

Proposition de sujet de thèse – 2023

Sujet de thèse proposé : **Formation de l’ozone stable par réaction de recombinaison avec l’argon - théorie et simulations**

Intitulé en anglais : **Stable ozone formation from recombination reaction with argon atom - theory and simulations**

Unité de recherche : **Laboratoire ICB – UMR 6303, Département ICQ (groupe SMPCA)**

Nom, prénom et courriel du directeur (et co-directeur) de thèse : **Guillon Grégoire** : gregoire.guillon@u-bourgogne.fr ; **Honvault Pascal** : pascal.honvault@u-bourgogne.fr

Domaine scientifique principal de la thèse : **Physique – Chimie physique**

Domaine scientifique secondaire de la thèse : **Physique moléculaire – Chimie théorique**

Financement envisagé : **Bourse Ministère**

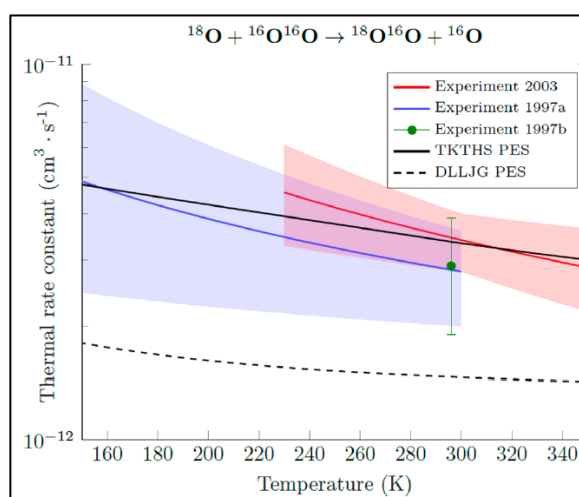
Contexte du projet de recherche

L’ozone O_3 fait partie des systèmes moléculaires les plus étudiés, pourtant le mécanisme quantique de sa formation demeure incompris. A relativement basse pression, comme c’est le cas dans la stratosphère, l’ozone se forme à partir de l’oxygène atomique et moléculaire, suivant un schéma en deux étapes appelé mécanisme de Lindemann, dit du « transfert d’énergie », qui est lui-même une composante essentielle du fameux cycle de Chapman incluant l’interaction avec les photons UV du soleil. La première étape de ce mécanisme est une réaction d’initiation réversible, $O + O_2 \leftrightarrow O_3^*$, permettant la formation de O_3 dans un état métastable situé énergétiquement au-dessus du seuil de dissociation $O + O_2$, très excité à la fois en vibration et en rotation, noté O_3^* . Elle est éventuellement suivie d’un processus de stabilisation $O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$ conduisant alors à l’ozone « stable » O_3 détecté dans l’atmosphère, où M joue le rôle de corps absorbant l’excédent d’énergie (M est par exemple N_2 , O_2 ou Ar, corps nécessaire à l’absorption de l’énergie libérée en excès). Par ailleurs, de nombreuses mesures expérimentales ont montré que la réaction dite d’« échange de l’oxygène » $O + O_2 \rightarrow O_3^* \rightarrow O_2 + O$ est en moyenne deux mille fois plus rapide que la réaction globale de recombinaison $O + O_2 + M \rightarrow O_3$ (stable).

Bien que l’ozone stratosphérique avec trois atomes ^{16}O identiques soit largement le plus abondant, un **enrichissement anormal** en isotopes lourds ^{18}O et ^{17}O , compte tenu des abondances naturelles de ces derniers, a été détecté dans la stratosphère. Cet enrichissement, d’environ 10% supérieur à celui en isotopomères $^{18}O^{16}O$ et $^{17}O^{16}O$ de O_2 , maximal à 30 km d’altitude, a été observé en premier lieu par des mesures de ballon-sonde en 1981 [1]. Cet effet, reproduit aussi en laboratoire, s’est révélé indépendant de la masse des isotopes et a été baptisé **MIF** pour ‘Mass Independent Fractionation’. Depuis, de nombreuses tentatives, basées aussi bien sur des méthodes quantiques approchées que classiques ou même statistiques ont eu lieu sans succès.

Figure 1 : Constante de vitesse de la réaction d’échange isotopique de l’oxygène ^{18}O , en fonction de la température [2]. Le résultat des derniers calculs en date est en trait plein noir. Des comparaisons avec un ancien calcul (trait hachuré noir) et différentes mesures expérimentales sont indiquées. L’accord théorie-expérience obtenu est inédit.

Des avancées ont pu être réalisées concernant la valeur et la dépendance en température de la constante de vitesse de la réaction d’échange isotopique de l’oxygène : $^{18}O + ^{16}O^{16}O \rightarrow ^{16}O + ^{18}O^{16}O$. Cette réaction est importante car elle entre en compétition avec la phase de stabilisation vue plus haut ($O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$), O_3^* étant son complexe intermédiaire, voué à disparaître. Elle initie donc, par l’intermédiaire de l’ozone métastable O_3^* , la réaction ter-moléculaire globale de recombinaison formant l’ozone stable, $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ qui reste essentiellement à comprendre. Cette réaction d’échange isotopique a été intensément étudiée dans une approche quantique par notre groupe SMPCA du département ICQ du laboratoire ICB à Dijon. En particulier, nous avons calculé sa constante de vitesse [2] et cette dernière s’accorde maintenant aux mesures expérimentales les plus récentes, comme le montre la **Fig. 1**. De plus, nous avons pu étendre notre code de dynamique quantique réactive pour calculer, par la méthode de Smith, le **spectre des temps**



de vie exacts des différents états métastables du complexe intermédiaire O_3^* [3], seule espèce susceptible de mener à O_3 stable. Les durées de vie calculées de O_3^* sont des informations précieuses pour une étude ultérieure du processus de stabilisation de O_3^* .

Objectifs et défis à surmonter

L'objectif premier de cette thèse est de **modéliser** et **simuler numériquement** explicitement, par des méthodes quantiques si possible, la collision de **désactivation rovibrationnelle** $O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$ menant à l'ozone stable, éventuellement substitué en ^{18}O ou ^{17}O . Il s'agit de la partie centrale du processus complexe complet $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, et ne peut pas être traité indépendamment de ce dernier. Le calcul du potentiel se fera en collaboration étroite avec l'équipe de V. Tyuterev de l'université de Reims, tandis que la partie dynamique quantique du processus collisionnel utilisant ce potentiel aura lieu à Dijon. Seront ainsi déterminés des taux de désactivation de O_3^* avec une résolution rovibrationnelle d'état à état.

En lien étroit et comme second objectif, on s'intéressera à l'étude de l'équation de Schrödinger décrivant la collision directe à trois corps $O + O_2 + Ar \rightarrow O_3 + Ar$. Une approche *few-body* multicanaux indépendante du temps est envisageable, prenant en compte le quasi-continuum des états métastables O_3^* , suivant un formalisme approché (réduction de dimensionnalité, certains modes traités classiquement...), ou bien une approche de type « réponse linéaire », cette fois dans le formalisme des équations maîtresses (couplage de O_3^* avec un bain thermique jouant le rôle du solvant Ar). Les **taux globaux de recombinaison** obtenus pour le processus complet $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, avec différents isotopes de l'oxygène, seront comparés aux résultats expérimentaux disponibles. Ces résultats serviront à mieux comprendre le phénomène du MIF de l'ozone.

Connaissances et compétences requises

Connaissances en physique moléculaire, et si possible en théorie des collisions (approches quantiques et classiques).

Méthodes numériques (discrétisation, intégration, résolution d'équations différentielles, problèmes aux limites).

Programmation en Fortran90 ou C.

Anglais (lu/écrit/parlé).

Références

[1] K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **8** pp. 935-937 (1981)

[2] G. Guillon, P. Honvault, R. Kochanov, V. Tyuterev, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** pp. 1931-1936 (2018)

[3] E. Privat, G. Guillon, P. Honvault, *J. Chem. Phys.* **154**, 104303 (2021)

Title : **Stable ozone formation from recombination reaction with argon atom - theory and simulations**

Laboratory : **Lab. ICB – UMR 6303, ICQ Department (SMPCA group)**

PhD supervisors : **Grégoire Guillon : gregoire.guillon@u-bourgogne.fr ; Pascal Honvault : pascal.honvault@u-bourgogne.fr**

Primary scientific domain : **Physics – Chemical physics**

Secondary scientific domain : **Molecular physics – Theoretical chemistry**

Funding : **French government**

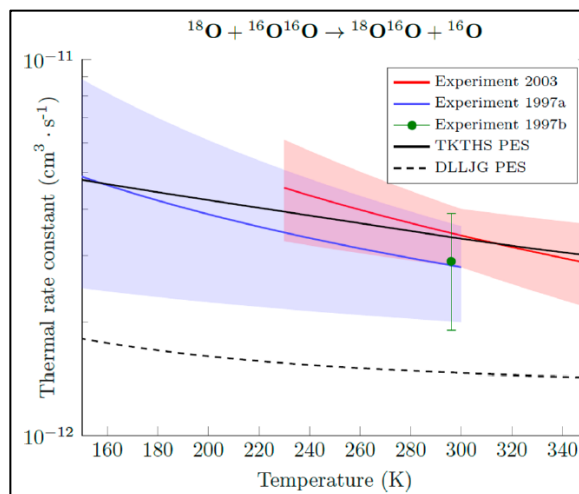
Context for proposal

Ozone O_3 is among most studied chemical species, yet its formation process is still not fully understood. At low pressures, as is the case in Earth's stratosphere, O_3 is formed from atomic and molecular oxygen, following a two-step scheme referred to as Lindemann, or energy transfer, mechanism. The latter is an essential part of so-called Chapman cycle, including UV radiations from the sun. The first step is a reversible ignition reaction, $O + O_2 \leftrightarrow O_3^*$, allowing formation of O_3 in a metastable rovibrationally very excited state O_3^* , energetically above $O + O_2$ dissociation threshold. It is possibly followed by a deactivation step $O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$ leading to stable ozone

present in the atmosphere, where M stands for a quenching species (most likely N₂ or O₂ or Ar) carrying away the excess energy. On the other side, numerous experimental studies have shown the reaction $O + O_2 \rightarrow O_3^* \rightarrow O_2 + O$ to proceed roughly 2000 times faster than the global recombination process $O + O_2 + M \rightarrow O_3$.

Though ozone composed of three identical atoms ¹⁶O is by far the most abundant, an **anomalous enrichment** with heavy isotopes ¹⁷O or ¹⁸O has been detected in the stratosphere. This is 10% larger comparing to enrichments in ¹⁸O¹⁶O and ¹⁷O¹⁶O for O₂, maximal 30 km high, and has first been observed by balloon-probes in 1981 [1]. This effect, reproduced in laboratory experiments, has been shown to be mass-independent and thus called mass independent fractionation (**MIF**). Since then, numerous attempts, based on approximate quantum or classical methods, have been realized but have remained largely unsuccessful.

Figure 1 : Rate constant for ¹⁸O isotope exchange reaction, as a function of temperature [2]. Results for latest calculations are represented by solid black line. Comparisons with former calculation (dashed black line) and various experimental measures are shown. The theory-experiment agreement is remarkable.



Breakthroughs have been realized concerning the value and temperature dependence of the **oxygen isotope exchange** reaction, $^{18}O + ^{16}O^{16}O \rightarrow ^{16}O + ^{18}O^{16}O$. This process is important because it is competing with the deactivation collision ($O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$) described above, O_3^* being the intermediate complex doomed to disappear. Its role is to initiate, from O_3^* , the global termolecular recombination reaction yielding stable ozone, $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, remaining to be understood. The exchange reaction has been intensely studied from a quantum perspective in our SMPCA group of the ICQ department (ICB lab) in Dijon. We have computed its rate constant, which is found in agreement with newest experimental results, as shown in **Fig. 1**. Moreover, we have extended our quantum dynamics code to compute, by the Smith method, the **lifetime spectrum** of metastable states O_3^* [3], which are species leading to stable O₃. This constitutes precious information for the subsequent study of the deactivation process.

Goals and challenges

The primary objective of the thesis is the modeling and simulations of the rovibrational deactivation collision $O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$ yielding stable ozone, incorporating ¹⁸O or ¹⁷O isotopes. This is the central part of the $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ and cannot be treated independently. Interaction potential calculations will be made in collaboration with the V. Tyuterev group at Reims university, while the proper dynamic study of the process will be done in Dijon. In this way we will compute deactivation rates with state selected resolution.

In close connection and as a secondary purpose, we will study the Schrödinger equation for the direct three-body reaction $O + O_2 + Ar \rightarrow O_3 + Ar$. We will use either a few-body time-independent multichannel approach, including O_3^* resonances quasi-continuum, in a most likely approximated formalism (reduced dimensionality, classical treatment of specific motion modes,...), or a linear response-type method within the master equation formalism (including coupling with an Ar thermal bath). **Recombination rates** for full $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ process, with the occurrence of different isotopes, will be compared to available experimental data. These results will lead to a better understanding of the MIF.

Required skills and knowledge

Molecular physics, and if possible collision theory (both quantum and classical).
 Numerical methods (integration, differential equation solutions, boundary value problems).
 Fortran90 or C programming.
 English (read/written/spoken).

References

- [1] K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **8** pp. 935-937 (1981)
- [2] G. Guillon, P. Honvault, R. Kochanov, V. Tyuterev, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** pp. 1931-1936 (2018)
- [3] E. Privat, G. Guillon, P. Honvault, *J. Chem. Phys.* **154**, 104303 (2021)