Soutenance de thèse de Maxime INFUSO

Titre de la thèse : Etude de la chimie atmosphérique de l'iode avec des aérosols par simulations moléculaires

Etablissement : Université de Lille
Ecole doctorale : Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement
Doctorat : Chimie theorique, physique, analytique - Phlam

Soutenance prévue le ***jeudi 08 juin 2023*** à 14h00
Lieu : CERLA Université de Lille Cité scientifique 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
Salle : Amphithéâtre Pierre Glorieux

Composition du jury proposé

M. Denis DUFLOT	Université de Lille	Directeur de thèse
Mme Carine CLAVAGUERA	Université Paris-Saclay	Rapporteure
M. Manuel RUIZ-LOPEZ	Université de Lorraine	Rapporteur
Mme Aude SIMON	Université de Toulouse	Examinatrice
M. Jean-Françcois PAUL	Université de Lille	Examinateur
M. Stéphane COUSSAN	Aix-Marseille Université	Examinateur
Mme Céline TOUBIN	Université de Lille	Co-encadrante de thèse
M. Florent LOUIS	Université de Lille	Co-directeur de thèse

Mots-clés : Simulations moéculaires,Iode,Aérosols,Atmosphère,

Keywords: Atmosphere,iodine,Aerosols,Moecular simulations,

Résumé :

Les océans, par le biais de l'activité des algues et du phytoplancton, sont la principale source d'iode, y compris de composés organiques tels que l'iodométhane (CH3I). Dans un passé récent, l'iode a joué un rôle essentiel dans les questions de santé, en raison d'événements historiques tels que la crise nucléaire de Fukushima ou les essais de bombes en plein air. L'iode, parmi d'autres halogènes, participe également à la destruction catalytique de l'ozone. Les détails des interactions entre les composés iodés et les aérosols dans la troposphère restent encore peu connus. En particulier, la modification de la spéciation chimique ou les effets des molécules/aérosols environnants sur la chimie de l'iode ont des conséquences sur sa réactivité. Par conséquent, la connaissance de la chimie atmosphérique de l'iode est essentielle pour mieux comprendre les phénomènes atmosphériques généraux. Dans ce contexte, cette thèse vise à améliorer l'état des connaissances sur la chimie atmosphérique de l'iode par le biais de simulations théoriques, en se concentrant sur les interactions/réactions

chimiques entre l'iodométhane (CH3I) et son environnement. Dans une première partie, l'adsorption de l'iodométhane gazeux (CH3I) sur des aérosols modèles de sel marin (NaCl) à différentes humidités est étudiée. Nous avons effectué des calculs périodiques de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que des calculs classiques de dynamique moléculaire (MD) pour étudier l'influence de la couverture d'eau. À cette fin, nous avons paramétré un champ de force flexible non polarisable pour l'iodométhane. Ce champ de force montre de bonnes performances dans la description des interactions avec l'eau et les surfaces de sel marin. Les simulations montrent que la présence d'eau tend à stabiliser CH3I à la surface du sel. La durée de vie du CH3I dans l'atmosphère (en phase gazeuse ou adsorbé sur des aérosols) peut également être modifiée par sa réaction avec des radicaux en phase gazeuse. La réaction de CH3I avec OH est donc étudiée à la fois en phase gazeuse et en présence d'eau au moyen de calculs de mécanique quantique. La présence d'une molécule d'eau supplémentaire favorise l'abstraction d'hydrogène par le radical OH dans les conditions atmosphériques. En d'autres termes, H2O joue le rôle de catalyseur dans cette réaction chimique atmosphérique. Enfin, en collaboration avec le laboratoire "Physics of the Interactions of Ions and Molecules (PIIM)", nous avons étudié l'adsorption de l'iodure de méthyle sur des surfaces d'eau solide amorphe (ASW). En accord avec des études antérieures, nous avons mis en évidence l'importance de l'échantillonnage de configuration dans le cas d'interfaces amorphes. En utilisant des calculs classiques de MD et de structure électronique, nous avons calculé des spectres théoriques pour les surfaces ASW avec et sans CH3I adsorbé, qui peuvent être directement comparés aux spectres expérimentaux. L'adsorption de CH3I induit un décalage d'environ 20 cm-1 du mode d'étirement des OH pendants de la surface. Cette thèse combine plusieurs méthodes théoriques pour étudier la réactivité et la capture de molécules par des surfaces d'intérêt atmosphérique. Les approches suivies dans ces travaux peuvent être étendues à d'autres systèmes dans le but d'interpréter des spectres ou mieux comprendre des données expérimentales.

Abstract:

Oceans, through algae and phytoplankton activities, are the main source of iodine, including organic compounds as CH3I. In the recent past, iodine has played a critical role in health issues through historical events such as the Fukushima nuclear crisis or open-air bomb testing. Iodine, among other halogens, also participates in the catalytic destruction of ozone. The details of the interactions between iodinated compounds and aerosols in the troposphere remain largely unknown. In particular, the modification of the chemical speciation or effects of the environing molecules/aerosols on the iodine chemistry have consequences on its reactivity. Therefore, the knowledge of iodine

atmospheric chemistry is essential to better understand general atmospheric phenomena. In this context, this thesis aims to improve the iodine atmospheric chemistry state of knowledge using theoretical simulations, focusing on interactions/chemical reactions between methyl iodide (CH3I) and its surrounding. In a first part, the adsorption of gaseous iodomethane (CH3I) on model sea-salt aerosols (NaCl) at various humidities is investigated. We performed periodic density functional theory (DFT) as well as classical molecular dynamics (MD) calculations to investigate the influence of water coverage. To this aim, we parametrized a flexible non-polarizable force field for iodomethane. This force field shows good performances in describing the interactions with water and sea-salt surfaces. Simulations show that the presence of water tends to stabilize CH3I at the salt surface. The lifetime of CH3I in the atmosphere (in gas phase or adsorbed on aerosols) may also be altered by its reaction with gas phase radicals. The reaction of CH3I with OH is thus investigated both in gas phase and in presence of water by means of quantum mechanical calculations. The presence of an additional water molecule favors the hydrogen abstraction by OH radical under atmospheric conditions. In other words, H2O plays the role of a catalyst in this atmospheric chemical reaction. Finally, through cooperation with the laboratory 'Physics of the Interactions of Ions and Molecules (PIIM)', we investigated the adsorption of methyl iodide on amorphous solid water (ASW) surfaces. In agreement with previous studies, we highlighted the importance of configuration sampling when dealing with amorphous interfaces. Using classical MD and quantum mechanical calculations, we have computed theoretical spectra for ASW surfaces with and without adsorbed CH3I, which could be directly compared with experimental ones. Adsorption of CH3I induces a redshift of about 20 cm-1 of the dangling OH stretching mode. This thesis combines several theoretical methods to study the reactivity and capture of molecules by surfaces of atmospheric interest. The approaches applied in this work can be extended to other systems providing valuable interpretation of the spectra and experimental data.