

# 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 :

<b>Responsable du stage / internship supervisor:</b>	
Nom / ASSELIN	Prénom/: Pierre
Tél: 01 44 27 30 23	Fax :
Courriel:pierre.asselin@upmc.fr	
<b>Nom du Laboratoire / laboratory name:</b> MONARIS	
Code d'identification : UMR 8233	Organisme : CNRS
Site Internet / web site: www.monaris.cnrs.fr	
Adresse / address: UPMC, 4 place Jussieu 75252 PARIS cedex 05	
Lieu du stage / internship place: Tour 43 couloir 33/43 2 <sup>ème</sup> étage	

## Titre du stage / *Spectroscopie IR haute résolution en jet supersonique de composés biogéniques émis lors de la combustion de la biomasse : les méthoxyphénols*

### Résumé

Les méthoxyphénols (MP) représentent une composante significative des émissions dues à la combustion de la biomasse, lors de feux de végétation naturels ou initiés par l'homme ainsi que par la combustion de bois de chauffage. 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 volatiles 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]. Des spectres par transformée de Fourier en cellule d'absorption à température ambiante ont permis de détecter les signatures vibrationnelles infrarouges (IR) des principaux isomères MP, et de déterminer les sections efficaces d'absorption avec une précision d'environ 5% [3]. 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.

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. 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.

## 1. Techniques ou méthodes utilisées

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. Les bandes vibrationnelles visées sont des modes d'élongation du cycle C-C centrés à  $1627\text{ cm}^{-1}$  (intensité : 12 km/mol) pour l'isomère 2-MP et à  $1624\text{ cm}^{-1}$  (intensité : 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. Le refroidissement rovibrationnel très efficace obtenu dans l'expansion adiabatique du jet supersonique permet de simplifier drastiquement le spectre (réduction des bandes « chaudes », de la densité et de la largeur des raies rovibrationnelles) [4].

## 2. Références

1. Lauraguais, A., et al., Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound: Secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products. *Atmospheric Environment*, 86, 155-163 (2014).
2. Caminati, W., Melandri S., Favero L. B. , Conformational Equilibrium in 3-Methoxyphenol: A Microwave Spectroscopic Study, *J. Mol. Spectrosc.* 161, 427-434 (1993).
3. Cuisset, A., Coeur C., Mouret G., Ahmad W., Tomas A., Pirali O., Infrared spectroscopy of methoxyphenols involved as atmospheric secondary organic aerosol precursors: gas-phase vibrational cross-sections, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 179, 51-58, (2016).
4. Asselin, P., Potapov A., Turner A. C., Boudon V., Bruel L., Gaveau M-A., Mons M., Conformational landscape of the SF<sub>6</sub> dimer as revealed by high resolution infrared spectroscopy and complexation with rare gas atoms, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 17224-17232 (2017).

**Toutes les rubriques ci-dessous doivent obligatoirement être remplies**