

APPEL À CANDIDATURES

Thèse susceptible d'être financé par un contrat doctoral à partir du 1^{er} octobre 2017

Sujet : **Spectroscopie infrarouge lointain et moyen à haute résolution par transformée de Fourier de molécules complexes d'intérêt atmosphérique**

Mots-clefs : Spectroscopie IRTF en phase gazeuse, haute résolution, nitrate de chlore - ClONO₂, rayonnement synchrotron, mouvements de torsion et vibration-rotation, atmosphère

Résumé :

L'équipe Spectroscopie et Atmosphères (SpecAt) du LISA est impliqué depuis de nombreuses années dans l'interprétation des données d'observations terrestre (MIPAS, ACE, IASI), planétaires (CASSINI,...), interstellaires,... par alimentation de banques de données spectroscopiques internationales (HITRAN, GEISA, MIPAS,...), ces données étant aussi nécessaire pour développer des modèles photochimiques adéquats. Il est en effet indispensable de disposer des données expérimentales fiables pour l'analyse et l'interprétation des spectres de laboratoire et ceux des observations satellitaires et spatiales. Ces données de référence (positions, intensités et largeurs de raies) sont parfois incomplètes, de basse précision. C'est le cas du nitrate de chlore (ClONO₂) que nous proposons d'étudier dans cette thèse par spectroscopie infrarouge à haute résolution par transformée de Fourier.

Les observations atmosphériques des espèces chlorées et bromées montrent que le chlore et le brome sont directement impliqués dans la destruction catalytique de l'ozone. La molécule ClONO₂ dite « réservoir » est très importante dans la chimie de l'ozone stratosphérique, puisqu'elle est produite par la réaction entre ClO et NO₂ qui lie les cycles chimiques de NO_x et ClO_x. ClONO₂ a été détectée dans la stratosphère par l'expérience ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) à bord de la navette spatiale américaine Spacelab 3. Une série de spectres infrarouge solaire à 0.01 cm⁻¹ de résolution a permis d'observer les absorptions les plus fines et fortes à 780.2, 807.7, 809.4 et 1292.6 cm⁻¹. Une analyse quantitative de la branche Q à 780.2 cm⁻¹ de la bande ν₂ a permis de déterminer la concentration de ClONO₂ entre 19 et 40 km d'altitude. Cependant, le profil moyen déduit de trois occultations solaire (au coucher) autour de 30° de latitude nord n'est pas suffisamment précis, l'imprécision étant essentiellement due à la grande incertitude sur la mesure des intensités spectrales de la branche Q à 780.2 cm⁻¹. Un travail important reste donc à effectuer

pour obtenir des données de référence de qualité pour cette molécule. Nous nous proposons dans le cadre de cette thèse de combler ces lacunes.

Ce travail nécessitera d'une part l'utilisation du rayonnement synchrotron comme source de lumière (source d'une brillance et d'une intensité exceptionnelles) dans l'infrarouge lointain (la ligne de lumière AILES ouvre la voie de l'infrarouge lointain à la physique moléculaire) car ClONO₂ est une molécule lourde avec des vibrations de basse énergie, en particulier le mouvement de torsion ν_9 , situé vers 122 cm⁻¹. Cette bande est impliquée dans l'analyse des bandes chaudes situées dans les régions (700-1300 cm⁻¹) où ClONO₂ est détectée. D'autre part, l'utilisation de dispositifs expérimentaux spécifiques jouera un rôle clé car ClONO₂ est une molécule difficile à synthétiser, instable, qui se décompose rapidement à température ambiante. Enfin elle présente des spectres denses (présence des deux isotopes du chlore : ³⁵Cl et ³⁷Cl avec des abondances naturelles de 75 et 25 % respectivement) et difficiles à analyser car compliqués par de nombreuses perturbations, locales ou globales, qui affectent les niveaux de vibration-rotation. L'analyse des spectres se fera en collaboration avec J.-M. Flaud de l'équipe SpecAt.

Le développement dans l'équipe SpecAt du LISA, en collaboration avec la ligne AILES au Synchrotron SOLEIL d'une cellule d'absorption long parcours en verre et téflon pour l'observation de molécules corrosives ou bien encore réactives permettra l'étude de ClONO₂.

Une autre molécule, le nitrate de brome (BrONO₂), ressemblant à ClONO₂ pourrait être étudiée dans un second temps. BrONO₂ est aussi d'intérêt dans la chimie de l'ozone stratosphérique, car elle est le produit de la réaction entre BrO et NO₂, et forme un réservoir des espèces BrOx et NOx qui attaquent l'ozone. Son étude sera beaucoup plus difficile car elle présente des spectres très denses avec les isotopomères ⁷⁹BrONO₂ et ⁸¹BrONO₂ qui ont respectivement, des abondances naturelles de 51 et 49 %, ce qui rend les attributions plus compliquées.

In fine les travaux de cette thèse devraient mener à une bien meilleure modélisation des spectres atmosphériques de ClONO₂ et donc à une mesure bien plus précise de la concentration de ce composé dans l'atmosphère terrestre (Spectres MIPAS). Le profil recherché est celui d'un expérimentateur, avec des compétences en spectroscopie moléculaire et en instrumentation. Une expérience en synthèse en particulier des molécules inorganiques et/ou de techniques de spectroscopie IR en phase gazeuse, à haute résolution serait appréciée ainsi que le goût pour le travail en équipe.

Contacts :

Directeur de thèse : Fridolin KWABIA TCHANA
Téléphone : 01 57 27 82 68 / 01 45 17 15 29
E-mail : kwabia@lisa.u-pec.fr