend moins comparable. Néanmoins, la taille de cette molécule explique les rendements d'AOS plus élevés, puisque les produits détectés sont majoritairement lourds et fonctionnalisés. Comme pour le terpinolène, une voie d'oxydation majoritaire a pu être identifiée en comparant les produits détectés à l'étude de la réactivité des doubles liaisons : l'addition du radical

NO₃ sur la double liaison endocyclique est privilégiée en raison de son plus grand degré de substitution.

Pour les quatre COVB étudiés, une grande partie des produits détectés par le PTR-MS sont des nitrates organiques, ce qui explique les rendements élevés de nitrates organiques totaux mesurés par la voie IRTF.

Un fait intéressant est la détection, pour tous les COVB, d'époxydes, alors que leur formation est favorisée à basse concentration d'oxygène. Alors que plusieurs études n'ont pas détecté ces produits (Spittler et al. 2006; Jaoui et al. 2013; Slade et al. 2017), la formation d'époxydes a déjà été observée par l'étude de Skov et al. 1994 qui porte sur l'oxydation de plusieurs alcènes et de l'isoprène. Elle a également été observée par Benter et al. 1994 pour d'autres composés. Aussi, Wangberg et al. 1997 a montré des rendements d'époxydes faibles (3%) pour l' α -pinène et Ng et al. 2008 (>1%) pour l'isoprène. Dans notre étude, ces composés n'ont pas été quantifiés, mais compte tenu des observations précédentes, il est envisagé que leurs rendements de production soient faibles.

4.3 Impact environnemental des produits formés

Afin d'évaluer l'impact environnemental de la chimie des COVB avec le radical NO₃, les temps de vie des COVB associés à ces processus ont été calculés et comparés à ceux dus à leur dégradation par les autres oxydants. L'impact environnemental des produits est également discuté.

4.3.1 Durée de vie des composés étudiés

Les quatre composés étudiés apparaissent très réactifs avec le radical nitrate, du fait de la présence de deux doubles liaisons. Afin de mettre en perspective ces réactivités avec les concentrations typiques atmosphériques, les temps de vie des composés avec le radical nitrate ont été calculés. Pour cela, deux concentrations de NO₃ ont été utilisées : une concentration de 10 ppt typique de la période nocturne dans une zone peu polluée et une concentration de 0,1 ppt correspondant à la période diurne avec un faible ensoleillement (Corchnoy et Atkinson, 1990). Les résultats sont exposés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Comparaison des réactivités et des temps de vie obtenues au cours de cette étude avec celles fournies par la littérature pour les deux autres oxydantes atmosphériques majeures. Lorsqu'il existe plus d'une étude, la valeur conseillée par l'IUPAC a été utilisée.

Composé	τ_{NO_3} (10 ppt) (min)	τ_{NO_3} (0,1 ppt) (min)	τ_{OH}^* (min)	$\tau_{\text{O}_3}^*$ (min)
α -terpinène	0,6	57	23 ¹	1,2 ¹
γ -terpinène	2,3	239	48 ²	158 ¹
Terpinolène	1,3	131	38 ³	15 ¹
β -caryophyllène	4,2	434	42 ⁴	2 ¹

*estimés avec $[\text{OH}]=2\times 10^6$ molécule.cm⁻³, $[\text{O}_3]=7\times 10^{11}$ molécule.cm⁻³

¹ Estimé à partir de la constante de vitesse conseillée par IUPAC

² Atkinson et al., 1986

³ Corchnoy and Atkinson, 1990

⁴ Shu and Atkinson, 1995

Les quatre composés étudiés présentent des temps de vie très courts pour des concentrations nocturnes de radical nitrate. Ils sont compris entre 40 secondes pour l' α -terpinène et 4 minutes pour le β -caryophyllène. Cela implique que, dans ces conditions, les composés réagissent très rapidement après leur émission, à proximité de leur zone d'émission et n'auront pas le temps d'être transportés sur de longues distances. Les produits d'oxydation seront donc formés dans les zones d'émission des COVB. Dans des conditions diurnes, les temps de vie varient entre 7 heures pour le β -caryophyllène et un peu moins d'une heure pour l' α -terpinène. Comme attendu, on voit donc que l'oxydation de ces terpénoïdes par le radical nitrate va avoir une importance bien plus grande la nuit que le jour. Toutefois, dans le cas de l' α -terpinène, NO_3 contribue de façon significative à son oxydation le jour. Pour rappel, les monoterpènes sont émis de façon intense toute la journée (et parfois même de façon plus intense la nuit, voir partie 1.3.2.2). L'oxydation nocturne des monoterpènes par le radical nitrate sera donc un processus majeur.

Ces temps de vie permettent aussi une comparaison avec les réactivités des composés avec le radical OH et O_3 : avec le radical OH (calculé avec des concentrations typiques diurnes) ils sont de quelques dizaines de minutes. Les temps de vie de ces composés avec l'ozone, calculés avec une concentration de 30 ppb, apparaissent plus variables, allant de 2,6 heures pour le γ -terpinène à 1,2 minute pour l' α -terpinène. Les trois réactions avec les trois oxydants atmosphériques sont donc potentiellement des puits importants de ces quatre composés. Ceci est à mettre en parallèle dans le cas particulier de la canopée où le faible ensoleillement est propice à l'accumulation de NO_3 pendant la journée. Dans ce cas précis, les calculs des temps de vie montre que l'oxydation par NO_3 serait beaucoup plus efficace que celle par OH et O_3 . Pour rappel, l'étude de Forkel et al. 2006 a montré que le radical nitrate pouvait jouer un rôle important dans l'oxydation des COVB dans des conditions particulières (sous la canopée, dans des zones de faible luminosité, en considérant un rapport de mélange de NO_3 de l'ordre 3 ppt au sol en journée). Compte tenu des réactivités des

monoterpènes présentées avec les différents oxydants, le rôle de l'oxydation par le radical nitrate est attendu comme majeur, même en journée sous la canopée.

Afin de comparer l'impact des processus initiés par les différents oxydants, il est utile de comparer également la nature et les rendements des produits formés.

4.3.2 Impact environnemental des produits formés

Les rendements d'AOS obtenus dans ce travail ont été comparés à ceux obtenus pour l'oxydation des quatre composés par le radical OH (Griffin et al. 1999). Cette comparaison est présentée dans la Figure 87.

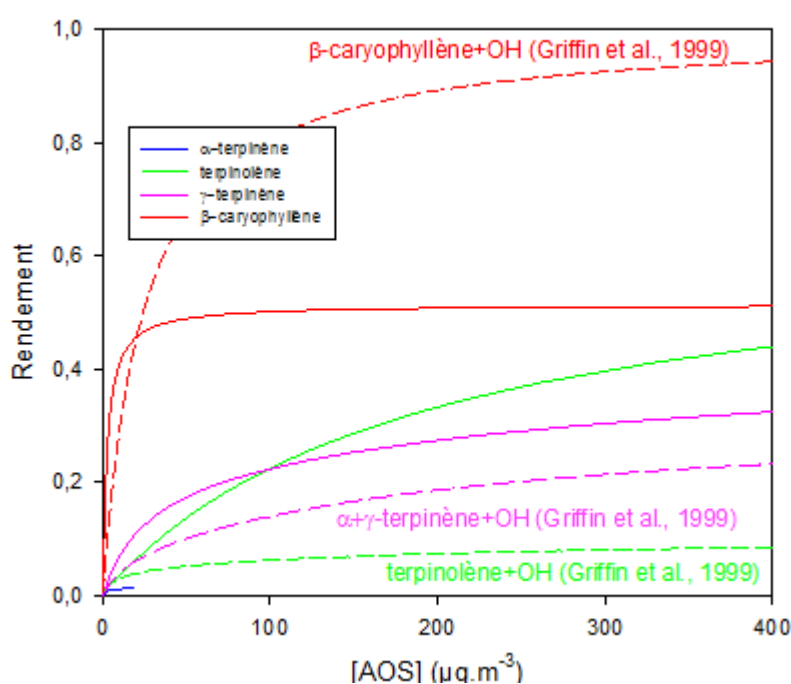


Figure 87 : Courbes de rendement d'AOS de l' α -terpinène (en bleu), du terpinolène (en vert), du γ -terpinène (en rose) et du β -caryophyllène (en rouge), comparés aux courbes obtenues par Griffin et al., 1999 pour l'oxydation par le radical OH, tracées en courbes pointillées.

L'étude de Griffin et al. a été réalisée sans différencier l' α - et le γ -terpinène, la courbe présentée montre donc les résultats pour les deux composés. On voit que, pour les α -/ γ -terpinène et le terpinolène, l'oxydation par le radical nitrate apparaît comme une source d'AOS plus efficace que l'oxydation par le radical OH. Cette observation a déjà été réalisée pour d'autres monoterpènes par plusieurs études précédentes (Hallquist, Wangberg, and Ljungstrom 1997; Griffin et al. 1999; Spittler et al. 2006; Ng et al. 2008; Fry et al. 2014; Boyd et al. 2015, Slade et al. 2017).

Seule exception, le β -caryophyllène, pour lequel la production d'AOS par la réaction avec le radical OH semble une source plus efficace que celle par le radical nitrate. En utilisant les courbes de rendements de Fry et al., 2014, les rendements sont plutôt équivalents.

Les produits formés par la réaction entre ces COVB et le radical NO_3 et identifiés au cours de notre étude peuvent être comparés à ceux formés par la réaction avec le radical OH. Cette comparaison permet d'évaluer les différences d'impact des deux chimies. L'étude de Lee et al. 2006 a permis la détection des produits de réaction de 16 terpenoïdes différentes, dont les quatre COVB étudiés avec le radical OH en présence de NO_x . Ils sont résumés dans le tableau 31.

On remarque alors que la formation de produits pour les composés est très différente, mis à part un point : les produits de fragmentation carbonylés identifiés pour les trois monoterpènes (nommés dans l'étude respectivement α -terpinaldéhyde, γ -terpinaldéhyde, 4-méthyl-3-cyclohexen-1-one) sont des produits majeurs de leur oxydation par le radical OH. Un mécanisme montrant la formation de ce composé pour le terpinolène est présenté dans la Figure 88. Le mécanisme de formation des trois composés sera le même. On note tout de même pour le terpinolène que le coproduit de cette molécule est l'acétone. D'ailleurs, son rendement de production est très similaire à celui de la réactivité avec NO_3 . Les produits présentés sont majoritairement des produits légers et peu fonctionnalisés, expliquant les plus faibles rendements d'AOS montrés plus haut.

Tableau 31 : Rendements de formation des produits issus de l'oxydation par le radical OH des α -terpinène, γ -terpinène, terpinolène et β -caryophyllène (issu de Lee et al. 2006)

α -terpinène	γ -terpinène	terpinolène	β -caryophyllène
α -terpinaldéhyde (19±2%)	γ -terpinaldéhyde (57±6%)	4-méthyl-3-cyclohexen-1-one (43%)	HCHO (42±10%)
HCHO (7,8±2%)	HCHO (17±2%)	HCHO (23±3%)	CH_3CHO (0,6±0,2%)
CH_3CHO (0,7±0,1%)	CH_3CHO (1,2±0,2%)	CH_3CHO (0,7±0,1%)	HCOOH (6,2±2%)
HCOOH (6,1±1%)	HCOOH (8,3±0,8%)	HCOOH (3,5±0,7%)	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ (1,5±0,4%)
$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ (3,1±4%)	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ (5,3±0,5%)	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ (20±2%)	$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ (8,7±2%)
$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ (2±0,3%)	$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ (4,5±0,5%)	$\text{CH}_3\text{C(O)OH}$ (1±0,2%)	

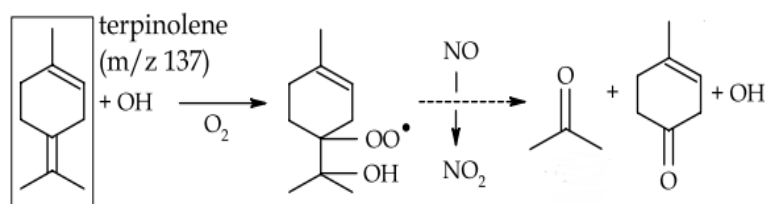


Figure 88 : Mécanisme de formation du 4-méthyl-3-cyclohexen-1-one à partir de l'oxydation du terpinolène par le radical OH

La détection de ce composé sur le terrain ne sera donc pas le marqueur d'une chimie en particulier, mais celui du COVB. Ainsi, compte tenu des temps de vie calculés pour ces molécules, aussi bien vis-à-vis du radical OH que du radical NO₃, il est probable que ces molécules réagissent très rapidement après leur émission. La détection du composé carbonylé associé permettra ainsi la détection indirecte de leurs précurseurs. Pour le β-caryophyllène, l'étude ne précise pas de telle molécule, mais fourni des rendements de produits de petite taille.

La différence majeure entre la chimie initiée par le radical NO₃ et celle initiée par OH est la production de nitrates organiques. L'étude de Lee et al. 2006 a trouvé des rendements de formation des nitrates organiques très faibles, inférieurs à 1% pour les quatre composés étudiés ici. Le

Tableau 32 recense les rendements de composés identifiés comme des nitrates organiques dans cette étude.

Tableau 32 : Rendements de formation des nitrates organiques par l'oxydation de monoterpènes par le radical OH (d'après Lee et al. 2006)

Terpene	<i>m/z</i>	Yield, %
longifolene	220	0.8 ± 0.2
limonene	200	0.1 ± 0.02
	218	0.2 ± 0.04
myrcene	64	0.1 ± 0.03
methyl chavicol	124	0.4 ± 0.1
	168	0.5 ± 0.1
	170	0.3 ± 0.1
	180	0.5 ± 0.1
	182	0.1 ± 0.03
α-pinene	94	0.9 ± 0.2
	200	0.2 ± 0.04
β-pinene	108	1.9 ± 0.4
	184	0.1 ± 0.05
	198	0.2 ± 0.04
γ-terpinene	230	0.1 ± 0.02
α-terpinene	178	0.05 ± 0.02
	184	0.1 ± 0.05
	202	0.1 ± 0.03
	230	0.2 ± 0.04
verbenone	230	0.1 ± 0.02
linalool	188	0.2 ± 0.05

^aReported yields are limited to those oxidation products with even mass-to-charge ratios that are unambiguously not carbon isotopes of the preceding *m/z*.

Ainsi, la chimie de ces quatre COVB avec le radical nitrate apparait comme :

- Une source importante de nitrates organiques (environ 50% en phase gazeuse). Pour rappel, les nitrates organiques jouent un rôle clé dans la chimie troposphérique car ils se comportent comme des réservoirs de NO_x et transportent donc l'azote réactif dans les zones éloignées de leurs sources. En effet, contrairement au peroxy-nitrates, qui se décomposent rapidement à température ambiante, les nitrates organiques sont stables thermiquement. Le devenir de ces nitrates organiques n'est néanmoins pas clair puisque la réactivité des nitrates multifonctionnels n'a été que peu étudiée. Or notre étude a montré que l'oxydation des COV par NO₃ forme un grand nombre de nitrates multifonctionnels. Pour une meilleure compréhension du devenir de ces composés, il est nécessaire de mieux comprendre les puits de ces espèces.
- Une source importante d'AOS, vue dans la partie 4.2.5. De même que la réactivité avec OH, cette chimie mène à une formation importante de particules, dont le rôle sur la santé et le climat est présenté dans le premier chapitre.

Conclusion et perspectives

Les Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) sont émis de façon très intense dans l'atmosphère par la végétation. L'oxydation de ces composés par le radical nitrate NO_3 (principal oxydant nocturne) est un processus atmosphérique important. En effet, ces réactions conduisent à la formation de nitrates organiques qui jouent le rôle de réservoirs d'azote réactif, influençant ainsi sur le budget des NO_x et de l'ozone dans les zones rurales. Ces processus conduisent également à la formation de produits fonctionnalisés lourds qui participent à la formation d'AOS, avec un impact sur le climat.

Or, hormis pour l'isoprène, l' α - et le β -pinène, qui figurent parmi les COVB les plus émis, les études de ces réactions restent rares. Peu d'études cinétiques ont été réalisées pour les autres composés, la majorité d'entre eux ne comptant qu'une seule détermination de la constante de vitesse, souvent par la méthode de cinétique relative. Aussi, la compréhension des mécanismes de réaction reste limitée car très peu de composés ont été étudiés et la plupart des études n'ont fourni que des rendements de production des nitrates organiques totaux et d'AOS.

Le but de cette thèse était donc d'apporter des nouvelles données cinétiques et mécanistiques grâce à des expériences en chambres de simulation. En plus de la mesure des rendements de nitrates organiques et d'AOS, les principaux produits d'oxydation ont été individuellement identifiés par des mesures au PTR-MS.

Ainsi, quatre composés ont été étudiés : trois monoterpènes (α -, γ -terpinène et terpinolène) qui possèdent des structures chimiques très similaires qui se distinguent uniquement par la position de leurs doubles liaisons, et un sesquiterpène, le β -caryophyllène. Leur réactivité a été étudiée à travers des études cinétiques et les mécanismes de réaction ont été établis en identifiant les produits de la réaction. Pour le terpinolène et l' α -terpinène, cette étude représente la première étude complète sur leur réactivité avec le radical nitrate.

En raison de la grande réactivité des COVB avec le radical nitrate, la mesure des constantes de vitesse a nécessité le développement d'une nouvelle technique de spectroscopie d'absorption (IBB-CEAS), permettant de mesurer le radical NO_3 à des concentrations de l'ordre du ppt dans la CSA. Cette nouvelle voie d'analyse, désormais opérationnelle grâce à ce travail, présente une limite de détection très satisfaisante pour une bonne résolution temporelle, à savoir 6 ppt pour 10 secondes de temps de mesure. De nombreux tests ont permis d'identifier les paramètres qui peuvent affecter la qualité de la mesure et de préconiser des recommandations pour les mesures. Ce développement a finalement fait l'objet d'une validation rigoureuse qui a consisté en i) une série d'expériences

d'intercomparaison et ii) la détermination, avec cette technique, d'une constante de vitesse d'un système chimique bien connu (la réaction *trans*-2-butène + NO₃).

Les constantes de vitesse des 4 composés ont pu être mesurées, à la fois par les méthodes de cinétique relative et absolue. Pour cette dernière, les protocoles expérimentaux ont dû être adaptés en raison de la grande réactivité des composés, en diminuant les concentrations de précurseurs. Les différentes déterminations relatives et absolues sont en bon accord entre elles et avec celles fournies par la littérature. Les valeurs fournies dans ce travail ont permis de préciser les constantes fournies par la littérature. Ce travail a également permis de fournir les premières déterminations absolues pour l' α -terpinène et du β -caryophyllène.

Les quatre COVB, possédant deux insaturations, ils apparaissent tous très réactifs avec le radical nitrate (avec des constantes de l'ordre de 10^{-11} cm³.molécule⁻¹.s⁻¹). L' α -terpinène est particulièrement réactif ($k_{\alpha\text{-terpinène}} = 1,2 \times 10^{-10}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹) du fait de la conjugaison de ses deux doubles liaisons. Les temps de vie atmosphériques de ces composés vis-à-vis du radical nitrate sont de l'ordre de la minute en période nocturne.

Enfin, une étude mécanistique a été réalisée et a permis la mesure des rendements d'AOS et des nitrates organiques et la détection moléculaire des principaux produits d'oxydation. Il s'agit de la première étude de ce type pour l' α -terpinène et le terpinolène. Ce travail a montré que ces réactions conduisent à une formation importante de nitrates organiques (rendements ~ 50%), quel que soit le COVB étudié. Des différences importantes sur les rendements d'AOS ont été mises en évidence : le γ -terpinène et le terpinolène produisent de grandes quantités d'AOS, avec des rendements de 5 à 10% pour une concentration massique d'aérosols de 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ mais qui peuvent atteindre 30-40% pour des masses d'air plus chargées en aérosols. L' α -terpinène n'en produit qu'une quantité très faible (de l'ordre de 1% à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Cette différence a pu être expliquée par les mécanismes proposés. Le β -caryophyllène, forme quant à lui une importante quantité d'AOS (40% à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$), s'expliquant par la formation de produits très lourds.

Ce travail a mis aussi en évidence des perspectives visant à approfondir ces résultats :

- En ce qui concerne les expériences de cinétique, le protocole expérimental pour la mesure du radical nitrate par IBB-CEAS, peut encore être amélioré en particulier en changeant la position des miroirs. En effet, un positionnement horizontal de la cavité optique, transversal à la chambre, permettrait de limiter le dépôt des particules sur les miroirs et de travailler avec des concentrations plus élevées en COVB et NO₃ pour une détermination absolue plus précise. Cette nouvelle configuration est prévue lors du déménagement de la CSA courant 2019 ;

- En ce qui concerne les mécanismes, certaines expériences sont à reconduire dans des conditions plus réalistes (exemple du β -caryophyllène, pour lequel des expériences à des concentrations plus faibles sont nécessaires pour contraindre le modèle d'Odum à des masses d'AOS plus faible et obtenir des résultats plus précis ;
- Une des plus grandes limites de l'étude actuelle est la non-quantification des produits détectés. Par conséquent, une perspective importante de ce travail est la quantification des produits de réaction par l'utilisation de standards. Certains composés carbonylés sont en effet disponibles dans le commerce. Les nitrates organiques n'étant pas commerciaux, il sera nécessaire de les synthétiser au laboratoire ;
- Des analyses chimiques complémentaires de la phase particulaire sont également utiles afin d'identifier et de quantifier individuellement les différents produits en phase condensée ;
- L'approche qui consiste à coupler les expériences, les calculs de chimie quantique et les SAR pour identifier les principaux sites d'attaque et voies réactionnelles est une approche originale qu'il est intéressant de poursuivre car cela permet une analyse très complémentaire des mécanismes ;
- Aucune comparaison avec les sorties des modèles explicites ou semi-explicites comme Gecko-A ou MCM n'ont été faites durant ce travail, faute de temps. Il serait donc intéressant de confronter les résultats expérimentaux, en particulier les rendements de nitrates organiques et d'AOS aux valeurs simulées afin d'évaluer la bonne représentation de ces processus dans les modèles ;

Enfin, il serait utile d'étendre ce travail à d'autres COVB moins étudiés car certains monoterpènes et sesquiterpènes n'ont fait l'objet d'aucune étude mécanistique.

Bibliographie

- Aliwell, S. R., and R. L. Jones. 1998. "Measurements of Tropospheric NO₃ at Midlatitude." *J. Geophys. Res.* 103: 5719–27.
- Allan, B. J., J. M. C. Plane, H. Coe, and J. Shillito. 2002. "Observations of NO₃ Concentration Profiles in the Troposphere." *J. Geophys. Res.* 107 (November).
- Allan, D. W. 1966. "Statistics of Atomic Frequency Standards." *Proceedings of the IEEE* 54 (2): 221–30.
- Altshuller, A. P. 1989. "Ambient Air Hydroxyl Radical Concentrations: Measurements and Model Predictions." *JAPCA* 39:5: 704–8. doi:10.1080/08940630.1989.10466556.
- Alvarado, Alvaro, Janet Arey, and Roger and Atkinson. 1998. "Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals and O₃ with the Monoterpene Reaction Products Pinonaldehyde, Caronaldehyde, and Sabinaketone." *J. Atmos. Chem.* 31: 281–297.
- Aoki, Nobuyuki, Satoshi Inomata, and Hiroshi Tanimoto. 2007. "Detection of C1-C5 Alkyl Nitrates by Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry." *International Journal of Mass Spectrometry* 263 (May): 12–21.
- Asaf, David, Daniel Pedersen, Valeri Matveev, Mordechai Peleg, Christoph Kern, Jutta Zingler, Ulrich Platt, and Menachem Luria. 2009. "Long-Term Measurements of NO₃ Radical at a Semiarid Urban Site: 1. Extreme Concentration Events and Their Oxidation Capacity." *Environmental Science & Technology* 43 (November): 9117–23.
- Asaf, David, Eran Tas, Daniel Pedersen, Mordechai Peleg, and Menachem Luria. 2010. "Long-Term Measurements of NO₃ Radical at a Semiarid Urban Site: 2. Seasonal Trends and Loss Mechanisms." *Environ. Sci. Technol.* 44 (June): 5901–7.
- Atkinson, R. 1997. "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds .1. Alkanes and Alkenes." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26 (April): 215–90.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. 2004. "IUPAC Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation,." *Atmos. Chem. Phys.*, sec. 4.
- Atkinson, Roger. 1986. "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions." *Chem. Rev.* 86 (February): 69–201.
- Atkinson, Roger. 2000. "Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x." *Atmos. Environ.* 34: 2063–2101.
- Atkinson, Roger, and Janet Arey. 2003. "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Biogenic Volatile Organic Compounds: A Review." *Atmospheric Environment, The 1997 Southern California Ozone Study (SCOS97-NARSTO). Dedicated to the Memory of Dr. Glen Cass (1947-2001)*, 37, Supplement 2: 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1.
- Atkinson, Roger, Sara M. Aschmann, and James N. Pitts. 1988. "Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the Nitrate Radical with a Series of Organic Compounds at 296 .+- . 2 K." *J. Phys. Chem.* 92 (12): 3454–57. doi:10.1021/j100323a028.
- Atkinson, Roger., Sara M. Aschmann, Arthur M. Winer, and James N. Pitts. 1984. "Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Dialkenes, Cycloalkenes, and Monoterpenes at 295 .+- . 1 K." *Environmental Science & Technology* 18 (5): 370–75. doi:10.1021/es00123a016.
- Atkinson, Roger., Sara M. Aschmann, Arthur M. Winer, and James N. Pitts. 1985. "Kinetics and Atmospheric Implications of the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Monoterpenes and Related Organics at 294 .+- . 2 K." *Environmental Science & Technology* 19 (2): 159–63. doi:10.1021/es00132a009.
- Atkinson, Roger, Christopher N. Plum, William P. L. Carter, Arthur M. Winer, and James N. Pitts. 1984. "Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Organics in Air at 298 .+- . 1 K." *The Journal of Physical Chemistry* 88 (6): 1210–15. doi:10.1021/j150650a039.

- Ball, Stephen M., Justin M. Langridge, and Roderic L. Jones. 2004. "Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Using Light Emitting Diodes." *Chemical Physics Letters* 398 (1–3): 68–74. doi:10.1016/j.cplett.2004.08.144.
- Barber, S., R. S. Blake, P.S. White, P. S. Monks, F. Reich, S. Mullock, and A.M. Ellis. 2012. "Increased Sensitivity in Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry by Incorporation of a Radio Frequency Ion Funnel." *Analytical Chemistry*, sec. 84(12).
- Barnes, Ian, Volker Bastian, Karl H. Becker, and Zhu Tong. 1990. "Kinetics and Products of the Reactions of Nitrate Radical with Monoalkenes, Dialkenes, and Monoterpenes." *J. Phys. Chem.* 94: 2413–19.
- Benter, T., M. Liesner, R. N. Schindler, J. Hjorth, and G. Restelli. 1994. "REMPI-MS and FTIR Study of NO₂ and Oxirane Formation in the Reactions of Unsaturated Hydrocarbons with NO• Radicals." *J. Phys. Chem.* 98 (10): 492–96.
- Benter, Th., E. Becker, U. Wille, M. M. Rahman, and R. N. Schindler. 1992. "The Determination of Rate Constants for the Reactions of Some Alkenes with the NO₃ Radical." *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 96 (6): 769–75. doi:10.1002/bbpc.19920960607.
- Berndt, T., and O. Boge. 1997. "Products and Mechanism of the Gas-phase Reaction of NO₃ Radicals with Alpha-Pinene." *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, sec. 93.
- Berndt, T., O. Boge, I. Kind, and W. Rolle. 1996. "Reaction of NO₃ Radicals with 1,3-Cyclohexadiene Alpha-Terpinene, and Alpha-Phellandrene: Kinetics and Products." *Berichte Der Bunsengesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 100 (April): 462–69.
- Berndt, T., I. Kind, and H.-J. Karbach. 1998. "Kinetics of the Gas-Phase Reaction of NO₃ Radicals with 1-Butene, Trans-Butene, 2-Methyl-2-Butene and 2,3-Dimethyl-2-Butene Using LIF Detection." *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 102 (10): 1486–91. doi:10.1002/bbpc.199800017.
- Blake, R. S., P. S. Monks, and A.M. Ellis. 2009. "Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry." *Chem. Rev.*, sec. 109.
- Bonn, B., and G. K. Moortgat. 2002. "New Particle Formation during A- and b-Pinene Oxidation by O₃, OH and NO₃, and the Influence of Water Vapour: Particle Size Distribution Studies." *Atmos. Chem. Phys.* 2 (3): 183–96.
- Bouvier-Brown, N.C., Allen H. Goldstein, J.B. Gilman, William C. Kuster, and J. A. DeGouw. 2009. "In-Situ Ambient Quantification of Monoterpenes, Sesquiterpenes, and Related Oxygenated Compounds during BEARPEX 2007: Implications for Gas- and Particle-Phase Chemistry." *Atmos. Chem. Phys.* 9: 5505–18.
- Boyd, C. M., J. Sanchez, Xu, A. J. Eugene, T. Nah, W. Y. Tuet, M. I. Guzman, and N. L. Ng. 2015. "Secondary Organic Aerosol Formation from the Beta-Pinene+NO₃ System: Effect of Humidity and Peroxy Radical Fate." *Atmos. Chem. Phys.*, sec. 15.
- Brauers, Theo, and Barbara J. Finlayson-Pitts. 1997. "Analysis of Relative Rate Measurements." *International Journal of Chemical Kinetics* 29 (9): 665–72. doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:9<665::AID-KIN3>3.0.CO;2-S.
- Brown, S. S., J. E. Dibb, H. Stark, M. Aldener, M. Vozella, S. Whitlow, E. J. Williams, et al. 2004. "Nighttime Removal of NO_x in the Summer Marine Boundary Layer." *Geophys. Res. Lett.* 31 (April): L07108.
- Brown, S. S., W. P. Dubé, H. D. Osthoff, D. E. Wolfe, W. M. Angevine, and A. R. Ravishankara. 2007. "High Resolution Vertical Distributions of NO₃ and N₂O₅ through the Nocturnal Boundary Layer." *Atmos. Chem. Phys.* 7: 139–49.
- Brown, S. S., H. Stark, S. J. Ciciora, R. J. McLaughlin, and A. R. Ravishankara. 2002. "Simultaneous in Situ Detection of Atmospheric NO₃ and N₂O₅ via Cavity Ring-down Spectroscopy." *Review of Scientific Instruments*, no. 73: 3291. doi:https://doi.org/10.1063/1.1499214.
- Brown, Steven S., William P. Dubé, Hans D. Osthoff, Jochen Stutz, Thomas B. Ryerson, Adam G. Wollny, Charles A. Brock, et al. 2007. "Vertical Profiles in NO₃ and N₂O₅ Measured from an

- Aircraft: Results from the NOAA P-3 and Surface Platforms during the New England Air Quality Study 2004." *J. Geophys. Res.* 112 (November).
- Brown, Steven S., Hans D. Osthoff, Harald Stark, William P. Dubé, Thomas B. Ryerson, Carsten Warneke, Joost A. de Gouw, et al. 2005. "Aircraft Observations of Daytime NO₃ and N₂O₅ and Their Implications for Tropospheric Chemistry." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 176 (December): 270–78.
- Calvert, J. G., J. J. Orlando, W. R. Stockwell, and T. J. Wallington. 2015. *The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone*. New York: Oxford University Press.
- Calvert, Jack G., Roger Atkinson, K. H. Becker, Richard M. Kamens, John H. Seinfeld, Timothy H. Wallington, and Greg Yarwood. 2002. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons*. New York: Oxford University Press.
- Calvert, Jack G., and James N. Pitts. 1966. *Photochemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Camredon, M., and B. Aumont. 2007. "Modélisation de l'ozone et Des Photooxydants Troposphériques. I. L'ozone Troposphérique : Production/Consommation et Régimes Chimiques." *Pollution Atmosphérique* 193.
- Canosa-Mas, C. E. ;, S. J. ; Smith, S. ; Toby, and R. P. Wayne. 1989. "Laboratory Studies of the Reactions of the Nitrate Radical with Chloroform, Methanol, Hydrogen Chloride and Hydrogen Bromide." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 85: 709–25.
- Canosa-Mas, Carlos E., Sinéad Carr, Martin D. King, Dudley E. Shallcross, Katherine C. Thompson, and Richard P. Wayne. 1999. "A Kinetic Study of the Reactions of NO₃ with Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, Acrolein, Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 4195–4202.
- Caponi, Lorenzo, P. Formenti, D. Massabo, C. Di Biagio, M. Cazaunau, E. Pangui, S. Chevaillier, et al. 2017. "Spectral- and Size-Resolved Mass Absorption Efficiency of Mineral Dust Aerosols in the Shortwave Spectrum: A Simulation Chamber Study." *Atmos. Chem. Phys.* 17: 7175–91.
- Chen, J., and D. S. Venables. 2010. "A Broadband Optical Cavity Spectrometer for Measuring Weak Near-Ultraviolet Absorption Spectra of Gases." *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* 3 (5): 4571–4602. doi:10.5194/amtd-3-4571-2010.
- Conseil de l'Europe. 1999. *DIRECTIVE 1999/13/CE DU CONSEIL Relative à La Réduction Des Émissions de Composés Organiques Volatils Dues à l'utilisation de Solvants Organiques Dans Certaines Activités et Installations. L85/1*.
- Corchnoy, Stephanie B., and Roger Atkinson. 1990. "Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl and Nitrogen Oxide (NO₃) Radicals with 2-Carene, 1,8-Cineole, p-Cymene, and Terpinolene." *Environ. Sci. Technol.* 24: 1497–1502.
- Crowley, J. N., G. Schuster, N. Pouvesle, U. Parchatka, H. Fischer, B. Bonn, H. Bingemer, and J. Lelieveld. 2010. "Nocturnal Nitrogen Oxides at a Rural Mountain-Site in South-Western Germany." *Atmos. Chem. Phys.*, no. 10: 2795–2812.
- Crunaire, Sabine. 2005. "Développement d'un spectromètre cw-CRDS et son application à l'étude de mécanismes de réaction en chambre de simulation atmosphérique." Lille: Université Lille 1.
- Crutzen, PAUL J. 1974. "Photochemical Reactions Initiated by and Influencing Ozone in Unpolluted Tropospheric Air." *Tellus* 26: 47–57.
- Curci, G., M. Beekmann, R. Vautard, G. Smiatek, R. Steinbrecher, J. Theloke, and R. Friedrich. 2009. "Modelling Study of the Impact of Isoprene and Terpene Biogenic Emissions on European Ozone Levels." *Atmos. Environ.*, no. 43: 1444–55.
- D'Anna, B. ;, V. ; Bakken, J. A. ; Beukes, C. J. ; Nielsen, K. ; Brudnik, and J. T. Jodkowski. 2003. "Experimental and Theoretical Studies of Gas Phase NO₃ and OH Radical Reactions with Formaldehyde, Acetaldehyde and Their Isotopomers." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5: 1790–1805.
- D'Anna, B. ;, S. ; Langer, E. ; Ljungstrom, C. J. ; Nielsen, and M. Ullerstam. 2001. "Rate Coefficients and Arrhenius Parameters for the Reaction of the NO₃ Radical with Acetaldehyde and Acetaldehyde-1d." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3: 1631–37.

- Darer, A., N.C. Cole-Fillipiak, A.E. O'Connor, and M.J. Elrod. 2011. "Formation and Stability of Atmospherically Relevant Isoprene Derived Organosulfates and Organonitrates." *Environ. Sci. Technol.* 45 (5): 1895–1902. doi:10.1021/es103797z.
- De Haan, D. O., N. G. Jiménez, A. de Loera, M. Cazaunau, E. Panguí, and J.-F. Doussin. 2018. "Methylglyoxal Uptake Coefficients on Aqueous Aerosol Surfaces." *J. Phys. Chem. A* 122 (21): 4854–60.
- Dlugokencky, Edward J., and Carleton J. Howard. 1989. "Studies of Nitrate Radical Reactions with Some Atmospheric Organic Compounds at Low Pressures." *J. Phys. Chem.* 93: 1091–96.
- Donahue, Neil M., A. L. Robinson, C. O. Stanier, and S. N. Pandis. 2006. "Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics." *Environ. Sci. Technol.* 40 (8): 2635–43.
- Dorn, H.-P., R. L. Apodaca, S. M. Ball, T. Brauers, S. S. Brown, J. N. Crowley, W. P. Dubé, et al. 2013. "Intercomparison of NO₃ Radical Detection Instruments in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR." *Atmos. Meas. Tech.* 6 (5): 1111–40. doi:10.5194/amt-6-1111-2013.
- Doussin, Jean-Francois, Régine Durand-Jolibois, Dominique Ritz, Anne Monod, and Patrick Carlier. 1997. "Design of an Environmental Chamber for the Study of Atmospheric Chemistry: New Developments in the Analytical Device." *ResearchGate* 25 (7): 236. doi:10.1016/S0365-4877(97)86083-4.
- Doussin, J.-F. ; 1998. "Etudes Cinétiques et Mécanistiques Des Processus d'oxydation de Coposés Organiques Volatils d'importance Troposphérique Induits Par Le Radical Nitrate En Atmosphère Simulée." Paris: Université Paris Diderot.
- Draper, D.C., D.K. Karmer, Y. Desyaterik, and J. L. Fry. 2015. "A Qualitative Comparison of Secondary Organic Aerosol Yields and Composition from Ozonolysis of Monoterpenes at Varying Concentrations of NO₂." *Atmos. Chem. Phys.* 15: 12267–81.
- Dubé, W. P., S. S. Brown, H. D. Osthoff, M. R. Nunley, and A. R. Ravishankara. 2006. "Aircraft Instrument for Simultaneous, in Situ Measurement of NO₃ and N₂O₅ via Pulsed Cavity Ring-down Spectroscopy." *Review of Scientific Instruments* 77: 034101. doi:10.1063/1.2176058.
- Duhl, T.R., D. Helmig, and A. Guenther. 2008. "Sesquiterpene Emissions from Vegetation: A Review." *Biogeosciences* 5: 761–77.
- Duncanu, Marius, Marc David, Sakthivel Kartigeyane, Manuela Cirtog, Jean-Francois Doussin, and Bénédicte Picquet-Varrault. 2017. "Measurement of Alkyl and Multifunctional Organic Nitrates by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry." *Atmos. Meas. Tech.*, sec. 10.
- Edenhofer, O., Y. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, et al. 2014. *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge, UK and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Feilberg, K. L., M. S. Johnson, and C. J. Nielsen. 2004. "Relative Reaction Rates of HCHO, HCDO, DCDO, H₁₃CHO, and HCH₁₈O with OH, Cl, Br, and NO₃ Radicals." *J. Phys. Chem. A* 108: 7393–98.
- Fiedler, Sven E., Achim Hese, and Uwe Heitmann. 2007. "Influence of the Cavity Parameters on the Output Intensity in Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy." *Review of Scientific Instruments* 78 (7): 073104. doi:10.1063/1.2752608.
- Fiedler, Sven E., Achim Hese, and Albert A. Ruth. 2003. "Incoherent Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy." *Chemical Physics Letters* 371 (3–4): 284–94. doi:10.1016/S0009-2614(03)00263-X.
- Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts Jr. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.* San Diego: Academic Press.
- Forkel, Renate, Otto Klemm, Martin Graus, Bernhard Rappenglück, William R. Stockwell, Wolfgang Grabmer, Andreas Held, Armin Hansel, and Rainer Steinbrecher. 2006. "Trace Gas Exchange and Gas Phase Chemistry in a Norway Spruce Forest: A Study with a Coupled 1-Dimensional Canopy Atmospheric Chemistry Emission Model." *Atmospheric Environment* 40: 28–42.
- Friedeburg, Christoph von, Thomas Wagner, Andreas Geyer, Norbert Kaiser, Bernhard Vogel, Heike Vogel, and Ulrich Platt. 2002. "Derivation of Tropospheric NO₃ Profiles Using off-Axis

- Differential Optical Absorption Spectroscopy Measurements during Sunrise and Comparison with Simulations." *J. Geophys. Res.* 107 (July): 4168.
- Fry, J. L., A. Kiendler-Scharr, A. W. Rollins, T. Brauers, S. S. Brown, H.-P. Dorn, W. P. Dubé, et al. 2011. "SOA from Limonene: Role of NO₃ in Its Generation and Degradation." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11: 3879–94.
- Fry, J. L., A. Kiendler-Scharr, A. W. Rollins, P. J. Wooldridge, S. S. Brown, H. Fuchs, W. Dube, et al. 2009. "Organic Nitrate and Secondary Organic Aerosol Yield from NO₃ Oxidation of Beta-Pinene Evaluated Using a Gas-Phase Kinetics/Aerosol Partitioning Model." *Atmos. Chem. Phys.* 9: 1431–49.
- Fry, Juliane L., Danielle C. Draper, Kelley C. Barsanti, James N. Smith, John Ortega, Paul M. Winkler, Michael J. Lawler, et al. 2014. "Secondary Organic Aerosol Formation and Organic Nitrate Yield from NO₃ Oxidation of Biogenic Hydrocarbons." *Environmental Science & Technology* 48 (20): 11944–53. doi:10.1021/es502204x.
- Geyer, A. 2001. "Chemistry and Oxidation Capacity of the Nitrate Radical in the Continental Boundary Layer near Berlin." *J. Geophys. Res.* 106: 8013–25.
- Geyer, A., B. Alicke, R. Ackermann, M. Martinez, H. Harder, W. Brune, Piero di Carlo, et al. 2003. "Direct Observations of Daytime NO₃: Implications for Urban Boundary Layer Chemistry." *J. Geophys. Res.* 108 (June): 4368.
- Gherman, T., and D. Romanini. 2002. "Modelocked Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy." *Optics Express* 10 (19): 1033–42. doi:10.1364/OE.10.001033.
- Glasius, M., A. Calogirou, N. R. Jensen, J. Hjorth, and C. J. Nielsen. 1997. "Kinetic Study of Gas-Phase Reactions of Pinonaldehyde and Structurally Related Compounds." *International Journal of Chemical Kinetics* 29: 527–33.
- Goldstein, Allen H., and Ian E. Galbally. 2007. "Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere." *Environ. Sci. Technol.* 41 (5): 1514–21. doi:10.1021/es072476p.
- Gori, T., and A. Daiber. 2009. "Non-Hemodynamic Effects of Organic Nitrates and the Distinctive Characteristics of Pentaerythrityl Tetranitrate." *Am. J. Cardiovasc. Drugs.*, sec. 9(1).
- Gouw, Joost A. de, and Carsten Warneke. 2007. "Measurements of Volatile Organic Compounds in the Earth's Atmosphere Using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry." *Mass Spectrometry Reviews*, sec. 26.
- Griffin, Robert J., David R. Cocker, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld. 1999. "Organic Aerosol Formation from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons." *J. Geophys. Res.* 104: 3555–67.
- Grilli, R., M. Legrand, A. Kukui, G. Méjean, S. Preunkert, and D. Romanini. 2013. "QCL - Optical-Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy For The Analysis Of Atmospheric 13CO₂/12CO₂ In Ice-Core Gas Bubbles." *Geophys. Res. Lett.* 40: 791–96.
- Guenther, A. B., X. Jiang, C. L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T.R. Duhl, L. K. Emmons, and X. Wang. 2012. "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.*, sec. 5.
- Guenther, Alex, C. Nicholas Hewitt, David Erickson, Ray Fall, Chris Geron, Tom Graedel, Peter Harley, et al. 1995. "A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions." *Journal of Geophysical Research* 100 (D5): 8873–92.
- Guillaume, Bruno. 2006. "Les Aérosols:Émissions, Formation d'aérosols Organiques Secondaires, Transport Longue Distance- Zoom Sur Les Aérosols Carbonés En Europe." Toulouse III - Paul Sabatier.
- Hakola, H., V. Tarvainen, T. Laurila, V. Hiltunen, H. Hellén, and P. Keronen. 2003. "Seasonal Variation of VOC Concentrations above a Boreal Coniferous Forest." *Atmos. Environ.* 37 (April): 1623–34.
- Hallquist, M., I. Wangberg, and E. Ljungstrom. 1997. "Atmospheric Fate of Carbonyl Oxidation Products Originating from α -Pinene and 3-Carene: Determination of Rate of Reaction with OH and NO₃ Radicals, UV Absorption Cross Sections, and Vapor Pressures." *Environ. Sci. Technol.* 31: 3166–72.

- Hallquist, M., I. Wangberg, E. Ljungstrom, I. Barnes, and E. Becker. 1999. "Aerosol and Product Yields from NO₃ Radical-Initiated Oxidation of Selected Monoterpenes." *Environ. Sci. Technol.*, sec. 33.
- Harris, G. W., W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts Jr., U. Platt, and D. Perner. 1982. "Observations of Nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone Precursor Relationships." *Environ. Sci. Technol.* 16: 414–19.
- Heintz, F., U. Platt, H. Flentje, and R. Dubois. 1996. "Long-Term Observation of Nitrate Radicals at the Tor Station, Kap Arkona (Rügen)." *J. Geophys. Res.* 101: 22891–910.
- Horowitz, L.W., A.M. Fiore, G.P. Milly, R. C. Cohen, A.E. Perring, P. J. Wooldridge, P.G. Hess, L. K. Emmons, and J.-F. Lamarque. 2007. "Observational Constraints on the Chemistry of Isoprene Nitrates over the Eastern United States." *J. Geophys. Res.* 112 (D12S08). doi:10.1029/2006JD007747.
- Hou, H., J. Li, X. Song, and B. Wang. 2005. "A Systematic Computational Study of the Reactions of HO₂ with RO₂: The HO₂ + C₂H₅O₂ Reaction." *J. Phys. Chem. A* 109 (49): 11206–12.
- Hoyle, C.R., M. Boy, N. M. Donahue, J. L. Fry, M. Glasius, A. Guenther, A.G. Hallar, et al. 2011. "A Review of the Anthropogenic Influence on Biogenic Secondary Organic Aerosol." *Atmos. Chem. Phys.* 11 (1): 321–43.
- Hu, K.S., A. Darer, and Elrod. 2011. "Thermodynamics and Kinetics of the Hydrolysis of Atmospherically Relevant Organonitrates and Organosulfates." *Atmos. Chem. Phys.* 11: 8307–20.
- Ihaka, R., and R. Gentleman. 1996. "R: A Language for Data Analysis and Graphics." *Journal of Computational and Graphical Statistics* 5 (3): 299–314.
- Jacobs, M.I., W.J. Burke, and M.J. Elrod. 2014. "Kinetics of the Reactions of Isoprene Derived Hydroxynitrates: Gas Phase Epoxide Formation and Solution Phase Hydrolysis." *Atmos. Chem. Phys.* 14: 8933–46.
- Jaoui, Mohammed, Tadeusz E. Kleindienst, Kenneth S. Docherty, Michael Lewandowski, and John H. Offenberg. 2013. "Secondary Organic Aerosol Formation from the Oxidation of a Series of Sesquiterpenes: α -Cedrene, β -Caryophyllene, α -Humulene and α -Farnesene with O₃, OH and NO₃ Radicals." *Environ. Chem.*, no. 10: 178–93.
- Japar, S.M., and H. Niki. 1975. "Gas-Phase Reactions of the Nitrate Radical with Olefins." *J. Phys. Chem.* 79 (16): 1629–32.
- Kasyutich, V. L. ;, C. E. ; Canosa-Mas, C. ; Pfrang, S. Vaughan, and R. P. Wayne. 2002. "Off-Axis Continuous-Wave Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy of Narrow-Band and Broadband Absorbers Using Red Diode Lasers." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 75.
- Kennedy, O. J., B. Ouyang, J. M. Langridge, M. J. S. Daniels, S. Bauguitte, R. Freshwater, M. W. McLeod, et al. 2011. "An Aircraft Based Three Channel Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectrometer for Simultaneous Measurements of NO₃, N₂O₅ and NO₂." *Atmos. Meas. Tech.* 4 (9): 1759–76. doi:10.5194/amt-4-1759-2011.
- Kerdouci, J., B. Picquet-Varrault, and J. F. Doussin. 2010. "Prediction of Rate Constants for Gas-Phase Reactions of Nitrate Radical with Organic Compounds: A New Structure-Activity Relationship." *ChemPhysChem* 11: 3909–20.
- Kerdouci, J., B. Picquet-Varrault, and J. F. Doussin. 2014. "Structure–activity Relationship for the Gas-Phase Reactions of NO₃ Radical with Organic Compounds: Update and Extension to Aldehydes." *Atmos. Environ.*, no. 84: 363–72. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.024.
- Kerdouci, Jamila. 2011. "Réactivité Des Composés Organiques Volatils Avec Le Radical Nitrate : Développement d'une Relation de Type Structure Réactivité." Université Paris-Est Créteil: Université Paris-Est Créteil.
- Kerdouci, Jamila, Bénédicte Picquet-Varrault, Régine Durand-Jolibois, Cécile Gaimoz, and Jean-Francois Doussin. 2012. "An Experimental Study of the Gas-Phase Reactions of NO₃ Radicals with a Series of Unsaturated Aldehydes: Trans-2-Hexenal, Trans-2-Heptenal and Trans-2-Octenal." *J. Phys. Chem. A* 116: 10135–14.

- Khan, M. A. H. 2008. "Night-Time NO₃ and OH Radical Concentrations in the United Kingdom Inferred from Hydrocarbon Measurements." *Atmospheric Science Letters* 9: 140–46.
- Lamkaddam, Houssni. 2017. "Etude En Atmosphère Simulée de La Formation d'Aérosol Organique Secondaire Issue de La Photooxydation de n-Dodécane : Impact Des Paramètres Environnementaux." Université Paris-Est Créteil.
- Lamkaddam, Houssni, A. Gratien, E. Pangu, M. Cazaunau, B. Picquet-Varrault, and J.-F. Doussin. 2017. "High-NO_x Photooxidation of n-Dodecane: Temperature Dependence of SOA Formation." *Environ. Sci. Technol.* 51 (1): 192–201. doi:10.1021/acs.est.6b03821.
- Lancar, Ibn Toumert, Véronique Daele, Georges Lebras, and Gilles Poulet. 1991. "Reaction of NO₃ Radicals with 2,3-Dimethylbut-2-Ene, Buta-1,3-Diene and 2,3-Dimethylbuta-1,3-Diene." *J Chim Phys Pcb* 88(9), January.
- Langer, Sarka, and Evert Ljungström. 1995. "Rates of Reaction between the Nitrate Radical and Some Aliphatic Alcohols." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91: 405–10.
- Langridge, Justin M., Stephen M. Ball, Alexander J. L. Shillings, and Roderic L. Jones. 2008. "A Broadband Absorption Spectrometer Using Light Emitting Diodes for Ultrasensitive, in Situ Trace Gas Detection." *Review of Scientific Instruments* 79 (12): 123110. doi:10.1063/1.3046282.
- Le Bras, G. 1997. "Chemical Processes in Atmospheric Oxidation." In *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*. Vol. 3. Springer.
- Le Breton, M., A. Bacak, J. B. A. Muller, T. J. Bannan, O. Kennedy, B. Ouyang, P. Xiao, et al. 2014. "The First Airborne Comparison of N₂O₅ Measurements over the UK Using a CIMS and BBCEAS during the RONOCO Campaign." *Analytical Methods* 6 (24): 9731–43.
- Le Cloirec, Pierre. 1998. *Les Composés Organiques Volatils (COV) Dans l'environnement*. Ecole des Mines de Nantes - Lavoisier TEC&DOC.
- Lechevallier, L., R. Grilli, E. Kerstel, D. Romanini, and J. Chappellaz. 2018. "Simultaneous Detection of C₂H₆, CH₄ and ¹³C-CH₄ Using Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy in the Mid-Infrared Region: Towards Application for Dissolved Gas Measurements." *Atmos. Meas. Tech. Discussion*, 1–17.
- Lee, Anita, Allen H. Goldstein, Jesse H. Kroll, Nga L. Ng, Varuntida Varutbangkul, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld. 2006. "Gas-Phase Products and Secondary Aerosol Yields from the Photooxidation of 16 Different Terpenes." *Journal of Geophysical Research D* 111 (D17): Art. No. D17305.
- Levy, H. 1971. "Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted." *Science* 173 (July): 141–43.
- Lindwall, F., P. Faubert, and R. Rinnan. 2015. "Diel Variation of Biogenic Volatile Organic Compound Emissions--A Field Study in the Sub, Low and High Arctic on the Effect of Temperature and Light." *PLoSOne* 10 (4).
- Luchetta, Laurent, Valérie Simon, and Liberto Torres. 2000. "Émission Des Principaux Composés Organiques Volatils Biogéniques En France." *Pollution Atmosphérique*, no. 167: 387–412.
- Lurmann, F.W., and H.H. Main. 1992. "Analysis of the Ambient VOC Data Collected in the Southern California Air Quality Study. Final Report."
- Martinez, E., B. Cabanas, A. Aranda, P. Martin, A. Notario, and S. Salgado. 1999. "Study on the NO₃ Radical Reactivity: Reactions with Cyclic Alkenes." *J. Phys. Chem. A* 103: 5321–27.
- Maurin, Nicolas. 2013. *Formation et Devenir de l'aérosol Organique Secondaire Issu de l'ozonolyse de l'alpha-Pinène : Étude Expérimentale En Atmosphère Simulée et Analyse Chimique*. Paris 7. <http://www.theses.fr/2013PA077087>.
- McLaren, Robert, Rhian A. Salmon, John Liggio, Katherine L. Hayden, Kurt G. Anlauf, and W. Richard Leitch. 2004. "Nighttime Chemistry at a Rural Site in the Lower Fraser Valley, The Pacific 2001 Air Quality Study." *Atmos. Environ.* 38 (November): 5837–48.
- McNaught, A. D., and A. Wilkinson. 1997. *Compendium of Chemical Terminology (IUPAC)*. 2nd ed. Blackwell Science.

- Moldanova, J., and E. Ljungstrom. 2000. "Modelling of Particle Formation from NO₃ Oxidation of Selected Monoterpenes." *J. Aerosol. Sci.*, sec. 31.
- Monks, Paul S. 2005. "Gas-Phase Radical Chemistry in the Troposphere." *Chem. Soc. Rev.* 34: 376–95.
- Müller, M., M. Graus, A. Wisthaler, A. Hansel, A. Metzger, J. Dommen, and U. Baltensperger. 2012. "Analysis of High Mass Resolution PTR-TOF Mass Spectra from 1,3,5 Trimethylbenzene (TMB) Environmental Chamber Experiments." *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2): 829–43. doi:10.5194/acp-12-829-2012.
- Nah, T., J. Sanchez, C. M. Boyd, and N. L. Ng. 2016. "Photochemical Aging of Alpha-Pinene and Beta-Pinene Secondary Organic Aerosol Formed from Nitrate Radical Oxidation." *Environ. Sci. Technol.*, sec. 50.
- Naudet, J. P., D. Huguenin, P. Rigaud, and D. Cariolle. 1981. "Stratospheric Observations of NO₃ and Its Experimental and Theoretical Distribution between 20 and 40 Km." *Planetary and Space Science* 29 (6): 707–12. doi:10.1016/0032-0633(81)90118-5.
- Ng, N. L., A. J. Kwan, J. D. Surratt, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, A. Sorooshian, H. O. T. Pye, et al. 2008. "Secondary Organic Aerosol (SOA) Formation from Reaction of Isoprene with Nitrate Radicals (NO₃)." *Atmos. Chem. Phys.* 8 (14): 4117–40.
- Ng, N. L., A. J. Kwan, J. D. Surratt, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, A. Sorooshian, H. O. T. Pye, et al. 2008. "Secondary Organic Aerosol (SOA) Formation from Reaction of Isoprene with Nitrate Radicals (NO₃)." *Atmos. Chem. Phys.* 8: 4117–40.
- Ng, Nga L., Steven S. Brown, Alexander T. Archibald, Elliot Atlas, Ronald C. Cohen, John N. Crowley, D.A. Day, et al. 2017. "Nitrate Radicals and Biogenic Volatile Organic Compounds: Oxidation, Mechanisms, and Organic Aerosol." *Atmos. Chem. Phys.*, sec. 17.
- Noxon, J. F., R. B. Norton, and E. Marovich. 1980. "NO₃ in the Troposphere." *Geophysical Research Letters* 7 (2): 125–28. doi:10.1029/GL007i002p00125.
- Noxon, John F., R. B. Norton, and W. R. Henderson. 1978. "Observation of Atmospheric NO₃." *Geophysical Research Letters* 5: 675–78.
- Odum, Jay R., Thorsten Hoffmann, Frank Bowman, Don Collins, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld. 1996. "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields." *Environmental Science & Technology*, sec. 30 (8).
- O'Keefe, A., and D. A. G. Deacon. 1988. "Cavity Ring-down Optical Spectrometer for Absorption Measurements Using Pulsed Laser Sources." *Review of Scientific Instruments*, sec. 59.
- Orphal, J., C. E. Fellows, and P.-M. Flaud. 2003. "The Visible Absorption Spectrum of NO₃ measured by High-Resolution Fourier Transformspectroscopy." *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, sec. 108.
- Pankow, J.F., and W.E. Asher. 2008. "SIMPOL.1: A Simple Group Contribution Method for Predicting Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Multifunctional Organic Compounds." *Atmos. Chem. Phys.*, sec. 8.
- Penkett, S. A. 1994. "Atmospheric Photochemistry and Its Role in the Generation of Acidity in Rain." In , edited by J. G. Calvert, 1:327–43. Blackwell Scientific Publication.
- Perraud, Véronique, Emily A. Brunts, Michael J. Ezell, Stanley N. Johnson, J. Greaves, and Barbara J. Finlayson-Pitts. 2010. "Identification of Organic Nitrates in the NO₃ Radical Initiated Oxidation of Alpha-Pinene by Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry." *Environmental Science & Technology* 44 (15): 5887–93.
- Perring, A.E., T. H. Bertram, D. K. ; Farmer, P. J. Wooldridge, J. E. Dibb, N. Blake, D.R. Blake, et al. 2010. "The Production and Persistence of ΣRONO₂ in the Mexico City Plume." *Atmos. Chem. Phys.* 10: 7215–29.
- Picquet-Varrault, B., J. Orphal, J. F. Doussin, P. Carlier, and J. M. Flaud. 2005. "Laboratory Intercomparison of the Ozone Absorption Coefficients in the Mid-Infrared (10 Mm) and Ultraviolet (300-350 Nm) Spectral Regions." *Journal of Physical Chemistry A* 109 (February): 1008–14.

- Picquet-Varrault, B. ; M. ; Scarfogliero, W. ; Ait Helal, and J.-F. ; Doussin. 2009. "Reevaluation of the Rate Constant for the Reaction Propene + NO₃ by Absolute Rate Determination." *International Journal of Chemical Kinetics* 41: 73–81.
- Picquet-Varrault, B., M. Scarfogliero, and J.-F. Doussin. 2010. "Atmospheric Reactivity of Vinyl Acetate: Kinetic and Mechanistic Study of Its Gas-Phase Oxidation by OH, NO₃, and NO₃." *Environ. Sci. Technol.* 44 (May): 4615–21.
- Platt, U., D. Perner, G. W. Harris, A. M. Winer, and J. N. Pitts. 1980. "Observations of Nitrous Acid in an Urban Atmosphere by Differential Optical Absorption." *Nature* 285 (5763): 312–14. doi:10.1038/285312a0.
- Pope, C. A. 2000. "Epidemiology of Fine Particulate Air Pollution and Human Health: Biologic Mechanisms and Who's at Risk?" *Environ. Health. Perspect.*, sec. 108 (Suppl 4).
- Praske, E., J.D. Crousne, H.B. Bates, T. Kurtén, H.G. Kjaergaard, and P.O. Wennberg. 2014. "Atmospheric Fate of Methyl Vinyl Ketone: Peroxy Radical Reactions with NO and HO₂." *J. Phys. Chem. A* 119 (19): 4562–72.
- R. Delmas, G. Mégie, and V-H. Peuch. 2005. *Physique et Chimie de l'atmosphère*. Belin.
- Rahman, M. M., E. Becker, Th. Benter, and R. N. Schindler. 1988. "A Gasphase Kinetic Investigation of the System F + HNO₃ and the Determination of Absolute Rate Constants for the Reaction of the NO₃ Radical with CH₃SH, 2-Methylpropene, 1,3-Butadiene and 2,3-Dimethyl-2-Butene." *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 92 (1): 91–100. doi:10.1002/bbpc.198800018.
- Ramponi, A. J., F. P. Milanovich, T. Kan, and D. A. G. Deacon. 1988. "High Sensitivity Atmospheric Transmission Measurements Using a Cavity Ringdown Technique." *Applied Optics* 27 (22): 4606–8. doi:10.1364/AO.27.004606.
- Ravishankara, A. R., and R. L. Mauldin. 1985. "Absolute Rate Coefficient for the Reaction of Nitrogen Trioxide (NO₃) with Trans-2-Butene." *J. Phys. Chem.* 89: 3144–47.
- Reed Harris, A. E., M. Cazaunau, A. Gratien, E. Pangui, J.-F. Doussin, and V. Vaida. 2017. "Atmospheric Simulation Chamber Studies of the Gas-Phase Photolysis of Pyruvic Acid." *J. Phys. Chem. A* 121 (44): 8348–58.
- Reed Harris, A. E., A. Pajunoja, M. Cazaunau, A. Gratien, E. Pangui, A. Monod, E. C. Griffith, A. Virtanen, J.-F. Doussin, and V. Vaida. 2017. "Multiphase Photochemistry of Pyruvic Acid under Atmospheric Conditions." *J. Phys. Chem. A* 121 (18): 3327–39. doi:10.1021/acs.jpca.7b01107.
- Rindelaub, J. D., K. M. McAvey, and P. B. Shepson. 2015. "The Photochemical Production of Organic Nitrates from α -Pinene and Loss via Acid-Dependent Particle Phase Hydrolysis." *Atmos. Environ.*, sec. 100.
- Ritz, D. 1992. "Développement d'instruments d'absorption Optique Différentielle Pour La Métrologie 'in Situ' de Composés Traces de l'atmosphère : Application à La Basse Troposphère Réelle Ou Simulée." Paris: Université Paris Diderot.
- Rollins, A. W., A. Kiendler-Scharr, J. L. Fry, T. Brauers, S. S. Brown, H.-P. Dorn, W. P. Dubé, et al. 2009. "Isoprene Oxidation by Nitrate Radical: Alkyl Nitrate and Secondary Organic Aerosol Yields." *Atmos. Chem. Phys.* 9 (18): 6685–6703. doi:10.5194/acp-9-6685-2009.
- Rudich, Y., R. K. Talukdar, R. W. Fox, and A. R. Ravishankara. 1996. "Rate Coefficients for Reactions of NO₃ with a Few Olefins and Oxygenated Olefins." *J. Phys. Chem.* 100: 5374–81.
- Scarfogliero, M. 2008. "Étude En Atmosphère Simulée de La Chimie Troposphérique Nocturne de Composés Organiques Volatils Oxygénés." Créteil: Université Paris XII.
- Schott, G., and N. Davidson. 1958. "Shock Waves in Chemical Kinetics : The Decomposition of N₂O₅ at High Temperatures." *Journal of the American Chemical Society* 80: 1841–53.
- Schwantes, R. H., A.P. Teng, T.B. Nguyen, M.M. Coggon, J. D. Crouse, J.M. St Clair, X. Zhang, K.A. Schilling, J. H. Seinfeld, and P.O. Wennberg. 2015. "Isoprene NO₃ Oxidation Products from the RO₂ + HO₂ Pathway." *J. Phys. Chem. A* 119 (40): 10158–71.

- Shorees, Basima, Roger Atkinson, and Janet Arey. 1991. "Kinetics of the Gas-Phase Reactions of β -Phellandrene with OH and NO₃ Radicals and O₃ at 297 ± 2 K." *International Journal of Chemical Kinetics* 23: 897–906.
- Shu, Y. ;, and R. Atkinson. 1995. "Atmospheric Lifetimes and Fates of a Series of Sesquiterpenes." *J. Geophys. Res.* 100: 7275–81.
- Slade, Jonathan H., Chloé De Perre, Linda Lee, and Paul B. Shepson. 2017. "Nitrate Radical Oxidation of γ -Terpinene: Hydroxy Nitrate, Total Organic Nitrate, and Secondary Organic Aerosol Yields." *Atmos. Chem. Phys.*
- Smith, Nicola, John M. C. Plane, Chia-Fu Nien, and Paul A. Solomon. 1995. "Nighttime Radical Chemistry in the San Joaquin Valley." *Atmospheric Environment* 29: 2887–97.
- Spittler, M., I. Barnes, I. Bejan, K. J. Brockmann, Th. Benter, and K. Wirtz. 2006. "Reactions of NO₃ Radicals with Limonene and α -Pinene: Product and SOA Formation." *Atmospheric Environment*, Regional biogenic emissions of reactive volatile organic compounds (BVOC) from forests: Process studies, modelling and validation experiments (BEWA2000) Regional biogenic emissions of reactive volatile organic compounds (BVOC) from forest: Process studies, modelling and validation experiments (BEWA2000), 40, Supplement 1: 116–27. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.09.093.
- Stewart, D. J., S. H. Almarok, J. P. Lockhart, O. M. Mohamed, D. R. Nutt, C. Pfrang, and G. Marston. 2013. "The Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Selected Monoterpenes and Cyclo-Alkenes with Ozone and the NO₃ Radical." *Atmospheric Environment* 70 (May): 227–35. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.01.036.
- Stutz, Jochen, Bjorn Alicke, Ralf Ackermann, Andreas Geyer, Allen White, and Eric Williams. 2004. "Vertical Profiles of NO₃, N₂O₅, O₃, and NO_x in the Nocturnal Boundary Layer: 1. Observations during the Texas Air Quality Study 2000." *J. Geophys. Res.* 109 (June).
- Stutz, Jochen, Kam Weng Wong, Laura Lawrence, Luke Ziemba, James H. Flynn, Bernhard Rappenglück, and Barry Lefer. 2010. "Nocturnal NO₃ Radical Chemistry in Houston, TX." *Atmospheric Environment* 44: 4099–4106.
- Suarez-Bertoa, R., B. Picquet-Varrault, W. Tamas, E. Pangui, and J.-F. Doussin. 2012. "Atmospheric Fate of a Series of Carbonyl Nitrates: Photolysis Frequencies and OH-Oxidation Rate Constants." *Environ. Sci. Technol.* 46 (22): 12502–9.
- Triki, Meriam. 2008. "Cavités Optiques de Haute Finesse Pour La Mesure de Composés à l'état de Trace En Phase Gazeuse." *Laboratoire de Spectrométrie Physique: Université Joseph Fourier - Grenoble 1*.
- Valorso, Richard, Bernard Aumont, Marie Camredon, T. Raventos-Duran, Camille Mouchel-Vallon, N. L. Ng, John H. Seinfeld, Julia Lee-Taylor, and S. Madronich. 2011. "Explicit Modelling of SOA Formation from α -Pinene Photooxidation: Sensitivity to Vapour Pressure Estimation." *Atmos. Chem. Phys.*, sec. 11.
- Vandaele, A.C., C. Hermans, P.C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M.F. Mérienne, A. Jenouvrier, and B. Coquart. 1997. "Measurements of the NO₂ Absorption Cross-Section from 42000 Cm⁻¹ to 10000 Cm⁻¹ (238-1000 Nm) at 220 K and 294 K." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, sec. 59.
- Varma, R., S. M. Ball, T. Brauers, H.-P. Dorn, U. Heitmann, R. L. Jones, U. Platt, et al. 2013. "Light Extinction by Secondary Organic Aerosol: An Intercomparison of Three Broadband Cavity Spectrometers." *Atmos. Meas. Tech.* 6: 3115–30. doi:10.5194/amt-6-3115-2013.
- Venables, Dean S., Titus Gherman, Johannes Orphal, John C. Wenger, and Albert A. Ruth. 2006. "High Sensitivity in Situ Monitoring of NO₃ in an Atmospheric Simulation Chamber Using Incoherent Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy." *Environmental Science & Technology* 40 (21): 6758–63.
- Ventrillard-Courtillot, I., E. Sciamma O'Brien, S. Kass, G. Méjean, and D. Romanini. 2010. "Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy for Simultaneous Trace Measurements of NO₂ and NO₃ with a LED Source." *Appl. Phys. B*, sec. 101.

- Vereecken, L., and J. Peeters. 2009. "Decomposition of Substituted Alkoxy Radicals—part I: A Generalized Structure–activity Relationship for Reaction Barrier Heights." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, no. 11: 9062–74. doi:10.1039/b909712k.
- Visez, N., V. Riffault, and A. Tomas. 2008. "Formation d'AOS Lors de l'oxydation Des Composés Organiques Biogéniques." In . Lille.
- Vrekoussis, M., N. Mihalopoulos, E. Gerasopoulos, M. Kanakidou, P. J. Crutzen, and J. Lelieveld. 2007. "Two-Years of NO₃ Radical Observations in the Boundary Layer over the Eastern Mediterranean." *Atmos. Chem. Phys.* 7: 315–27.
- Wagner, N.L., W. P. Dubé, R.A. Washenfelder, C.J. Young, I.B. Pollack, T.B. Ryerson, and S. S. Brown. 2011. "Diode Laser-Based Cavity Ring-down Instrument for NO₃, N₂O₅, NO, NO₂ and O₃ from Aircraft." *Atmos. Meas. Tech.* 4: 1227–40. doi:10.5194/amt-4-1227-2011.
- Wang, J, Jean-Francois Doussin, S Perrier, E Perraudin, Y Katrib, Edouard Pangui, and Bénédicte Picquet-Varrault. 2011. "Design of a New Multi-Phase Experimental Simulation Chamber for Atmospheric Photofog, Aerosol and Cloud Chemistry Research." *Atmos. Meas. Tech.* 4 (November): 2465– 2494.
- Wangberg, I., Ian Barnes, and K. H. Becker. 1997. "Product and Mechanistic Study of the Reaction of NO₃ Radicals with Alpha-Pinene." *Environ. Sci. Technol.*, sec. 31.
- Wayne, R. P., I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, et al. 1991. "The Nitrate Radical: Physics, Chemistry, and the Atmosphere." *Atmos. Environ. Part A.* 25: 1–203.
- Wayne, Richard P. 2000. *Chemistry of Atmospheres*. Third Edition. Oxford University Press.
- Winer, Arthur M., Roger Atkinson, and J. N. Pitts Jr. 1984. "Gaseous Nitrate Radical: Possible Nighttime Atmospheric Sink for Biogenic Organic Compounds." *Science* 224 (4645): 156–59. doi:10.1126/science.224.4645.156.
- Wu, Tao, Cécile Coeur-Tourneur, Guillaume Dhont, Andy Cassez, Eric Fertein, Xingdao He, and Weidong Chen. 2014. "Simultaneous Monitoring of Temporal Profiles of NO₃, NO₂ and O₃ by Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy for Atmospheric Applications." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 133 (January): 199–205. doi:10.1016/j.jqsrt.2013.08.002.

ANNEXES

Annexe 1 : Droites de calibration IRTF des 4 composés étudiés.

Calibration IRTF de l' α -terpinène

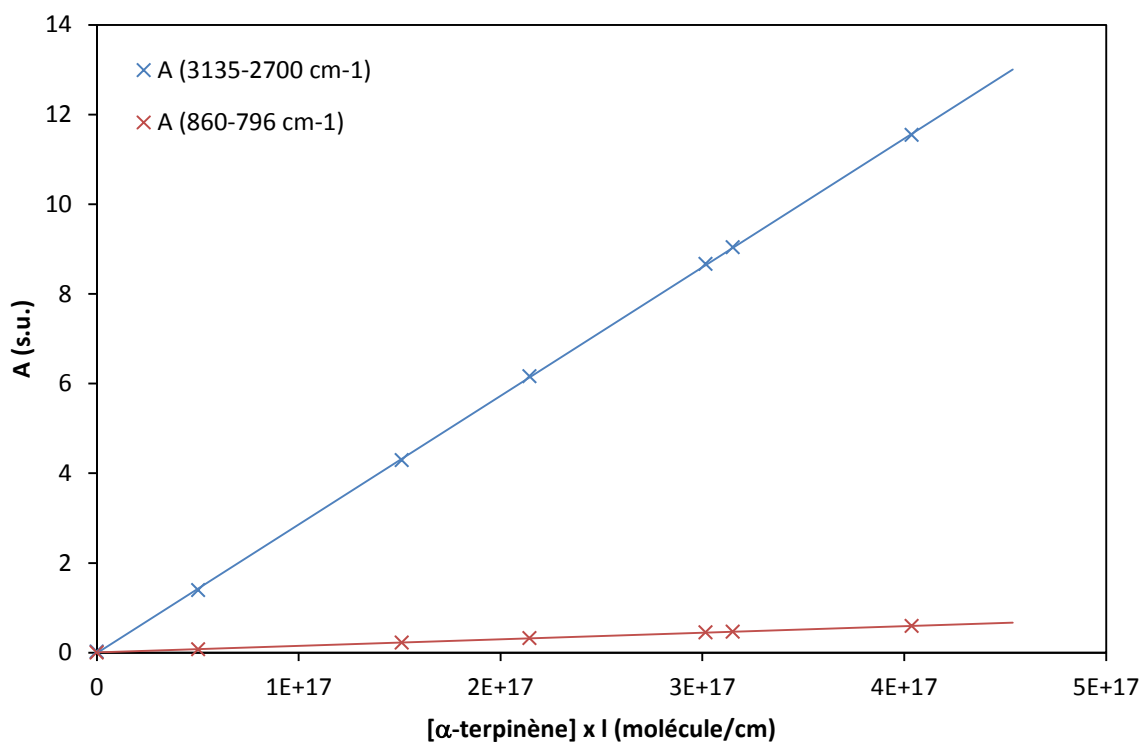


Figure 89 : Droites de calibrations de l' α -terpinène, représentant l'aire des pics entre 3135 et 2700 cm^{-1} et 860 et 796 cm^{-1} , en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de 2.87×10^{-17} et de 1.48×10^{-18} $\text{cm}/\text{molécule}$.

$$\text{IBI (3135-2700 cm}^{-1}\text{)} = (2,87 \pm 0.02) \times 10^{-17} \text{ cm/molécule}$$

$$\text{IBI (860-796 cm}^{-1}\text{)} = (1,48 \pm 0.02) \times 10^{-18} \text{ cm/molécule}$$

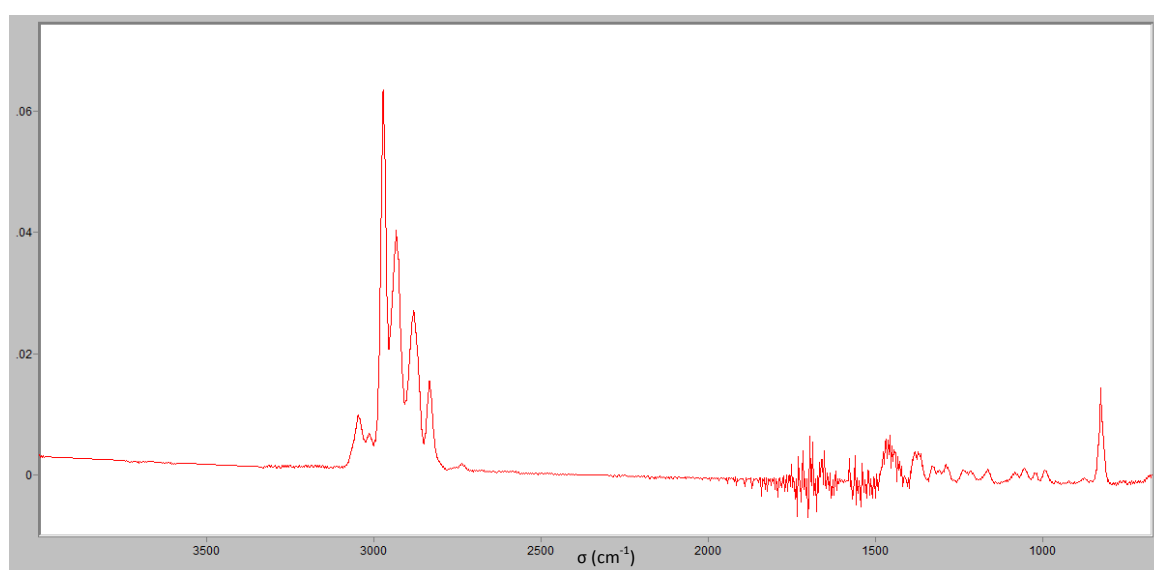


Figure 90 : Spectre calibré de l' α -terpinène à 300 ppb, pour un trajet optique de 204 m.

Calibration IRTF du γ -terpinène

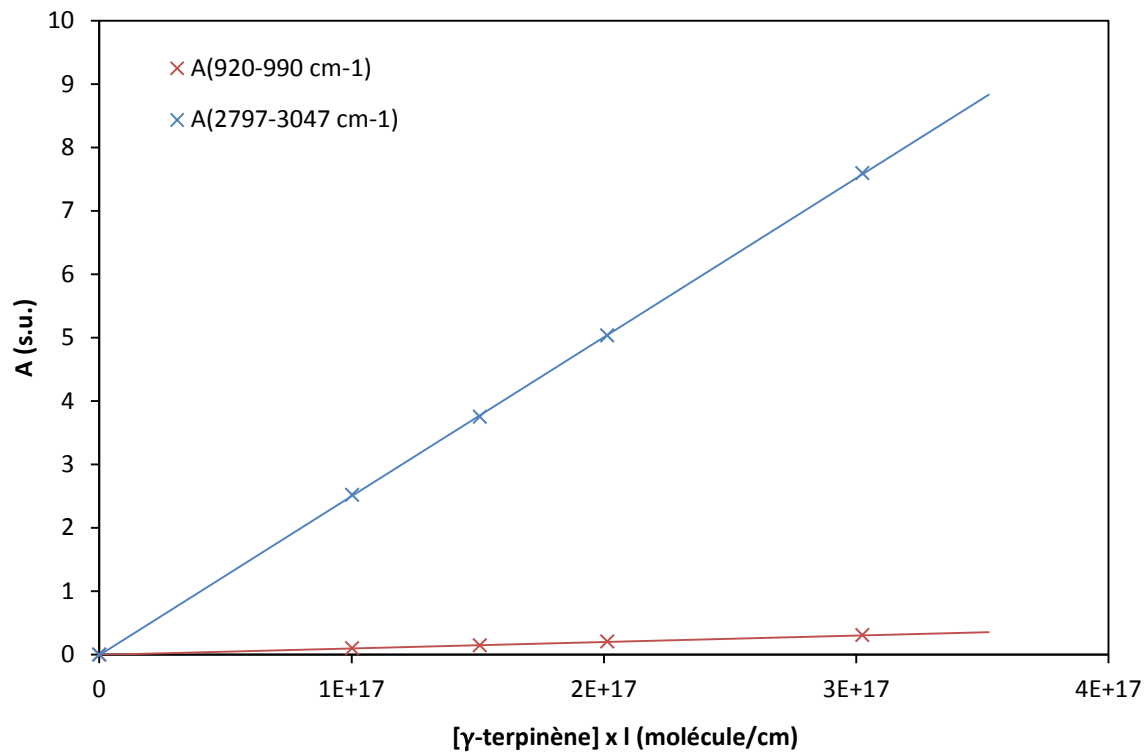


Figure 91 : Droites de calibrations du γ -terpinène, représentant l'aire des pics entre 3047 et 2797 cm^{-1} et 990 et 920 cm^{-1} , en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de $2,51 \times 10^{-17}$ et de $1,02 \times 10^{-18}$ $\text{cm}/\text{molécule}$.

IBI (3047-2797 cm^{-1}) = $(2,51 \pm 0.02) \times 10^{-17}$ $\text{cm}/\text{molécule}$

IBI (990-920 cm^{-1}) = $(1,02 \pm 0.04) \times 10^{-18}$ $\text{cm}/\text{molécule}$

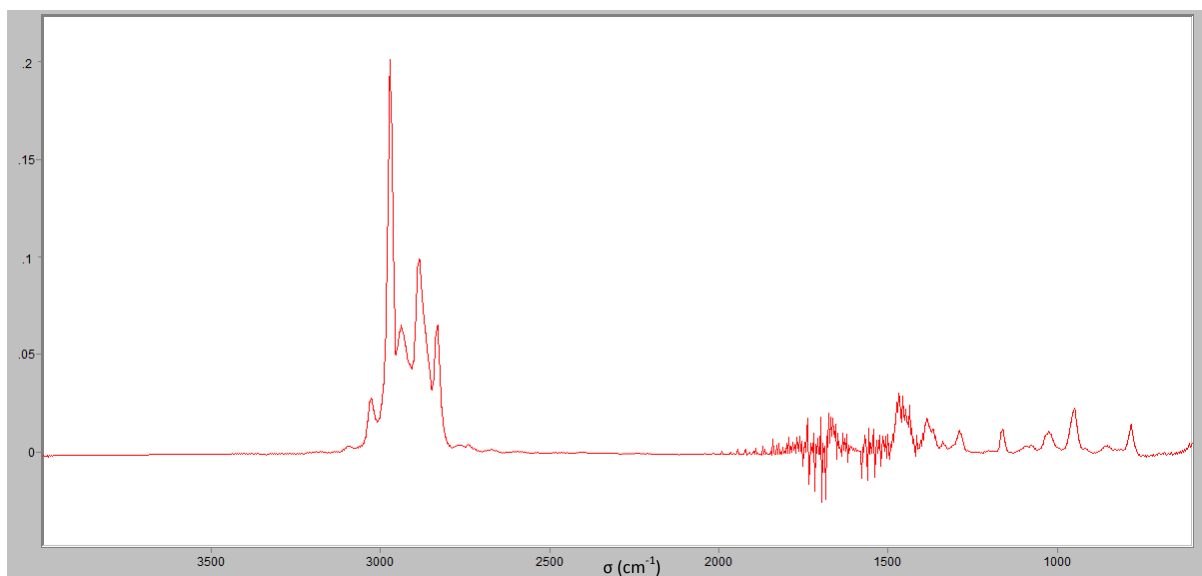


Figure 92 : Spectre calibré du γ -terpinène à 1000 ppb, pour un trajet optique de 204 m

Calibration IRTF du terpinolène

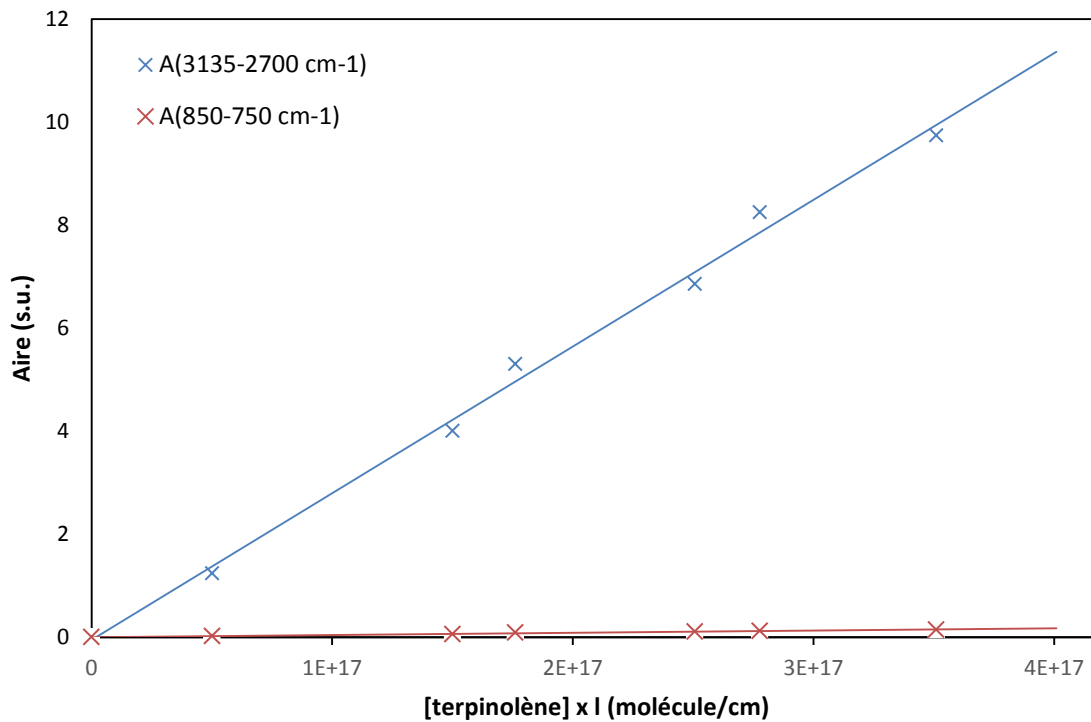


Figure 93 : Droites de calibrations du terpinolène représentant l'aire des pics entre 3135 et 2700cm⁻¹ et 850 et 750 cm⁻¹, en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de $2,85 \times 10^{-17}$ et de $4,22 \times 10^{-19}$ cm/molécule.

IBI (3135-2700 cm⁻¹) = $(2,85 \pm 0.2) \times 10^{-17}$ cm/molécule

IBI (850-750 cm⁻¹) = $(4,22 \pm 0.4) \times 10^{-19}$ cm/molécule

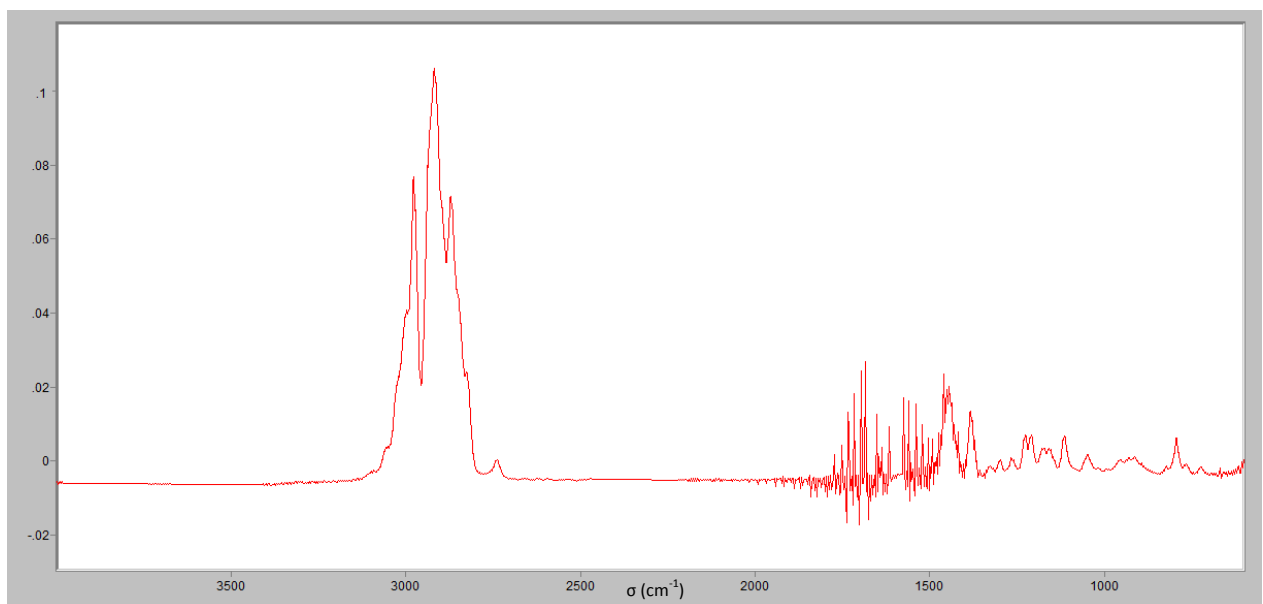


Figure 94 : Spectre calibré du terpinolène à 900 ppb, pour un trajet optique de 204 m

Calibration IRTF du β -caryophyllène

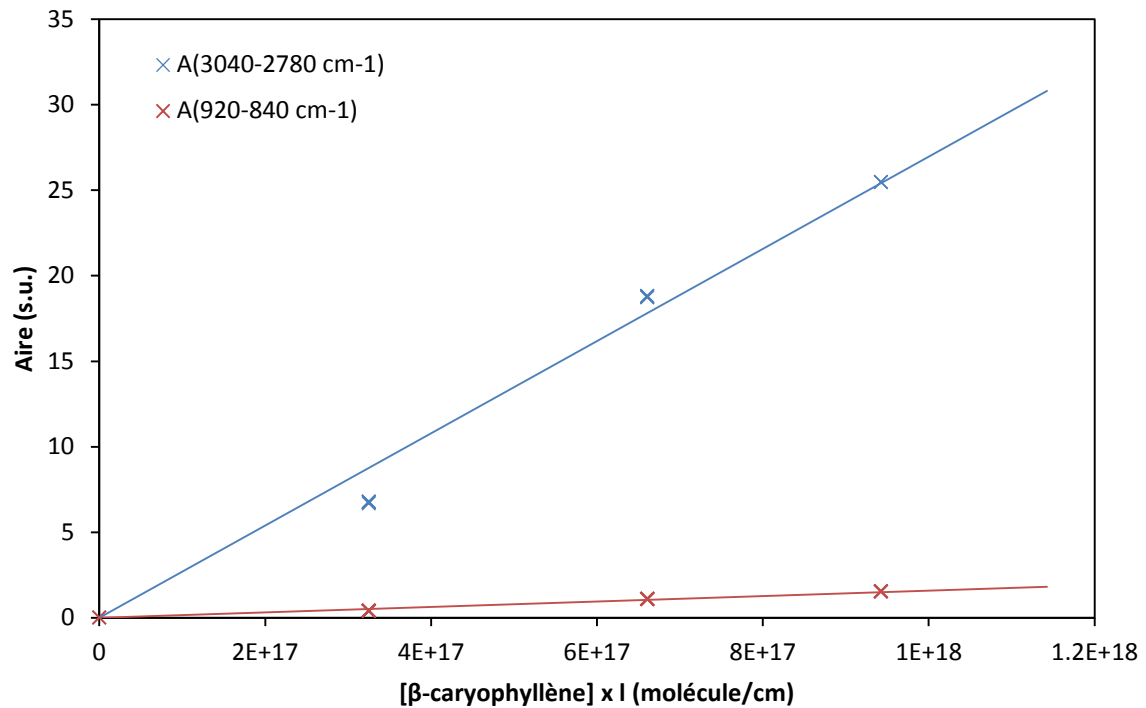


Figure 95 : Droites de calibrations du β -caryophyllène représentant l'aire des pics entre 3135 et 2700cm⁻¹ et 850 et 750 cm⁻¹, en fonction de la concentration. Les IBI obtenus sont respectivement de $2,70 \times 10^{-17}$ et de $1,60 \times 10^{-19}$ cm/molécule.

$$\text{IBI (3040-2780 cm}^{-1}\text{)} = (2,70 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm/molécule}$$

$$\text{IBI (920-840 cm}^{-1}\text{)} = (1,60 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ cm/molécule}$$

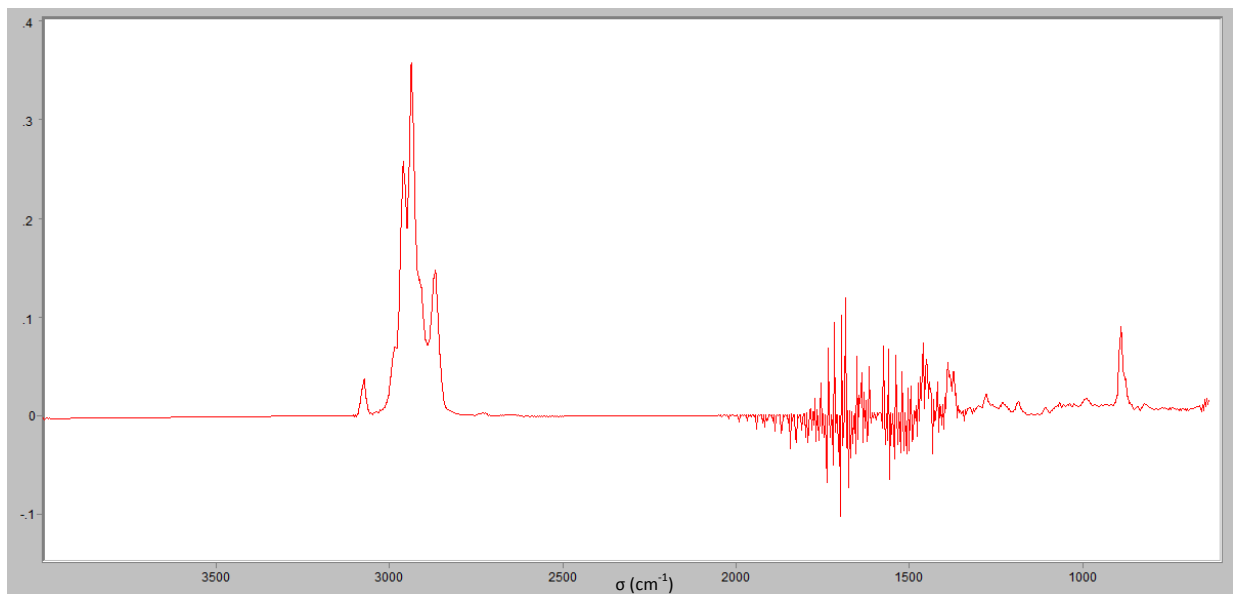


Figure 96 : Spectre calibré du β -caryophyllène à 1600 ppb, pour un trajet optique de 204 m

Annexe 2 : Résultats des tests d'extraction

Tableau 33 : Résumé des tests d'extraction effectués pour l'étude des filtres par la voie IRTF.

Durée extraction (min)	Protocole	V _{extr} (mL)	Cthéo (mol/L)	Cexp (mol/L)	Ecart
15	solution sur filtre	5	1,07x10 ⁻³	1,03x10 ⁻³	5%
60	solution sur filtre	5	1,07x10 ⁻³	9,53x10 ⁻⁴	13%
45	solution+ccl4	5	1,07x10 ⁻³	1,02x10 ⁻³	6%
60	solution+ccl4	5	1,07x10 ⁻³	9,59x10 ⁻⁴	12%
15	solution sur filtre	5	1,07x10 ⁻³	1,11x10 ⁻³	4%
15	solution sur filtre	5	6,44x10 ⁻⁴	5,92x10 ⁻⁴	9%
15	solution sur filtre	5	1,29x10 ⁻³	1,26x10 ⁻³	3%

Les quatre premiers tests ont permis l'identification du meilleur protocole d'extraction en optimisant la durée d'extraction (15, 45 et 60 minutes). Les trois derniers ont permis de vérifier les pertes pour un temps d'extraction de 15 minutes.

Annexe 3 : Principe de la correction de la dilution dans CESAM (d'après Maurin, 2013)

Comme il a été expliqué, le mélange réactionnel est constamment prélevé par les instruments ou sur les filtres et ce prélèvement est compensé par une introduction continue d'air synthétique dans la chambre de simulation.

Ce processus a pour conséquence de diluer en permanence la concentration des gaz et des particules dans la chambre. Les rendements de formation calculés pour les produits de réaction doivent donc prendre en compte la matière prélevée au cours de l'expérience. Cette correction se fait en calculant la quantité de matière prélevée et en l'ajoutant à la quantité mesurée dans la chambre. Il est donc nécessaire d'établir une méthode de calcul permettant de déterminer les quantités de gaz et de particules extraites au cours de l'expérience.

En connaissant le volume prélevé dans la chambre, et la concentration mesurée, il est possible de calculer la concentration théorique en absence de prélèvement.

Dans les expériences réalisées avec CESAM, la somme des débits de prélèvement est donnée par le débit de compensation utilisé pour maintenir la pression constante dans la chambre de simulation.

L'évolution de la concentration au cours du temps peut alors être exprimée en fonction du débit de prélèvement.

$$Q_p = \frac{dm(t)}{C(t)} \times \frac{1}{dt}$$

Avec Q_p le débit de prélèvement, m la quantité de matière et C la concentration.

Pour un volume constant.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{V}$$

Où

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_0 - m_p}{\Delta t} \text{ avec la masse de particules prélevées perdue } m_p = C(t) \times V_p$$

Donc, d'une façon générale

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m(t) - m(t + \Delta t)}{\Delta t} = \frac{C(t) \times V_p}{V}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{V_{cesam}} = \frac{C(t) \times Q_p}{V_{cesam}}$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{Q_p \times dt}{V}$$

En intégrant :

$$\ln(C) = \frac{Q_p}{V} \times (t - t_0) \times \ln(C_0)$$

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

$$m(t) = m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

$$dm = m(t + dt) - m(t)$$

$$dm_{\text{mesuré}} = dm_{\text{processus}} - dm_{\text{dilution}}$$

avec $dm_{\text{mesuré}}$, la différence de masse mesurée par l'instrument, $dm_{\text{processus}}$, la différence de masse liée au processus physico-chimique et dm_{dilution} , la variation de masse perdue par dilution.

$$\Delta m_{\text{mesuré}} = \Delta m_{\text{processus}} - \Delta m_{\text{dilution}} \text{ où } m_{\text{dilution}}(t) = m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

Où m_0 est la masse d'aérosol initiale dans le mélange sur laquelle la dilution est calculée.

$$\frac{dm_{\text{dilution}}(t)}{dt} = \frac{-Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t}$$

$$\Delta m_{\text{dilution}} = \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t} \Delta t$$

$$\Delta m_{\text{processus}} = \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} t} \Delta t$$

Soit :

$$m_{\text{corrigé}} = m_0 + \Delta m_{\text{processus}}$$

où $m_{\text{corrigé}}$ est la masse d'aérosol formé par les réactifs en absence de dilution. Il faut noter que cette valeur reste affectée par la perte aux parois que seule une modélisation des processus physiques dans CESAM peut nous permettre d'évaluer.

$$m_{\text{corrigé}} = m_0 + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t}$$

Cette formule est valable pour une mesure unique, mais dans le cas de mesures continues, il faut considérer qu'à partir de la seconde mesure, la masse initiale en début de mesure est déjà diluée. Ainsi pour obtenir la masse totale corrigée pour chaque mesure, il faut garder les précédentes masses corrigées dans le calcul. On obtient ainsi la masse totale formée calculée à partir de plusieurs mesures espacées d'un temps.

$$m(t)_{\text{corrigé}} = m(0)_{\text{corrigé}} + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m(0)_{\text{mesuré}} e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t}$$

Il faut également noter, que c'est une correction à un premier degré, en effet le système évolue continuellement hors la correction est effectuée pour la dilution d'un aérosol à une concentration constante. La valeur réelle se trouve entre le résultat donné à partir de la valeur mesure et celui donné à partir de la masse corrigée. Cependant, compte tenu du grand volume de la chambre et de la longueur du pas de temps choisi (1 minute) la valeur obtenue est très proche de la réalité.

Annexe 4 : Droites de cinétique absolue

Etude de l' α -terpinène :

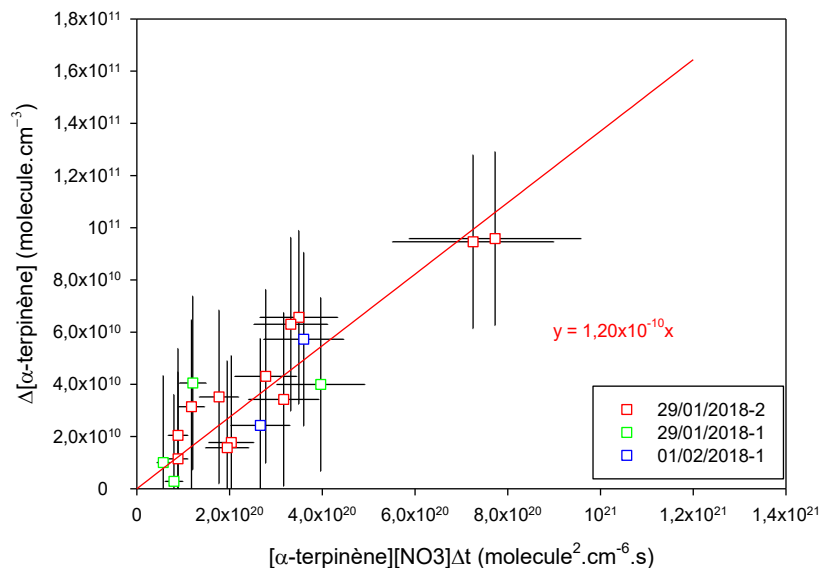


Figure 97 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour l' α -terpinène

Etude du terpinolène :

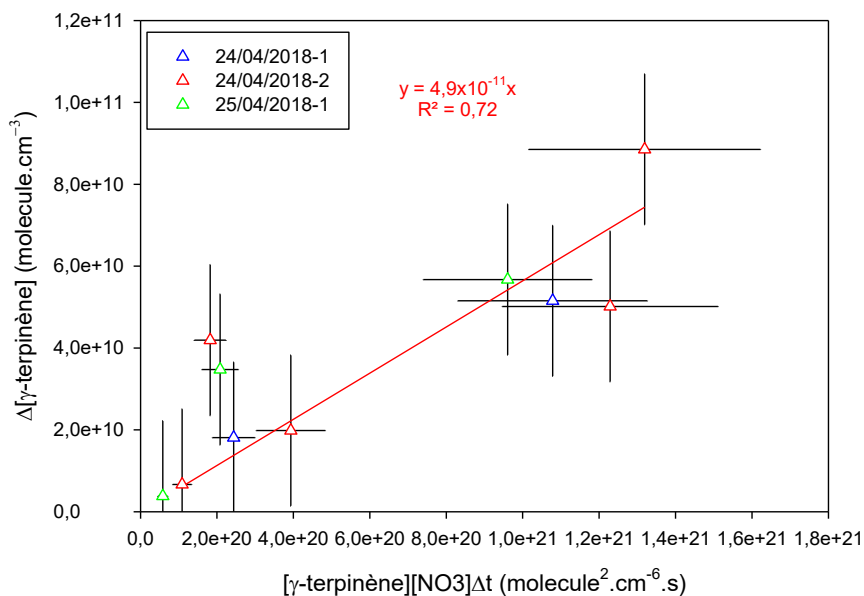


Figure 98 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour le terpinolène.

Etude du β -caryophyllène :

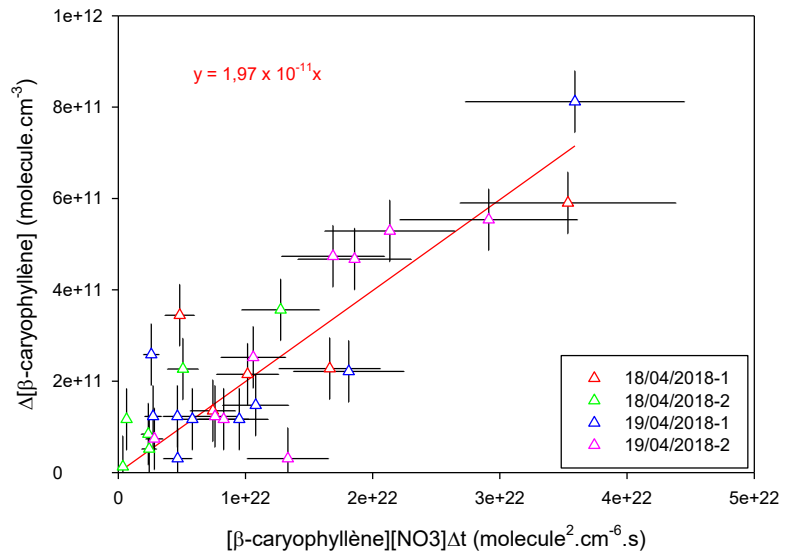


Figure 99 : Courbe de cinétique absolue obtenue pour le β -caryophyllène.

Annexe 5 : Droites de cinétique relative

Etude du terpinolène :

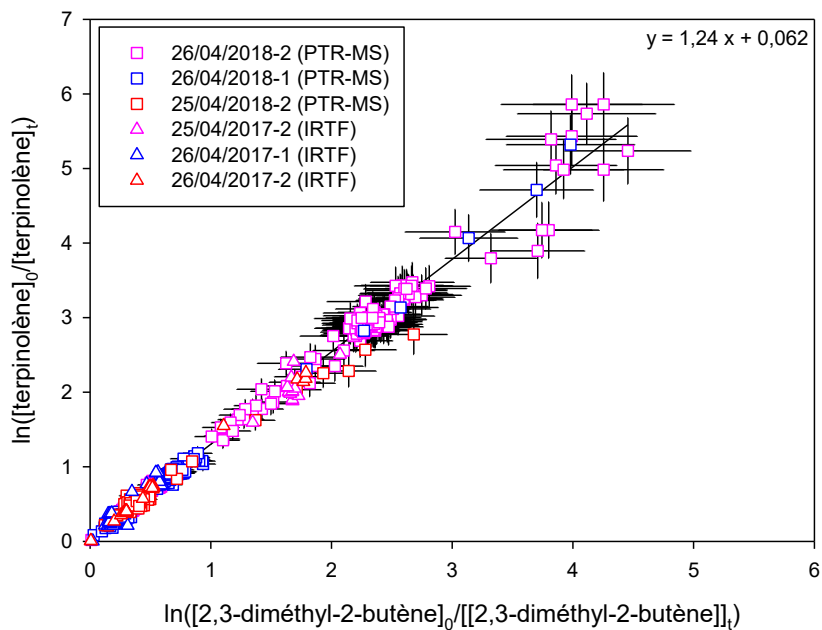


Figure 100 : Droites de cinétique relative mesurées avec l'IRTF (marqueurs triangulaires) et le PTR-MS (marqueurs ronds), obtenues pour le terpinolène, avec comme composé de référence le 2-méthyl-2-butène.

Etude du β -caryophyllène :

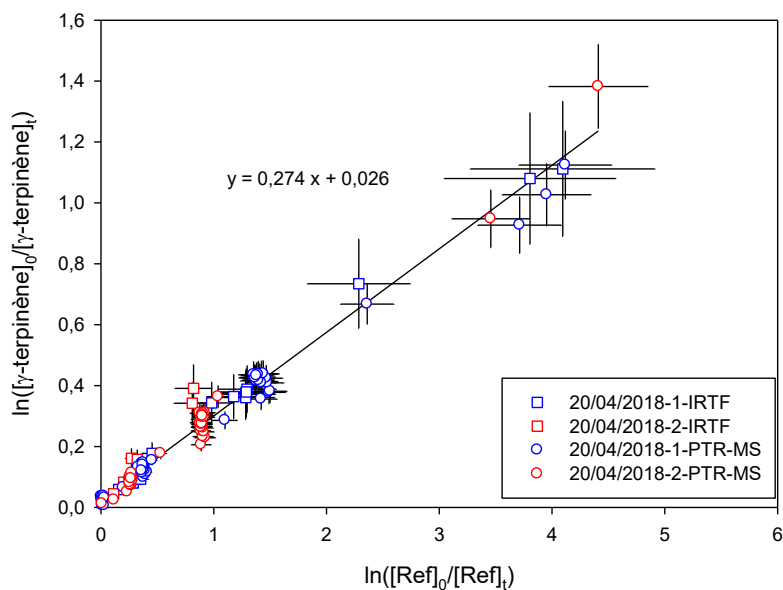


Figure 101 : Droites de cinétique relative mesurées avec l'IRTF (marqueurs carrés) et le PTR-MS (marqueurs ronds), obtenues pour le β -caryophyllène, avec comme composé de référence le 2-méthyl-2-butène.

Résumé

Les composés organiques volatils biogéniques (COVB) sont fortement émis dans l'atmosphère par les forêts et les cultures. Très réactifs vis-à-vis du radical nitrate NO_3 , principal oxydant nocturne dans la troposphère, ils ont une importance majeure dans la chimie atmosphérique. En effet, cette réaction mène à la formation d'un large panel de produits de réaction en phase gazeuse fonctionnalisés (nitrates organiques, composés carbonylés, ...) et une large fraction d'aérosols organiques secondaires. Les nitrates organiques constituent des espèces réservoirs d'oxydes d'azote dans l'atmosphère et influencent directement le bilan d'azote réactif et ainsi les niveaux d'ozone. L'aérosol organique secondaire, de par sa formation, ses propriétés optiques et hygroscopiques ainsi que sa composition chimique a un impact direct et indirect sur le climat. Ce travail a pour but la compréhension de ces processus à l'échelle moléculaire à travers une étude cinétique et mécanistique des réactions d'oxydation de plusieurs COVB par le radical NO_3 .

Ainsi, les réactions d'oxydation par le radical NO_3 de trois monoterpènes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), γ - et α -terpinène et le terpinolène) et un sesquiterpène ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$), le β -caryophyllène) ont été investiguées en chambre de simulation atmosphérique. Les composés ont été choisis d'une part pour mettre en évidence l'influence de leur structure chimique sur leur réactivité et d'autre part, pour combler les manques de données expérimentales dans la littérature sur la chimie de ces composés.

Pour la partie cinétique, les constantes de vitesse ont été mesurées à la fois par la méthode de cinétique absolue et par celle de cinétique relative. Les réactions chimiques étudiées étant très rapides, cette étude a nécessité au préalable le développement sur la chambre de simulation atmosphérique d'une voie d'analyse spectroscopique IBB-CEAS (Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) pour la mesure des radicaux nitrates dans la gamme du ppt. Des études mécanistiques ont également été menées afin d'identifier et de quantifier les principaux produits de réaction. Les rendements de nitrates organiques, d'AOS ont été calculés. Les produits détectés ont permis d'établir des mécanismes réactionnels.

Abstract

Biogenic volatile organic compounds (BVOC) are strongly emitted by forests and crops in the atmosphere. They are very reactive towards nitrate radical, the main tropospheric oxidant during the night, and play a key role in atmospheric chemistry. These reactions lead to the formation of a variety of functionalized products (organic nitrates, carbonyl compounds ...) and to large amounts of secondary organic aerosols. Organic nitrates are the main nitrogen oxides reservoir. They directly influence reactive nitrogen and ozone budgets. Secondary organic aerosol has direct and indirect impacts on climate, due to its formation, its optical and hygroscopic properties and its chemical composition. The aim of this work is to understand these processes at the molecular scale, through kinetic and mechanistic studies of NO_3 radical oxidation of several BVOCs.

Kinetic and mechanistic studies have been performed for three monoterpenes ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), γ - and α -terpinene and terpinolene) and one sesquiterpene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$), β -caryophyllene) in atmospheric simulation chambers. These compounds have been chosen to highlight the influence of their chemical structures on their reactivities and to fill the lack of experimental data about their chemistry in the literature.

For the kinetic part, rate constants have been measured with both relative and absolute methods. Due to their high reactivities, this study has required the development on the simulation chamber of an IBB-CEAS (Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) analysis pathway to measure nitrate radical at the ppt level. Mechanistic studies have been also conducted to identify and quantify the main reaction products. Organic nitrates and SOA yields have been calculated. Detected products allowed proposing reaction mechanisms.