

Doctoral School: Science of Matter, Radiation and Environment

Discipline: Theoretical, Physical and Analytical Chemistry

Dissertation

Unravelling the chlorine chemistry using simulations from the molecular scale to the global scale

by

Zainab SROUR

Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Doctor of Philosophy of the University of Lille

Defended on **September 26th, 2023**

Defence Committee

| | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Reviewer | Pr. René FOURNET | University of Lorraine |
| Reviewer | Dr. Didier HAUGLUSTAINE | Institut Pierre - Simon Laplace - IPSL |
| Examiner | Pr. Celine TOUBIN | University of Lille |
| Examiner | Dr. Loic BOSLAND | Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire - IRSN |
| Thesis Director | Dr. Florent LOUIS | University of Lille |
| Thesis co-director | Dr. Virginie MARECAL | CNRM Météo-France |
| Thesis co-director | Dr. Valérie FEVRE-NOLLET | University of Lille |
| (Invited member) | | |



Abstract

The discovery of the ozone hole over the Antarctic in the 1970s established the significance of gas-phase halogenated species in the atmosphere. These species play a crucial role in tropospheric and stratospheric chemistry, influencing ozone budget, atmospheric concentrations of key species (such as OH, NO_x, and volatile organic compounds), and halogen interactions. Numerous studies have explored halogen chemistry using global models, however, most of the focus has been on bromine and iodine due to their higher reactivity compared to chlorine. This preference arises from the greater chemical stability of HCl compared to other halogen acids (HX, where X = Br, I).

This thesis aims to unravel the chlorine chemistry in the troposphere starting from the molecular up to the global scales. This is done through the employment of different numerical tools: (i) quantum chemistry tools to predict the reactivity and thermokinetic parameters of the reaction between OH radicals and CH₂ClOOH, which are challenging to obtain experimentally, (ii) the kinetic model “ASTECC” to determine the reactivity of gaseous chlorinated compounds on a short time scale; and (iii) the chemistry transport model “MOCAGE” to evaluate the impact of chlorine on the global atmospheric budget.

The results show that the reaction between CH₂ClOOH and OH radicals is of atmospheric interest with an overall rate constant $6.55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 298 K computed at the M06-2X/6-311++G(3df,3p) level of theory. The kinetic modelling showed that the daytime reactivity of chlorinated compounds is more important than the night-time reactivity governed by photolysis and reactivity with OH radicals. Moreover, the global modelling by MOCAGE showed that the chlorine atmospheric budget is not only affected by chemical transformation, but also, it is altered by the physical processes including transport and deposition.

Key words:

Atmospheric chemistry, Modelling studies, Chlorine, Quantum chemistry, Chemistry-transport model

Résumé

La découverte du trou d'ozone au-dessus de l'Antarctique dans les années 1970 a mis en évidence l'importance des espèces halogénées en phase gazeuse dans l'atmosphère. Ces espèces jouent un rôle crucial dans la chimie troposphérique et stratosphérique, en influençant le bilan d'ozone, les concentrations atmosphériques d'espèces clés (telles que OH, NO_x et les composés organiques volatils) et les interactions avec les halogènes. De nombreuses études ont exploré la chimie des halogènes à l'aide de modèles globaux, mais l'accent a surtout été mis sur le brome et l'iode en raison de leur plus grande réactivité par rapport au chlore. Cette préférence s'explique par la plus grande stabilité chimique du HCl par rapport aux autres acides halogénés (HX, où X = Br, I).

Cette thèse vise à élucider la chimie du chlore dans la troposphère, de l'échelle moléculaire à l'échelle globale. Pour ce faire, différents outils numériques sont utilisés : (i) des outils de chimie quantique pour prédire la réactivité et les paramètres thermocinétiques de la réaction entre le radical OH et CH₂ClOOH, qui sont difficiles à obtenir expérimentalement, (ii) le modèle cinétique "ASTECC" pour déterminer la réactivité des composés chlorés gazeux sur une courte échelle de temps ; et (iii) le modèle de transport chimique "MOCAGE" pour évaluer l'impact du chlore sur le bilan atmosphérique global.

Les résultats montrent que la réaction entre CH₂ClOOH et le radical OH présente un intérêt atmosphérique avec une constante de vitesse globale de $6,55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K calculée au niveau M06-2X/6-311++G(3df,3p) de la théorie. La modélisation cinétique a montré que la réactivité diurne des composés chlorés est plus importante que la réactivité nocturne régie par la photolyse et la réactivité avec les radicaux OH. En outre, la modélisation globale par MOCAGE a montré que le bilan atmosphérique du chlore n'est pas seulement affecté par la transformation chimique, mais qu'il est également modifié par les processus physiques, y compris le transport et le dépôt.

Mots clés :

Chimie atmosphérique, simulations numériques, Chlore, Chimie quantique, Modèle chimie-transport