

Sujet de thèse : Modélisation, à l'échelle moléculaire, du vieillissement des aérosols carbonés dans l'atmosphère.

Encadrants : Sylvain Picaud et Delphine Vardanega

Résumé : Les aérosols et les nuages constituent les inconnues majeures des évolutions climatiques futures. Leur prise en compte de manière de plus en plus précise dans les différents modèles de modélisation du climat nécessite donc une meilleure connaissance de leurs caractéristiques physico-chimiques. En particulier, la caractérisation des noyaux de condensation qui donnent naissance aux nuages dans l'atmosphère constitue un des paramètres clés gouvernant l'impact de ces nuages sur le climat. Parmi ces noyaux de condensation, les aérosols carbonés semblent jouer un rôle majeur mais encore largement incompris. Dans ce contexte, l'étude détaillée de la formation et de l'évolution dans l'atmosphère de ces noyaux de condensation est un enjeu fondamental, tout comme la connaissance de leur interaction avec les molécules et radicaux environnants. Sur la base de l'expérience acquise ces dernières années, nous proposons donc dans ce projet de coupler des approches classiques et quantiques pour modéliser, à l'échelle moléculaire, la formation et le vieillissement dans l'atmosphère d'aérosols carbonés en fonction du taux d'humidité relative et des conditions thermodynamiques.

Projet de thèse détaillé:

Les cirrus qui couvrent en moyenne jusqu'à 30% de la surface de la Terre ont un impact reconnu sur le climat. Celui-ci n'est cependant pas encore clairement quantifié dans la mesure où il dépend des caractéristiques micro-physiques des nuages comme par exemple, la taille, la concentration et la phase (liquide ou solide) des gouttelettes/particules de glace qui les composent. D'une manière générale, les interfaces gaz/eau liquide et gaz/glace jouent un rôle majeur dans les processus physico-chimiques de l'atmosphère dont une meilleure connaissance et une quantification plus précise constituent aujourd'hui une priorité des sciences de l'atmosphère. Toutefois, les conditions thermodynamiques dans la Troposphère sont très rarement favorables à la condensation spontanée des molécules d'eau et celles-ci condensent en général par adsorption sur un support solide. Ainsi, les nombreuses poussières présentes dans l'atmosphère peuvent servir de noyaux de condensation pour les gouttelettes d'eau dont la phase liquide ou solide va dépendre non seulement des conditions de température et de pression mais aussi du type de support et des interactions entre les molécules d'eau et la surface sur laquelle elles sont piégées. La compréhension des phénomènes conduisant à la formation de ces noyaux de condensation pour la formation ultérieure de nuages de type cirrus constitue donc un enjeu majeur pour les sciences atmosphériques.

Les systèmes et les processus mis en jeu sont toutefois complexes et nécessitent de combiner études de terrain, expériences en laboratoires et modélisation pour être mieux compris. Ainsi, à Besançon, nous utilisons des approches numériques pour modéliser, à l'échelle moléculaire, les phénomènes d'interaction entre diverses particules solides ou liquides (glace, suie, aérosols organiques) et les espèces atmosphériques environnantes (eau, HAP, oxydants). Le travail proposé dans cette thèse se focalisera plus spécifiquement sur l'étude, à l'échelle moléculaire, des aérosols carbonés (aérosols organiques et suie). Nous nous intéresserons non seulement à leur formation mais également aux conditions de leur vieillissement sous l'action des principaux oxydants atmosphériques. Puis nous caractériserons l'adsorption de molécules d'eau sur ces particules jeunes ou oxydées, afin de voir l'influence du vieillissement sur les propriétés de ces possibles noyaux de nucléation des nuages.

Les aérosols organiques seront modélisés par des agrégats de quelques centaines de molécules (mélanges de molécules d'acides carboxyliques, d'alcools et d'esters qui constituent la majeure partie

de la phase organique dans l'atmosphère) dont la structure sera étudiée par dynamique moléculaire classique en fonction de la température.

La modélisation des suies sera basée sur des HAP de grande taille, dont l'assemblage sera étudié en dynamique moléculaire utilisant des potentiels réactifs de type AIREBO. Puis nous caractériserons, par les méthodes de chimie quantique, les processus d'évolution de ces agrégats organiques suite à leur réaction avec les principaux oxydants atmosphériques (OH, O₃, HO₂).

Enfin, nous étudierons le piégeage de molécules d'eau par ces particules avant et après vieillissement, en fonction du taux d'humidité par simulation de type Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC). Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre l'influence des aérosols carbonés sur le processus de formation des nuages, qui constituent actuellement une des inconnues majeures dans les modèles standards utilisés pour prévoir les évolutions climatiques à moyen et long terme.

Ce travail s'effectuera en collaboration étroite avec M. Szöri (Univ. Mikolsc – Hungary), spécialiste des méthodes de chimie quantique, et P. Jedlovszky (Univ. Eger – Hungary), spécialiste des méthodes GCMC. Il s'inscrit dans les axes thématiques du GDR SUIE et dans les objectifs du projet ANR UNREAL (Unveiling Nucleation mechanism in aiRcraft Engine exhAust and its Link with fuel composition) piloté par l'ONERA et qui démarrera en janvier 2019.

Contacts :

Delphine Vardanega : delphine.vardanega@univ-fcomte.fr / 03 81 66 59 94

Sylvain Picaud : sylvain.picaud@univ-fcomte.fr / 03 81 66 64 78

Institut UTINAM – UMR 6213 CNRS / Université de Franche-Comté

UFR Sciences et Techniques – Bâtiment C

16, route de Gray – 25030 Besançon Cedex