

## PROPOSITION DE THESE

### Réponse demandée (avec CV) avant le 24 février 2006

Directeur de thèse : Prof. Pascal Honvault  
Laboratoire de Physique Moléculaire, UMR CNRS 6624  
Université Franche-Comté  
UFR Sciences et Techniques  
25030 Besançon cedex, France  
tél : 03 81 66 64 84, fax : 03 81 66 64 75  
e-mail : [pascal.honvault@univ-fcomte.fr](mailto:pascal.honvault@univ-fcomte.fr)  
web : <http://lpm.univ-fcomte.fr/Personnel/honvaultp/honvaultp.html>

#### Bourse BDI :

##### Conditions générales d'accès

- être âgé de **moins de 27 ans** au 1er octobre de l'année considérée (avec majoration de la durée des services militaires éventuellement accomplis),
- être titulaire du diplôme délivré par l'une des **écoles d'ingénieurs** figurant sur la liste établie par le CNRS, ou du diplôme d'un **magistère**.

Pour plus de détails sur les Bourses de Doctorats pour Ingénieurs, consulter le site du CNRS : <http://www.sg.cnrs.fr/drh/emploi-nonperm/bdi.htm>

### Etude de réactions en phase gazeuse impliquées dans la physico-chimie de l'atmosphère terrestre : application à $\text{OH} + \text{atome}$ et $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4$

Le sujet de cette thèse concerne l'étude théorique des collisions réactives en phase gazeuse pour des systèmes qui interviennent dans les atmosphères planétaires et dans le milieu interstellaire. Le but de cette étude est d'une part d'obtenir les taux de réaction dans un grand domaine de température y compris les plus basses pour lesquelles les expériences actuelles sont difficiles à mettre en oeuvre, et d'autre part grâce à la résolution d'état à état des simulations quantiques de mettre en évidence de nouveaux mécanismes réactionnels afin d'améliorer les modèles atmosphériques et astrophysiques.

L'étudiant(e) s'intéressera en particulier aux réactions  $\text{OH} + \text{atome}$  (C, N, O). En effet, le radical hydroxyle OH très réactif est d'une importance capitale pour la physico-chimie de l'atmosphère et pour l'environnement. Par exemple, la réaction  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$  a un rôle déterminant pour la chimie de l'ozone dans la stratosphère supérieure et la mésosphère via les espèces H, OH et  $\text{HO}_2$ . En effet dans ces régions, cette réaction participe au contrôle du rapport d'abondance  $\text{OH}/\text{HO}_2$ . Cette réaction est au coeur de ce qu'on appelle "le dilemme  $\text{HO}_x$ " ( $\text{HO}_x = \text{OH}$  et  $\text{HO}_2$ ) qui traduit l'incapacité des modèles photochimiques existants à prédire correctement l'abondance de OH et celle de  $\text{HO}_2$  au-dessus et en dessous de la stratopause ( $\sim 45$  km), problème lié au déficit de l'ozone au-dessus de 45 km d'altitude. Cette situation est due principalement au fait que les taux de collision de ces réactions ne sont connus expérimentalement que de manière approximative, suite aux difficultés expérimentales relatives aux espèces radicalaires. La réaction  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$  joue aussi un rôle majeur en astrophysique car elle est liée directement au problème interstellaire de l'oxygène. Il existe aujourd'hui un désaccord très net entre les observations (satellite SWAS) et l'abondance de l'oxygène diatomique donnée par les différents modèles astrophysiques.

Ces modèles donnent une abondance de  $O_2$  qui est supérieure à celle trouvée dans le milieu interstellaire. La réaction  $O + OH$  étant la principale source de  $O_2$  dans les nuages interstellaires denses, il est nécessaire d'avoir une valeur précise du taux de réaction pour ce système aux très basses températures rencontrées dans ces nuages (10 à 100 K). Or les expériences sur ces radicaux sont encore plus difficiles à mettre en oeuvre à des températures aussi basses. Nous voyons donc qu'il est nécessaire d'effectuer un traitement quantique exact de la dynamique pour  $O + OH$  afin d'obtenir les sections efficaces et par suite les taux de réaction dans un grand domaine de températures. Pour ces réactions mettant en jeu trois atomes, la dynamique sera traitée rigoureusement par une méthode quantique indépendante du temps basée sur les coordonnées hypersphériques.

L'étudiant(e) sera amené(e) ensuite à étudier des réactions qui mettent en jeu plus de trois atomes comme par exemple  $O(^1D) + CH_4$  qui a lieu dans la stratosphère via l'un des cycles catalytiques de destruction de l'ozone. L'étude de ce type de réaction nécessite de faire appel à des approximations dans le traitement de la dynamique. Il faudra alors employer une méthode quantique approchée à dimensionnalité réduite (où les degrés de liberté vibrationnels ne sont pas tous pris en compte) ou encore une méthode du type quantique-statistique. Des modifications de codes existants et la création de nouveaux codes seront nécessaires (programmation notamment en Fortran 77, 90 et 95).

Les travaux seront effectués à distance sur les super-ordinateurs vectoriels et scalaires de l'IDRIS (CNRS, Orsay). Des collaborations sont envisagées avec des groupes de renommée internationale, autant théoriciens qu'expérimentateurs.