



CARACTERISATION DES SOURCES ET DES PUIITS DES NITRATES ORGANIQUES POUR UNE MEILLEURE DESCRIPTION DU TRANSPORT LONGUE DISTANCE DE L'AZOTE REACTIF PAR LES MODELES DE CHIMIE- TRANSPORT

STUDY OF SOURCES AND SINKS OF ORGANIC NITRATES FOR A BETTER DESCRIPTION OF THE LONG-RANGE TRANSPORT OF REACTIVE NITROGEN BY MODELS

Programme PRIMEQUAL « pollution
longue distance »

Rapport de fin de contrat

B. Picquet-Varrault, B. Aumont, I. Coll, J-F Doussin (LISA)
G. Le Bras, N. Butkovskaya (ICARE)
M-T. Rayez, J-C. Rayez (ISM)

LISA, UMR 7583, Universités
Paris-Est et Paris-Diderot
Bénédicte Picquet-Varrault
01 45 17 15 86
Benedicte.picquet-
varrault@lisa.u-pec.fr

Date : 30/06/2012

N° de contrat : Q.4-0007194
Date du contrat : 29/12/2009

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	3
ABSTRACT	4
NOTE DE SYNTHÈSE	5
SYNTHESIS NOTE	9
RAPPORT FINAL	12
I. DESCRIPTIF DU PROJET	12
1. Contexte scientifique.....	12
2. Rappel des objectifs du projet.....	14
II. RESULTATS OBTENUS	15
1. Etude expérimentale de la formation des nitrates organiques par les réactions $RO_2 + NO$	15
1.1. Méthodologie	15
1.2. Réactions des radicaux alkyl peroxy avec NO	15
1.3. Réaction des radicaux hydroxypropyl peroxy avec NO	19
1.4. Impacts atmosphériques	20
2. Etude théorique de la formation des nitrates organiques par les réactions $RO_2 + NO$	21
2.1. Méthodologie	21
2.2. Diagramme de corrélation et valeurs énergétiques critiques pour ces réactions	21
2.3. Eléments concernant la cinétique de ces processus	23
2.4. Perspectives	24
3. Etude expérimentale de la formation des nitrates organiques par les réactions $COV + NO_3$	25
3.1. Méthodologie	25
3.2. Développement d'une relation structure-réactivité	25
3.3. Etude expérimentale de la réactivité d'une sélection de COV oxygénés avec NO_3	27
3.4. Conclusion	30
4. Etude expérimentale de la réactivité des nitrates organiques	31
4.1. Méthodologie	31
4.2. Synthèse des kétonitrates	31
4.3. Réactivité atmosphérique des kétonitrates	32
4.4. Conclusions et perspectives	37
5. Modélisation des sources et des puits des nitrates organiques	37
5.1. Méthodologie	37
5.2. Etude du panache de Mexico	37
5.3. Etude du panache Parisien	41
5.4. Conclusion et perspectives.....	44
III. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES GÉNÉRALES	45
IV. ANNEXE : VALORISATION DES RESULTATS	51

RESUME

La pollution photo-oxydante est responsable de la dégradation de la qualité de l'air à travers la production de photo-oxydants tels que l'ozone, de composés secondaires oxydés potentiellement irritants. Elle résulte d'une chimie complexe impliquant le rayonnement solaire, les composés organiques volatils et les oxydes d'azote.

Les nitrates organiques constituent les principales espèces réservoirs d'oxydes d'azote. Formés dans les régions où les taux d'oxydes d'azote dépassent plusieurs dizaines de ppb, ces composés présentent des durées de vie suffisamment longues pour être transportés sur de grandes distances et se dégrader dans des zones éloignées, peu émettrices de NOx. Ils jouent, par conséquent, un rôle majeur sur les régimes chimiques de production d'ozone en modifiant la distribution spatio-temporelle des NOx.

Or, les connaissances des sources de nitrates organiques (séquestration des NOx) et de leurs puits (libération des NOx) sont qualitativement et quantitativement extrêmement limitées, ce qui conduit aujourd'hui à une description peu fiable de ces processus par les modèles de chimie-transport. Le présent projet vise donc à combler ces lacunes en s'appuyant sur des approches complémentaires que sont les expériences en laboratoire, les calculs théoriques et la modélisation.

Ce projet a permis de fournir de nombreuses données cinétiques et mécanistiques qui ont conduit à une avancée significative de la connaissance de la chimie des nitrates organiques. Ces données ont été intégrées dans le générateur de schémas chimiques GECKO-A et des simulations de panaches de type urbains ont été effectuées afin d'étudier l'évolution de l'azote réactif au sein de ces panaches. Ces simulations ont permis de confirmer que les nitrates organiques contribuent significativement au bilan de l'azote réactif et ce durant plusieurs jours. Elles ont également permis d'identifier quels sont les nitrates organiques les plus abondants dans ce type de panaches.

ABSTRACT

Photo-oxidant pollution and smog events lead to the degradation of air quality. These events result from the photodegradation of VOCs in presence of NO_x which produces ozone, secondary organic compounds and other species which are environmentally and healthy damaging.

The intensities of the precursors (VOC and NO_x) sources are extremely variable with time and space. In particular, NO_x which are mainly emitted by anthropogenic activities, have very high concentrations in urban and industrial areas. However, mixing ratios of these species are also affected by the long-range transport of reservoirs of reactive nitrogen, such as organic nitrates.

Organic nitrates are formed in NO_x rich air by the degradation of hydrocarbons. Since they have lifetimes of the order of several days or weeks, they may behave as reservoirs for reactive nitrogen by undergoing long-range transport in the free troposphere before decomposing to release NO_x in remote regions. They, therefore, play a key role in the distribution of the reactive nitrogen and consequently in the ozone formation and distribution.

However, there is a strong lack of experimental data on the chemistry of organic nitrates which affects the reliability of the prediction of NO_x distribution by chemistry-transport models. Consequently, this project aims at reducing these uncertainties using complementary approaches: experiments in laboratory, theoretical calculations and modelling.

This project has provided numerous kinetic and mechanistic results which have significantly improved the knowledge of the chemistry of organic nitrates. These data have been integrated in the explicit chemical scheme GECKO-A and box model simulations have been conducted to explore the reactive nitrogen budget in the plume of megacities. These simulations have confirmed that organic nitrates significantly contribute to the nitrogen budget in these plumes and allowed to identify, among these organic nitrates, the major contributors.

NOTE DE SYNTHÈSE

CARACTERISATION DES SOURCES ET DES PUIXS DES NITRATES ORGANIQUES POUR UNE MEILLEURE DESCRIPTION DU TRANSPORT LONGUE DISTANCE DE L'AZOTE REACTIF PAR LES MODELES DE CHIMIE-TRANSPORT

Programme PRIMEQUAL

Responsable scientifique du projet : B. Picquet-Varrault

Partenaires scientifiques :
B. Aumont, I. Coll, J-F Doussin (LISA)
G. Le Bras, N. Butkovskaya (ICARE)
M-T. Rayez, J-C. Rayez (ISM)

I. Contexte général

La pollution photo-oxydante constitue le cœur de la dégradation de la qualité de l'air à travers la production de photo-oxydants tels que l'ozone, de composés secondaires oxydés potentiellement irritants ou à travers la production de particules organiques secondaires. Le développement de ces phénomènes implique des interactions complexes entre le rayonnement solaire, les composés organiques volatils et les oxydes d'azote.

Or les intensités des sources de ces précurseurs sont extrêmement variables aux échelles spatiales et temporelles. Le développement à longue distance de ce type de pollution dépend donc très directement du transport d'espèces réservoirs c'est-à-dire d'espèces assurant la préservation de ces précurseurs de leur dégradation atmosphérique avant de permettre leur libération loin de leurs sources.

Les nitrates organiques constituent les principales espèces réservoirs d'oxydes d'azote. Formés dans les régions où les taux d'oxydes d'azote dépassent plusieurs dizaines de ppb, ils ne se dégradent pas avant d'avoir atteint des zones éloignées où les concentrations de NO_x sont significativement plus faibles. Les modèles de chimie-transport intègrent donc nécessairement des éléments de chimie des nitrates organiques.

Or, les connaissances des sources de nitrates organiques (séquestration des NO_x) et de leurs puits (libération des NO_x) sont qualitativement et quantitativement extrêmement limitées. Les mécanismes chimiques, les rendements de produits de formation ou de dégradation et les constantes cinétiques affectent directement la confiance que l'on peut avoir dans notre estimation de l'étendue spatio-temporelle de la pollution photo-oxydante.

Le présent projet est le regroupement d'un consortium visant à combler les lacunes sur les mécanismes et les cinétiques des principales réactions de formation et de dégradation des nitrates organiques en s'appuyant sur une coordination d'approches en laboratoire, en chambres de simulation et par calculs théoriques et d'en mesurer l'impact sur la pollution à grande échelle par une intégration de ces nouveaux résultats dans un modèle OD puis dans un modèle de chimie-transport.

II. Objectifs généraux du projet

Les objectifs de ce projet étaient donc de mieux caractériser les processus de formation et de destruction des nitrates organiques afin d'évaluer le rôle de ces espèces réservoirs dans la redistribution des NO_x à longue distance. Plus précisément, il s'agissait :

- de déterminer les rendements de formation des nitrates organiques par les réactions de type RO₂ + NO grâce à des expériences en réacteur à écoulement. Ces expériences permettent en particulier d'étudier la dépendance en température et en pression des rendements de nitrates. De plus, des calculs théoriques sont menés en parallèle et les rendements obtenus seront comparés aux valeurs expérimentales.
- d'étudier les vitesses et les mécanismes d'oxydation des COV insaturés par le radical NO₃ et de déterminer les rendements de formation des nitrates organiques par ces processus par des expériences en chambre de simulation.
- d'étudier la photolyse et l'oxydation par OH de nitrates organiques fonctionnalisés par des expériences en chambres de simulation afin d'améliorer la connaissance de leurs durées de vie troposphériques.
- d'assimiler l'ensemble des données expérimentales disponibles au sein d'un mécanisme chimique décrivant de façon explicite l'évolution de l'azote réactif en général et des nitrates organiques en particulier. Ce mécanisme vise à être inséré dans un modèle de boîte afin de réaliser des simulations pour caractériser l'évolution de l'azote réactif dans différents types de panaches urbains et continentaux.
- d'évaluer l'impact de la redistribution géographique des NO_x induite par les nitrates organiques sur le bilan des oxydants à l'échelle continentale. Un mécanisme simplifié sera développé dans ce but, en se fondant sur le mécanisme explicite mentionné ci-dessus. Les évaluations seront conduites à l'aide du modèle de chimie/transport CHIMERE, dans lequel ce mécanisme simplifié sera intégré.

III. Résultats obtenus

Ce projet a permis de fournir de nombreux résultats sur les sources et les puits des nitrates organiques en couplant les approches en laboratoire, de calculs théoriques et de simulations numériques. Les réalisations marquantes de ce projet sont :

- L'étude expérimentale et théorique des rendements de formation des nitrates organiques par les réactions RO₂ + NO qui représentent une source majeure de nitrates dans l'atmosphère. Les travaux réalisés ont tout d'abord permis de déterminer expérimentalement les rendements de formation des nitrates à partir des principaux radicaux peroxy de petite taille et ce, dans les gammes de température et de pression de la troposphère entière. Dans la plupart des cas, ces données constituent des premières déterminations expérimentales (en particulier pour la dépendance en température et en pression). Les résultats de cette étude ont également permis de fournir, par une approche théorique, des règles qualitatives sur l'influence du groupement alkyle (longueur, ramification) et de la présence de groupements oxygénés sur le rendement de nitrates organiques. Il apparaît que, bien que les rendements en nitrates soient faibles, ceux-ci peuvent avoir un impact important sur le transport des oxydes d'azote et la chimie de l'ozone troposphérique en raison du fort taux d'émission de leurs précurseurs mais également des durées de vie élevées des nitrates étudiés.

- L'étude de la réactivité des COV vis-à-vis du radical nitrate, qui constitue l'autre source majeure de nitrates organiques dans l'atmosphère. Ce travail a consisté d'une part en le développement d'une relation de type structure-réactivité permettant de prévoir la réactivité de COV n'ayant fait l'objet d'aucune étude expérimentale, et d'autre part en la détermination expérimentale des cinétiques et des mécanismes d'une sélection de COV oxygénés en vue de compléter la base de données utilisée pour la paramétrisation de la SAR. Le développement de cette SAR permet aujourd'hui de prévoir assez précisément les vitesses d'oxydation de nombreux COV par le radical NO_3 et ainsi d'évaluer l'importance de cette voie (qui conduit à une formation importante de nitrates organiques comme l'a confirmé l'étude expérimentale sur une série de COV oxygénés insaturés) en comparaison des voies d'oxydation initiées par le radical OH et par l'ozone. De plus, l'utilisation de cette SAR permettra également d'avoir une meilleure estimation des durées de vie globales des COV et ainsi de mieux évaluer à quelles échelles de temps et d'espace les nitrates organiques sont formés dans l'atmosphère.
- L'étude de la réactivité des kétonitrates, nitrates di-fonctionnels qui représentent une fraction significative des nitrates totaux dans l'atmosphère. Ces travaux constituent la première étude complète sur la réactivité atmosphérique des kétonitrates qui inclue les cinétiques et les mécanismes de dégradation des kétonitrates par leurs deux principaux puits, à savoir la photolyse et la réactivité avec OH. Ces travaux ont montré que les kétonitrates présentent des durées de vie relativement courtes (de l'ordre de quelques heures) et qu'ils ne pourront ainsi pas être transportés sur de longues distances. Par ailleurs, l'étude des produits de photolyse, qui est le principal puits des kétonitrates, a révélé que celle-ci conduit à une libération importante des NOx.
- La modélisation des sources et des puits des nitrates organiques. L'évolution de la distribution de l'azote réactif a été simulée dans le panache de deux mégapoles : Mexico et Paris. Les simulations ont été conduites à l'aide d'un modèle de boîte, incluant la description la plus détaillée possible de l'oxydation des composés organiques. Ces simulations ont permis d'examiner la production d'espèces organiques réservoirs de NOx. Les résultats des simulations montrent une forte production d'espèces organiques azotés dans le panache, comparable à celle liée à la production d'acide nitrique. Les simulations confirment que le PAN et les nitrates monofonctionnels sont d'importants contributeurs au bilan de l'azote organique. Néanmoins, une fraction importante des espèces organiques azotés simulées sont des composés di-fonctionnels, en particulier des kéto-nitrate et des hydroxy-nitrates. Les simulations indiquent ainsi que ces composés polyfonctionnels pourraient jouer un rôle déterminant dans le transport à longue distance des NOx.

Un des objectifs du projet portait sur l'évaluation de l'impact de la redistribution géographique des NOx induite par les nitrates organiques sur le bilan des oxydants à l'échelle continentale. Pour cela, un mécanisme simplifié basé sur le mécanisme explicite mentionné ci-dessus, devait être développé et intégré dans le modèle de chimie-transport CHIMERE. Cette dernière partie n'a pu être réalisée faute de temps. Toutefois, ce travail sera poursuivi dans le cadre d'autres projets. En effet, il est prévu de réaliser des tests de sensibilité au piégeage des NOx par les nitrates organiques dans le cadre du projet OLDAIR également financé par le programme Primequal et qui se termine en 2013. De plus, le projet ONCEM (Organic Nitrates ChEMistry) a été soumis cette année à l'ANR afin de poursuivre ces travaux sur les sources et les puits des nitrates organiques. Ce projet rassemble le même consortium que celui mis en place pour ce projet en couplant des expériences de laboratoire, des calculs théoriques et de la modélisation. A cela s'ajoute également du développement instrumental pour la mesure des nitrates organiques polyfonctionnels sur le terrain et au laboratoire.

Si ce projet, qui est actuellement sur liste complémentaire, est financé, il permettra de faire une avancée encore plus significative dans la compréhension de l'impact de la chimie des nitrates organiques sur le transport de l'azote réactif et d'aboutir à l'élaboration d'un outil de modélisation opérationnel pour décrire la distribution géographique des NOx et son impact sur les bilans d'ozone.

IV. Valorisation

Les résultats de ce projet ont fait l'objet de nombreuses valorisations au travers de la publication d'articles dans des journaux de rang A (5 publiés, 2 soumis) et de la participation à des colloques nationaux et internationaux (7 communications orales et 8 communications par affiche). Par ailleurs, le travail réalisé a fait l'objet de 2 stages de Master 2 et d'une thèse.

SYNTHESIS NOTE

STUDY OF SOURCES AND SINKS OF ORGANIC NITRATES FOR A BETTER DESCRIPTION OF THE LONG-RANGE TRANSPORT OF REACTIVE NITROGEN BY MODELS

Programme PRIMEQUAL

PI of the project: B. Picquet-Varrault

Scientific partners:

B. Aumont, I. Coll, J-F Doussin (LISA)

G. Le Bras, N. Butkovskaya (ICARE)

M-T. Rayez, J-C. Rayez (ISM)

I. Scientific context

Photo-oxidant pollution and smog events lead to the degradation of air quality. These events result from the photodegradation of VOC in presence of NO_x which produce ozone, secondary organic compounds and other species which are environmentally and healthy damaging.

The intensities of the precursors (VOC and NO_x) sources are extremely variable with time and space. In particular, NO_x which are mainly emitted by anthropogenic activities, have very high concentrations in urban and industrial areas. However, mixing ratios of these species are also affected by the long-range transport of reservoirs of reactive nitrogen, such as organic nitrates.

Organic nitrates are formed in NO_x rich air by the degradation of hydrocarbons initiated by OH (daytime) and NO₃ (night-time) radicals. Since they have lifetimes of the order of several days or weeks, they may behave as reservoirs for reactive nitrogen by undergoing long-range transport in the free troposphere before decomposing to release NO_x in remote regions. They, therefore, play a key role in the distribution of the reactive nitrogen and consequently in the ozone formation and distribution in remote areas. For these reasons, a detailed understanding of the organic nitrates formation and loss processes is needed.

However, there is a strong lack of experimental data on the sources and sinks of organic nitrates which affects the reliability of the prediction of NO_x distribution by chemistry-transport models. Consequently, this project aimed at providing new kinetic and mechanistic data by performing theoretical calculations and experiments in flow reactors and simulation chambers. Moreover, the impact of these new data on the NO_x distribution will be evaluated using a OD chemical model and a chemistry-transport model.

II. Objectives of the project

In order to have an accurate estimation of tropospheric ozone distribution using chemistry-transport models, a detailed knowledge on the sources and fates of the organic nitrates is needed. However, the available data about the atmospheric chemistry of these compounds are limited and often highly uncertain. Thus, the objectives of the project were:

- Determination of experimental and theoretical yields of organic nitrates arising from reactions RO₂ + NO; the temperature and pressure dependency of these yields have also been studied.

- Study of the reaction rates and mechanisms of the oxidation of key VOCs by NO₃ radical. Formation yields of the obtained organic nitrates have also been studied.
- Determination of the atmospheric lifetimes of relevant polyfunctional organic nitrates.
- Assimilation of the obtained data into an explicit model that describes the evolution of the reactive nitrogen and in particular that of the organic nitrates. The evolution of the reactive nitrogen on different urban and continental plumes remains to be studied by integrating the obtained mechanism into a box simulation model. This step will also highlight the organic nitrates that should be deeply studied because of their significant presence within the plumes.
- Finally, evaluation of the impact that the geographical redistribution of NO_x, induced by the organic nitrates, has on the continental photo-oxidants balance.

III. Main results

This project has provided numerous results which have significantly improved the knowledge of the reactivity of organic nitrates. Major results are:

- The experimental study in a turbulent flow reactor has provided yields of organic nitrates arising from RO₂ + NO reactions for small peroxy radicals (< C₄) over the pressure and temperature ranges of the whole troposphere. In most cases, the dependence in pressure and temperature was studied for the first time. Moreover, the theoretical approach allowed one to provide qualitative rules to predict the influence of alkyl (branching and length) and oxygenated groups on the yield of organic nitrates. In conclusion, it appears that, although yields of these organic nitrates are small, they may significantly affect the budget of NO_x because emission rates of their precursors (eg. CH₄, C₂H₆) are high. In addition, lifetimes of these organic nitrates being quite long, they can be transported down-wind and release NO_x into weakly anthropized areas.
- The reactions of VOCs with NO₃ radicals, which are the other major source of organic nitrates in the troposphere, have been studied in simulation chambers. Kinetic and mechanistic data have been provided for a series of unsaturated oxygenated compounds. In addition, these data were used together with all previously published ones to develop a new structure-activity relationship (SAR) that allows predicting, with a good accuracy, rate constants which have never been subject to any experimental determination. This tool allows us to evaluate the rates of the NO₃-oxidation processes for a large number of VOCs which are used to: 1) determine, for each VOC, whether this reaction is a significant formation pathway of organic nitrates, and 2) estimate the time and spatial scales to which these organic nitrates will be formed in the atmosphere.
- The reactivity of a family of polyfunctional nitrates, carbonyl nitrates, which significantly contribute to the budget of reactive nitrogen in urban and continental plumes, has been studied in simulation chambers. Kinetic and mechanistic data were provided for their photolysis and their reaction with OH radicals. From this study, it was concluded that carbonyl nitrates which rapidly photolyse, have shorter atmospheric lifetimes than the corresponding alkyl nitrates. So, they appear to be less efficient NO_x reservoirs. In addition, it was shown that when carbonyl nitrates photolyse, they release NO_x.

- An explicit chemical scheme that describes the evolution of nitrogenous reservoirs at various spatial scales, has been developed. In addition, box model simulations have been conducted to explore the reactive nitrogen budget in the plume of two megacities: Mexico and Paris. These simulations have shown that the production of organic nitrates is comparable to that of nitric acid, indicating that these compounds significantly contribute to the reactive nitrogen budget. Among these organic nitrates, PAN and alkyl nitrates are major contributors. However, polyfunctional nitrates, such as carbonyl and hydroxyl-nitrates have been shown to be produced with significant concentrations, suggesting that they also may play a key role in the long-range transport of NO_x.

One of the objectives of the project was to evaluate the impact that the geographical redistribution of NO_x, induced by the organic nitrates, has on the continental photo-oxidants balance. To do that, a simplified scheme which should preliminary be validated by comparison with the explicit scheme, had to be developed and introduced into the chemical-transport model CHIMERE. But, due to lack of time, this part of the project could not be carried out. However, this work will be continued in OLDAIR project which ends in 2013 and which has also been supported by the PRIMEQUAL program. In addition, a new project, called ONCEM (Organic Nitrates ChEMistry) has been submitted to the ANR in order to continue the study of the chemistry of organic nitrates. This project gathers the same consortium (LISA, ICARE, ISM) as that of the present project. If this new project is supported, we expect that these three additional years will allow us to significantly improve the knowledge on the chemistry of organic nitrates and to provide an improved version of the CHIMERE model which will precisely describe the distribution of NO_x and the formation of ozone at regional and continental scales.

IV. Communications and publications

Main results of this project have been published and/or presented during international conferences. Altogether, 5 papers have been published in peer reviewed journals and 2 papers have recently been submitted. In addition, 7 talks have been given and 8 posters have been presented in national and international conferences. Finally, one PhD thesis and two Master degree stages have contributed to this project.

RAPPORT FINAL

I. DESCRIPTIF DU PROJET

1. Contexte scientifique

L'oxydation dans la troposphère des composés organiques volatils (COV) en présence d'oxydes d'azote (NOx) conduit à la formation d'ozone et d'autres photooxydants tels que les aldéhydes et les nitrates de peroxyacyles (PANs). Or, il est aujourd'hui unanimement reconnu que ces composés sont irritants et /ou cancérigènes et qu'ils participent à la dégradation de la qualité de l'air lors des épisodes de « smogs photochimiques » (*Hendry and Kenley 1977*) ou par l'augmentation du niveau de fond de l'ozone troposphérique.

Parmi les composés précurseurs des photooxydants atmosphériques, les COV présentent à la fois des sources naturelles et anthropiques tandis que les oxydes d'azote sont principalement émis dans l'atmosphère par des sources liées aux activités humaines. Ainsi, dans les régions éloignées des zones d'activités anthropiques, on peut observer que les niveaux de concentrations des NOx chutent drastiquement jusqu'à des valeurs de l'ordre de quelques centaines de ppt. La production d'ozone devient alors limitée par les NOx. Dans ces conditions, l'apport par le transport longue distance d'azote réactif dans des zones faiblement émettrices est un phénomène qui aura un fort impact sur le régime chimique de production d'ozone.

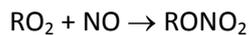
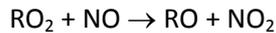
Les modèles de chimie-transport (CTM) sont aujourd'hui les outils de référence pour décrire le transport longue distance des polluants atmosphériques et prévoir leur impact sur les bilans de photooxydants atmosphériques à l'échelle régionale, continentale ou globale. Toutefois, pour que ces modèles puissent quantifier et prévoir correctement les niveaux de concentrations de l'ozone troposphérique, ils doivent impérativement intégrer une description fiable des sources, du transport et des puits de l'azote réactif et en particulier des nitrates organiques. En effet, des récents travaux de modélisation ont étudié l'impact des émissions de COV biogéniques sur la formation d'ozone en Europe et aux Etats-Unis (*Horowitz et al. 2007; Curci et al. 2009*). Ces travaux ont montré que les niveaux d'ozone sont extrêmement sensibles à la chimie des nitrates formés par la dégradation de l'isoprène et que les incertitudes actuelles sur la chimie de ces nitrates sont en grande partie responsables de l'erreur sur l'estimation des niveaux d'ozone par ces modèles.

Les nitrates organiques (RONO₂) sont des espèces azotées assez peu réactives. Elles présentent donc une durée de vie troposphérique suffisante pour assurer le rôle de vecteurs du transport des NOx sur de longues distances. En effet, contrairement aux peroxy-nitrates (RO₂NO₂) qui se décomposent rapidement à température ambiante, les nitrates organiques sont peu sensibles à la température (*Hiskey et al. 1991*). Mais comme tout composé organique, ils peuvent être photolysés et oxydés par les oxydants atmosphériques, libérant ainsi des oxydes d'azote plus ou moins loin de leur zone d'émission ou de production. En ce qui concerne plus particulièrement les nitrates d'alkyle, les études expérimentales menées par *Becker and Wirtz 1989, Turberg et al. 1990, Clemitshaw et al. 1997* et *Talukdar et al. 1997* sur la photolyse et la réactivité avec OH de ces composés ont montré que leurs durées de vie troposphérique varient entre quelques jours pour les plus réactifs et un mois pour le nitrate de méthyle. Ces composés peuvent donc être transportés au niveau régional voire continental. Il a d'ailleurs été observé, lors de campagnes de terrain menées dans des régions

éloignées des zones anthropiques, qu'une partie significative des NO_y (30-70%) pouvait provenir des nitrates organiques (*Madronich and Calvert 1990*).

Les nitrates organiques sont produits dans l'atmosphère par l'oxydation des composés organiques en présence d'oxydes d'azote via deux processus majoritaires :

- l'oxydation des COV par les oxydants atmosphériques produit des radicaux peroxydes RO₂ qui réagissent rapidement avec NO suivant deux voies,



La voie conduisant à la formation de radicaux alcoxydes RO est généralement très majoritaire mais la formation des nitrates peut représenter jusqu'à 35 % de la réaction totale pour les radicaux peroxydes possédant de longues chaînes carbonées (*Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000*).

- l'oxydation des COV insaturés par le radical nitrate conduit, par addition de NO₃ sur la double liaison, à la formation de radicaux nitrés qui peuvent ensuite évoluer vers la formation de nitrates organiques.

Parmi les nitrates ainsi formés, on trouve des nitrates d'alkyle, mais également des nitrates organiques multifonctionnels tels que les nitrates d'hydroxyalkyle issus de l'oxydation des alcanes et des alcènes impliquant entre autres des processus d'isomérisation (*Arey et al. 2001*), les dinitrates issus de l'oxydation de COV insaturés par le radical nitrate ou encore les nitrates oxygénés issus de l'oxydation par NO₃ de composés oxygénés insaturés (*Noda et al. 2000; Scarfogliero et al. 2006*). Les nitrates organiques totaux peuvent ainsi constituer une fraction significative de la matière organique oxydée comme l'ont montré des simulations faites avec le modèle explicite GECKO-A (*Aumont et al. 2005*).

Or, comme cela a été mentionné précédemment, les données expérimentales concernant les sources et les puits des nitrates organiques sur lesquelles reposent les modèles CTM sont extrêmement lacunaires et souvent entachées d'erreurs (*Horowitz et al. 2007*). Le manque de données porte plus particulièrement sur les points suivants :

- En ce qui concerne les processus de formation des nitrates organiques par la réaction des radicaux peroxydes (RO₂) avec NO, un certain nombre d'études ont été menées pour déterminer les rapports de branchement entre les deux voies possibles, à savoir la formation d'un nitrate organique (RONO₂) et celle d'un radical alcoxyde (RO). Toutefois, un certain nombre de désaccords ont été observés dans la littérature et les données portent sur un nombre restreint de radicaux RO₂. De plus, il existe très peu d'études sur la dépendance en température et en pression de ces processus et les données existantes ne couvrent qu'un domaine étroit de température qui ne permet pas une extrapolation fiable aux températures et pressions de la moyenne et de la haute troposphère.
- La deuxième source majeure de nitrates organiques dans la troposphère est l'oxydation des COV insaturés par le radical NO₃. Or la chimie initiée par le radical nitrate a fait l'objet de beaucoup moins d'études que celle initiée par le radical OH. C'est pourquoi les cinétiques et les mécanismes d'oxydation de nombreux COV insaturés (et notamment les COV insaturés fonctionnalisés) restent encore assez mal connus, ce qui a pour conséquence directe une

mauvaise description de la vitesse et des rendements de formation des nitrates organiques par les modèles atmosphériques.

- Enfin, pour pouvoir prévoir à quelle échelle de temps et d'espace les NO_x sont « libérés » dans l'atmosphère par la dégradation des nitrates organiques, il est indispensable de connaître la durée de vie atmosphérique de ces derniers. Toutefois, la plupart des études menées sur la réactivité des nitrates organiques ont porté sur des nitrates d'alkyle et les études réalisées pour des nitrates bi-fonctionnels sont rares.

2. Rappel des objectifs du projet

Les objectifs de ce projet sont donc de mieux caractériser les processus de formation et de destruction des nitrates organiques afin d'évaluer le rôle de ces espèces réservoirs dans la redistribution des NO_x à longue distance. Plus précisément, il s'agit :

- de déterminer les rendements de formation des nitrates organiques par les réactions de type RO₂ + NO grâce à des expériences en réacteur à écoulement. Ces expériences permettent en particulier d'étudier la dépendance en température et en pression des rendements de nitrates. De plus, des calculs théoriques sont menés en parallèle et les rendements obtenus seront comparés aux valeurs expérimentales (parties II.1 et II.2).
- d'étudier les vitesses et les mécanismes d'oxydation des COV insaturés par le radical NO₃ et de déterminer les rendements de formation des nitrates organiques par ces processus par des expériences en chambre de simulation (partie II.3).
- d'étudier la photolyse et l'oxydation par OH de nitrates organiques fonctionnalisés par des expériences en chambres de simulation afin d'améliorer la connaissance de leurs durées de vie troposphériques (partie II.4).
- d'assimiler l'ensemble des données expérimentales disponibles au sein d'un mécanisme chimique décrivant de façon explicite l'évolution de l'azote réactif en général et des nitrates organiques en particulier. Ce mécanisme sera inséré dans un modèle de boîte et des simulations seront réalisées pour caractériser l'évolution de l'azote réactif dans différents types de panaches urbains et continentaux (partie II.5).
- d'évaluer l'impact de la redistribution géographique des NO_x induite par les nitrates organiques sur le bilan des oxydants à l'échelle continentale. Un mécanisme simplifié sera développé dans ce but, en se fondant sur le mécanisme explicite mentionné ci-dessus. Les évaluations seront conduites à l'aide du modèle de chimie/transport CHIMERE, dans lequel ce mécanisme simplifié sera intégré. Cette dernière partie n'a pu être réalisée faute de temps.

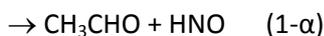
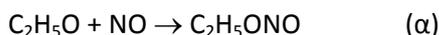
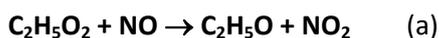
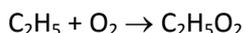
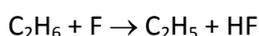
II. RESULTATS OBTENUS

1. Etude expérimentale de la formation des nitrates organiques par les réactions $\text{RO}_2 + \text{NO}$

1.1. Méthodologie

Les expériences ont été effectuées en réacteur à écoulement turbulent couplé à un spectromètre de masse à ionisation chimique (CIMS), développé à ICARE. L'écoulement turbulent permet d'opérer dans un large domaine de pression et de température (50-760 Torr, et 220-350 K). Le réacteur ion-molécule couplé au réacteur turbulent peut fonctionner en mode négatif (par ex. ionisation par SF_6^-) ou positif (par ex. ionisation par transfert de proton (PTR) à partir de H_3O^+).

Les protocoles expérimentaux sont comparables pour les différentes réactions étudiées. Celui suivi dans l'étude de la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ par la réaction $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ est détaillé ici, à titre d'exemple. Les principales réactions dans le réacteur turbulent sont les suivantes :



Le rendement en nitrate d'éthyle de la réaction (1b), ou rapport de branchement, $\beta = k_{1b}/k_{1a}$, est obtenu par mesure des rapports des concentrations des produits formés:

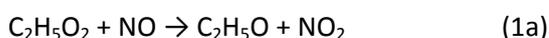
$$\beta = \Delta [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2] / \Delta [\text{NO}_2]; \quad \beta = \alpha \Delta [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2] / \Delta [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}];$$

$$\beta = (1-\alpha) \Delta [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2] / \Delta [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Le spectromètre de masse est étalonné pour ces produits par leur introduction à des débits connus dans le réacteur (NO_2 , CH_3CHO) ou leur production *in situ* par la réaction $\text{F} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en présence de NO_2 ou NO ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$). Les produits CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ sont détectés à la fois en mode positif (ionisation par PTR) et en mode négatif (ionisation par F^- produit à partir de NF_3). NO_2 est détecté en mode négatif (ionisation par SF_6^-). L'ionisation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ et des autres nitrates par F^- , jamais considérée auparavant, s'est révélée être une méthode de détection sélective et sensible des nitrates organiques.

1.2. Réactions des radicaux alkyl peroxy avec NO

a- Le radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$



Le rapport de branchement $\beta = k_{1b}/k_{1a}$, a été déterminé dans les gammes de pression et température 100-600 Torr et 223-298 K, respectivement.

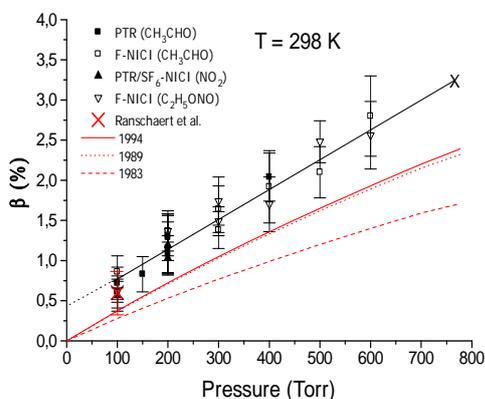


Figure 1

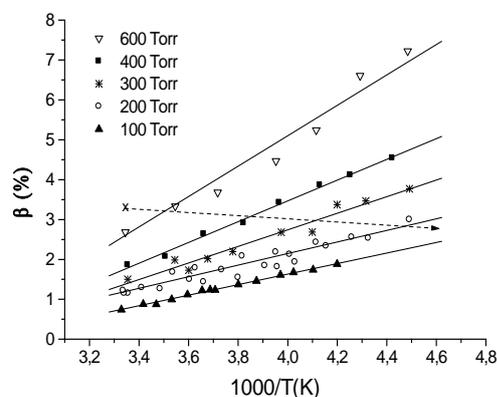


Figure 2

La figure 1 montre les valeurs de β obtenues à 298 K en fonction de la pression en utilisant différents modes de détection des produits (PTR, ionisation par F^- , SF_6^-). Nos valeurs sont en très bon accord avec l'unique détermination existante, obtenue à la seule pression de 100 Torr (Ranschaert et al., 2000). On note également que nos valeurs sont de 1,5 à 2 fois supérieures à celles estimées à partir de la relation structure-réactivité la plus récente d'Atkinson 1992 (courbe en trait plein). La figure 2 représente l'ensemble des valeurs de β obtenues à différentes pressions et températures. On en déduit l'expression suivante de β applicable aux pressions et températures de la troposphère :

$$\beta(P,T)(\%) = k_{1b}/k_{1a} = (3.88 \times 10^{-3} \cdot P(\text{Torr}) + 0.365) \cdot (1 + 1500(1/T(K) - 1/298))$$

Cette expression montre que β ne varie que faiblement de la surface terrestre (3,3%) à la haute troposphère (2.8%). Il en est de même de la constante de vitesse de la réaction (1b) de formation de $C_2H_5ONO_2$ ($k_{1b}(P,T) \approx 0.01 k_1(T) \cdot \beta(P,T)$) qui varie de $2,8 \times 10^{-13}$ à $3,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b- Le radical *iso*- $C_3H_7O_2$



Le radical *iso*-propyl peroxy est produit dans le réacteur par la réaction $H + \text{propène}$ en présence d'oxygène. Le rapport de branchement $\beta = k_{2b}/k_{2a}$, a été déterminé à 298 K dans la gamme de pression 55-500 Torr.

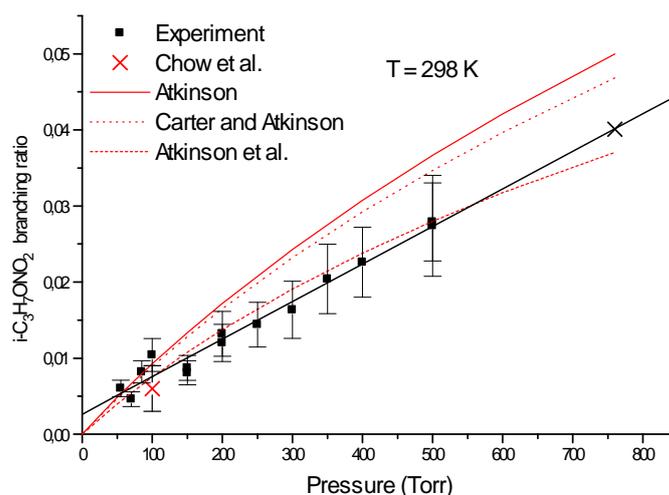


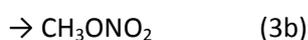
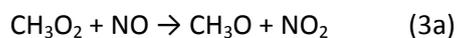
Figure 3

Les valeurs de β obtenues (figure 3) conduisent à l'expression suivante, à 298 K, en fonction de la pression :

$$\beta(P, 298)(\%) = k_{2b}/k_{2a} = (4.93 \pm 0.24) \times 10^{-3} \cdot P(\text{Torr}) + (0.265 \pm 0.067)$$

Ces données sont en très bon accord avec l'unique autre détermination obtenue à la seule pression de 100 Torr (*Chow et al. 2003*). Ces données peuvent aussi être comparées à celles estimées par les fonctions empiriques successives d'*Atkinson et al.* (Figure 3). Par ailleurs, la combinaison de notre valeur de β à 760 Torr et 298 K ($\approx 4\%$) et de celle de *Chow et al.* à 100 Torr et 210 K ($\approx 2\%$) indique que la constante de vitesse de la réaction (2a) de formation de l'iso-C₃H₇ONO₂ ($k_{2b} \approx 0.01 \cdot k_2(T) \cdot \beta(P,T)$), varie peu dans la troposphère : $k_{2b} = 3.6 \times 10^{-13}$ et $3.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement, à la surface et dans la haute troposphère.

c- Le radical CH₃O₂



Le radical methyl peroxy est produit dans le réacteur par la réaction F + CH₄ en présence d'oxygène. Le rapport de branchement $\beta = k_{3b}/k_{3a}$ a été déterminé entre 50 et 500 Torr et entre 223 et 300 K.

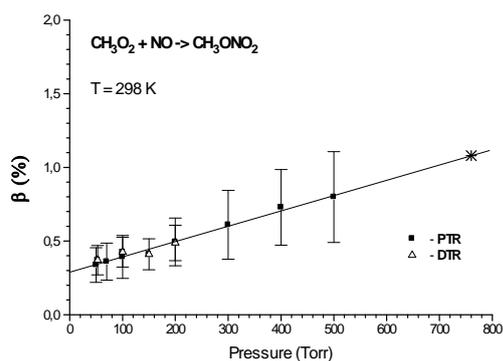


Figure 4

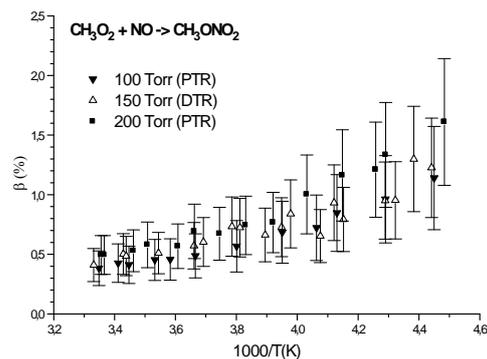


Figure 5

La figure 4 représente les valeurs de β obtenues en fonction de la pression à 298 K. La dépendance linéaire observée correspond à l'expression :

$$\beta (P) = (1.03 \pm 0.04) \times 10^{-3} \cdot P (\text{Torr}) + (0.29 \pm 0.01)$$

La figure 4 montre les valeurs de β en fonction de la température à 3 pressions (100, 150 et 200 Torr). La considération des différentes erreurs de mesures et des incertitudes sur les constantes de vitesses des systèmes réactionnels utilisés dans l'étude a conduit à proposer pour β la valeur moyenne suivante qui est applicable aux pressions et températures de la troposphère entière :

$$\beta = (1.0 \pm 0.7)\%$$

Ces résultats constituent la première observation de la formation de CH_3ONO_2 dans la réaction (3). Seule une limite supérieure de β de 3% à 298 K et 100 Torr avait été publiée auparavant (Scholtens et al. 1999).

d- Les radicaux (1 + 2) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$

Le rapport de branchement de la formation des nitrates dans la réaction des isomères 1- et 2-butyl peroxy avec NO a été mesuré à 298 K en fonction de la pression.

Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 6. Elles augmentent de 1,5% à 100 Torr à 5,5% à 760 Torr. On a reporté également sur cette figure nos valeurs de β pour la formation à 298 K des méthyl, éthyl et iso-propyl nitrates ainsi que celles d'Atkinson et al pour les (2 + 3) pentyl nitrates. On observe que pour ces alkyl nitrates à courte chaîne les rapports de branchement augmentent avec la pression ainsi qu'avec le nombre d'atomes de carbone des nitrates, en accord avec le mécanisme proposé pour leur formation (voir étude théorique, § 2).

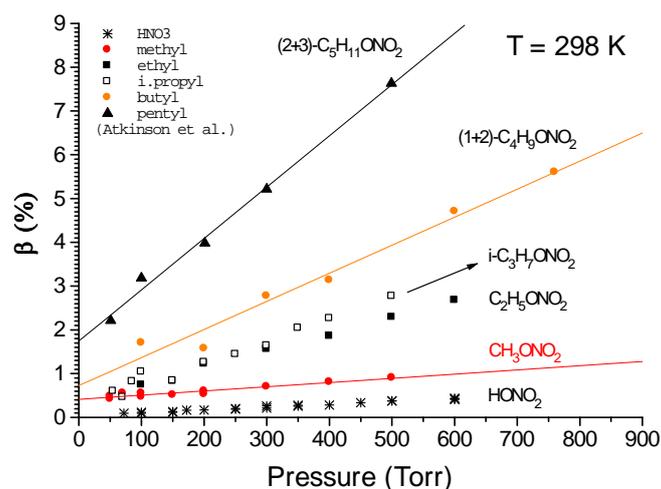
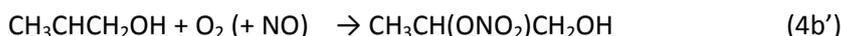
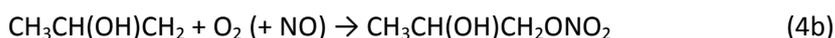
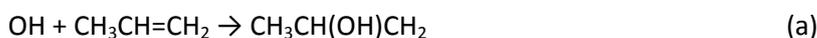


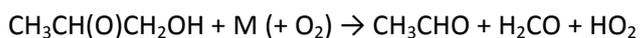
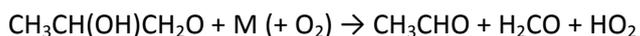
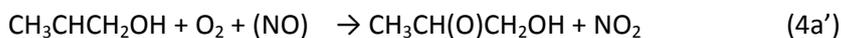
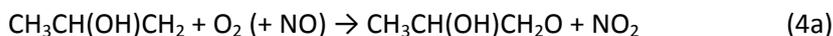
Figure 6

1.3. Réaction des radicaux hydroxypropyl peroxy avec NO

La formation des hydroxynitrates dans l'oxydation du propène par OH a fait l'objet, d'une part, de l'étude du mécanisme de la réaction initiale d'addition OH + propène, et d'autre part, d'une tentative de mesure du rapport de branchement de la réaction hydroxypropyl peroxy + NO. Deux nitrates isomères sont formés du fait de l'addition du radical OH sur les deux sites carbonés insaturés du propène :



Les voies majoritaires conduisent, elles, à la formation de produits finaux identiques:



L'analyse quantitative des produits finaux CH_3CHO et H_2CO ne permet donc pas de connaître le rapport de branchement des voies initiales (a) et (b) qui définit les taux de production des deux nitrates isomères. Ces taux ont cependant un certain impact atmosphérique car ces nitrates isomères ont des vitesses de perte sensiblement différentes dans l'atmosphère par réaction avec OH et capture en phase liquide, qui sont les principaux puits atmosphériques de ces nitrates.

Le rapport de branchement des voies (a) et (b) a pu être déterminé par marquage isotopique par l'oxygène 18 des produits finaux CH₃CHO et H₂CO issus de la réaction des radicaux ¹⁸OH avec le propène. Le rapport de branchement $k_b/(k_a + k_b)$ a été trouvé égal à 0.51 ± 0.03 à 298 K dans le domaine de pression 60-400 Torr. Ce rapport est très différent de la valeur 0.87, valeur de référence estimée à partir d'une relation structure-réactivité (Peeters *et al.* 2007).

De plus, le rapport de branchement des deux nitrates isomères, $\beta = (k_{4b} + k_{4b'})/(k_{4a} + k_{4a'})$, a fait l'objet de mesures à 298 K en fonction de la pression entre 50 et 600 Torr (Figure 7).

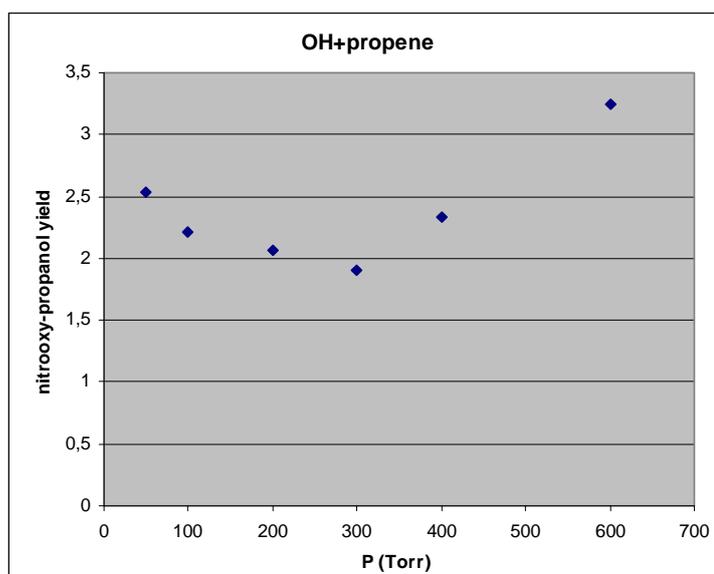


Figure 7

Les valeurs obtenues se situent entre 2 et 3% mais la courbe observée en fonction de la pression présente une forme inattendue avec un minimum au voisinage de 300 Torr. Ce comportement n'a pu être expliqué et nécessite de nouvelles études qui n'ont pu être réalisées dans le temps imparti au projet.

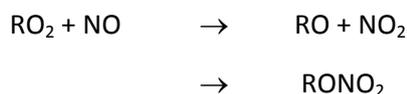
1.4. Impacts atmosphériques

Bien que faibles, les rendements en nitrates obtenus dans le cadre du projet pour les réactions de NO avec les radicaux alkyl peroxy de petite taille ($1 \leq C \leq 4$) peuvent avoir un impact important sur le transport des oxydes d'azote et la chimie de l'ozone troposphérique en raison des taux de production et des durées de vie élevés des nitrates étudiés. Les taux de production élevés résultent de taux d'émission élevés de leurs précurseurs : précurseurs directs (méthane, éthane propane et butane), et indirects (autres COVs dont l'oxydation conduit aussi à la production des radicaux intermédiaires CH₃O₂, C₂H₅O₂, iso-C₃H₇O₂, C₄H₉O₂). Les durées de vie varient de quelques jours (nitrates d'éthyle, d'iso-propyle, de butyle) à un mois (nitrate de méthyle). Par ailleurs, les rendements en nitrates déterminés dans ce travail aux pressions et températures de la troposphère entière sont nécessaires pour évaluer les impacts car les durées de vie élevées des précurseurs de ces nitrates, tels que le méthane et l'éthane, font que ces nitrates sont produits dans la troposphère entière.

2. Etude théorique de la formation des nitrates organiques par les réactions RO₂ + NO

2.1. Méthodologie

La détermination détaillée de la surface d'énergie potentielle (SEP) la plus basse de chacun des systèmes étudiés est la clef de la compréhension de la réactivité des systèmes RO₂ + NO conduisant, soit à l'échange d'oxygène entre les structures RO et NO, soit à la formation d'un nitrate RONO₂ :



Il est raisonnable de penser que la forme générique de la topologie de cette SEP est approximativement la même, quelles que soient la nature et de la taille du substituant radical R. Nous avons donc, dans un premier temps, entrepris d'utiliser une approche semi-empirique, peu consommatrice de temps calcul, permettant ainsi de s'affranchir qualitativement de la nature et de la taille de R (tout au moins pour des R pas trop grands : une dizaine d'atomes plus lourds que H). Notre choix s'est porté sur la méthode RM1 (Recife Model 1, *Rocha et al. 2006*) dont les succès établis apportent un certain crédit à nos résultats. Cette approche doit nécessairement être complétée par un traitement raisonné de la corrélation non dynamique afin que, d'une part, la fonction d'onde globale s'adapte aux diverses structures intermédiaires à couches ouvertes variables rencontrées le long du chemin réactionnel et, d'autre part, elle corrèle correctement avec les divers paliers asymptotiques. Ce traitement impose la prise en compte d'un espace actif minimal mais judicieusement choisi pour effectuer un calcul utile dit d'interaction de configurations.

2.2. Diagramme de corrélation et valeurs énergétiques critiques pour ces réactions

Le diagramme de corrélation, présenté dans la figure 8, donne la plupart des éléments importants de ces processus. Les positions relatives des divers points stationnaires (minimums et cols) présentés sur cette figure concernent le système HO₂ + NO. Bien entendu, la structure et la position énergétique des points stationnaires des diverses surfaces associées à différents R sont confirmées par une approche de la fonctionnelle densité (DFT) utilisant une base suffisamment étendue assurant, sinon la convergence quantitative des résultats, tout au moins une certaine confiance dans une analyse comparative de ceux-ci pour des systèmes homologues (par exemple, pour des R de même nature).

Ce diagramme met en évidence la formation, dans un premier temps, de complexes ROONO de configurations *cis* et *trans* par rapport à la liaison interne O-N, le groupement R se trouvant en position perpendiculaire par rapport au plan O-O-N-O. Aucune barrière d'énergie significative n'apparaît lors de l'approche des réactifs RO₂ et NO. Ces deux complexes *cis* et *trans* peuvent s'interchanger via une barrière notée TS_{cis/trans} située énergétiquement plus bas que les réactifs RO₂ + NO. Ces deux structures ROONO *cis* et *trans* sont topologiquement reliées aux produits, mais seule la barrière TS1_{cis} est située à un niveau d'énergie inférieur à celui des réactifs. Dans la seconde partie de ce diagramme (au-delà des barrières TS1_{cis et trans}), le chemin réactionnel est relativement plat dans la direction des produits de dissociation RO + NO₂ avec la présence d'un puits profond, protégé par une faible barrière (d'existence discutable ?) conduisant au nitrate (qui lui est bien réel).

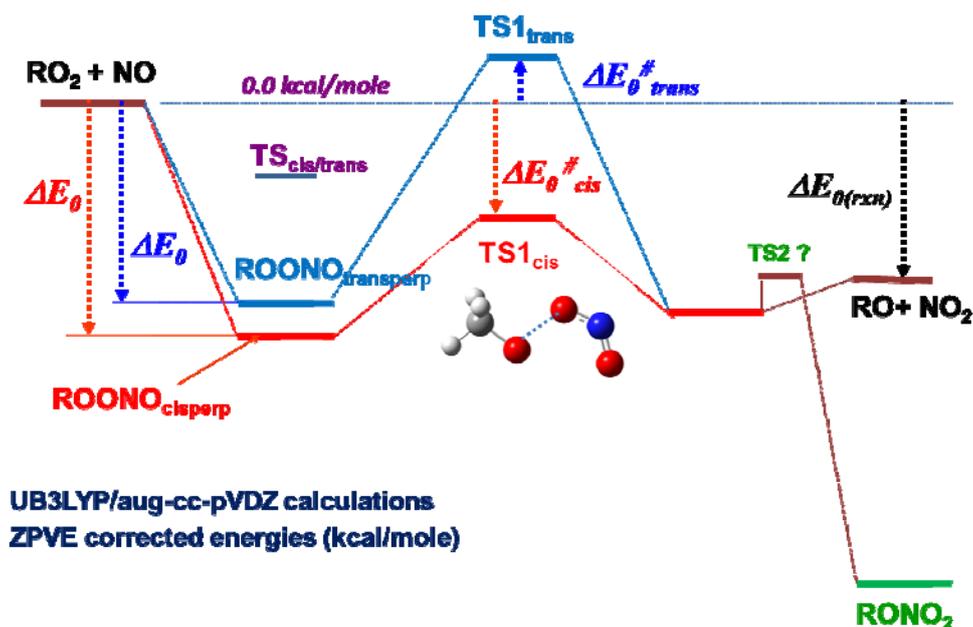


Figure 8 : Diagramme de corrélation générique pour la réaction $RO_2 + NO$.

Nous avons exploré les systèmes d'une large famille de radicaux peroxydes RO_2 où les groupements R sont des alkyl linéaires et ramifiés, l'objectif ultime étant de déterminer l'influence de la longueur et de la ramification de la chaîne alkyle sur le rapport de branchement entre la voie dissociative $RO + NO_2$ et la formation du nitrate $RONO_2$. Le rôle des substituants hydroxylés et carbonylés présents dans R en position β de la liaison C-O-O est aussi considéré dans ce travail, car ces structures sont susceptibles de jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique.

Le tableau 1 donne les énergies (point zéro de vibration inclus et température = 0K) des diverses structures stationnaires par rapport à celle des réactifs. Ces valeurs sont les résultats de calculs DFT-UB3LYP/aug-cc-pVDZ, les géométries moléculaires étant totalement optimisées. Cinq conclusions émergent de cette étude :

i) Quel que soit le substituant radical R, la formation du nitrate correspondant est très exothermique, par environ 48 kcal/mol

ii) Quel que soit le radical R, le chemin mettant en jeu le complexe $ROONO_{cis}$ est très favorisé par rapport à celui de la voie $ROONO_{trans}$. On peut donc, dans un premier temps, ignorer cette dernière. On notera que le complexe *cis* est énergétiquement plus bas que le *trans* d'environ 1.5 kcal/mol. Ce parallèle « position du minimum/hauteur de barrière » est en accord avec ce que les chimistes organiciens appellent le « postulat de Hammond ».

iii) Dans le cas de radicaux alkyle peroxydes, la barrière $TS1_{cis}$ gouvernant la formation des produits est d'autant plus basse que l'on évolue des radicaux R tertiaires aux radicaux secondaires, puis primaires.

iv) Les radicaux peroxydes contenant des groupes carbonyles (C=O) sont plus réactifs que des radicaux peroxydes hydroxylés, qui sont eux-mêmes plus réactifs que des radicaux peroxydes alkylés.

v) Le rationnel de cette étude réside dans le fait que les énergies des processus $RO_2 + NO = RO + NO_2$ varient dans le même sens que la hauteur des barrières $TS1_{cis}$. Plus la barrière est basse, plus le

processus est exothermique. Par suite, la seule connaissance de la barrière permet de prédire l'aptitude à la formation des produits RO + NO₂, indépendamment de celle du nitrate (voir la discussion qui suit).

R	$\Delta E_0^{\text{ROONOcp}}$	$\Delta E_0^{\text{ROONOtrp}}$	$\Delta E_0^{\text{RONO}_2}$	$\Delta E_0^{\text{cis RO-ONO}}$	$\Delta E_0^{\text{trans RO-ONO}}$	$\Delta E_{0\text{rxn}}^{\text{RO+NO}_2}$
H	- 22.72	- 19.53	- 51.98	- 5.22	7.18	- 8.39
<i>Primary carbon</i>						
CH ₃	- 19.15	- 17.92	- 49.69	- 10.30	4.20	- 15.20
C ₂ H ₅	- 19.08	- 17.84	- 48.23	- 9.31	5.20	- 15.31
n-C ₃ H ₇	- 19.13	- 17.87	- 48.41	- 9.60	4.80	- 15.66
n-C ₄ H ₉	- 19.13	- 17.88	- 48.43	- 9.66	4.66	- 15.58
i-C ₄ H ₉	- 18.36	- 17.11	- 47.83	- 8.85	5.82	- 15.64
n-C ₅ H ₁₁	- 19.11	- 17.85	- 48.93	- 9.63	4.67	- 15.58
<i>Secondary carbon</i>						
i-C ₃ H ₇	- 18.39	- 17.02	- 47.30	- 8.88	5.54	- 12.83
Et(Me)-CH (C ₄ H ₉)	- 23.63	- 16.91	- 44.84	- 9.70	4.78	- 14.22
<i>Tertiary carbon</i>						
Ter-C ₄ H ₉	- 17.87	- 16.49	- 44.00	- 8.27	6.10	- 12.45
<i>Oxygenated R</i>						
CH ₂ (OH)CH ₂	- 19.41	- 18.01	- 48.07	- 10.34	---	- 16.80
CH ₃ C(O)CH ₂	- 19.82	- 18.47	- 48.38	- 12.75	1.32	- 19.40

Tableau 1 : Energies (en kcal/mol) des structures présentées dans la figure 8. Les demi-quanta de vibration sont à chaque fois inclus dans le calcul de ces quantités. Le zéro d'énergie est l'énergie des réactifs. Approche DFT : UB3LYP ; base : aug-cc-pVDZ

Pour résumer cette première étude, on peut mettre l'accent sur les trois points suivants : i) la formation des produits RO + NO₂ ainsi que celle des nitrates RONO₂ à partir de RO₂ + NO sont toutes deux exoénergétiques ; ii) la présence de chaînes alkyles ramifiées semble être un facteur défavorable à la formation des produits RO + NO₂ et RO-NO₂ ; iii) par contre, la présence de radicaux R contenant des motifs hydroxyles ou carbonyles semble favorable à ces formations.

Une publication est en cours de rédaction sur ces résultats qui constituent une SAR (Structure Activity Relationship) qualitative.

2.3. *Éléments concernant la cinétique de ces processus*

La détermination du flux réactif à travers la barrière TS1_{cis} (état de transition) peut être estimée sans difficulté par un calcul de type RRKM classique (outil réalisé par nous-mêmes). On obtient un résultat de l'ordre de 10⁻¹¹ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ pour le système CH₃O₂ + NO et 10⁻¹² cm³

molécule⁻¹ s⁻¹ pour HO₂ + NO pour la constante de vitesse de sortie de TS1_{cis}. Ce résultat est en bon accord avec des calculs antérieurs ainsi que des déterminations expérimentales.

L'étude de la seconde partie de ces processus est, par contre, beaucoup plus délicate. L'analyse de la topologie de la SEP après la barrière TS1_{cis}, révèle une surface très peu accidentée, ce qui explique qu'après le passage de la barrière TS1, NO₂ et OH errent l'un autour de l'autre, liés par une interaction longue distance jusqu'à ce qu'ils se séparent, lorsqu'une impulsion translationnelle est dirigée selon la coordonnée de dissociation. Si l'orientation relative de HO et NO₂ ainsi que le moment linéaire associé à la coordonnée d'association (l'opposée de la coordonnée de dissociation) est favorable, ils peuvent former le nitrate RO-NO₂, à condition que les collisions avec un tiers corps stabilisent le complexe ainsi formé.

Pour décrire dynamiquement ce processus, nous avons effectué des calculs de dynamique dits « on the fly » sur le système HO₂ + NO à partir d'une surface RM1 au moyen d'un programme « maison ». Un tel calcul consiste à lancer des trajectoires classiques à partir des réactifs HO₂ + NO en calculant la SEP et ses dérivées en chaque point du calcul des trajectoires. On peut ainsi faire un film des diverses étapes de la collision HO₂ + NO. On constate, une fois le col TS1_{cis} traversé, que l'ensemble HO---NO₂ se déforme tout en restant partiellement lié, les fragments HO et NO₂ tournant l'un autour de l'autre pendant plusieurs picosecondes. Au bout d'un certain temps, on peut assister à la fragmentation complète en HO + NO₂. Les fragments peuvent même revenir l'un vers l'autre par le jeu des forces à plus ou moins longue portée. En aucun cas, on observe la formation de HNO₃ car ce type de calculs ne décrit que des collisions uniques et non des collisions multiples. Il faudrait que le système HO---NO₂ soit baigné par d'autres molécules telles que O₂, N₂ ou même d'autres systèmes HO---NO₂ pour que l'on observe la formation de HNO₃.

La résolution du problème de la formation des nitrates, et par suite celui de la détermination du rapport de branchement entre les deux voies RO + NO₂ et RO-NO₂, est donc fort complexe et hors d'atteinte présentement. Une solution serait de conduire une série de calculs de type RRKM-ME-TD (Me : Master Equation ; TD : Time Dependent), en tenant compte du fait que les systèmes ROONO traversant l'état de transition TS1_{cis} sont activés chimiquement (c'est-à-dire possèdent un excédent d'énergie cinétique) et que l'on décrive correctement toutes les situations collisionnelles au moyen d'un modèle réaliste dit « de collisions faibles ». Une solution plus « luxueuse » mais nettement plus couteuse en temps de calculs serait une étude de « dynamique moléculaire » où le système RO---NO₂ serait immergé dans un bain de molécules O₂ + 4 N₂ à température et pression données.

2.4. *Prospectives*

Bien qu'un certain nombre de résultats importants aient été obtenus, les deux années ont été trop courtes pour pouvoir atteindre complètement notre but. Mais, à la lecture des publications récentes, on s'aperçoit que l'interprétation théorique complète de ces réactions n'existe pas encore. Nous sommes donc intéressés par la poursuite de cette étude, peut-être en collaboration avec J. Barker, Ann Harbour, USA ou d'autres collègues. Comme les méthodes statistiques de type RRKM-ME-TD ne peuvent s'appliquer de façon immédiate, nous tentons de mettre au point actuellement un modèle simplifié ne demandant qu'une calculatrice de poche (et donc en apparence prometteur), de collisions de ces systèmes avec les composants O₂ et N₂ de l'air pour des conditions de température et de pression compatibles avec celles régnant dans la troposphère entière.

3. Etude expérimentale de la formation des nitrates organiques par les réactions COV + NO₃

3.1. Méthodologie

Afin d'estimer les vitesses et les taux de formation des nitrates organiques par l'oxydation nocturne des composés organiques volatils, une étude cinétique et mécanistique de ces réactions a été réalisée dans la chambre de simulation en Pyrex du LISA. Par ailleurs, devant le très grand nombre de COV présents dans l'atmosphère (de 10⁴ à 10⁵ d'après *Goldstein and Galbally 2007*), il est apparu également nécessaire de disposer d'outils permettant de prédire la réactivité de composés n'ayant fait l'objet d'aucune étude expérimentale. Or, les méthodes prédictives développées jusqu'à aujourd'hui pour estimer les cinétiques d'oxydation des COV par le radical NO₃ se sont avérées peu performantes (*Gramatica et al. 2003, Pfrang et al. 2006*). C'est pourquoi, une nouvelle méthode empirique de type structure-réactivité (ou SAR pour Structure-Activity Relationship) a été développée au LISA.

3.2. Développement d'une relation structure-réactivité

Cette méthode est basée sur le principe d'additivité des groupements chimiques proposé par *Atkinson 1987*, qui considère que la réactivité totale d'une molécule organique est égale à la somme des réactivités sur chacun des carbones de la molécule. Dans le cas du propène (CH₃-CH=CH₂) par exemple, on peut alors exprimer la constante de vitesse de la façon suivante,

$$k(\text{propène} + \text{NO}_3) = k(\text{CH}_2=\text{CH}) \times F(\text{CH}_3) + k(\text{CH}_3) \times F(\text{C}=\text{C})$$

Où $k(\text{CH}_2=\text{CH})$ représente la constante d'addition de NO₃ sur la double liaison, $k(\text{CH}_3)$ représente la constante d'arrachement d'hydrogène par NO₃ tandis que $F(\text{CH}_3)$ et $F(\text{C}=\text{C})$ représentent l'influence sur la réactivité des groupements chimiques situés en position α du site d'attaque.

Cette paramétrisation a été effectuée pour les alcanes, les alcènes et les principales familles de COV oxygénés (alcools, esters, éthers et cétones). La détermination des différents facteurs a été réalisée à partir des données cinétiques expérimentales de la littérature pour plus de 170 composés organiques saturés et insaturés (voir tableau 2). Le recensement exhaustif des constantes de vitesse a en grande partie été mené à partir de la base de données du *NIST 2009*. Dans le cas de détermination des constantes de vitesse par la méthode de cinétique relative, nous avons réévalué, lorsque cela était nécessaire, les constantes cinétiques déterminées de manière relative en utilisant pour le composé de référence les dernières recommandations faites par l'IUPAC.

La méthodologie ainsi que les différents constantes et facteurs obtenus sont présentés en détail par *Kerdouci et al. 2010*. Afin d'illustrer les performances de cette SAR, les constantes de vitesse estimées ont été comparées aux valeurs expérimentales sur la figure 9.

Composés saturés		Composés insaturés	
Alcanes	17	Alcènes	65
Alcools	4	Diènes conjugués	14
Cétones	1	Alcools	15
Aldéhydes	23	Cétones	10
Éthers	8	Aldéhydes	6
Difonctionnel	4	Éthers	6
		Esters	9
Total	57	Total	125

Tableau 2 : Liste des composés pris en considération pour le développement de la SAR (inclus les COV étudiés au cours de cette étude)

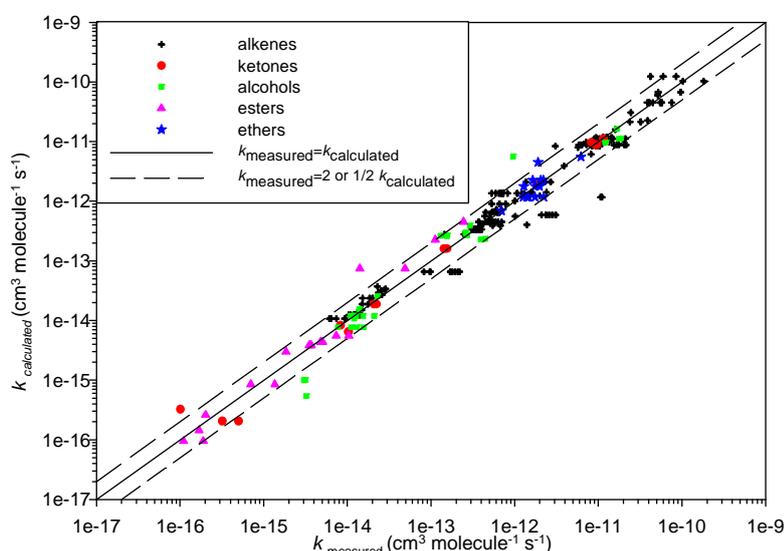


Figure 9 : Comparaison des constantes de vitesse expérimentales d'oxydation par NO_3 des COV insaturés avec les valeurs estimées par la SAR.

Sur la figure 9, on peut constater qu'il existe un très bon accord entre les constantes expérimentales et celles estimées par la SAR et que plus de 90% des données expérimentales sont reproduites à un facteur 2 près, ce qui montre que la méthode développée permet d'estimer avec une bonne précision les constantes de vitesse.

Néanmoins, certains COV n'ont pu être paramétrisés en raison du manque de données expérimentales ou de leur désaccord. C'est le cas notamment des aldéhydes insaturés et d'un certain nombre d'éthers. C'est pourquoi, de nouvelles expériences ont été réalisées sur une sélection de COV afin de produire de nouvelles constantes de vitesse qui permettront la détermination des paramètres manquants dans la SAR.

3.3. Etude expérimentale de la réactivité d'une sélection de COV oxygénés avec NO₃

Les expériences dédiées à l'étude des vitesses et des mécanismes des réactions d'oxydation des COV par NO₃ ont été menées dans la chambre de simulation atmosphérique en Pyrex du LISA (voir figure 10). Ce réacteur est muni de deux voies d'analyse spectrométriques *in situ*, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et un spectromètre d'absorption UV-visible, ce qui permet de réaliser un suivi en temps réel de la composition chimique de mélanges réactionnels gazeux complexes et ainsi d'obtenir des informations sur les cinétiques et mécanismes des processus étudiés. En ce qui concerne plus particulièrement la mesure des constantes de vitesse, l'utilisation de la voie spectrométrique UV-visible permet de mener des expériences de cinétique absolue par le suivi de la concentration du radical NO₃ qui absorbe intensément à 662 nm. Parallèlement aux expériences de cinétique absolue, nous avons mené des expériences de cinétique relative en ajoutant au système chimique un composé de référence dont la constante d'oxydation par NO₃ est bien connue (ex : *trans*-2-butène, isoprène). En ce qui concerne l'étude des produits d'oxydation, l'analyse des mélanges réactionnels par spectrométrie infrarouge a permis de déterminer les rendements en nitrates totaux à partir de leurs bandes d'absorption caractéristiques.

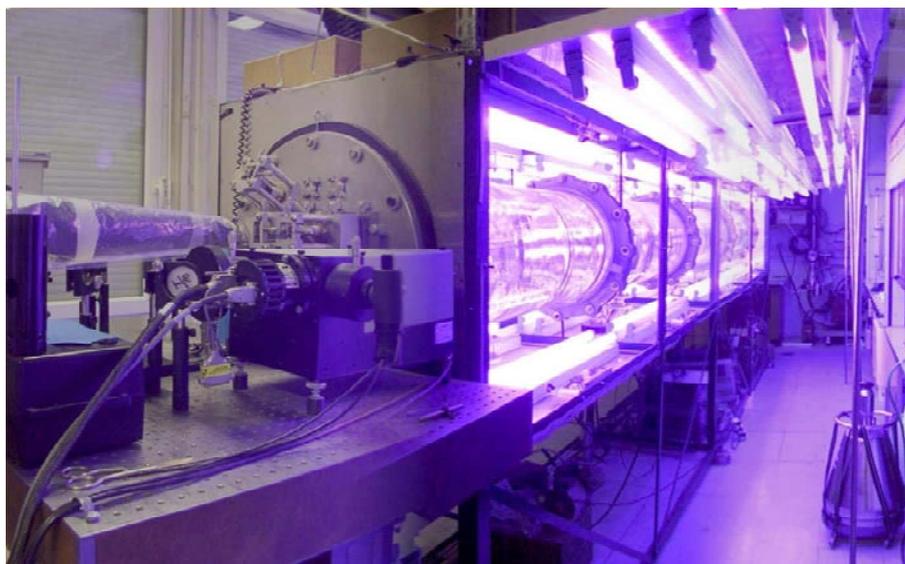


Figure 10 : Photographie de la chambre de simulation du LISA

Les expériences ont porté sur une sélection d'aldéhydes et d'éthers insaturés. Les aldéhydes insaturés sont des composés présentant un grand intérêt en chimie troposphérique. Ils sont reconnus comme étant issus aussi bien de sources anthropiques que naturelles. Pour ce qui est de leurs sources anthropiques, on les retrouve notamment dans les gaz d'échappements (*Grosjean et al. 2000*). Plus de 40% des COV émis par la végétation sont des composés oxygénés parmi lesquels figurent un grand nombre d'aldéhydes insaturés (*Guenther et al. 2000*). Le *trans*-2-hexénal est l'un des plus importants d'entre eux. Il est notamment émis par les feuilles présentant des entailles (*Arey et al. 1991; Kirstine et al. 1998*). En plus de ces sources primaires, la présence d'aldéhydes insaturés peut résulter de l'oxydation des diènes (*Jemma et al. 1995*). Or, les constantes de vitesse publiées dans la littérature pour ces composés présentent de très forts désaccords, ce qui nous a empêché de développer une paramétrisation fiable pour cette famille de composés dans la SAR. L'objectif de notre étude expérimentale est donc de lever les incertitudes sur leur réactivité avec NO₃.

De plus, l'intérêt porté aux éthers insaturés et en particulier aux éthers vinyliques est lié au fait que ces espèces sont de plus en plus utilisées dans l'industrie comme solvants, dans les revêtements ou encore la fabrication de colles. Or, les éthers constituent une des familles de COV oxygénés pour lesquelles les données cinétiques font le plus défaut. Ainsi, pour les deux éthers étudiés ici, il n'existait aucune étude expérimentale sur leur oxydation par le radical NO₃. De même que pour les aldéhydes, l'étude de leur réactivité permettra de définir des facteurs manquants pour la paramétrisation de la SAR.

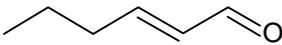
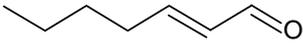
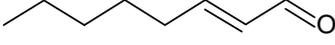
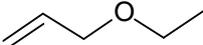
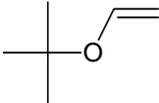
Composé	$k_{\text{NO}_3} \times 10^{14}$ (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	Méthode	Référence
<i>trans</i> -2-hexéнал	1.36 ± 0.29	Cinétique relative	<i>Zhao et al. 2011</i>
	5.49 ± 0.95	Cinétique absolue	<i>Cabanas et al. 2001</i>
	1.21 ± 0.44	Cinétique relative	<i>Atkinson et al. 1995</i>
	0.47 ± 0.15	Cinétique absolue	Ce travail
<i>trans</i> -2-heptéнал	2.31 ± 0.36	Cinétique relative	<i>Zhao et al. 2011</i>
	9.59 ± 0.19	Cinétique absolue	<i>Cabanas et al. 2001</i>
	0.53 ± 0.16	Cinétique absolue	Ce travail
<i>trans</i> -2-octéнал	0.56 ± 0.23	Cinétique absolue	Ce travail
			
Allyl éthyl éther	0.68 ± 0.25	Cinétique relative	Ce travail
			
Tert-butyl vinyl éther	436 ± 100	Cinétique relative	Ce travail
			

Tableau 3 : Constantes de vitesse des réactions d'oxydation des aldéhydes et des éthers insaturés par le radical NO₃.

Les résultats des expériences sont présentés et comparés aux données de la littérature dans le tableau 3. Pour les aldéhydes insaturés, on peut observer que les valeurs obtenues par ce travail sont significativement plus faibles que les données de la littérature, elles-mêmes en fort désaccord. On remarque également que d'après nos résultats, la longueur de la chaîne alkyle ne semble pas avoir d'effet sur la constante de vitesse ce qui avait également été observé par *Zhao et al, 2011* mais contredit les résultats obtenus par *Cabanas et al. 2001*. Comme cela est mentionné par certains auteurs, des problèmes liés à de la chimie secondaire sont suspectés dans l'étude de *Cabanas et al. 2001*.

Les principaux produits d'oxydation des aldéhydes et des éthers insaturés ont également été identifiés et quantifiés par spectrométrie IRTF. Une expérience d'oxydation de *trans*-2-hexéнал est présentée en exemple sur la figure 11. On peut, en particulier, observer la formation majoritaire d'un nitrate de peroxyacyle (PAN).

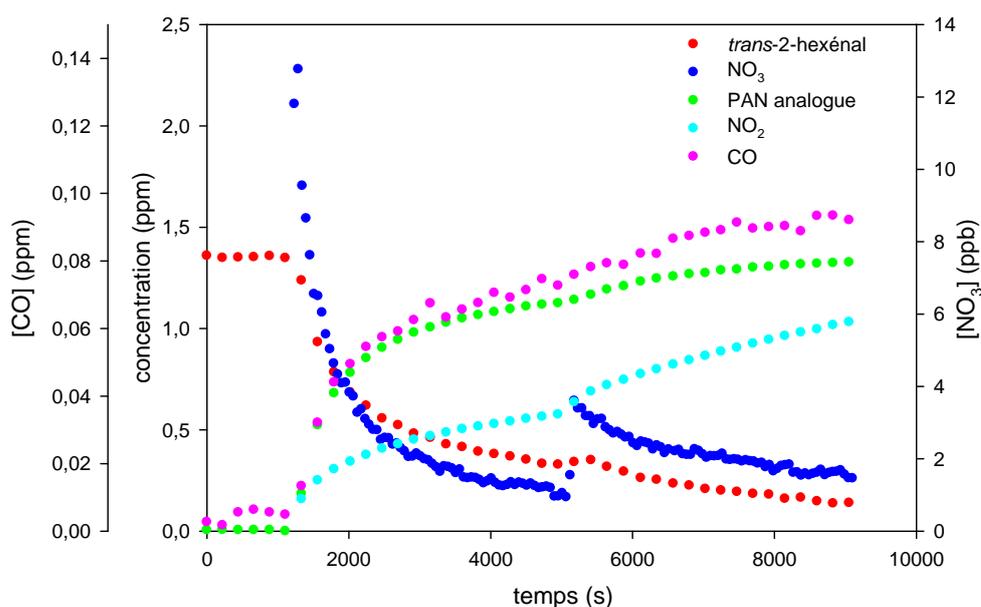


Figure 11 : Variations des concentrations des réactifs et des principaux produits au cours du temps, lors d'une expérience d'oxydation du *trans*-2-hexéanal par le radical NO_3 .

Composé étudié	Produit	Rendement (%)
<i>trans</i> -2-hexéanal	PAN analogue	100 ± 25
	CO	6.4 ± 4.2
	Acide formique	DéTECTÉ
<i>trans</i> -2-heptéanal	PAN analogue	64 ± 12
	CO	5.3 ± 1.8
	Nitrates organiques	DéTECTÉS
	Acide formique	DéTECTÉ
<i>trans</i> -2-octéanal	PAN analogue	66 ± 26
	CO	4.9 ± 3.3
	Nitrates organiques	DéTECTÉS
	Acide formique	DéTECTÉ
<i>Tert</i> -butyl vinyl éther	Formaldéhyde	63 ± 8
	Formate de <i>tert</i> -butyl	67 ± 7
	Nitrates organiques	~ 35

Tableau 4 : Produits d'oxydation des aldéhydes et des éthers insaturés par le radical NO_3 .

L'ensemble des produits détectés ainsi que leurs rendements sont présentés dans le tableau 4. Dans le cas des aldéhydes insaturés, on observe la formation très majoritaire de peroxyacyl nitrates qui résulte de l'arrachement par le radical NO_3 de l'hydrogène aldéhydique. Les PANs sont connus pour être relativement stables et sont généralement considérés comme des espèces réservoirs de NO_x . Toutefois, dans le cas présent, ces analogues de PAN présentent une insaturation (par ex. $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH=CH-C(O)OONO}_2$, principal produit du *trans*-2-hexéanal) ce qui les rend beaucoup plus réactifs. Bien que ces composés, une fois formés, semblent assez stables dans la chambre de simulation, une étude de leur propre réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphériques est nécessaire avant de

conclure quant à leur capacité à transporter l'azote sur de longues distances. Dans le cas des éthers insaturés, des quantités importantes de nitrates organiques ont également été détectées.

Les durées de vie atmosphériques de ces COV oxygénés associées à leur oxydation par le radical NO₃ ont pu être estimées et comparées à celles associées à leur réactivité avec le radical OH et l'ozone (voir tableau 5). Il apparaît que tous ces COV oxygénés insaturés sont assez, voire très réactifs vis-à-vis des différents oxydants atmosphériques. En particulier, le *tert*-butyl vinyl éther présente une durée de vie atmosphérique très courte, inférieure à une heure ce qui implique que ce composé est oxydé à proximité de ses zones d'émission. De plus, l'oxydation par le radical NO₃ constituant un puits très efficace pour ce composé, sa dégradation conduira à une formation importante de nitrates organiques. Pour les aldéhydes insaturés, il apparaît que l'oxydation par le radical OH est leur principal puits atmosphérique.

Composé	τ_{OH}	τ_{NO_3}	τ_{O_3}
<i>trans</i> -2-hexéнал	3,9 h <i>Davis et al. 2007</i>	5,5 jours Ce travail	8 jours <i>Atkinson et al. 1995</i>
<i>trans</i> -2-heptéнал	3,9 h <i>Davis et al. 2007</i>	5.0 jours Ce travail	-
<i>trans</i> -2-octéнал	4,3 h <i>Gao et al. 2009</i>	4,5 jours Ce travail	-
Allyl éthyl éther	-	3,4 jours Ce travail	-
<i>tert</i> butyl vinyl éther	1,6 h <i>Thiault and Mellouki 2006</i>	0,1 h Ce travail	0,8 h <i>Thiault 2002</i>

Tableau 5 : Durées de vie des COV oxygénés étudiés par rapport au radical OH, au radical NO₃ et à l'ozone.

L'étude expérimentale sur la réactivité des aldéhydes insaturés vis-à-vis du radical NO₃ a fait l'objet d'une publication (*Kerdouci et al, soumise à PCCP*). Sur la base de ces nouvelles données expérimentales, la paramétrisation de la SAR pour les aldéhydes et les éthers est en cours.

3.4. Conclusion

Le développement de cette SAR permet aujourd'hui de prévoir assez précisément les vitesses d'oxydation de nombreux COV par le radical NO₃ et ainsi d'évaluer l'importance de cette voie (qui conduit à une formation importante de nitrates organiques comme l'a confirmé l'étude expérimentale sur une série de COV oxygénés insaturés) en comparaison des voies d'oxydation initiées par le radical OH et par l'ozone. De plus, l'utilisation de cette SAR permettra également d'avoir une meilleure estimation des durées de vie globales des COV et ainsi de mieux évaluer à quelles échelles de temps et d'espace les nitrates organiques sont formés dans l'atmosphère.

4. Etude expérimentale de la réactivité des nitrates organiques

4.1. Méthodologie

L'objectif de ce travail est d'étudier la réactivité atmosphérique des nitrates organiques bi-fonctionnels afin d'évaluer leurs durées de vie dans l'atmosphère. Dans ce but, nous avons mené des expériences en chambres de simulation atmosphériques afin d'étudier les cinétiques et les mécanismes de leurs deux principaux puits, à savoir la photolyse et l'oxydation par le radical OH.

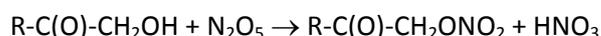
Cette étude a nécessité de synthétiser préalablement les nitrates organiques bi-fonctionnels car ces composés ne sont pas disponibles dans le commerce. Les expériences sur la réactivité avec le radical OH ont été réalisées dans la chambre de simulation en Pyrex du LISA tandis que les expériences de photolyse des nitrates sont menées dans la chambre de simulation CESAM du LISA qui présente l'avantage d'avoir une source d'irradiation extrêmement proche de celle du soleil. Pour les expériences d'oxydation par le radical OH, les constantes de vitesse ont été mesurées par la méthode de cinétique relative en utilisant le méthanol comme composé de référence.

Pour l'ensemble des expériences, les quantités de NO_x libérées par ces processus ont été mesurées par spectrométrie infrarouge et par un analyseur de NO_x. De plus, une identification des produits organiques formés par ces processus a également été réalisée afin d'établir des mécanismes réactionnels.

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes focalisés sur la réactivité des kétonitrates, de structure chimique R₁-C(O)-C(R₂)(R₃)ONO₂ car il existe très peu d'études sur la réactivité atmosphérique de ces molécules. Or, elles possèdent pourtant des sources importantes dans l'atmosphère parmi lesquelles l'oxydation des COV insaturés par le radical NO₃. Par ailleurs, les simulations sur l'évolution de l'azote réactif dans des panaches de type urbain, qui ont été effectuées dans ce projet, ont confirmé l'importance des kétonitrates sur le bilan de l'azote réactif (voir § 5.3).

4.2. Synthèse des kétonitrates

Le protocole utilisé pour la synthèse des kétonitrates est décrit par *Kames et al. 1993*. Il consiste à faire réagir une hydroxycétone avec l'hémipentoxyde de diazote (N₂O₅) suivant la réaction :



La synthèse est réalisée dans une rampe à vide (voir figure 12). L'hémipentoxyde de diazote est placé dans une première ampoule qui est directement connectée à une deuxième ampoule qui contient l'hydroxycétone. Les deux ampoules sont placées dans des pièges froids (77 K) afin de piéger les réactifs durant une phase de pompage qui permet d'éliminer l'air et d'éventuelles impuretés. Afin d'initier la réaction, N₂O₅ est réchauffé et transféré progressivement vers l'ampoule contenant l'hydroxycétone qui est alors plongée dans un bain de glace afin de maintenir la température à 0°C. Après ½ heure de réaction, l'ampoule est pompée pendant quelques minutes afin d'éliminer les impuretés (essentiellement NO₂ et l'acide nitrique).

A l'issue de la synthèse, les spectres infrarouges des composés obtenus ont été mesurés dans la chambre de simulation du LISA afin d'en vérifier la réussite. Nous pouvons voir sur la figure 13 que les spectres présentent bien les bandes caractéristiques des groupements chimiques correspondant aux kétonitrates.



Figure 12 : Photographie du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des kétonitrates

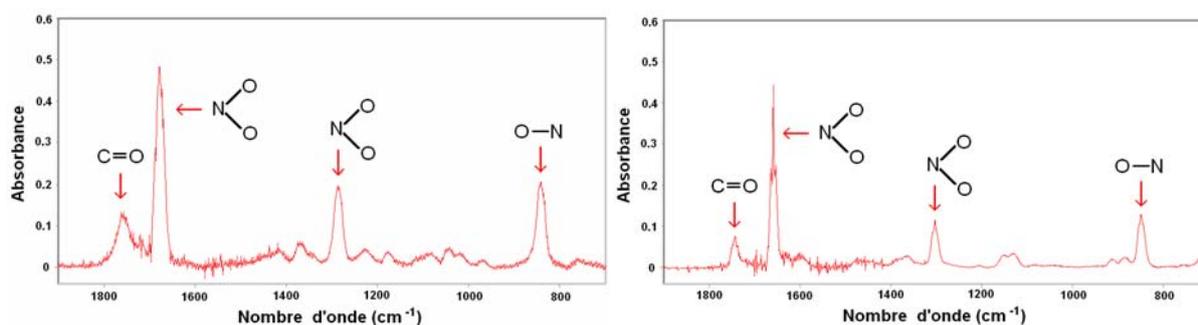


Figure 13 : Spectres infrarouges de la nitrooxyacétone (a) et de la 3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone (b).

Au total, 7 kétonitrates ont été synthétisés dans le cadre de ce projet. Pour chacun d'entre eux, une étude des vitesses et des mécanismes de photolyse et d'oxydation par le radical OH a ensuite été menée en chambre de simulation.

4.3. Réactivité atmosphérique des kétonitrates

Les constantes de vitesse de l'oxydation par le radical OH des différents nitrates ont été mesurées par la méthode de cinétique relative. Un exemple des courbes obtenues pour trois d'entre eux (nitrooxyacétone, 3-nitrooxy-2-butanone et 3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone) est représenté en figure 14. Pour chaque composé, au moins 3 expériences ont été réalisées. Dans les exemples de la Figure 14, les différentes expériences sont représentées par différents symboles. On peut constater qu'il y a un très bon accord entre les différentes expériences ce qui nous a permis d'en déduire la constante de vitesse.

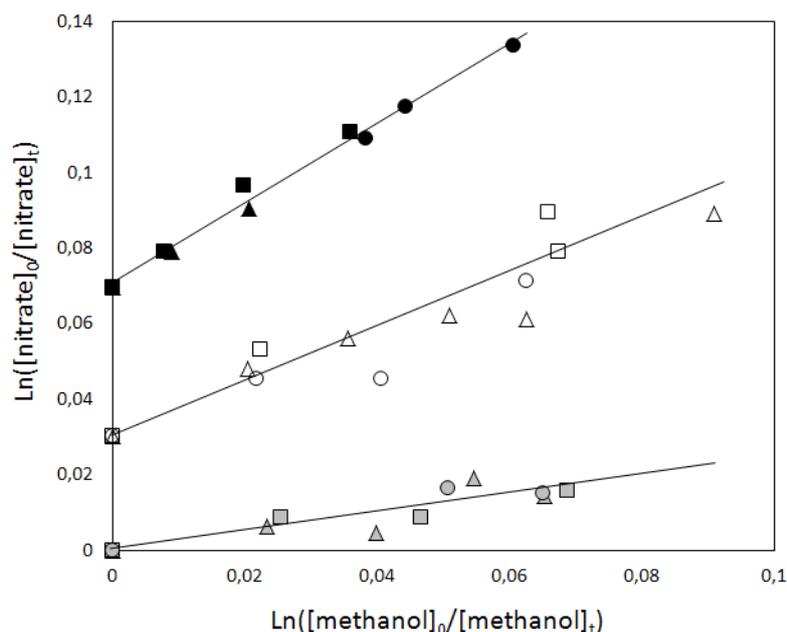


Figure 14 : Courbe de cinétique relative pour la 3-nitrooxy-2-butanone (symboles noirs), la nitrooxyacetone (symboles blancs) et la 3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone (symboles gris). La courbe de la 3-nitrooxy-2-butanone a été décalée de 0.07 tandis que celle de la nitrooxyacetone a été décalée de 0.03 sur l'axe des Y.

En ce qui concerne la mesure des fréquences de photolyse des kétonitrates, les expériences ont été réalisées dans l'enceinte CESAM. La photolyse de la 3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone est présentée à titre d'exemple sur la figure 15. Afin de quantifier les éventuelles pertes sur les parois en inox du réacteur, les composés ont été laissés dans le noir pendant une période d'au moins une heure avant et après la phase d'irradiation. Dans le cas présenté sur la Figure 15, la perte aux parois est négligeable. Toutefois, d'autres expériences ont révélé des pertes aux parois significatives. Il n'est aujourd'hui pas clair si ces différences entre les expériences sont liées à l'état de propreté du réacteur ou à la structure chimique du kétonitrates qui présenterait plus ou moins d'affinité pour les parois. Dans le cas où une perte significative aux parois a été observée, la fréquence de photolyse a pu être obtenue de la façon suivante :

Soit les réactions de perte du kétonitrate,



Où J représente la fréquence de photolyse du nitrate et k sa vitesse de perte aux parois. Cette dernière a été déterminée à partir de la moyenne des vitesses de perte mesurées dans le noir avant et après la période de photolyse, après s'être assuré que ces deux valeurs sont très proches. Dans ce cas, en traçant la courbe $\ln[\text{nitrate}]$ en fonction du temps durant la période de photolyse (voir figure 15), on obtient une droite dont la pente correspond à la somme (J+k). De cette mesure, on peut alors facilement déduire la valeur de la fréquence de photolyse J.

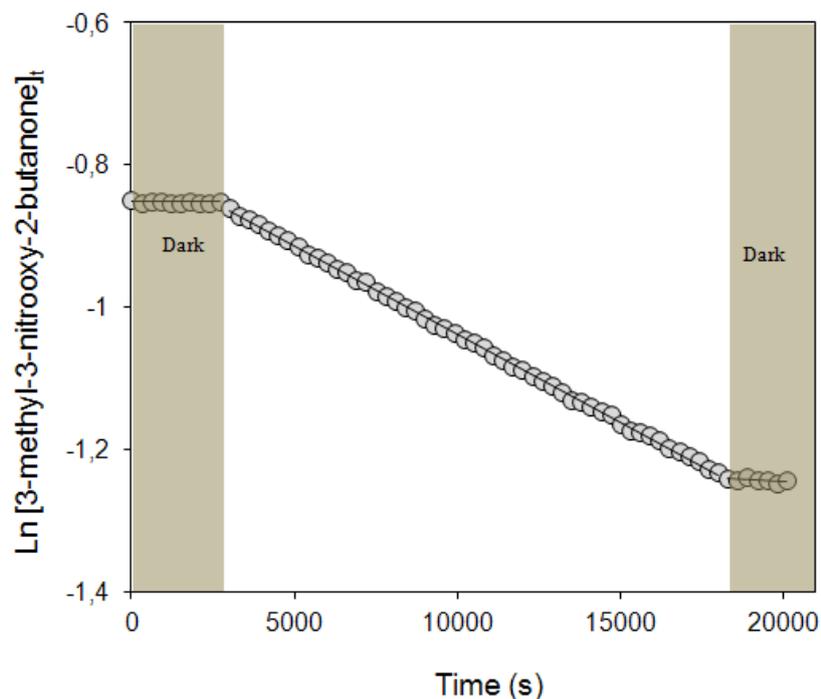


Figure 15 : Expérience de photolyse de la 3-methyl-3-nitrooxy-2-butanone

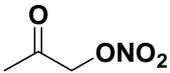
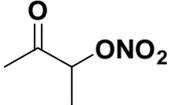
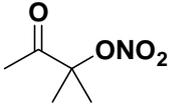
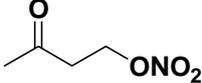
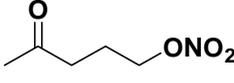
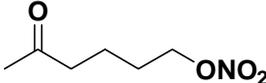
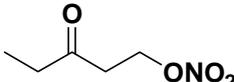
Composé	k_{OH}^a	$k_{OH} (SAR)^{a,b}$	τ_{OH}^c (jours)	J $\times 10^{-5} s^{-1}$	τ_{hv} (heures)
	(6.7±2.5) Zhu et al. ^d : <4.3	2.0	9	(4.8±0.3) Barnes et al. ^e : <3.3	6
	(10.6±4.1) Zhu et al. ^d : (12.7±1.4)	4.5	6	(5.7±0.3) Barnes et al. ^e : <4.7	5
	(2.6±0.9)	4.0	22	(7.4±0.2)	4
	(31.9±8.2)	9.7	2	(3.2±0.3)	9
	(8.1±2.4)	26.7	7	(5.4±0.3)	5
	(5.1±1.1)	69.3	11	-	-
	-	-	-	(5.2±0.3)	5

Tableau 6 : Constantes de vitesse d'oxydation par le radical OH, fréquences de photolyse et durées de vie des kétonitrates ; ^a : $\times 10^{13} cm^3 moléculaire^{-1} s^{-1}$; ^b : Kwok and Atkinson, 1995, Talukdar et al. 1997; ^c : calculé avec $[OH] = 2 \times 10^6 moléculaire cm^{-3}$; ^d : Zhu et al., 1991; ^e Barnes et al, 1993.

L'ensemble des résultats cinétiques sur la photolyse et l'oxydation par le radical OH des kétonitrates est reporté dans le Tableau 6. Ces résultats sont comparés aux données de la littérature qui sont très peu nombreuses. On remarque en effet que seules la nitrooxyacétone et la 3-nitrooxy-2-butanone ont fait l'objet d'une étude antérieure. En ce qui concerne en particulier la mesure des fréquences de photolyse réalisée par *Barnes et al., 1993*, on constate que les auteurs ont fourni des bornes supérieures. Cela s'explique par le fait que les fréquences de photolyse ont été estimées à partir de la mesure des sections efficaces et en considérant que le rendement quantique de ces kétonitrates, qui n'a fait l'objet d'aucune détermination expérimentale, est égal à l'unité. On remarque également que, globalement, les résultats obtenus dans cette étude sont en bon accord avec les études antérieures.

De plus, les constantes de vitesse de l'oxydation par le radical OH mesurées dans ce projet ont été comparées aux valeurs estimées en utilisant la relation structure-réactivité développée par *Kwok and Atkinson 1995*. Il apparaît que les résultats expérimentaux sont en très net désaccord avec les valeurs estimées. En particulier, la SAR apparaît inappropriée pour reproduire les tendances d'évolution des constantes de vitesse avec la longueur et la ramification de la chaîne carbonée. Sur la base de nos nouvelles déterminations, nous avons tenté de produire de nouveaux facteurs afin d'améliorer cette SAR. Ces nouveaux facteurs ont conduit à des accords satisfaisants sur les kétonitrates mais ne permettent pas de reproduire les données expérimentales précédemment publiées pour les nitrates d'alkyle. Or, les facteurs initialement proposés dans cette SAR permettent eux, de reproduire assez bien les constantes de vitesse des nitrates d'alkyle. Il semble donc que le principe même de la paramétrisation des constantes de vitesse basé sur l'additivité des groupes ne soit pas adapté pour ce type de molécules. Cela a par ailleurs déjà été observé dans d'autres études pour d'autres molécules polyfonctionnelles.

A partir des vitesses des réactions de photolyse et d'oxydation par OH, nous avons pu estimer les durées de vie des kétonitrates (voir tableau 6). On observe que les durées de vie vis-à-vis de la photolyse sont de l'ordre de quelques heures tandis qu'elles sont de quelques jours pour l'oxydation par OH. Il apparaît donc que la photolyse est le principal puits atmosphérique des kétonitrates. De plus, ces durées de vie sont assez courtes en comparaison des durées de vie des nitrates d'alkyle (de quelques jours à un mois). Les kétonitrates constituent donc de moins bons réservoirs que les nitrates d'alkyle pour le transport de l'azote réactif.

Une étude des produits de la photolyse des kétonitrates a également été réalisée. Les données sont encore en cours de traitement mais les principaux produits ont pu être identifiés et quantifiés pour la nitrooxyacétone, la 3-nitrooxy-2-butanone et la 3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone (voir tableau 7). Bien que le bilan de carbone ne soit pas totalement bouclé, on constate que les produits majoritaires de la photolyse des kétonitrates sont des composés carbonylés (aldéhydes et cétones). Le PAN a également été observé pour les 3 kétonitrates étudiés avec des rendements variant entre 8 et 32%. Ces résultats indiquent qu'une fraction majoritaire des produits ne porte donc plus la fonction azotée et que les oxydes d'azote sont ainsi « libérés » au cours du processus de photolyse. A partir de l'identification des produits, des mécanismes réactionnels ont pu être proposés. Celui de la photolyse de la nitrooxyacétone est présenté à titre d'exemple en Figure 16.

Réactif	Produit	Rendement
α -nitrooxyacetone	Méthylglyoxal	0.77 ± 0.07
	PAN	0.17 ± 0.01
	Formaldéhyde	0.31 ± 0.09
3-nitrooxy-2-butanone	PAN	0.08 ± 0.01
	Acétaldéhyde	0.11 ± 0.01
	Formaldéhyde	0.16 ± 0.03
	Méthylglyoxal	0.12 ± 0.01
3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone	PAN	0.32 ± 0.01
	Acétone	0.72 ± 0.06

Tableau 7 : Produits de photolyse de la nitrooxyacétone, de la 3-nitrooxy-2-butanone et de la 3-méthyl-3-nitrooxy-2-butanone.

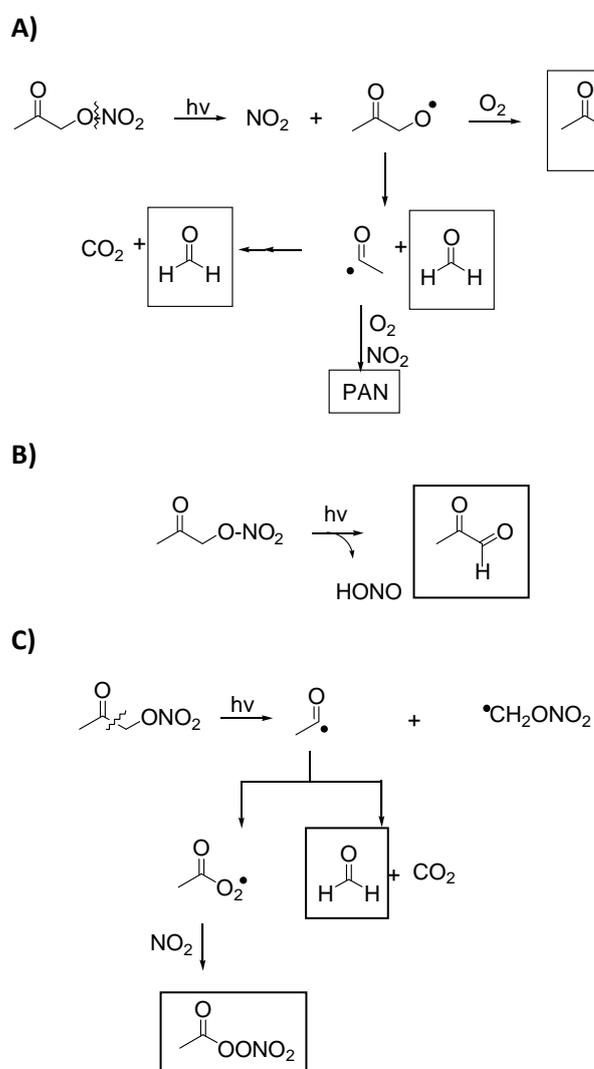


Figure 16 : Mécanisme de photolyse de la nitrooxyacétone. Trois voies possibles (A, B, C) ont été proposées afin d'expliquer la formation du méthylglyoxal, du PAN et du formaldéhyde.

4.4. *Conclusions et perspectives*

Ces travaux constituent la première étude complète sur la réactivité atmosphérique des kétonitrates qui inclue les cinétiques et les mécanismes de dégradation des kétonitrates par leurs deux principaux puits, à savoir la photolyse et la réactivité avec OH. Ces travaux ont montré que les kétonitrates présentent des durées de vie relativement courtes (de l'ordre de quelques heures) et qu'ils ne pourront ainsi pas être transportés sur de longues distances. Par ailleurs, l'étude des produits de photolyse, qui est le principal puits des kétonitrates, a révélé que celle-ci conduit à une libération importante des NOx. Ces données seront prochainement intégrées dans le schéma chimique GECKO-A afin d'évaluer leur impact sur la distribution des NOx dans les panaches.

L'étude de la réactivité en phase gazeuse des kétonitrates étant pratiquement achevée, les perspectives de ce travail portent sur d'autres types de nitrates polyfonctionnels. D'après les résultats des simulations effectuées avec le générateur de schémas chimiques GECKO-A (cf. § 5.2 et 5.3), il apparaît également nécessaire d'étudier la réactivité des hydroxynitrates et de certains nitrates tri-fonctionnels (tels que les hydroxy-kétonitrates). De plus, il a récemment été montré que la chimie des nitrates d'isoprène avait un impact important sur le bilan de l'azote réactif et ainsi sur les niveaux d'ozone troposphérique (*Curci et al, 2009*). Par conséquent, il serait «également intéressant d'étudier la réactivité de nitrates organiques insaturés qui sont formés par l'oxydation d'autres COV biogéniques, tels que les terpènes.

5. **Modélisation des sources et des puits des nitrates organiques**

5.1. *Méthodologie*

La méthodologie de l'activité de modélisation du projet se décline en trois étapes principales (1) le développement d'un schéma explicite décrivant l'évolution à longue distance des espèces azotées organiques, (2) l'exploration de l'évolution de la distribution de l'azote dans le panache des mégapoles et (3) l'élaboration de paramétrisations visant à représenter de façon simplifiée la dynamique chimique des réservoirs de NOx et leur insertion dans un modèle tridimensionnel de chimie/transport.

Nous avons ainsi mis en œuvre le développement d'un modèle chimique totalement explicite décrivant la production et la consommation des espèces azotées organiques. Ce modèle explicite comprend plusieurs millions d'espèces. L'évolution des espèces ne peut donc être étudiée qu'au sein de modèles de boîtes. Nous avons donc développé des modèles de boîte pour représenter le vieillissement de panaches de mégapoles. Nous avons centré notre travail sur l'étude du panache de Mexico et du panache parisien. Au-delà de la compréhension des processus impliqués, ces modélisations explicites sont également un support approprié pour le développement de relations paramétrées à destination des modèles tridimensionnels de chimie/transport. Ce dernier volet n'a pas été abordé dans le cadre de cette étude, faute de temps.

5.2. *Etude du panache de Mexico*

Le panache de la grande mégapole de Mexico a été étudié dans le cadre d'une collaboration avec le National Center for Atmospheric Research (NCAR, Boulder, Colorado). Un modèle de boîte a ainsi été

élaboré afin de suivre l'évolution des composés organiques dans le centre urbain de Mexico (simulation eulérienne) puis lors du développement du panache (simulation lagrangienne). 40 hydrocarbures primaires (de C₂ à C₂₅) représentatifs des émissions par les activités anthropiques ont été sélectionnés. Le mécanisme détaillé d'oxydation en phase gazeuse de ces hydrocarbures a été conçu à l'aide du générateur de schéma chimique GECKO-A (Aumont *et al.* 2005) développé au LISA. Le schéma chimique ainsi généré comprend 1,1.10⁶ espèces et 6,0.10⁶ réactions. Ce schéma chimique a été implanté dans un modèle de boîte afin de décrire l'évolution temporelle des composés. Outre la chimie en phase gazeuse, le modèle prend également en compte la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) (Camredon *et al.* 2007), les émissions (simulation eulérienne) et la dilution du panache (simulation lagrangienne). Le modèle et les paramétrisations utilisées sont décrits par Lee-Taylor *et al.* 2011. La comparaison avec les observations montre que le modèle restitue de façon satisfaisante les concentrations atmosphériques des principaux gaz (O₃, NO_x, CO) ainsi que l'ordre de grandeur et le profil journalier des concentrations en aérosols (Lee-Taylor *et al.* 2011). Ce scénario constitue ainsi un cas d'étude validé. Nous avons donc utilisé ce scénario pour étudier l'évolution de la distribution en azote dans le panache de Mexico. Cet objectif imposait de remettre à jour les relations de structure/propriétés utilisées dans GECKO-A pour les réactions faisant intervenir des espèces azotées. Nous avons donc intégré dans GECKO-A la SAR développée dans le cadre de ce projet pour l'oxydation des composés organiques avec NO₃ (Kerdouci *et al.* 2010). Nous avons ensuite créé nouveau mécanisme chimique et utilisé ce mécanisme dans le modèle de boîte du panache de Mexico.

La figure 17 présente l'évolution des principaux composés azotés simulés pour le panache de Mexico. Comme attendu, les NO_x (NO+NO₂) sont les espèces prédominantes dans l'agglomération. Ils sont rapidement convertis en acide nitrique et azotes organiques dans le panache. Le niveau des concentrations simulées pour les composés organiques est de l'ordre de 1 ppbN lorsque la parcelle s'échappe de l'agglomération. Ce niveau est du même ordre de grandeur que la concentration simulée en acide nitrique (cf. figure 17). Pour l'essentiel, la perte observée pour HNO₃ et les réservoirs organiques d'azote est contrôlée par le processus de dilution du panache (représenté dans cette simulation comme un processus d'ordre un de constante 1 jour⁻¹). Pour ces conditions de simulation, la restitution de NO_x depuis les espèces réservoirs dans le panache est donc faible.

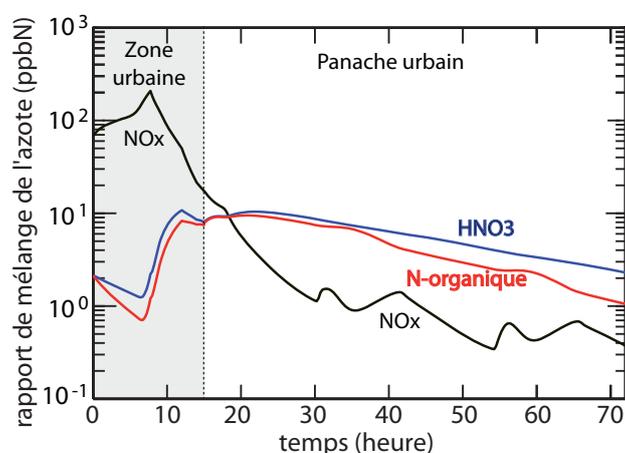


Figure 17 : Evolution de l'azote dans le panache de Mexico. Entre 0 et 15h, la parcelle est localisée en région source et est soumise aux émissions urbaines et au processus photochimique. Après 15h, la parcelle évolue « librement » : elle n'est soumise qu'aux processus photochimiques et de dilution.

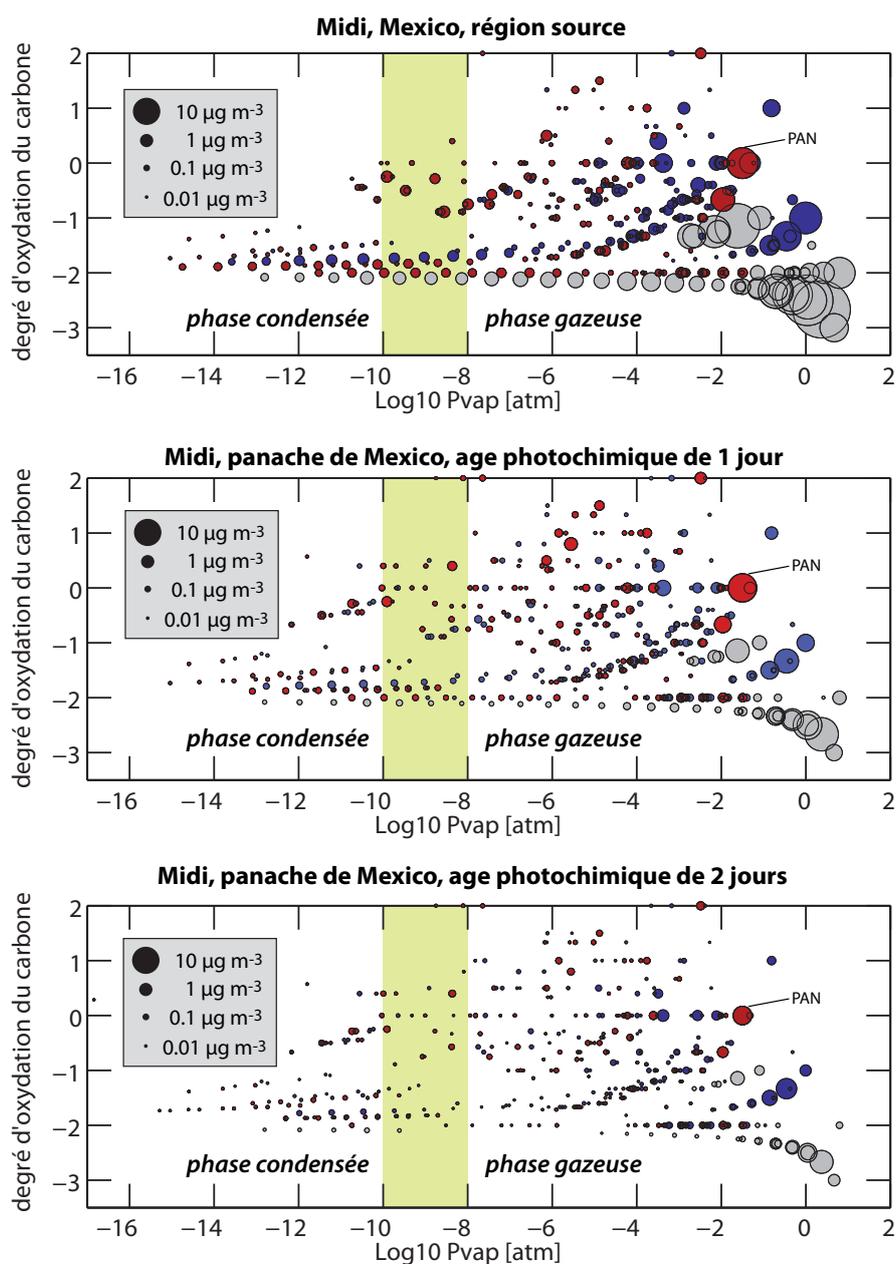


Figure 18 : Volatilité et degré d'oxydation des principaux contributeurs au bilan de masse des composés organiques dans le panache de Mexico. La concentration massique est proportionnelle au volume d'une bulle. Les bulles grises représentent les hydrocarbures, les bulles bleues les composés organiques oxygénés (non azotés) et les bulles rouges les espèces organiques azotées. Les espèces sont regroupées au sein d'une même bulle lorsque celles-ci sont des isomères de position de volatilité similaire.

La figure 18 présente l'évolution des principales espèces contribuant au bilan de masse des composés organiques dans le panache de Mexico en fonction de leur volatilité et de leur degré d'oxydation. La complexité du mélange organique croît avec le vieillissement de la masse d'air. Une large fraction des composés organiques secondaires simulés comporte une fonction azotée. L'espèce azotée majoritaire est le nitrate de peroxyacétyl (PAN) (cf. figure 18). Une multitude d'espèces

contribue toutefois au transport de l'azote organique. La figure 19 présente les formes majoritaires de l'azote dans le panache de Mexico. L'azote est pour l'essentiel véhiculé par des fonctions de type nitrate de peroxyacyl $R-C(=O)OONO_2$. Ce groupe fonctionnel contribue pour près de 80 % au bilan de l'azote organique. Selon ce modèle, la phase condensée contribuerait faiblement au transport d'azote (cf. figures 18 et 19).

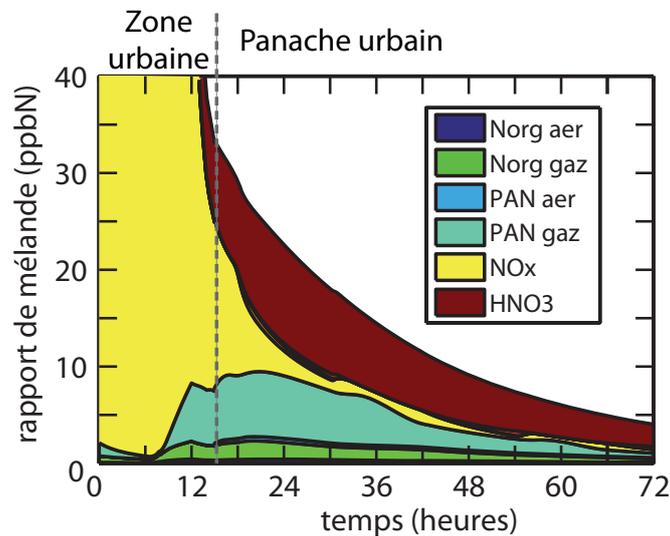


Figure 19 : Bilan de l'azote dans le panache de Mexico. Le bilan distingue les espèces en phase condensée (aer) et en phase gazeuse. Le groupe Norg regroupe toutes les fonctions organiques azotées à l'exception du groupe fonctionnel nitrate de peroxyacyl (noté PAN).

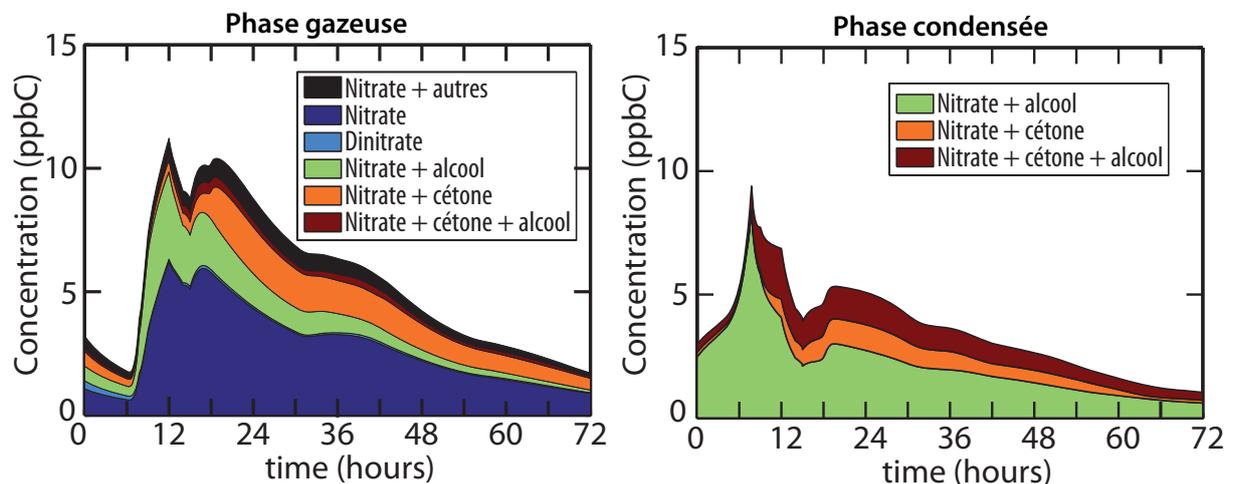


Figure 20 : Bilan des nitrates organiques dans le panache de Mexico en phase gazeuse (à gauche) et en phase condensée (à droite).

La figure 20 présente le bilan des espèces renfermant le groupe fonctionnel nitrate organique, particulièrement étudié dans le cadre de ce projet. En phase gazeuse, les alkyl nitrates monofonctionnels sont majoritaires et représentent près de 50 % de ce bilan. Quelques espèces difonctionnelles contribuent significativement au bilan de masse. Il s'agit d'hydroxy-nitrates et de keto-nitrates, provenant notamment de l'oxydation des alcanes (cf. figure 20). La pression de vapeur

de ces composés est suffisamment basse pour que ces composés condensent également sur des particules préexistantes (cf. figure 20). Ces espèces seraient ainsi d'excellents candidats à identifier et quantifier dans les différentes phases lors de futures campagnes de terrain.

5.3. *Etude du panache Parisien*

Nous avons étudié l'évolution de la distribution en azote au sein du panache de la mégapole parisienne pour des conditions estivales et hivernales moyennes. Un modèle a été développé dans le cadre de ce projet pour représenter les émissions dans la région parisienne et la chimie de ces composés organiques de façon explicite dans les phases gazeuses et condensées. Le modèle de boîte utilisé pour simuler le panache de Mexico a été étendu de façon à représenter les échanges verticaux entre la couche de mélange et la couche résiduelle. Le modèle développé est ainsi constitué de 2 boîtes superposées. La boîte inférieure représente la couche de mélange. Elle est soumise aux émissions, au dépôt, à la chimie et à la dilution (horizontale et verticale). La boîte supérieure représente la couche résiduelle. Elle n'est soumise qu'à la chimie et à la dilution.

Le scénario «panache parisien» a été construit pour représenter l'évolution d'une parcelle d'air suite à son passage au dessus de la mégapole parisienne. Ce scénario est simulé pour des conditions estivales et hivernales moyennes. La boîte représente une parcelle d'air transportée dans l'atmosphère sous l'action du vent (modèle lagrangien). Dans le scénario de cette étude, il est supposé que la parcelle traverse la mégapole parisienne, passant successivement sur l'Île de France (IdF), l'agglomération, Paris, l'agglomération, l'IdF et le reste de la France. En considérant un vent moyen de $2,5 \text{ m.s}^{-1}$ et les superficies de chaque domaine, la parcelle d'air est soumise aux émissions de l'IdF pendant 3,7 h, de l'agglomération pendant 2,5 h, de Paris pendant 3 h, à nouveau de l'agglomération pendant 2,5 h, de l'IdF pendant 3,7 h et de la France jusqu'à la fin de la simulation.

Les émissions anthropiques sur l'Île de France, l'agglomération et Paris ont été estimées à l'aide de l'inventaire d'émissions réalisé par AIRPARIF. L'inventaire d'émissions anthropiques utilisé pour la France est l'inventaire construit par le TNO (Netherlands Organization for Applied Scientific Research) dans le cadre du projet MEGAPOLI. Ces inventaires d'émissions recensent les émissions de plusieurs grands secteurs d'activités anthropiques. Les émissions varient temporellement pour chaque secteur d'activité. Cette variation temporelle est représentée dans le modèle en appliquant à chaque secteur d'activité un profil mensuel, de jour de semaine ou de weekend et un profil horaire journalier tels que recommandés par GENEMIS (Generation and Evaluation of Emissions Data ; <http://genemis.ier.unistuttgart.de/>). La spéciation des espèces organiques gazeuses et leur fraction massique dans la famille des COVNM ont été définies selon les recommandations du département de l'Environnement du Royaume-Uni [Passant, 2002]. Par ailleurs, les émissions des composés de faibles volatilités ($C_{12} - C_{32}$) ont été paramétrées sur la base de la distribution proposée par *Robinson et al. 2007*.

Les émissions biogéniques ont été estimées à l'aide de l'inventaire d'émissions fourni par MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) (*Guenther et al. 2006*) pour les différentes régions de notre étude. Les variations journalières sont représentées dans le modèle en appliquant un facteur de correction qui dépend de la température pour les terpènes et de la température et du flux actinique (ensoleillement) pour l'isoprène. La paramétrisation utilisée par *Bey et al. 2001* a été exploitée.

Au final, le modèle considère l'émission de 183 espèces biogéniques et anthropiques. Le schéma chimique de toutes les espèces émises a été généré par l'outil de modélisation GECKO-A (cf. § 5.2). Le schéma chimique détaillé comprend environ $1,8 \cdot 10^5$ espèces et $1,0 \cdot 10^6$ réactions. Le modèle de résistance de *Wesely 1989* est utilisé pour représenter le dépôt sec de toutes les espèces organiques non radicalaires incluses dans le schéma chimique. Le dépôt dépend notamment des constantes de Henry. Ces dernières ont été calculées par GECKO-A à l'aide de la méthode GROMHE *Raventos-Duran et al. 2010*. Pour l'aérosol, la vitesse de dépôt a été fixée à $0,1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur représentative pour des particules fines (*Seinfeld and Pandis 1998*).

Enfin, lors du développement du panache, la dispersion des espèces doit également être prise en compte. Elle est représentée dans le modèle comme un simple processus de dilution. Toutefois, cette dilution s'opère dans un milieu renfermant également des espèces réactives et cet apport de matière doit également être paramétré. Dans ce but, une simulation supplémentaire a été réalisée afin de simuler le profil journalier stationnaire de l'ensemble des espèces du schéma chimique correspondant aux émissions moyennées sur l'ensemble de France et soumis aux pertes chimiques et au dépôt. Les profils stationnaires ainsi calculés pour l'ozone, les NOx et les concentrations en aérosols sont cohérent avec les niveaux typiquement observés (*Ouzebidou 2012*). Ces concentrations stationnaires de fond ont également été utilisées pour initialiser les simulations.

Les concentrations de NOx et d'ozone simulés dans le panache sont en bonne adéquation avec celles typiquement reportées en situation estivale et hivernale dans les milieux urbains et périurbains (*Finlayson-Pitts and Pitts Jr 2000*) et sur la région Parisienne en particulier [AIRPARIF, <http://www.airparif.asso.fr/>]. Pour le scénario été, les concentrations de NO et NO₂ atteignent respectivement un maximum de 7 et 12 ppb sur la mégapole. Pour le scénario hiver, la concentration de NO₂ atteint une valeur maximale de 30 ppb environ sur la mégapole parisienne. Les concentrations de NOx diminuent progressivement avec le vieillissement de la masse d'air pour retrouver les concentrations stationnaires simulées pour le scénario régional (cf. figure 21).

La figure 21 présente l'évolution des principaux composés azotés simulés pour le panache parisien en situation hivernale et estivale. En situation hivernale, les NOx prédominent fortement la distribution sur toute la durée de la simulation. Les mécanismes d'oxydation sont lents, la concentration en radicaux OH étant faible. La vitesse de conversion des NOx en HNO₃ ou en espèces organiques azotés est donc particulièrement faible. Le niveau des réservoirs organiques de NOx dans le panache demeurent proches des niveaux imposés pour l'atmosphère de fond, de l'ordre 0,5 ppbN. La diminution des concentrations dans le panache résulte quasi exclusivement des processus de dispersion. Selon ce modèle, la production d'espèces réservoirs au voisinage des sources de NOx serait ainsi particulièrement faible en situation hivernale, du fait de l'activité chimique réduite. Naturellement, le temps de vie chimique des NOx est également plus long en situation hivernale (de l'ordre d'une dizaine de jours), permettant directement son transport sur de longue distance. En situation estivale, une production significative d'espèces organiques azotées est observée dans le panache. La concentration maximale est observée après 2 jours de vieillissement et atteint 5 ppbN, un niveau comparable à celui alors simulé pour HNO₃.

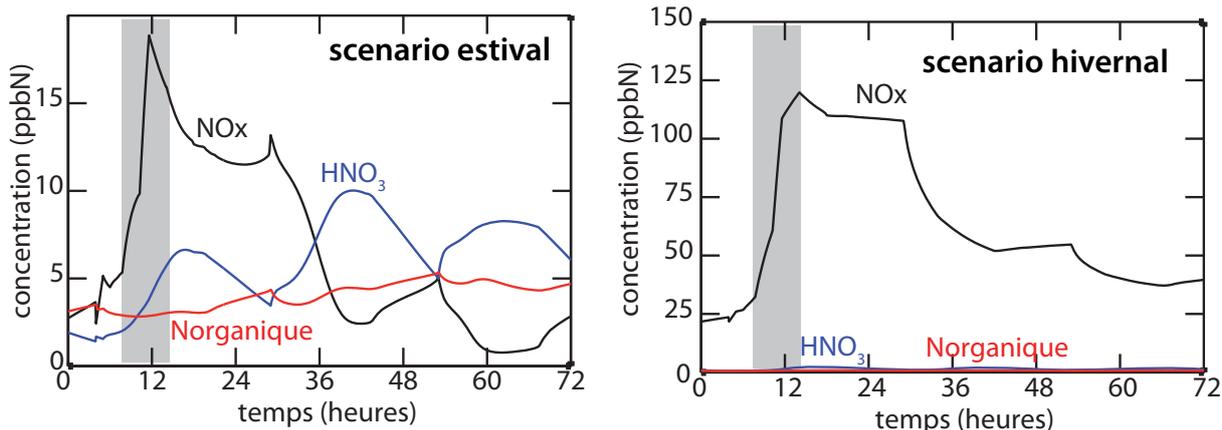


Figure 21 : Evolution de l'azote dans le panache de parisien. La bande grisée correspond à la période de temps que la parcelle passe au dessus de l'agglomération parisienne.

La figure 22 présente les groupes fonctionnels azotés majoritaires simulés pour le panache parisien et pour le scénario estival. En phase gazeuse, l'azote organique est véhiculé en quantité équivalente par des fonctions de type PAN et nitrate (environ 2 ppbN pour chaque fonction au pic de concentration). Contrairement au panache de Mexico simulé précédemment, une fraction significative de l'azote (1 ppbN) est véhiculée par les fonctions nitrates des espèces organiques présentes en phase condensée.

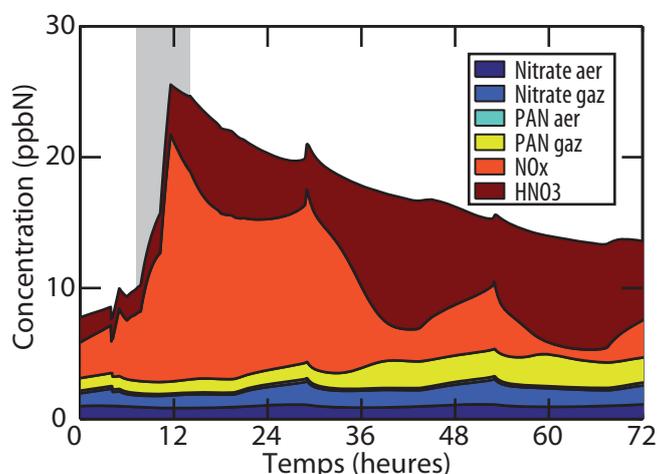


Figure 22 : Bilan de l'azote dans le panache de parisien pour le scénario estival. Le bilan distingue les espèces en phase condensée (aer) et en phase gazeuse. La bande grisée correspond à la période de temps que la parcelle passe au dessus de l'agglomération parisienne.

La figure 23 présente la distribution des nitrates organiques, principales espèces investiguées dans ce projet, pour le scénario estival. Pour les conditions simulées, la distribution est en partie contrôlée par les concentrations initiales et de fond imposées pour la simulation (elles même estimées par une modélisation d'échelle régionale, cf. ci-dessus). Les nitrates d'alkyle monofonctionnels contribuent à hauteur d'une dizaine de pourcents à ce bilan. Les espèces difonctionnelles prédominent aussi bien en phase gazeuse qu'en phase condensée. Les kéto-nitrates sont les espèces majoritaires et contribuent pour près de 50% de ce bilan en phase gazeuse et de

l'ordre de 30 % en phase condensée. La contribution des hydroxy-nitrates est également significative, en particulier en phase condensée (environ 15 %). Enfin, les espèces tri-fonctionnelles (hydroxy-keto-nitrates) contribuent pour une trentaine de pourcents au bilan des nitrates en phase condensée. Ces résultats suggèrent que les nitrates polyfonctionnels pourraient représenter un important vecteur pour le transport à longue distance des NOx qu'il importe d'identifier et de quantifier in situ.

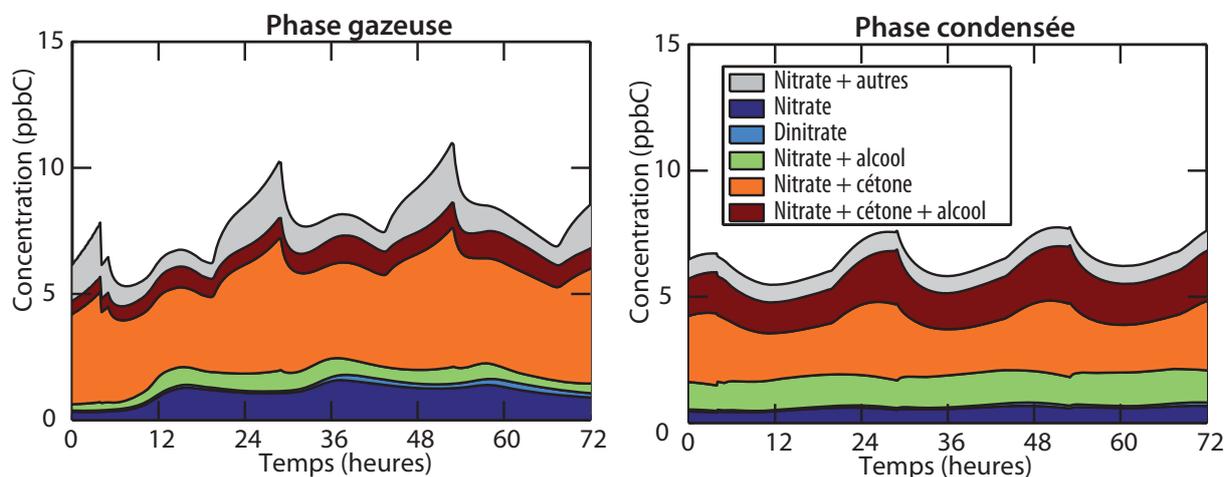


Figure 23 : Bilan des nitrates organiques (hors PANs) dans le panache parisien en phase gazeuse (à gauche) et en phase condensée (à droite) pour le scénario estival.

5.4. Conclusion et perspectives

L'évolution de la distribution de l'azote réactif a été simulée dans le panache de deux mégapoles : Mexico et Paris. Les simulations ont été conduites à l'aide d'un modèle de boîte, incluant la description la plus détaillée possible de l'oxydation des composés organiques. Ces simulations ont permis d'examiner la production d'espèces organiques réservoirs de NOx. Les résultats des simulations montrent une forte production d'espèces organiques azotés dans le panache, comparable à celle liée à la production d'acide nitrique. Les simulations confirment que le PAN et les nitrates monofonctionnels sont d'importants contributeurs au bilan de l'azote organique. Néanmoins, une fraction importante des espèces organiques azotés simulés sont des composés difonctionnels, en particulier des kéto-nitrate et des hydroxy-nitrates. Les simulations indiquent ainsi que ces composés polyfonctionnels pourraient jouer un rôle déterminant dans le transport à longue distance des NOx. Afin de confirmer cette hypothèse, il importe d'identifier la présence de nitrates polyfonctionnels in situ et de quantifier leur niveau de concentrations lors de futures campagnes de terrain.

De nouvelles données expérimentales ont été obtenues dans le cadre de ce projet. Les données sur la chimie des kétonitrates, contributeurs potentiellement significatifs au bilan en azote, seront très prochainement intégrées dans le générateur de schémas chimiques GECKO-A. Les rendements en nitrates pour la réaction $RO_2 + NO$ utilisés dans GECKO-A seront aussi mis à jour sur la base des résultats de laboratoire. L'évaluation du rôle des espèces organiques azotées sur le bilan des NOx à l'échelle continentale nécessite l'utilisation de modèles tridimensionnels de chimie-transport. La taille des mécanismes chimiques développés à l'occasion de cette étude ($\sim 10^5$ espèces)

est trop élevée pour permettre leur intégration dans ce type de modèle. Le piégeage et la restitution des NO_x par les espèces organiques réservoirs doivent donc être paramétrés. Les simulations de panache réalisées dans le cadre de cette étude constituent des supports appropriés pour le développement de telles paramétrisations. Ces développements seront prochainement effectués dans le cadre d'un travail de thèse au LISA.

III. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES GENERALES

Ce projet a permis de fournir de nombreux résultats sur les sources et les puits des nitrates organiques en couplant les approches en laboratoire, de calculs théoriques et de simulations numériques. Les faits marquants de ce projet sont :

- L'étude expérimentale et théorique des rendements de formation des nitrates organiques par les réactions RO₂ + NO qui représente une source majeure de nitrates dans l'atmosphère. Les travaux réalisés ont tout d'abord permis de déterminer expérimentalement les rendements de formation des nitrates à partir des principaux radicaux peroxy de petite taille et ce, dans les gammes de température et de pression de la troposphère entière. Dans la plupart des cas, ces données constituent des premières déterminations expérimentales (en particulier pour la dépendance en température et en pression). Les résultats de cette étude ont également permis de fournir, par une approche théorique, des règles qualitatives sur l'influence du groupement alkyle (longueur, ramification) et de la présence de groupements oxygénés sur le rendement de nitrates organiques. Il apparaît que, bien que les rendements en nitrates soient faibles, ceux-ci peuvent avoir un impact important sur le transport des oxydes d'azote et la chimie de l'ozone troposphérique en raison du fort taux d'émission de leurs précurseurs mais également des durées de vie élevées des nitrates étudiés.
- L'étude de la réactivité des COV vis-à-vis du radical nitrate, qui constitue l'autre source majeure de nitrates organiques dans l'atmosphère. Ce travail a consisté d'une part en le développement d'une relation de type structure-réactivité permettant de prévoir la réactivité de COV n'ayant fait l'objet d'aucune étude expérimentale, et d'autre part en la détermination expérimentale des cinétiques et des mécanismes d'une sélection de COV oxygénés en vue de compléter la base de données utilisée pour la paramétrisation de la SAR. Le développement de cette SAR permet aujourd'hui de prévoir assez précisément les vitesses d'oxydation de nombreux COV par le radical NO₃ et ainsi d'évaluer l'importance de cette voie (qui conduit à une formation importante de nitrates organiques comme l'a confirmé l'étude expérimentale sur une série de COV oxygénés insaturés) en comparaison des voies d'oxydation initiées par le radical OH et par l'ozone. De plus, l'utilisation de cette SAR permettra également d'avoir une meilleure estimation des durées de vie globales des COV et ainsi de mieux évaluer à quelles échelles de temps et d'espace les nitrates organiques sont formés dans l'atmosphère.

- L'étude de la réactivité des kétonitrates, nitrates di-fonctionnels qui représentent une fraction significative des nitrates totaux dans l'atmosphère. Ces travaux constituent la première étude complète sur la réactivité atmosphérique des kétonitrates qui inclue les cinétiques et les mécanismes de dégradation des kétonitrates par leurs deux principaux puits, à savoir la photolyse et la réactivité avec OH. Ces travaux ont montré que les kétonitrates présentent des durées de vie relativement courtes (de l'ordre de quelques heures) et qu'ils ne pourront ainsi pas être transportés sur de longues distances. Par ailleurs, l'étude des produits de photolyse, qui est le principal puits des kétonitrates, a révélé que celle-ci conduit à une libération importante des NOx.
- La modélisation des sources et des puits des nitrates organiques. L'évolution de la distribution de l'azote réactif a été simulée dans le panache de deux mégapoles : Mexico et Paris. Les simulations ont été conduites à l'aide d'un modèle de boîte, incluant la description la plus détaillée possible de l'oxydation des composés organiques. Ces simulations ont permis d'examiner la production d'espèces organiques réservoirs de NOx. Les résultats des simulations montrent une forte production d'espèces organiques azotés dans le panache, comparable à celle liée à la production d'acide nitrique. Les simulations confirment que le PAN et les nitrates monofonctionnels sont d'importants contributeurs au bilan de l'azote organique. Néanmoins, une fraction importante des espèces organiques azotés simulées sont des composés di-fonctionnels, en particulier des kéto-nitrate et des hydroxy-nitrates. Les simulations indiquent ainsi que ces composés polyfonctionnels pourraient jouer un rôle déterminant dans le transport à longue distance des NOx.

Un des objectifs affichés dans ce projet portait sur l'évaluation de l'impact de la redistribution géographique des NOx induite par les nitrates organiques sur le bilan des oxydants à l'échelle continentale. Pour cela, un mécanisme simplifié basé sur le mécanisme explicite mentionné ci-dessus, devait être développé et intégré dans le modèle de chimie-transport CHIMERE. Cette dernière partie n'a pu être réalisée faute de temps. Toutefois, ce travail sera poursuivi dans le cadre d'autres projets. En effet, il est prévu de réaliser des tests de sensibilité au piégeage des NOx par les nitrates organiques dans le cadre du projet OLDAIR également financé par le programme Primequal et qui se termine en 2013. De plus, le projet ONCEM (Organic Nitrates ChEMistry) a été soumis cette année à l'ANR afin de poursuivre ces travaux sur les sources et les puits des nitrates organiques. Ce projet rassemble le même consortium que celui mis en place pour ce projet en couplant des expériences de laboratoire, des calculs théoriques et de la modélisation. A cela s'ajoute également du développement instrumental pour la mesure des nitrates organiques polyfonctionnels sur le terrain et au laboratoire. Si ce projet, qui est actuellement sur liste complémentaire, est financé, il permettra de faire une avancée encore plus significative dans la compréhension de l'impact de la chimie des nitrates organiques sur le transport de l'azote réactif et d'aboutir à l'élaboration d'un outil de modélisation opérationnel pour décrire la distribution géographique des NOx et son impact sur les bilans d'ozone.

Bibliographie

Arey, J., S. M. Aschmann, et al. (2001). "Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO_x-air photooxidations of C-5-C-8 n-alkanes." Journal of Physical Chemistry A **105**(6): 1020-1027.

Arey, J., A. M. Winer, et al. (1991). "The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25**(5-6): 1063-1075.

Atkinson, R. (1987). "A Structure-Activity Relationship for the Estimation of Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Organic Compounds." Int. J. Chem. Kinet. **19**: 799-828.

Atkinson, R. (1992). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds." J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph **2**.

Atkinson, R., J. Arey, et al. (1995). "Rate constants for the gas-phase reactions of *cis*-3-Hexen-1-ol, *cis*-3-Hexenylacetate, *trans*-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O₃ reactions." Int. J. Chem. Kinet. **27**(10): 941-955.

Aumont, B., S. Szopa, et al. (2005). "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2497-2517.

Becker, K. H. and K. Wirtz (1989). "Gas phase reactions of alkyl nitrates with hydroxyl radicals under tropospheric conditions in comparison with photolysis." J. Atmos. Chem. **9**: 419-433.

Bey, I., B. Aumont, et al. (2001). "A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry." J. Geophys. Res. **106**: 9959-9990.

Cabanas, B., S. Salgado, et al. (2001). "Night-time Atmospheric Loss Process for Unsaturated Aldehydes: Reaction with NO₃ Radicals." J. Phys. Chem. A **105**(18): 4440-4445.

Camredon, M., B. Aumont, et al. (2007). "The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation." Atmospheric Chemistry and Physics **7**(21): 5599-5610.

Chow, J. M., A. M. Miller, et al. (2003). "Kinetics of the C₃H₇O₂+NO reaction: Temperature dependence of the overall rate constant and the *i*-C₃H₇ONO₂ branching channel." Journal of Physical Chemistry A **107**(17): 3040-3047.

Clemmshaw, K. C., J. Williams, et al. (1997). "Gas-phase ultraviolet absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of several C-2-C-5 alkyl nitrates." Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **102**(2-3): 117-126.

Curci, G., M. Beekmann, et al. (2009). "Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels." Atmos. Environ. **43**: 1444-1455.

Davis, M. E., M. K. Gilles, et al. (2007). "Rate coefficients for the reaction of OH with (E)-2-pentenal, (E)-2-hexenal, and (E)-2-heptenal." Phys. Chem. Chem. Phys. **9**(18): 2240-2248.

Finlayson-Pitts, B. and J. N. Pitts Jr (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere.

- Gao, T., J. M. Andino, et al. (2009). "Rate constants of the gas-phase reactions of OH radicals with *trans*-2-hexenal, *trans*-2-octenal, and *trans*-2-nonenal." International Journal of Chemical Kinetics **41**(7): 483-489.
- Goldstein, A. H. and I. E. Galbally (2007). "Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere." Environmental Science & Technology **41**(5): 1514-1521.
- Gramatica, P., P. Pilutti, et al. (2003). "Predicting the NO₃ radical tropospheric degradability of organic pollutants by theoretical molecular descriptors." Atmos. Environ. **37**: 3115-3124.
- Grosjean, D., E. Grosjean, et al. (2000). "On-Road Emissions of Carbonyls from Light-Duty and Heavy-Duty Vehicles." Environmental Science & Technology **35**(1): 45-53.
- Guenther, A., C. Geron, et al. (2000). "Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America." Atmos. Environ. **34**(12-14): 2205-2230.
- Guenther, A., T. Karl, et al. (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." Atmospheric Chemistry and Physics **6**: 3181-3210.
- Hendry, D. G. and R. A. Kenley (1977). "Role of Peracetyl Nitrate (Pan) in Smog Formation." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **173**(MAR20): 194-194.
- Hiskey, M. A., K. R. Brower, et al. (1991). "Thermal decomposition of nitrate esters." J. Phys. Chem. **95**: 3955-3960.
- Horowitz, L. W., A. M. Fiore, et al. (2007). "Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States." J. Geophys. Res. **112**: D12S08.
- Jemma, C. A., P. R. Shore, et al. (1995). "Analysis of C₁-C₁₆ hydrocarbons using dual-column capillary GC: Application to exhaust emissions from passenger car and motorcycle engines." Journal of Chromatographic Science **33**(1): 34-48.
- Kames, J., U. Schurath, et al. (1993). "Preparation of organic nitrates from alcohols and N₂O₅ for species identification in atmospheric samples." J. Atmos. Chem. **16**: 349-359.
- Kerdouci, J., B. Picquet-Varrault, et al. (2010). "Prediction of Rate Constants for Gas-Phase Reactions of Nitrate Radical with Organic Compounds: A New Structure-Activity Relationship." Chemphyschem **11**(18): 3909-3920.
- Kirstine, W., I. Galbally, et al. (1998). "Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture." J. Geophys. Res. **103**(D9): 10605-10619.
- Kwok, E. S. C. and R. Atkinson (1995). "Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds using a Structure-Reactivity Relationship: an update." Atmos. Environ. **29**(14): 1685-1695.
- Lee-Taylor, J., S. Madronich, et al. (2011). "Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(24): 13219-13241.

Madronich, S. and J. G. Calvert (1990). "Permutation Reactions of Organic Peroxy-Radicals in the Troposphere." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **95**(D5): 5697-5715.

NIST (2009). "Chemical Kinetics Database on the Web, Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release1.5 (URL: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>)."

Noda, J., M. Hallquist, et al. (2000). "Products from the gas-phase reaction of some unsaturated alcohols with nitrate radical." Phys. Chem. Chem. Phys. **2**: 2555-2564.

Peeters, J., W. Boullart, et al. (2007). "Structure-activity relationship for the addition of OH to (poly)alkenes: Site-specific and total rate constants." Journal of Physical Chemistry A **111**(9): 1618-1631.

Pfrang, C., M. D. King, et al. (2006). "Structure-activity relations (SARs) for gas-phase reactions of NO₃, OH and O₃ with alkenes: an update." Atmos. Environ. **40**: 1180-1186.

Raventos-Duran, T., M. Camredon, et al. (2010). "Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(16): 7643-7654.

Robinson, A. L., N. M. Donahue, et al. (2007). "Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging." Science **315**(5816): 1259-1262.

Rocha, G. B., R. O. Freire, et al. (2006). "RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I." Journal of Computational Chemistry **27**(10): 1101-1111.

Scarfoglio, M., B. Picquet-Varrault, et al. (2006). "Kinetic and mechanistic study of the gas-phase reactions of a series of vinyl ethers with the nitrate radical." J. Phys. Chem. A **110**(38): 11074-11081.

Scholtens, K. W., B. M. Messer, et al. (1999). "Kinetics of the CH₃O₂ + NO reaction: temperature dependence of the overall rate constant and an improved upper limit for the CH₃ONO₂ branching channel." J. Phys. Chem. A **103**: 4378-4384.

Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). Atmospheric Chemistry and Physics. New York, John Wiley and Sons, Inc.

Talukdar, R. K., S. C. Herndon, et al. (1997). "Atmospheric fate of several alkyl nitrates .1. Rate coefficients of the reactions alkyl nitrates with isotopically labelled hydroxyl radicals." Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions **93**(16): 2787-2796.

Thiault, G. (2002). Etude de la dégradation d'aldéhydes aromatiques et d'éthers vinyliques dans les conditions atmosphériques simulées, Ph.D. Thesis, University Paris 7.

Thiault, G. and A. Mellouki (2006). "Rate constants for the reaction of OH radicals with n-propyl, n-butyl, iso-butyl and tert-butyl vinyl ethers." Atmospheric Environment **40**(29): 5566-5573.

Turberg, M. P., D. M. Giolando, et al. (1990). "Atmospheric Photochemistry of Alkyl Nitrates." Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **51**(3): 281-292.

Wesely, M. L. (1989). "Parametrization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional scale numerical models." Atmospheric Environment **23**(6): 1293-1304.

Zhao, Z. J., S. Husainy, et al. (2011). "Kinetics Studies of the Gas-Phase Reactions of NO(3) Radicals with Series of 1-Alkenes, Dienes, Cycloalkenes, Alkenols, and Alkenals." J. Phys. Chem. A **115**(44): 12161-12172.

IV. ANNEXE : VALORISATION DES RESULTATS

Publications dans des journaux de rang A à comité de lecture

1. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Pressure and temperature dependence of ethyl nitrate formation in the $C_2H_5O_2 + NO$ reaction*, J. Phys. Chem. A, 114, 956-964 (2010)
2. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Pressure dependence of iso-propyl nitrate formation in the $i-C_3H_7O_2 + NO$ reaction*, Z. Phys. Chem., 224, 1025-1038 (2010)
3. J. Kerdouci, B. Picquet-Varrault, J-F. Doussin, *Prediction of nitrate radical rate constants for gas-phase reaction with organic compounds: a new Structure-Activity Relationship (SAR)*, Chem. Phys. Chem, 3909-3920 (2010)
4. L. Krasnoperov, N. Butkovskaya, G. Le Bras, *The branching ratios in the hydroxyl reaction with propene*, J. Phys. Chem. A, 115, 2498-2508 (2011)
5. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Pressure and temperature dependence of methyl nitrate formation in the $CH_3O_2 + NO$ reaction*, J. Phys. Chem. A, 116, 5972-5980 (2012)
6. J. Kerdouci, B. Picquet-Varrault, R. Durand-Jolibois, C. Gaimoz, J-F. Doussin, *An experimental study of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of unsaturated aldehydes: trans-2-hexenal, trans-2-heptenal and trans-2-octenal*, soumis à Phys.Chem.Chem.Phys.
7. R. Suarez, B. Picquet-Varrault, W. Tamas, J-F. Doussin, *Atmospheric fates of a series of C_3 - C_5 carbonyl nitrates: photolysis frequencies and OH-oxidation rate constants*, soumis à Env. Sci. Technol.

Communications orales

1. B. Picquet-Varrault, J. Kerdouci, J-F. Doussin, *Development of a new Structure-Activity Relationship (SAR) for gas-phase Reactions of NO_3 Radicals with Organic Compounds*, The 3rd Conference of Atmospheric Chemical Mechanisms, Davis (Etats-Unis), décembre 2010.
2. B. Aumont, M. Camredon, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, T. Raventos-Duran, *Explicite Modeling of VOC Oxidation: Advances in the Gecko-A Modeling Tool*, The 3rd Conference of Atmospheric Chemical Mechanisms, Davis (Etats-Unis), décembre 2010.
3. J. Kerdouci, B. Picquet-Varrault, J-F. Doussin, *Développement d'une relation Structure-Réactivité (SAR) pour la détermination des constantes cinétiques d'oxydation des composés organiques volatils par le radical nitrate*, Réunion annuelle du Groupe de cinétique et Photochimie en phase gazeuse, Wimereux, juin 2010.
4. B. Picquet-Varrault, J. Kerdouci, W. Tamas, J-F. Doussin, *Sources and sinks of organic nitrates: impact on the long-range transport of NO_x* , Workshop on ozone – A Regional and Global Pollutant, Wengen (Suisse), septembre 2010.
5. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Nitric acid and organic nitrate yield measurements in $NO +$ peroxy radical reactions and their significance in gas phase oxidation mechanisms in the*

troposphere, Workshop on ozone - A Regional and Global Pollutant, Wengen (Suisse), septembre 2010.

6. R. Suarez-Bertoa, B. Picquet-Varrault, W. Tamas, J-F. Doussin, *Reactivity of functionalized organic nitrates : impact on the long-range transport of NO_x*, Réunion annuelle du Groupe de cinétique et Photochimie en phase gazeuse, Lille, juin 2011.
7. J. Kerdouci, B. Picquet-Varrault, R. Durand-Jolibois, C. Gaimoz, J-F. Doussin, *Etude en chambre de simulation de la réactivité d'une série d'aldéhydes insaturés avec le radical nitrate*, Réunion annuelle du Groupe de cinétique et Photochimie en phase gazeuse, Bordeaux, juin 2012.

Communications par affiche

1. J. Kerdouci, B. Picquet-Varrault, J-F. Doussin, *Development of a new Structure-Activity Relationship (SAR) for gas-phase Reactions of NO₃ Radicals with Organic Compounds*, The 21th International Symposium on Gas Kinetics, Leuven (Belgique), juillet 2010.
2. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Pressure and temperature dependence of short-chain alkyl nitrate formation in RO₂ + NO reactions*, 21st International symposium on Gas Kinetics, Leuven (Belgique), juillet 2010.
3. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Pressure and temperature dependence of short-chain alkyl nitrate formation in RO₂ + NO reactions*, 2nd Sino-french joint workshop on atmospheric environment: Progress and prospects on atmospheric environmental science in the context of climate change, Orléans, décembre 2010.
4. G. Le Bras, N. Butkovskaya, A. Kukui, *Formation of small alkyl nitrates in RO₂ + NO reaction and its significance in gas phase tropospheric chemistry*, Assemblée générale de l'EGU 2011, Vienne (Autriche), avril 2011.
5. M-T. Rayez, J-C. Rayez, D. Liotard and Ph. Halvick, *Theoretical study of organic nitrates formation by RO₂ + NO reactions*, WATOC2011 Congress, Santiago de Compostela (Espagne), juillet 2011.
6. L. N. Krasnoperov, N. Butkovskaya, G. Le Bras, *Reaction of OH with propene: the branching ratios*, 7th International conference on chemical kinetics, Cambridge, Mass. (USA), Juillet 2011.
7. R. Suarez-Bertoa, B. Picquet-Varrault, W. Tamas, E. Pangui, C. Gaimoz, R. Durand-Jolibois, J-F. Doussin, *Atmospheric reactivity of functionalized organic nitrates*, The 22th International Symposium Gas Kinetics 2012, Boulder (Etats-Unis), juin 2012.
8. N. Butkovskaya, A. Kukui, G. Le Bras, *Pressure and temperature dependence of methyl nitrate formation in the CH₃O₂ + NO reaction*, The 22th International Symposium of Gas Kinetics, Boulder (USA), juin 2012.

Mémoires

1. Stage de Master 2 de Wani TAMAS intitulé « *Etude des puits atmosphériques des nitrates organiques* », juin 2010, stage effectué au LISA.

2. Doctorat de Jamila KERDOUCI intitulé « *Réactivité des composés organiques volatils avec le radical nitrate : développement d'une relation de type structure-réactivité* », décembre 2011, thèse effectuée au LISA.
3. Stage de Master 2 de Farida OUZEBIDOUR intitulé « *Modélisation de la pollution urbaine : évolution des composés organiques secondaires dans le panache d'une mégapole* », juin 2012, stage effectué au LISA.