

JURY :

Directeur de Thèse : Yoshizumi Kajii / Christa Fittschen

Rapporteurs : Yugo Kanaya, John Wenger

Membres : Shungo Kato, Jun Matsumoto, Keitaro Yoshihara, Jean-François Pauwels

TITRE DE LA THESE :

Etude de la nature et du rôle des radicaux peroxydes dans l'atmosphère pour la compréhension de la formation des oxydants en utilisant des techniques de photolyse laser et de FIL

RESUME :

Les radicaux peroxydes RO_2 (avec $R = H$ ou C_xH_y) jouent un rôle important dans les cycles de photo-oxydation ayant lieu dans la troposphère. Ils sont produits principalement par l'oxydation des hydrocarbures et du monoxyde de carbone par les radicaux OH suivi de la réaction avec O_2 . Par la suite, les radicaux peroxydes réagissent avec NO pour être recyclés en radicaux OH. L'oxydation de NO à travers la réaction avec les radicaux peroxydes est une source importante d'ozone troposphérique. Ainsi, pour comprendre les mécanismes de génération de l'ozone troposphérique, des mesures précises et reproductibles des concentrations des radicaux peroxydes sont essentielles. A cela, des études de cinétiques, comme la mesure du temps de vie des radicaux peroxydes, sont nécessaires. Des études récentes ont montré des différences importantes entre les concentrations de radicaux peroxydes mesurées en air ambiant et celles calculées grâce aux modèles de chimie atmosphériques. Ceci peut être dû à des chemins réactionnels manquants mais aussi aux incertitudes sur les rendements et sur les constantes de vitesse des réactions prises en compte dans ces modèles. Deux nouvelles techniques ont été développées afin d'examiner les réactions manquantes, ainsi que les incertitudes sur les vitesses des réactions connues, impliquant les radicaux peroxydes à travers des mesures en air ambiant.

La première technique permet la mesure sélective des radicaux HO_2 et RO_2 par la technique PERCA. Elle se présente de la manière suivante : les radicaux HO_2 et RO_2 sont amplifiés et convertis en NO_2 par l'ajout d'une forte concentration de NO (5 ppm) et de CO (10 %). Le NO_2 généré est mesuré par FIL à 532 nm. Les radicaux HO_2 sont filtrés sélectivement en utilisant un « glass denuder ».

La seconde technique a pour but la mesure de la vitesse totale de disparition des radicaux HO_2 dans l'atmosphère en utilisant la combinaison de la photolyse laser avec la FIL pour la détection de HO_2 . Elle se présente de la manière suivante : les radicaux OH sont générés par photolyse de l'ozone à 266 nm en présence d' H_2O . L'ajout de CO en excès permet de convertir tous les radicaux OH en HO_2 . Les radicaux HO_2 réagissent avec les espèces réactives présentes dans l'air ambiant comme les NOx. La vitesse de disparition de HO_2 est mesurée en utilisant la FIL à 308 nm après conversion chimique des HO_2 par l'ajout de NO.

Soutenance le 7 Février 2012 à 14 Heures

Lieu Tokyo Metropolitan University