

Spécialité de Master « Optique, Matière, Paris »

Stage de recherche (4 mois minimum, à partir de début mars)

Proposition de stage (ne pas dépasser 1 page)

Date de la proposition : 3/10/2018

Responsable du stage / internship supervisor:	
Nom : ASSELIN Tél: 01 44 27 30 23 Courriel : pierre.asselin@upmc.fr	Prénom : Pierre
Nom du Laboratoire / MONARIS	
Code d'identification : UMR 8233 Site Internet : www.monaris.cnrs.fr	Organisme : CNRS/Sorbonne Université
Adresse : Sorbonne Université, 4 place Jussieu, Tour 43, couloir 43/33, pièce 206, 75252 Paris Cedex 05 Lieu du stage : idem	
Titre du stage : Spectroscopie IR haute résolution en jet supersonique de composés biogéniques émis lors de la combustion de la biomasse : les méthoxyphénols	
<p>Résumé : Les méthoxyphénols (MP) représentent une composante significative des émissions dues à la combustion de la biomasse. Ils sont produits par la pyrolyse de la lignine et consistent principalement en MP et leurs dérivés. Les MP sont des composés aromatiques polaires légers et peu volatils qui coexistent en phases gazeuse et particulaire. De récents travaux réalisés en chambre de simulation ont mis en évidence leur réactivité avec les radicaux OH et les atomes de chlore, démontrant leur fort potentiel à former des aérosols organiques secondaires (SOA) [1]. Dans ce contexte, des mesures précises de concentrations de MP en phase gazeuse, des données sur leur réactivité avec les principaux oxydants atmosphériques et leur efficacité à former des SOA sont des informations cruciales pour évaluer leur impact sur la santé humaine et la balance de l'absorption du rayonnement terrestre. A cause de la faible volatilité et de la grande flexibilité vibrationnelle des MP, les mesures ro(vibrationnelles) par haute résolution en phase gazeuse sont rares. Jusqu'à présent, une seule étude par spectroscopie micro-onde en jet a été réalisée, sur l'isomère 3-MP [2].]. Cependant, aucun spectre vibrationnel résolu en rotation des isomères 2-MP et 3-MP n'a pu être enregistré jusqu'à présent, probablement à cause de la présence de nombreuses bandes « chaudes » et de la complexité du paysage conformationnel.</p> <p>Pour caractériser plus finement ces isomères et leur population conformationnelle, l'objectif de ce stage sera d'identifier des signatures rovibrationnelles des isomères 2-MP et 3-MP dans le moyen IR. Nous serons guidés par les calculs de chimie quantique qui fournissent les fréquences vibrationnelles et intensités de ces isomères avec une bonne précision et l'étude rotationnelle de l'état fondamental déjà réalisée par spectroscopie millimétrique [3] qui a identifié un et quatre conformères pour les espèces 2-MP et 3-MP, respectivement. Des mesures à très basse température seront indispensables pour relaxer efficacement les plus bas niveaux d'énergie vibrationnelle, ce qui contribuera à réduire fortement la contribution des bandes « chaudes » et à simplifier le paysage conformationnel. Les spectres rovibrationnels de ces isomères seront ensuite analysés à l'aide de programmes de simulation adaptés aux rotateurs rigides de toupies asymétriques dans le but de déterminer les paramètres rotationnels dans ces états vibrationnels excités et d'identifier précisément la population des conformères 2-MP et 3-MP à basse température.</p> <p>Parmi tous les méthoxyphénols disponibles, les isomères 2-MP et 3-MP seront nos cibles privilégiées : d'une part, ils sont liquides et plus volatils dans nos conditions standards, d'autre part les niveaux rotationnels de l'état fondamental ont été caractérisés grâce à une récente étude spectroscopique dans le domaine sub-millimétrique [3]. Les bandes vibrationnelles visées sont des modes d'élongation du cycle C-C centrés à 1610 et 1627 cm^{-1} (intensités :33 et 12 km/mol) pour l'isomère 2-MP et à 1607 et 1624 cm^{-1} (intensités :83 et 186 km/mol) pour l'isomère 3-MP. Des spectres dans le moyen infrarouge à haute résolution et à très basse température seront enregistrés par la technique de jet supersonique pulsé couplé à un spectromètre laser accordable dans l'IR [4].</p>	
Références	
1. Lauraguais, A., et al., <i>Atmospheric Environment</i> ,. 86, 155-163 (2014). 2. Caminati, W., Melandri S., Favero L. B. , <i>J. Mol. Spectrosc.</i> 161, 427-434 (1993).3. Roucou, Anthony, <i>Thèse de l'Université du Littoral côte d'Opale, Octobre 2018</i> .4. Asselin, P., Potapov A., Turner A. C., Boudon V., Bruel L., Gaveau M-A., Mons M., <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 19, 17224-17232 (2017).	
Ce stage pourra-t-il se prolonger en thèse ? oui	
Si oui, financement de thèse envisagé/ cofinancement Monaris (Paris)-LPCA (Dunkerque)	
Lumière, Matière, Interactions	Lasers, Optique, Matière