



HAL
open science

Chimie interstellaire des glaces : processus de formation de systèmes prébiotiques

Maël Boland M'Sadek

► **To cite this version:**

Maël Boland M'Sadek. Chimie interstellaire des glaces : processus de formation de systèmes prébiotiques. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS555 . tel-04020818

HAL Id: tel-04020818

<https://theses.hal.science/tel-04020818>

Submitted on 9 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Sorbonne Université

ED388

Laboratoire de Chimie Théorique

**Chimie interstellaire des glaces : processus de formation de
systèmes prébiotiques**

Maël Boland M'Sadek

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Alexis Markovits

Présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2021

Devant un jury composé de :

Alikhani Esmail

Professeur et Président du Jury

Sanz Javier

Professeur et Rapporteur

Lauvergnat David

Directeur de Recherche et Rapporteur

Favre Cécile

Titulaire d'une Chaire de Recherche Junior et Examinatrice

Labat Frederic

Maître de Conférences HDR et invité du Jury

Markovits Alexis

Professeur et Directeur de Thèse

Remerciements

Je tenais à remercier l'ancien directeur du laboratoire Olivier Parisel et l'actuel directeur Jean-Philip Piquemal pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie Théorique.

Je remercie Alexis Markovits pour son encadrement, sa présence et pour tout ce que j'ai appris pendant ce doctorat. Merci à lui sans qui cette thèse n'aurait jamais eu lieu.

Je remercie également Patrick Chaquin pour sa disponibilité, son aide, ses relectures et sa grande gentillesse. Je voulais également remercier François Volatron pour son aide, sa contribution et sa bienveillance.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce rapport. D'abord à Javier Sanz et David Lauvergnat pour leurs nombreuses remarques pour que ce manuscrit atteigne le niveau d'exigence requis. Je remercie également Esmail Alikhani pour avoir accepté de présider ce jury, Cécile Favre et Frederic Labat pour faire partie de ce jury. Je les remercie chaleureusement pour leurs commentaires et leur éclairage de mes travaux.

Je veux également remercier le laboratoire du LCT et toute son équipe pour avoir accueilli cette thèse et permis de la rendre possible.

Je remercie bien-sûr ma famille et tous mes proches sans qui réaliser cette thèse n'aurait pas de sens. Ma mère et mon père pour leur soutien et leur éducation. Pour m'avoir toujours répété que l'on peut arriver loin à la force de son travail. A mon petit frère, Yannos, qui restera le petit à vie, avec qui on a fait toutes les conneries qu'on pouvait trouver en duo. Mais bien sur Syrine aussi, grâce à elle j'ai eu la chance de travailler deux fois plus entre tout ses voyages à droite à gauche (oufissimes, faut avouer quand même). Tuan aussi pour tous ces restau le midi, il faut toujours être correctement imbiber lors de tout travail de qualité ; et merci pour tes relectures du manuscrit et conseils.

A mes cousins du bled, maintenant je peux enfin répondre à cette célèbre question qu'est-ce qui se passe dans l'espace ? J'espère maintenant me tourner vers de nouveaux horizons de la chimie, qui peut-être me permettront d'ailleurs de répondre à leur seconde assertion à savoir qu'est-ce qui est dommage le fromage.

À mes parents, ma famille

À celle qui me fait me lever tous les matins



Horsehead Nebulae (NASA ID: GSFC_20171208_Archive_e001518)

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	3
SOMMAIRE.....	4
INTRODUCTION GENERALE.....	5
PARTIE I : INTRODUCTION.....	10
I INTRODUCTION.....	11
II Bibliographie : <i>Introductions</i>	31
PARTIE II : METHODOLOGIE LIEE AU SOLIDE.....	57
I Méthodologie liée au solide.....	58
II Bibliographie : <i>Méthodologie liée au solide</i>	69
PARTIE III : RESULTATS.....	71
Préambule.....	72
i) Étude de la convergence selon le critère de taille du système.....	73
ii) Étude de la précision du maillage de points k.....	77
Chapitre 1 : Isomérisation de HCN – HNC.....	80
Chapitre 1 : Isomérisation de HCN - HNC.....	81
I Enjeux et système étudié.....	81
II Modèles de glaces.....	84
III Test pour le choix de la fonctionnelle.....	88
IV Isomérisation à la surface de la glace.....	91
V Isomérisation au cœur de la glace.....	94
VI Résumé des résultats.....	97
VII Conclusion.....	101
VIII Bibliographie : <i>Chapitre 1</i>	103
Chapitre 2 : Formamide.....	107
Chapitre 2 : Formamide.....	108
I Enjeux et système étudié.....	108
II Test du choix de la fonctionnelle.....	111
III Réaction d'addition sur le radical OH.....	113
IV Réaction de transfert d'H en présence de glace.....	126
V Réaction d'addition de l'atome H sur les intermédiaires OCNH ₂ et OHCNH.....	132
VI Discussion.....	135
VII Conclusion.....	137
VIII Bibliographie : <i>Chapitre 2</i>	138
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	143
Conclusion et perspectives.....	144
RESUME.....	150
Résumé.....	151

INTRODUCTION GENERALE

L'espace vu d'ici semble constitué d'étoiles et de planètes éparses, et l'espace entre ces astres qui est supposé vide ne l'est pas [1]. La matière qui recouvre cet espace inter-astre est ce que considère le milieu interstellaire. Ce milieu interstellaire qui semble pourtant paisible et vide, un milieu inhospitalier et trop calme pour le développement de processus chimiques de prime abord. Cette image d'Épinal ne reflète pourtant pas le bouillonnement du milieu interstellaire ni la diversité des conditions du milieu. Le milieu interstellaire est la matière à partir de laquelle la genèse des astres est possible [2]–[6]. Comprendre le milieu interstellaire participe à dévoiler la structure de l'univers, ses formes, son origine, son développement. Pouvoir comprendre par là-même, la composition des planètes et des étoiles, et pouvoir même enquêter sur les origines de la vie [7]. L'étoffe du cosmos est pourvue de molécules organiques complexes (au sens astrochimique), dont leur venue est le champ d'intenses recherches pour en expliquer le mécanisme. Se trouve au sein de ces molécules certaines pouvant être reliées aux molécules nécessaires au vivant tel qu'observé sur Terre, dont le mécanisme d'apparition est précieux pour le domaine prébiotique. Les glaces pourraient être le vaisseau d'une partie de ces molécules complexes, l'objet de ce travail est alors d'étudier la complexification des molécules en contexte d'un environnement de glace. Ces glaces semblent reliées aux molécules les plus prodigieuses de l'Univers, celles qui ont pu produire à un moment de l'histoire, l'émergence de la vie. Cette manifestation n'est pas encore comprise, mais ses ramifications pourraient remonter jusqu'au milieu interstellaire à travers la formation d'espèces chimiques sur laquelle le monde du vivant se serait appuyé pour apparaître.

Le milieu interstellaire est un objet d'étude partagé par diverses disciplines, soudées, amenées à collaborer dans l'objectif d'accéder au savoir. Un lieu de passage où se croise astronomie, physique, chimie et exobiologie. Les chercheurs de ces disciplines sont amenés à collaborer ensemble tout en ayant des approches de recherche différentes. L'astrophysicien se verra utiliser les signaux des molécules pour décrire les évolutions historiques de l'Univers et les processus stellaires, tandis que le chimiste se penche sur la diversité des réactions chimiques qui ont lieu dans le milieu

interstellaire tout en ayant besoin des connaissances astrophysiques sur les conditions de ce milieu interstellaire [8], [9]. Cette thèse se situe dans le second champ, celui de l'astrochimie, on cherchera donc à décrire les événements chimiques qui ont lieu dans le milieu interstellaire. Pour répondre aux problématiques chimiques extraterrestres, les astrochimistes ont pour eux un large éventail de techniques, parmi lesquelles figurent les méthodes de chimie quantique. Ces méthodes reposent sur la résolution d'équations fondamentales qui décrivent les règles selon lesquelles les atomes et les électrons peuvent interagir. En partant des règles observées expérimentalement et incorporées dans un corpus mathématique, celles-ci vont permettre de simuler le comportement des molécules et des solides attendu d'après les principes fondamentaux qui organisent la matière. Ce manuscrit participe donc à l'apport de la chimie théorique dans l'étude des phénomènes astrochimiques et souhaite mettre en lumière l'intérêt pour ces questions que peuvent avoir certains modèles, notamment pour la problématique de la chimie des glaces interstellaires.

On cherche donc à décrire les transformations chimiques qui ont lieu dans l'espace lointain et pour cela dans la partie I nous allons d'abord décrire ce milieu, puis comment les modèles de chimie théorique peuvent participer à décrire les enjeux astrochimiques. Puis dans la partie II, les principes de la méthode de chimie théorique employée seront présentés ainsi que les outils que nous utiliserons.

Enfin en partie III, l'apport de la modélisation périodique à la problématique du rapport d'abondance d'HCN/HNC est proposé au chapitre 1. La relation qui unit les deux molécules dans le milieu interstellaire n'est pas résolue, dans certaines régions on observe autant des deux espèces tandis qu'ailleurs la forme HCN prédomine. Plusieurs mécanismes ont été relayés mais pour le moment ceux-ci ne peuvent à eux seuls expliquer cette évolution du rapport d'abondance avec les conditions du milieu. HCN, bien qu'elle soit une molécule simple, apparaît importante pour l'histoire de l'apparition de la vie ; à partir de celle-ci de nombreux composés biologiques d'importance peuvent être synthétisés. Cette molécule semble centrale pour les mécanismes prébiotiques. Et sa présence dans les différentes régions de l'espace bien qu'observée n'est pas encore totalement comprise.

Au chapitre 2 la modélisation périodique sera à nouveau mise en œuvre au profit de l'étude de la formation du formamide dont l'existence semble elle aussi un prérequis dans l'apparition de la vie sur Terre telle qu'on la connaît et qui est observée dans certaines régions de l'espace [10]. Le formamide est une molécule complexe au regard des molécules détectées dans les régions cosmiques. Par rapport à HCN, celle-ci est déjà une complexification et arbore une liaison amide, impliquée régulièrement dans les mécanismes biologiques. En ce sens elle figure un rapprochement vers de nombreuses structures chimiques qui auraient pu donner la vie et divers scénarios prébiotiques s'appuient sur le formamide. Le chapitre qui lui est dédié dans ce manuscrit propose de d'explorer un chemin réactionnel pour la formation du formamide en mettant à profit un modèle du solide pour tenir compte de la glace interstellaire.

DE LA FORMATION DES ELEMENTS

Aux origines, la composition du milieu interstellaire est peu diversifiée, la lumière datant des débuts de l'univers qui parvient enfin à nous, révèle que le milieu à cette époque est principalement constitué d'hydrogène et d'un peu d'hélium, d'électrons, de protons et neutrons et d'autres particules constitutives de la matière qui forment la base des noyaux des atomes [11], [12] (et qui ne vont pas nous intéresser ici par conséquent). L'objet de la thèse porte sur les origines de l'organisation spatiale des atomes dans l'espace et donc l'origine de la formation des noyaux de ces atomes est hors de propos.

Ce milieu interstellaire est agité et cette agitation débouche sur la formation d'éléments chimiques plus lourds que l'hydrogène, de planètes, d'étoiles, d'objets célestes. Les combinaisons de ces éléments chimiques est ce qui va nous intéresser tout particulièrement.

Les évolutions macroscopiques du milieu interstellaire tirent leur origine de la force gravitationnelle et de la force électromagnétique qui agitent le milieu. Le couplage entre les flux de particules et le champ magnétique créé par l'alignement et la circulation de ces particules influence la dynamique de la matière considérée comme plus « ordinaire » et vient offrir un pendant à la force

gravitationnelle [13]. Tels sont les instruments du balai céleste. Ce sont de ces mouvements que va naître la diversité chimique et donc influencer les conditions du milieu interstellaire.

La matière suit des cycles de vie d'une façon quelque part analogue au cycle de l'eau sur Terre où les corps célestes se forment puis se déforment. Les particules qui constellent l'espace s'agrègent d'abord entre elles sous l'effet de la gravitation en formant des nuages. Les nuages de poussières et de gaz suffisamment denses vont perdre leur organisation et leurs champs magnétiques laissant la matière soumise aux forces gravitationnelles, alors le gaz instable se contracte encore plus sur lui-même et s'emballe [14]. La conservation du moment de la matière, comportement fondamental de celle-ci, implique une augmentation de la vitesse de rotation du nuage consécutive [15]. Cet effondrement amorce ainsi une rotation du gaz produisant des lignes de champs magnétiques qui en contraignant le nuage, le scinde. Au centre un nuage s'isole et continue sa course folle de condensation pendant qu'autour de l'étoile naissante, le reste du nuage forme un disque sous l'effet des lignes de champs. Dans ces lieux l'expérience de la matière est différente de celle du nuage pré-stellaire [4]. De ces disques vont finir par émerger les planètes [6].

Pendant ce temps d'accrétion, le cœur pré-stellaire lui, s'effondre de plus en plus, augmentant la température du centre du nuage. La diminution de la distance particule – centre du nuage résultant de la condensation, associe une augmentation de l'énergie cinétique de la particule contributive à la diminution de l'énergie potentielle gravitationnelle, dans un jeu de sommes nulles. Le corps pré-stellaire chauffe [14], [15].

Le disque autour de l'étoile naissante continue de s'effondrer jusqu'à dévoiler la proto-étoile. La température au cœur de la proto-étoile atteint des niveaux suffisants pour que les protons atteignent des énergies où la répulsion proton – proton puisse être traversée par effet tunnel [16] de façon suffisamment probable. Les réactions thermonucléaires s'enclenchent. L'étoile est née. Les noyaux d'Hydrogène fusionnent au centre de l'étoile et forment des noyaux plus lourds libérant d'énormes quantité d'énergie [17], [18]. Ces nouveaux noyaux voient leur énergie cinétique démultipliée proportionnellement aux gains d'énergie de la fusion nucléaire. Ajoutée à la pression radiative due à la lumière du centre de l'étoile [19], ces forces s'opposent à la gravité et la condensation de l'étoile s'arrête ; l'étoile s'équilibre.

Il faut toutefois concevoir que les événements ayant lieu au cœur de l'étoile ne sont pas isolés du milieu interstellaire. De ces événements naissent des zones de chocs [20] lors de la rencontre de cohortes de particules aux moments alignés éjectés, avec d'autres particules, transmettant l'onde énergétique sur des distances astronomiques à travers des nuages de façon épisodiques transportant ainsi une énergie susceptible d'influencer le comportement de la matière traversé par ce front.

Le réservoir condensé qu'est l'étoile va se consommer dans les réactions nucléaires jusqu'à épuisement de l'hydrogène. Puis sous l'effet d'effondrements successifs les atomes d'hélium sont à leurs tours fusionnés en atomes plus lourds encore jusqu'à épuisement [21], [22]. Certaines étoiles acquérant les conditions pour produire les noyaux les plus lourds de notre tableau d'éléments. De ces instants précis la diversité atomique tient son origine [23]. La diversité chimique des espèces chimiques possibles tient sa source de la production de ces nouveaux atomes par ces étoiles en fin de vie. Une diversité chimique qui n'existerait pas si les nuages d'hydrogène et d'hélium ne traversaient pas de fusion nucléaire. Une toute autre chimie aurait lieu si les étoiles ne poursuivaient pas leurs réactions thermonucléaires au-delà de l'hélium.

Ainsi la production d'atomes continue jusqu'à épuisement de toutes les réactions thermonucléaires possibles et accessibles par l'étoile. Celle-ci suit alors des états très variés qui dépendent de sa masse et fini par irriguer le milieu interstellaire de ses composés [24], qui formeront de futurs nouvelles étoiles et planètes. L'explosion de certains de ces astres projettent des poussières d'étoile sur des distances énormes diversifiant la composition atomique de l'ensemble de l'univers et initie de vastes pouponnières d'étoiles le long des grandes structures de l'univers [2]. De ces événements hautement énergétiques d'extinctions d'étoiles naissent encore quelques rares éléments de notre tableau périodique [25], clôturant le mystère des origines des éléments chimiques observés.

On l'a donc vu, le milieu interstellaire est riche de conditions et configurations. Des nuages moléculaires froids, des filaments, des disques, des nuages entourant des proto-étoiles de températures variées, des zones de chocs, mais également des objets célestes comme des comètes et météorites dont la température varie en fonction de leur trajectoire... Ces diverses conditions sont autant de terrains de jeu de réactions chimiques ou de forces fondamentales générant une réactivité chimique riche et originale (tout comme des formes de la matière particulières).

PARTIE I : INTRODUCTION



Cygnus Loop Nebula (NASA ID: PIA15415)

I INTRODUCTION

COMPOSITION DU MILIEU INTERSTELLAIRE

Des évènements astronomiques décrits, surgit une composition précise et particulière du milieu interstellaire. Sa composition qui n'est pas homogène évolue à travers les différentes grandes époques de l'Univers et les régions de l'espace. La matière que l'on y retrouve est sous la forme d'atomes, de molécules, d'ions, de radicaux, d'électrons et de poussières ; ces dernières, de petites particules solides. Ces formes de la matière ont été identifiées par leur interaction avec les rayons lumineux produisant des lignes d'absorption dans le spectre de la lumière caractéristiques ou encore à travers des raies d'émission renseignant la composition des objets émetteurs [26].

L'observation du milieu interstellaire a permis de dresser la répartition de la matière dans l'espace [4]. La majorité de la masse est ainsi confinée dans un volume très faible de celui-ci. On peut distinguer différentes densités et partant différentes caractéristiques dans ces lieux où la matière est plus abondante [27], [28], et nous allons tenter d'en fournir une brève description. On distingue donc, différents nuages, des nuages noirs, très froids allant de 10 à 20 K qui obscurcissent l'espace masquant la lumière d'étoiles situées en arrière-plan, d'abord. Des nuages diffus avoisinant les 100 K transparents à la lumière également. Et puis des nuages translucides aux conditions d'extinctions lumineuses variables [27]–[30]. Les petites particules parsemant le milieu ont elles des températures très variables, celles-ci sont à l'origine de l'extinction des rayons UV à l'intérieur des nuages. En dehors de ces nuages les composés sont sous forme atomique ou sous forme ionisée et chaud de température $T^4 - T^6$ kelvin comme ordre de grandeur [27].

La densité moyenne va de $2 \cdot 10^{-24} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 1 seul hydrogène par m^3 [28]. En comparaison de la densité de l'atmosphère terrestre proche de $1,2 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, avec près de $5 \cdot 10^{25}$ atomes par m^3 , les densités de l'espace semblent risibles.

Ici on s'intéresse à la composition atomique de l'Univers qui a lieu dans les périodes qui suivent celle de la réionisation puis celle des étoiles de population III et qui voit l'établissement des galaxies et des systèmes solaires. Les cycles de vie courts des étoiles de population III ont générés des éléments nouveaux non présents aux débuts de l'Univers, et modifié la composition des noyaux peuplant le milieu interstellaire. Pour cette époque particulière qui s'étend sur 12 à 13 milliards d'années, et bien que la propension varie le long du temps et à travers les régions et les grandes structures, l'hydrogène y est indubitablement l'élément le plus abondant. L'hydrogène constitue 90 % de la quantité de matière de l'univers (et 70 % de sa masse) tandis que l'hélium lui, représente 9 %. L'ensemble des autres éléments du tableau périodique pèse pour 0,12 % de la composition de la matière seulement. En épluchant plus en détail encore ces éléments récents, on relève que la masse de l'azote, de l'oxygène et du carbone comptent pour 10^{-4} et ceux plus lourds comme le soufre ou l'arsenic pour 10^{-6} [28].

Mais autant que la composition, la forme est elle aussi d'importance, et la matière est quasi exclusivement sous forme de gaz. Les poussières, solides, ne représentent que 0,5 à 1 % de la masse du milieu interstellaire [27], [28]. Pourtant c'est cet état de la matière qui va attirer notre attention, ici.

REACTIVITE DU MILIEU INTERSTELLAIRE

A partir du portrait des conditions du milieu interstellaire pendant longtemps celui-ci était supposé inerte. La faible densité, les températures trop extrêmes (suspectant une trop faible activation thermique ou une trop forte instabilité sous l'effet des très fortes températures), les rayonnements énergétiques auraient freiné toute réactivité [30]. Mais les observations du spectre lumineux depuis le milieu interstellaire ont démontré la présence de molécules de façon incontestable. Les premières molécules observées sont CH [31] et CN [32] ainsi que l'ion CH^+ [33], suivies des découvertes du radical OH° [34], ou encore de l'eau H_2O et du formaldéhyde $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$. La molécule la plus

abondante de l'Univers est bien entendu H_2 , dont sa découverte eu lieu bien plus tard du fait de l'absence de moment dipolaire [35], la molécule étant symétrique et homonucléaire. La seconde molécule la plus répandue est CO. Plus de 200 molécules ont été découvertes à ce jour [36]. L'accumulation de découvertes de nouvelles molécules impose de prendre en considération l'existence d'une réactivité chimique du milieu interstellaire.

Au début des années 80 la réactivité chimique, admise, était considérée comme ayant lieu uniquement en phase gazeuse. Le rôle catalytique des solides n'est alors pas considéré. La découverte de l'existence de grains solides est antérieure à la découverte des premières molécules, mais les faibles températures d'activation justifiaient de ne pas considérer leur rôle dans la réactivité. L'existence de glaces d'eau suspectée très tôt [26] a été relevée [37] puis prouvée [38] au début des années 70, vint ensuite la découverte d'autres glaces dans les années suivantes comme l'ammoniac [39] suivie de nombreuses autres [40]. Ces glaces n'auraient pas de rôle actif dans la réactivité des molécules gazeuses, mais permettraient la condensation des molécules de la phase gazeuse sur ces grains [41].

C'est dans ce contexte que l'observation de certaines molécules et notamment leur niveau d'abondance ne parvient plus à être rationalisé par les modèles de réaction en voie gazeuse en vigueur. Une cinétique trop faible [42], une formation non crédible [43], [44], une absence de corrélation entre modèles gazeux et observations astronomiques des profils d'abondance [45], [46]. La difficulté d'assigner les observations à un mécanisme clair [47], [48] a poussé la recherche de voies alternatives pour la formation de ces molécules [45], [48], [49], augmentant la crédibilité [50] et le soupçon de l'importance de la réactivité dans les solides. Dévoilant ainsi un nouveau terrain de jeu pour les processus chimiques interstellaires. Des premières études justifiant la possibilité de réactions de surface dans la formation de molécules aux études réfutant des chemins réactionnels par voie gazeuse pour certaines molécules, le solide est désormais devenu un nouvel objet d'intérêt dans le champ de l'astrochimie.

En sus de ces deux différents états de la matière qui diversifient les mécanismes de formation envisageables, des espèces radicalaires sont observées à la fois en phase gaz [51] et à la surface de

grains [52]. La forte réactivité de celles-ci suppose un rôle important dans la réactivité chimique interstellaire.

CONDITIONS DES NUAGES MOLECULAIRES

Pour comprendre les processus chimiques en cours, il est nécessaire de prendre en considération les conditions du milieu dans lequel baignent les atomes et les molécules et de faire ainsi un détour sur les conditions qui les enveloppent. L'environnement des espèces chimiques a une influence directe sur leur comportement et oriente les chemins réactionnels possibles. La plasticité de la matière étant grande, ce sont les conditions du milieu qui vont aboutir à une composition chimique particulière.

Les nuages interstellaires sont donc baignés dans des radiations interstellaire (ISRF) d'intensités proche de 10^8 photons.cm⁻².s⁻¹ et d'un spectre allant de 912 à 2000 Å de longueur d'onde [53]. La coupure à 912 Å provenant, elle, de l'adsorption du photon par l'hydrogène atomique à la 1ère transition. Les particules de poussières jouent un rôle de protection, bloquant les rayonnements en les absorbant [54].

Le milieu baigne aussi dans des rayons cosmiques supérieurs au méga-électronvolt d'énergie [28]. Ces processus énergétiques assimilés à des rayonnements par abus de langage sont plutôt des flux de particules de matière plus que des photons. Le long de leurs passages, procédant de l'excitation du milieu traversé, ils suscitent des rayonnements cette fois photoniques, en cascade. Ils influencent la chimie interstellaire en donnant une persistance de rayons UV au centre des nuages [27]. Ces mêmes rayons UV capables de produire des espèces radicalaires en cassant les liaisons chimiques et fragmentant de cette façon les molécules en espèces chimiques aux électrons célibataires. Les ionisations dues aux rayons cosmiques sont évaluées avec une fréquence de 10^{-16} à 10^{-15} s⁻¹ [55]. Le flux de rayons cosmique s'établit en moyenne à 10^4 eV.cm⁻².s⁻¹ et varie à la hausse dans les régions de formation d'étoiles [27]. Les rayons UV persistants qui en sont issus sont une des sources permettant que certains nuages puissent atteindre quelques centaines de degrés kelvins.

De telles radiations sont susceptibles d'initier des réactions [56] et participent ainsi au tableau de la réactivité interstellaire.

GLACES D'EAU ET ESPACE

Au sein des nuages moléculaires, où se développe la réactivité, le solide présente un environnement atypique du milieu interstellaire. La présence de ces particules solides parsemant le milieu interstellaire a été avancée très tôt [1] pour expliquer l'atténuation de la lumière reçue sur Terre provenant des astres dans une tentative de remplacer le concept d'éther, alors central dans les théories expliquant les phénomènes interstellaires. Depuis, les connaissances sur la nature et l'environnement de ces grains a grandement évolué.

La façon dont les grains de compositions diverses se forment est encore l'objet d'étude, ceux-ci semblent tirer leur origine de la frontière d'étoiles géantes avant d'être expulsés et peupler le milieu interstellaire le long des traînées de gaz cosmique [28]. D'autres grains semblent néanmoins se former directement depuis les nuages moléculaires par accréation [57]. Les grains de glaces, opposés aux grains de silicates et de graphites et autres matériaux réfractaires, forment des manteaux enrobant ces poussières [58]. Les molécules gazeuses des nuages interstellaires s'y déposent par accréation et suivent des réactions de surface formant un manteau de glace dont la composition dépend de ces réactions. C'est de ces réactions de grains de surface que la glace d'eau se forme [59]–[61]. Suivant ce mécanisme, la composition des manteaux de glace des poussières dépend donc de celle des nuages interstellaires produisant une large variété de mixtures de glaces [62]. La nature même des espèces chimiques aux températures de condensations spécifiques joue un rôle d'importance et justifie la présence de solides différents à travers l'espace. Ainsi les molécules présentes ayant des températures de sublimation suffisamment élevées sont susceptibles de former des glaces en s'agglomérant sur les grains de poussières présents au sein des nuages moléculaires.

La présence de glace d'eau est manifeste dans le milieu interstellaire. Toutefois les glaces observées dans le milieu interstellaire s'avèrent être des mélanges de molécules différentes et l'on n'observe

pas de glaces à la pureté chimique complète [38]. On parle communément de mixture [63] où les glaces du milieu interstellaire sont des mélanges de composés chimiques dont la composition et la proportion varient selon la région du milieu interstellaire. En revanche il est observé l'existence de phases au sein de ces mixtures, les molécules ne sont pas réparties aléatoirement. L'abondance relative au sein des mixtures donne l'eau comme composé majoritaire, comptant pour près de 60 à 70 %, suivi en fonction des régions du milieu interstellaire de CO, CO₂, CH₃OH, CH₄, NH₃ et d'autres composés en voie d'authentification [62]. De l'existence de ces glaces mêmes, la formation des planètes tirerait leur avènement [64]. Les glaces et la condensation de molécules volatiles collant les grains les uns aux autres permettant la transition critique de poussières microscopiques ou millimétriques à des tailles décimétriques [65]. Une taille minimale à partir de laquelle la formation de solides de plusieurs kilomètres de diamètres par la gravité se réalise. L'effondrement des nuages sur ces grains achevant la formation des planètes [14].

Hormis cette conséquence astronomique, dans le cas plus particulier des glaces d'H₂O, des études ont relevé l'existence de glaces cristallines [66], [67], des glaces dont l'ordre à grande échelle est le même qu'à courte échelle pour ainsi dire. Mais également des glaces amorphes [68], [69], où l'ordre à grande échelle est désordonné. La forme des glaces dans le milieu interstellaire ne fait pas l'unanimité de la communauté scientifique, mais elle semble s'accorder pour affirmer que dans les régions à haute température les glaces sont cristallines et celles de basse température, amorphes [70]. Les glaces cristallines ayant même la particularité de se réamorphiser [71]. Le mécanisme d'accrétion et de condensation des espèces volatiles des nuages interstellaire sur les grains silicés et carbonés amène ces glaces en formation à piéger des espèces chimiques à leur surface ou au cœur de leur structure, ces espèces sont ensuite susceptibles de réagir et le rôle des glaces dans ces processus est tout l'enjeu de ce travail.

ETUDES DES INTERACTIONS DES MOLECULES AVEC LES GLACES D'EAU

La glace offrant un terrain de jeu original, le comportement au sein des molécules a été l'objet d'études afférentes. De nombreuses équipes se sont penchées sur l'interaction entre glaces et

molécules notamment avec les glaces d'eau, qui nous intéressent ici. La glace présente d'abord de nombreux sites de liaison, pouvant potentiellement impacter les molécules des nuages cosmiques, la glace joue d'ailleurs un rôle catalytique dans la formation d'au moins plusieurs molécules [72]. Appuyant ces découvertes, la glace se révèle comme impure et abritant une grande diversité de molécules, en atteste les abondances relevées [73], cette présence instillant plus encore l'idée d'une réactivité dans la glace. Des études récentes menées sur les molécules célestes montrent que les réactions d'addition dans et sur la glace procurent de nombreux chemins réactionnels à l'état solide [74]. De manière générale les études sur l'adsorption de diverses molécules montrent que chacune supporte plusieurs énergies de liaisons possibles avec la surface, qui diffèrent pour chaque molécule [75], comme attendu. Par ailleurs, les changements structuraux de la glace altèrent la diffusion et influencent la réactivité des molécules à l'intérieur [76]. La glace d'eau présente un réseau fort de liaisons hydrogènes, ce réseau est susceptible d'être mis à profit dans les chemins réactionnels des molécules entourés de glace. Les matrices amorphes semblent mieux stabiliser les espèces et partant, inhibent plus leur réactivité que les matrices cristallines [77]. Les mêmes auteurs constatent que l'épaisseur joue un rôle également, l'enfouissement des molécules diminuerait ainsi les énergies d'activation.

De nombreuses classes de réactions sont envisagées par la communauté astrochimique pour expliquer la relation glace-molécules en fonction des régions de l'espace. L'addition d'hydrogène sur les espèces chimiques au sein de la glace est le premier de ces mécanismes [78]–[82]. Les réactions thermales, des réactions sous influence particulière de la température pour des molécules neutres ou ioniques en sont la deuxième classe. La température est l'un des activateurs qui permet de franchir les barrières de réactions et deux principaux types de réactions sont étudiés dans ce cadre, bien que non exhaustifs ; les réactions acides-bases et les additions nucléophiles [83]. Il faut se souvenir ensuite du contexte interstellaire de la glace qui soumet celle-ci aux rayonnements caractéristiques du milieu dont l'influence varie selon la région. Dans ces conditions, ces rayonnements énergétiques sont donc susceptibles de générer de la réactivité dans la glace mais aussi de détruire les molécules qui y sont adsorbées. Et ce comportement diversifie encore la réactivité qui a lieu dans la glace. C'est donc la troisième classe de mécanismes : l'étude de réactions sous l'influence d'un processus énergétique issu du rayonnement dans lequel baigne la glace, lequel dépend de la région. La glace d'eau est ainsi source d'espèces radicales H° et OH° et

de produits de ces fragments [71]. Les molécules piégées dans les grains sont aussi susceptibles d'être dissociées. L'ensemble engendrant une réactivité particulière.

Pour étudier les relations entre les glaces et les molécules les scientifiques ont à leurs ressources la modélisation quantique, la modélisation expérimentale au moyen d'analogues de glaces, la modélisation des profils d'abondances via les modèles astrochimiques. L'ensemble étant confronté aux observations télescopiques ou satellitaires du milieu interstellaire.

Bien que seules les molécules dans les nuages interstellaires soient observables, comprendre le comportement des molécules avec la glace est primordial. Les processus de désorption de molécules adsorbées ou piégées depuis la glace vers la phase gazeuse sont considérés comme très efficaces [84], dans ces conditions, le comportement des molécules dans la glace influence directement la composition chimique des nuages.

Nous fournissons ici un échantillon d'études qui ont pu être menées sur les molécules au sein de glaces d'eau dans le milieu interstellaire.

Nous choisissons de débiter par les études concernant l'hydrogène, l'atome primordial. Le bombardement des glaces par l'hydrogène gazeux est un phénomène courant dans le milieu interstellaire. L'interaction particulière entre les hydrogènes et la surface de glace d'eau est l'amorce d'une diminution de la porosité de la glace, la transmission vers la glace de l'énergie libérée par la formation de H_2 est soupçonnée en être à l'origine [85]. En addition de ce phénomène, la barrière de diffusion fort basse rend l'hydrogène très mobile dans la glace [86].

CO fait partie des molécules les plus abondantes du milieu interstellaire et son comportement à la proximité des glaces a été de fait étudié. A l'approche de la surface, cette molécule s'adsorbe particulièrement avec les liaisons pendantes de l'eau, l'interaction résulte en une attraction autour de 2 kcal/mol [87]. Sa désorption dépend fortement du taux de recouvrement de la surface et des espèces présentes, ainsi que de la morphologie de la glace, la température de désorption s'étale pour ces raisons de 870 K à 1300 K [88]. CO présente également la capacité de diffuser à travers la glace d'eau amorphe à la température très faible du milieu interstellaire, l'amenant à être piégée dans la

glace [89]. Il a pu être révélé que la molécule est fragilisée à la surface de la glace. La distance CO est augmentée et la stabilité de la molécule diminuée [90]. Cette déstabilisation diminue la barrière d'addition de l'hydrogénation de la molécule. Les glaces d'eau offrent ainsi la possibilité de former le méthanol comme le laisse indiquer son observation dans les zones denses et froides de l'espace. L'hydrogénation de CO au sein de la glace se trouve aussi être un mécanisme privilégié pour l'établissement de liaisons C-C aboutissant à la formation de molécules plus longues [74]. Le monoxyde de carbone peut toutefois se retrouver éjecté directement en phase gazeuse lors de la cristallisation de la glace [89].

CO n'est pas la seule molécule explorée, le comportement concerté de différentes molécules dans la glace a aussi été étudié, ainsi des ratios fixes de désorption entre espèces adsorbées sont relevés [88], [91]. Mais la glace semble influencer le comportement de nombreuses molécules, en atteste la possibilité de réaction de l'ammoniac et de l'acétone [92]. La réaction est possible uniquement dans la phase d'eau des glaces, la température de désorption élevée de celle-ci prévient la fuite des réactifs avant la réaction. La glace y joue également un rôle de stabilisateur de l'état de transition, abaissant l'énergie requise pour achever la réaction ce qui permet la formation du 2-aminopropane-2-ol. A côté de cela il est démontré que la molécule de H_2CO piégée dans la glace réagit avec CN^- pour former HOCH_2CN [93], [94]. Cette réaction est une nouvelle fois permise par la glace qui y joue un rôle de base cette fois-ci en favorisant la forme CN^- en captant le proton de HCN. La formation de molécules organiques simples, comme les ketenes peut avoir lieu dans la glace d'eau sans présence de molécules organiques originaires de la phase gazeuse [95]. L'irradiation de la glace est également l'occasion de formation d'acides, comme l'acide formique [96], ou l'acide acétique [97].

La glace semble être un support favorisant en plus la complexification d'une partie des molécules célestes. Des squelettes de molécules insaturées semblent se former dans la glace d'eau sous déshydratation par exemple [98]. Des oligomères de formaldéhyde sont reportés être formés lors du réchauffement de glace d'eau [99]. Les HAPs sont indiqués s'adsorber de façon plus forte sur l'eau cristalline que sur l'eau amorphe [100] et leur composition chimique évoluer au contact de la glace [101]. L'eau dans sa forme solide est également le sujet d'études visant à comprendre le comportement de l'oxirane et des molécules chirales parentées [102].

Parmi les molécules complexes partageant une histoire avec la glace d'eau, les molécules prébiotiques sortent du lot. Ces molécules proches de celles présentes dans les cycles du vivant sont considérées comme étant leur source probable. La forme de celles-ci au contact de la glace et leur origine a été prospectée. Des aminoacides ont pu être produits dans la glace par l'apport énergétique de rayons UV [103], [104], et le rôle de la glace dans l'observation plus répandue du formate de méthyle dans le milieu interstellaire par rapport à ses isomères a été mis en avant [105] ainsi que dans la production de sucre [106], [107]. Le rôle incontournable de la glace est encore souligné par la synthèse de nucléobases en laboratoire [108]. La synthèse de la glycine a aussi été l'objet d'études récemment pour démontrer une possible formation dans les comètes [109].

La compilation pourtant non-exhaustive de ces études révèle la richesse de molécules présentes dans la glace et apporte de nombreuses informations d'importance pour le champ de recherche astrochimique et astrophysique. La complexité de cet environnement qui à la fois présente différentes phases mais en plus héberge un grand nombre de molécules en mouvements et en transformations permanente se révèle. Le concept de mixture de glace y prend alors tout son sens.

En définitive, la glace est scrutée comme un lieu d'où peut émerger une grande partie des molécules complexes du cosmos [30], [83], [110]. Et c'est à ce titre qu'enquêter sur les mécanismes qui s'y déroulent enrichie la compréhension de ce milieu inhospitalier en apparence, qu'est le milieu interstellaire.

CHIMIE QUANTIQUE ET ASTROCHIMIE

Le champ de la chimie quantique, s'est très tôt appliqué à l'astrochimie. Faible densité, molécules simples à l'état gazeux, importance de la détermination des spectres lumineux pour la communauté astrochimique... La modélisation quantique de la matière a donc de longue date apporté des informations précieuses aux chimistes [111]–[113]. Elle a pu ainsi même permettre d'arbitrer lors de controverses [114], et son apport pour l'astrophysique et l'astrochimie est remarqué depuis longtemps. Les études au moyen des méthodes de chimie théorique sont recherchées pour certaines

informations qu'elles peuvent apporter [115]–[118]. Le témoignage de nombreuses études recourant à de telles méthodes sur des sujets astrochimiques [7], [119]–[122] montre que de nos jours, la chimie quantique est toujours une technique d'actualité pour la communauté des astrochimistes. L'importance que peuvent attester certaines études dans l'établissement des connaissances astrochimiques [123], [124] le révèle également. Bien que plus ponctuellement, les calculs de chimie quantique ont également pu participer en astrophysique à l'effort scientifique [125], à travers l'évaluation de l'évolution de la structure fine à travers l'histoire de l'Univers par exemple [126]. De tels calculs sont plus généralement utilisés pour obtenir ou identifier les spectres de molécules, participer à élucider les mécanismes de formation et comprendre les processus astrochimiques du milieu interstellaire. La simulation quantique en chimie atteint des précisions rivalisant avec les techniques expérimentales [127].

Des études de chimie théorique ont aussi bien pu attribuer des bandes infrarouges à une distribution de HAP cationiques [123], que générer des listes de lignes spectroscopiques [128]. Pendant que d'autres équipes ont pu éclairer les processus astrochimiques d'une nouvelle manière [116]. La sagacité du recours à une description du comportement de systèmes à travers ce que prédit les principes quantiques fondamentaux permet de révéler des processus géologiques et l'évolution d'atmosphères de lunes du système solaire [129]. Mais bien souvent ces techniques vont de pair avec la modélisation expérimentale des processus chimiques en cours dans le milieu interstellaire, favorisant les études expérimentales et théoriques combinées [82], [92], [95], [130]–[139].

Sous la pertinence grandissante de la modélisation moléculaire, la demande d'études s'est faite pressante afin d'incorporer les informations obtenues par ces moyens à l'intérieur de modèles astrochimiques/astrophysiques qui simulent l'évolution temporelle de nuages interstellaires [140]–[142]. Par le biais d'une estimation de la cinétique chimique au moyen du calcul quantique des énergies relatives des molécules et des états de transition. Il est utile pour la clarté de la discussion, de faire une distinction entre les modèles astrochimiques ou astrophysiques et les modèles propres à la chimie quantique précédemment évoqués. Le fonctionnement de ces modèles astrochimique/astrophysique, il est à noter, repose sur un ensemble de réactions de formation et de destruction de molécules célestes. A partir de ce réseau ces modèles astrophysiques comptabilisent l'abondance attendue en fonction des conditions physiques et organiques du milieu interstellaire. Ces modèles peuvent être enrichis grâce aux informations fournies par des calculs quantique et les

modèles qui sont propres au champ de la chimie quantique. La contribution de la chimie théorique à ces modèles a permis, même, en augmentant le nombre de ces réactions à prendre en compte ainsi qu'à travers l'identification de critères énergétiques, d'augmenter par là-même la précision de ces modèles astrochimiques de grande ampleur [143], [144]. L'insistance de cette contribution montre un usage supplémentaire de la modélisation moléculaire pour l'astrochimie.

Les environnements interstellaires sont vastes et ont leur importance comme précédemment décrit. Dans le contexte d'une importance grandissante accordée à la chimie à l'interface des grains et de la phase gazeuse, le champ de la chimie théorique appliqué au solide et traditionnellement tourné vers la catalyse hétérogène, s'est étendu à l'astrochimie. Ceci eu pour effet une augmentation de l'offre de chimie fondamentale susceptible de répondre aux aspirations d'astrochimistes, enrichissant ainsi le savoir de la communauté.

Les méthodes de chimie quantique ne sont plus circonscrites à l'étude de la structure électronique des molécules de la phase gazeuse du milieu interstellaire, mais se sont vues ainsi appliquées aux grains, aux glaces et aux molécules au contact de ces environnements. Les moyens de la DFT ont à ce titre été mis à profit pour sonder ces interactions entre atomes et grains [124]. Les calculs de chimie théorique ont même participé à démontrer le rôle catalytique des poussières du milieu interstellaire dans la formation de H_2 [136]. Or cette molécule est la plus abondante de l'Univers et impliquée dans de nombreuses réactions en phase gazeuse [145]. Les modèles de chimie quantique ont su enquêter sur les mécanismes de nucléation des grains, sur la diffusion d'espèces à l'intérieur du solide, sur les réactions à la surface du solide [146]. Toujours concernant ces mêmes méthodes, celles-ci ont pu lever le voile sur la glaciation des grains. L'eau s'y décompose en surface dans un premier temps en formant des hydroxydes, qui sous l'accrétion de nouvelles molécules d'eau depuis la phase gazeuse sont ensuite ensevelis [147]. Adressant la constitution de couches de glaces d' H_2O pures enrobant les grains sur plusieurs couches.

La réactivité au sein des couches de glaces autour de grains, considérées comme un réservoir de molécules complexes interstellaires [30], [110] a été l'enjeu de recherches approfondies où les simulations quantiques ont eu l'occasion d'être mises en œuvre [91], [131], [134], [148]–[154]. Ces méthodes ont été appliquées principalement à l'étude des réactivités de surface quand il s'est agi de

prospector l'influence des grains et des glaces sur le milieu interstellaire [155]. Mais le comportement d'espèces chimiques au cœur de manteaux de glace a également été évalué, bien qu'en petit nombre, en témoigne ces études [91], [106], [129], permettant par exemple de montrer un effet de la profondeur du matériau dans la stabilité des espèces chimiques de substitution ou piégées. La diversité des enjeux et la plasticité de la chimie fondamentale appelle une pluralité des modèles.

AUX RACINES DE LA CHIMIE THÉORIQUE

Comme déjà énoncé, le champ de la chimie théorique s'attelle à recourir aux équations fondamentales qui régiraient la matière, ou du moins les équations construites sur le comportement général au-delà de la constitution interne de l'atome et observé et exprimé mathématiquement. L'objectif est d'étudier les systèmes à travers la façon dont les atomes s'organisent. En s'appuyant à la manière des autres branches de la chimie, sur les propriétés individuelles de chaque noyau existant et en s'adossant sur le tableau périodique des éléments.

Une partie du domaine de la physique est de retranscrire les mesures du comportement de la matière à l'échelle de ses constituants (particulaires). Ceci en exprimant les données pertinentes de cette organisation de la matière afin d'obtenir une valeur répondant à la problématique de l'origine des structures accessible à l'Univers du point de vue de la mise en action de ses constituants. Ce au moyen de la machinerie mathématique logique. Ce champ de la physique fondamentale débouche sur la possibilité de ne considérer les constituants qu'à partir de leurs atomes, et donc d'étudier les règles logiques d'organisation de ces entités atomiques. Cette spécialité académique a enfanté la chimie théorique et permis d'inventorier l'information du comportement général de ces atomes de façon comptable, c'est à dire de s'appuyer sur le comportement global de chaque atome comme valeurs initiales (et non sur les particules qui ensemble font l'atome) retranscrites mathématiquement (à travers une équation) pour produire une valeur de sortie qui décrit le comportement de la matière à partir d'un groupe d'atomes. Ceci est fait tout en s'adaptant aux conditions du milieu, c'est-à-dire quels atomes sont en présence, en quelle quantité et selon quel

état de la matière, sans oublier les conditions externes du système. La machinerie mathématique permet alors à partir de la règle de l'organisation des atomes les uns aux autres de prédire les manifestations qu'aura la matière dans un contexte donné.

Malheureusement la mise en équation de la règle du comportement de l'électron dans le contexte d'atome ne permet pas d'obtenir de solution exacte pour les situations avec plusieurs électrons. Le champ de la recherche d'obtention de valeurs déduite strictement de l'organisation entre atomes est donc à l'heure actuelle un secteur très actif de la chimie théorique. Elle se propose dans sa majorité de conserver une description reposant sur le comportement particulière général de l'électron en proposant des approximations. Certains proposent comme alternative, de se baser sur un comportement global généré par les groupes d'électrons, mais ce de façon empirique. Le coût de calcul de telles machineries pousse également à la recherche d'établissement de règles nécessitant des données déduites se passant d'une description à partir des atomes individuels, pour en diminuer la cherté. Ils se basent pour leurs études sur des systèmes qui sont le résultat d'association de larges quantités d'atomes en proposant des mises en équations du comportement de systèmes volumineux. Ces modélisations cherchent les règles produisant des valeurs valides expérimentalement qui ne

reposent plus sur celle du comportement particulière de l'électron. Ce champ cherche à proposer des règles prédictives d'organisation de la matière à partir de données autres qu'électroniques. Pour cela il identifie l'information voulue, définit les données pertinentes et établit les règles pour ces jeux de données qui produisent une description valide de la réalité. Ces méthodes ne se basent pas sur les constituants fondamentaux de la matière. Elles peuvent être très diverses, allant de la simulation entre molécules immuables ou objets microscopiques (dipôles, grains etc.) à l'établissement d'équations depuis des comportements généraux associés plutôt à une vision continue de la matière. Des modèles gros grains peuvent ainsi être construits. Cela permet d'étudier des systèmes dont la taille est hors de portée des modèles basés sur une description électronique de la matière compte tenu des capacités de calculs actuelles. Des systèmes plus complexes et plus macroscopiques peuvent être étudiés. Ces méthodes vont nommément des champs forces moléculaires aux modèles multi-échelles. Au-delà, la description de la matière toute continue rejoint le domaine physique de la mécanique et ne prend plus en compte la structure ni atomique ni composite de la matière. L'ensemble vu comme un milieu continu aux propriétés physiques circonscrites aux lois dérivées de Newton et des lois de conservation, les équations qui en résultent

sont décrites à travers un formalisme associé au concept de continuité. Sappant la description atomique cette description n'entre pas dans le domaine de la chimie mais dans celui de la mécanique newtonienne ou des milieux continus, qui permet d'étudier le mouvement des systèmes matériels et les effets de ses déformations et est appliqué aux grands ensembles permettant de répondre à des questionnements où la chimie n'est pas le ressort pertinent.

L'ensemble de ces échelles de modélisation de la matière peut être après leur développement, appliqué à l'étude des comportements de la matière dont c'est l'objectif dans ce manuscrit. Nous allons exploiter les ressources mises à disposition par les modèles de chimie théorique pour étudier les phénomènes chimiques ayant cours dans le milieu interstellaire.

La description des enjeux au niveau électronique de la matière a produit différents modèles pour répondre à l'impossibilité de la résolution de l'équation fondamentale proposée par Schrödinger. Le chapitre suivant présentera le contenu théorique exploité ici, qui permet de contourner la résolution exacte de cette équation. Dans une discussion plus générale, parmi les approximations, certains modèles exigeants dans le respect du comportement quantique, sont bien adaptés à l'étude de certaines problématiques, tandis que d'autres moins exigeants et qui sont en revanche généralisables

à de plus larges systèmes chimiques sont appropriés à l'étude de problématiques différentes. Parfois, la prise en compte de la taille et de la forme du système, ou de propriétés dynamiques, prend le pied sur la précision théorique du modèle. Parfois pour l'étude de mêmes systèmes deux approches historiques différentes peuvent se concurrencer, chacune ayant son intérêt selon la question adressée. A ce titre, pour étudier le comportement d'atomes dans l'état solide ou à l'interface de l'état solide, deux modèles sont employés régulièrement pour l'étude des systèmes astrochimiques. Ces deux modèles sont l'objet de la section suivante.

QUELS MODÈLES DE CHIMIE THEORIQUE ?

Prendre en compte la réactivité chimique, par-là la capacité de la matière à se réorganiser, nécessite de prendre en compte le rôle des électrons dans ses mécanismes. Le coût de calcul pour simuler le comportement des électrons dans la matière est si prohibitif qu'un nombre seulement limité d'électrons peut être étudié. Or lorsqu'un environnement solide est invoqué, et traité à partir d'une description atomique, les ressources de calcul imposent une limitation sévère des dimensions du modèle.

Partant de ce constat, deux approches ont été développées pour simuler le solide à partir des interactions atomiques. La première, l'approche cluster, propose d'utiliser les équations du comportement quantique de la matière développées expressément pour étudier les espèces chimiques de façon isolée, souvent employées pour simuler les espèces chimiques en phase gazeuse ou étudier les propriétés propres à une molécule ou une classe d'atomes au sein de ces molécules, ou bien encore, pour étudier l'interaction entre plusieurs molécules en l'isolant des conditions du milieu. L'astrochimie eut beaucoup recours à ce type de modèles de chimie théorique, la réactivité ayant été initialement supposée n'avoir lieu qu'à l'état gazeux ; c'est donc naturellement que les modèles s'appuyant sur cette description furent employés pour raconter le solide. Ces modèles également utilisés dans d'autres champs de la chimie du solide, comme la catalyse, regarde celui-ci comme une agglomération d'atomes ou de molécules isolés. La limite principale y est l'impossibilité de simuler un nombre d'atomes proche de ce que peut être un état solide.

La seconde approche, se figure le solide comme une répétition infinie d'un même motif restreint pour parvenir à prendre en compte l'effet de cohésion propre au solide. Pour cela cette approche use de la périodicité. Le motif unitaire (de base) est reproduit par symétrie de translation, mimant un solide infini seulement à partir d'une petite cellule, répétée. Ce modèle a été expressément développé pour le solide et se voit comme un modèle du solide. Tandis que la première approche reste bien un modèle atomique de la matière sans assignation de son état solide, liquide ou gazeux.

Le modèle de cluster permet ainsi de puiser dans les ressources théoriques basées sur la résolution approximative de l'équation de Schrödinger qui peut atteindre des précisions très élevées, mais dont

le coût informatique est considérable. A côté de cela le modèle périodique a recours à une alternative de la résolution de l'équation de Schrödinger, la résolution des équations de Kohn-Shams basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La précision de cette méthode est plus limitée.

Ce sont donc deux approches reposant sur une description quantique des éléments constitutifs de la matière apportant chacune leur lot d'informations.

Les études s'appuyant sur des modèles de cluster pour simuler le solide du milieu interstellaire sont nombreuses et éprouvées. Le comportement de petites molécules à l'interface des poussières a pu ainsi être mis en évidence. Ces méthodes, exécutées aussi bien pour scruter l'adsorption de molécules sur les glaces, la formation de grains [156] que le transfert de proton au sein de la glace [157]–[159]. Mais également mises à profits pour observer le rôle du solide dans les réactions de petites molécules [99], [160]–[163] et par exemple évaluer l'apport de la glace dans la formation de CO₂ [164], abondant que dans la glace et absent dans la phase gazeuse. La découverte de molécules complexes dans le milieu interstellaire a naturellement décuplé les efforts de recherche sur les origines de ces molécules et les modèles de cluster ont participé à cet endroit. Diverses contributions de la glace ont été examinées, comme la stabilité de la glycine [165] ou la formation du formamide [151], [166], deux molécules prébiotiques, mais aussi l'acétaldéhyde [92], le formaldéhyde [99] ou encore la formation de NH₂CH₂OH [153] et CH₃CHNH [167], l'ensemble de ces exemples bien que non exhaustifs montre le panel d'application possible des modèles de cluster et leur apport à la communauté jusqu'aujourd'hui.

Face à cela, peu d'études ont eu lieu au moyen de modèles périodiques [146], [168]. Des études théoriques avec inclusion de la périodicité ont toutefois été exécutées et ont pu porter sur les énergies d'adsorption principalement [75], [100], [135], [169], sur des mécanismes de surface [170], [171] ou bien des réactions [172]. Le groupe du LCT fort de son expertise dans le domaine de la chimie théorique et de sa présence historique dans le champ astrochimique [173], [174] travaille sur ces méthodes depuis un certain temps déjà [134].

Une remarque est à ajouter concernant la forme des glaces, qui nous importe dans ce manuscrit. On a pu voir que celles-ci dans le cosmos sont sous forme amorphe ou cristalline. Les modèles périodiques par leur contrainte de la symétrie de translation sont plus appropriés aux solides cristallins, mais diverses solutions sont possibles pour étudier les solides amorphes au moyen de codes périodiques, notamment à travers une pré-simulation dynamique dans le but de générer une conformation amorphe en premier lieu avant d'utiliser cette géométrie pour une étude [155]. Néanmoins, bien que le comportement de solides amorphes diffère de solides cristallins, l'incorporation de la périodicité permet de prendre en compte l'effet de cohésion ainsi que le potentiel de surface ou du bulk généré par la continuité du solide et, en prime, absoudre les effets de bords. Le modèle de cluster par sa construction et les limites des dimensions accessibles computationnellement ne peut représenter l'effet cristallin. Cette méthode propose une modélisation plus simple du solide qui isole les interactions atomiques en enjambant la question de la structure collective.

L'UNIVERS, CREUSET DE LA VIE

Une classe de molécules présentes dans le milieu interstellaire possèdent un destin prodigieux. Ou du moins est envisagé l'être. Une partie des molécules trouvées dans le cosmos font parti des molécules déjà soupçonnées de jouer un rôle dans l'apparition de la vie sur Terre. Ces molécules prébiotiques constitueraient une partie ou une source des premières briques de la vie selon la communauté scientifique [175]. Un champ de la recherche s'est alors attelé à rechercher les molécules qui ont joué un rôle dans la naissance de la vie.

De la même façon qu'aujourd'hui un champ du domaine scientifique s'applique à révéler les origines de la vie et de l'univers, la justification de l'origine de la vie est un thème prégnant dans presque l'ensemble des cultures humaines [176]–[179]. De même que la recherche de l'origine physique de l'univers est un champ de recherche à part de celui de la recherche de l'origine de la vie, la quête de l'origine de vivant faisait généralement la suite de la création d'un monde ou de plusieurs mondes et était l'objet de mythologies dont l'objectif était d'offrir une histoire à l'homme

et à la nature [177], [180]–[183]. Diverses raisons étaient apportées à l'explication de la vie selon les cultures [184]–[186], impliquant des divinités, un être primaire, un monde antagoniste ou encore des apparitions spontanées de la vie. Ces dernières ont perduré longtemps, permettant d'écarter l'explication rationnelle de l'apparition de la vie. La science fit voler en éclat par la déconstruction rationnelle les justifications philosophiques de l'origine de la vie [187]. La théorie de l'évolution de Darwin et de ses contemporains pose ensuite la question des ancêtres des formes actuelles du vivant et de l'apparition des premières formes de vie. La définition de ce qu'est la vie elle-même n'est pas parvenue à une adoption partagée par l'ensemble de la communauté de chercheurs du domaine [176], [188]. Et cette différence entre systèmes chimiques inanimés et systèmes chimiques animés est au cœur de l'apparition de la vie. Une des premières apparition de la sélection naturelle serait parmi les processus de réaction impliquant des molécules organiques, l'apparition de réseau de réaction plus efficaces que les autres vidant le réservoir de molécules prébiotiques de la « soupe primordiale » plus vite. L'efficacité des meilleurs réseaux de réaction généralisant leur expansion et privant les réseaux de réaction moins performant des molécules organiques nécessaires à l'équilibre de ces réseaux [189]. Une sélection naturelle... Qui a débouché à un moment de l'histoire sur des systèmes auto-catalytiques capables de se reproduire et transmettre cette information.

L'apparition de la vie serait ainsi due à un processus de sélection naturel à partir de molécules organiques déjà présentes avant l'apparition de la vie, c'est-à-dire formées abiogénétiquement [187], [190]. L'une des taches de la chimie prébiotique est donc pour une part d'identifier les molécules nécessaires à l'apparition de cette vie et les mécanismes de formation de ces molécules. Établir l'historique des réactions depuis les premiers éléments et molécules simples vers les molécules organiques complexes dont l'interaction a initié la vie. D'autres partie de ce large champ s'appliquent à étudier quels étaient les premiers systèmes de réplication (ARN, enzymes etc), comment se serait mis en place le métabolisme de ces systèmes et comment des polymères ont pu isoler des systèmes de réactions chimiques auto-entretenu du reste du milieu par exemple. Conséquemment à la recherche d'invariants parmi les molécules utilisées par le vivant, il est envisagé que la diversité chimique des molécules organiques des systèmes prébiotiques ayant formé la vie soient issue d'un nombre restreint de molécules. Ces précurseurs prébiotiques seraient identifiés comme étant HCN, le formamide ou encore le cyanoacétylène [191]. Un pan de la recherche examine alors les chemins de réactions produisant les molécules et les systèmes

complexes issus de ces précurseurs ; les revues de Cleaves [192] et Ruiz-Mirazo et al. [193] en offrent un premier tableau.

Toutefois l'arrivée de ces précurseurs est aussi l'objet d'études. Ces précurseurs pourraient avoir été formés sur Terre dans l'atmosphère comme dans l'océan primitif ou pourraient alors avoir été déposés par les comètes et météorites [192]. Récemment, des nucléobases ont été détectées dans des météorites et synthétisés dans des modèles de glaces interstellaire [194]. Des sucres ont été synthétisés dans des conditions du milieu interstellaire [107] et trouvés dans des météorites de la même façon [195]. De ces sucres et acides aminés un excès énantiométrique L a été relevé dans les météorites analysées, cet excès parmi les molécules biologiques est un phénomène connu et documenté en biologie [196], [197]. Ces résultats sont la marque d'une influence asymétrique sur l'évolution des molécules organiques antérieure à l'irruption de la vie [198]. Des résidus d'irradiation de glace sont également connus comme des précurseurs de molécules organiques diverses, de polymères et de composés amphiphiles capables de former des vésicules dans l'eau [199].

Les précurseurs des systèmes biologiques tels que connus sur Terre sont donc répandus amplement dans tout l'univers. Toutefois, comme sur Terre, dans le milieu interstellaire une plus grande variété d'acides aminés est présente qu'elle ne l'est dans les systèmes biologiques où seules les combinaisons d'une vingtaine sont à l'origine de la diversité de l'ensemble du monde du vivant [199]. Seule une fraction des acides aminés parmi ceux existant constituent le vivant, adressant ainsi une énigme supplémentaire pour les mécanismes chimiques ayant produit la vie.

II Bibliographie : *Introductions*

- [1] R. J. Trumpler, « Absorption of Light in the Galactic System », *PASP*, vol. 42, p. 214, août 1930, doi: 10.1086/124039.
- [2] G. S. Kutter, M. P. Savedoff, et D. W. Schuerman, « A Mechanism for the Production of Planetary Nebulae », in *Mass Loss from Stars*, vol. 13, M. Hack, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1969, p. 311-328. doi: 10.1007/978-94-010-3405-0_42.
- [3] R. Smilgys et I. A. Bonnell, « Star formation in Galactic flows », *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 459, n° 2, p. 1985-1992, juin 2016, doi: 10.1093/mnras/stw791.
- [4] B. Lefloch *et al.*, « Astrochemical evolution along star formation: overview of the IRAM Large Program ASAI », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 477, n° 4, p. 4792-4809, juill. 2018, doi: 10.1093/mnras/sty937.
- [5] C. F. McKee et E. C. Ostriker, « Theory of Star Formation », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 45, n° 1, p. 565-687, sept. 2007, doi: 10.1146/annurev.astro.45.051806.110602.
- [6] S. Molinari *et al.*, « Clouds, filaments, and protostars: The *Herschel* Hi-GAL Milky Way », *A&A*, vol. 518, p. L100, juill. 2010, doi: 10.1051/0004-6361/201014659.
- [7] C. Codella *et al.*, « Seeds of Life in Space (SOLIS): II. Formamide in protostellar shocks: Evidence for gas-phase formation* », *A&A*, vol. 605, p. L3, sept. 2017, doi: 10.1051/0004-6361/201731249.
- [8] E. F. van Dishoeck, « Astrochemistry: overview and challenges », *Proc. IAU*, vol. 13, n° S332, p. 3-22, mars 2017, doi: 10.1017/S1743921317011528.

- [9] V. I. Shematovich, « Formation of complex chemical species in astrochemistry (a review) », *Sol Syst Res*, vol. 46, n° 6, p. 391-407, nov. 2012, doi: 10.1134/S0038094612060068.
- [10] G. R. Adande, N. J. Woolf, et L. M. Ziurys, « Observations of Interstellar Formamide: Availability of a Prebiotic Precursor in the Galactic Habitable Zone », *Astrobiology*, vol. 13, n° 5, p. 439-453, mai 2013, doi: 10.1089/ast.2012.0912.
- [11] S. Weinberg, *The first three minutes: a modern view of the origin of the universe*, Updated ed. New York: Basic Books, 1993.
- [12] J. Beringer *et al.*, « Review of Particle Physics », *Phys. Rev. D*, vol. 86, n° 1, p. 010001, juill. 2012, doi: 10.1103/PhysRevD.86.010001.
- [13] B. G. Elmegreen et J. Scalo, « Interstellar Turbulence I: Observations and Processes », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 42, n° 1, p. 211-273, sept. 2004, doi: 10.1146/annurev.astro.41.011802.094859.
- [14] S. W. Stahler et F. Palla, *The formation of stars*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [15] L. Hartmann, *Accretion Processes in Star Formation*, 2^e éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. doi: 10.1017/CBO9780511552090.
- [16] A. B. Balantekin et N. Takigawa, « Quantum tunneling in nuclear fusion », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, n° 1, p. 77-100, janv. 1998, doi: 10.1103/RevModPhys.70.77.
- [17] E. M. Burbidge, G. R. Burbidge, W. A. Fowler, et F. Hoyle, « Synthesis of the Elements in Stars », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 29, n° 4, p. 547-650, oct. 1957, doi: 10.1103/RevModPhys.29.547.

- [18] M. Ferus, S. Civiš, A. Mládek, J. Šponer, L. Juha, et J. E. Šponer, « On the Road from Formamide Ices to Nucleobases: IR-Spectroscopic Observation of a Direct Reaction between Cyano Radicals and Formamide in a High-Energy Impact Event », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 51, p. 20788-20796, déc. 2012, doi: 10.1021/ja310421z.
- [19] J.-H. Poynting, « Quelques expériences sur la pression de la lumière », *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 9, n° 1, p. 657-671, 1910, doi: 10.1051/jphystap:019100090065700.
- [20] T. M. Heckman, L. Armus, et G. K. Miley, « On the nature and implications of starburst-driven galactic superwinds », *ApJS*, vol. 74, p. 833, déc. 1990, doi: 10.1086/191522.
- [21] S. Weinberg, *Cosmology*. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2008.
- [22] F. Hoyle, « On Nuclear Reactions Occuring in Very Hot STARS.I. the Synthesis of Elements from Carbon to Nickel. », *ApJS*, vol. 1, p. 121, sept. 1954, doi: 10.1086/190005.
- [23] W. A. Fowler et F. Hoyle, « Nuclear cosmochronology », *Annals of Physics*, vol. 10, n° 2, p. 280-302, juin 1960, doi: 10.1016/0003-4916(60)90025-7.
- [24] C. F. McKee et J. P. Ostriker, « A theory of the interstellar medium - Three components regulated by supernova explosions in an inhomogeneous substrate », *ApJ*, vol. 218, p. 148, nov. 1977, doi: 10.1086/155667.
- [25] H. Reeves, W. A. Fowler, et F. Hoyle, « Galactic Cosmic Ray Origin of Li, Be and B in Stars », *Nature*, vol. 226, n° 5247, p. 727-729, mai 1970, doi: 10.1038/226727a0.
- [26] K. R. Lang et O. Gingerich, Éd., « 88. The Solid Particles of Interstellar Space », in *A Source Book in Astronomy and Astrophysics, 1900–1975*, Harvard University Press, 1979, p. 605-612. doi: 10.4159/harvard.9780674366688.c95.

- [27] A. G. G. M. Tielens, *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. Consulté le: mars 23, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://proxy.uqtr.ca/login.cgi?action=login&u=uqtr&db=ebsco&ezurl=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=139595>
- [28] K. M. Ferriere, « The Interstellar Environment of our Galaxy », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, n° 4, p. 1031-1066, déc. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.1031.
- [29] R. T. Garrod, S. L. W. Weaver, et E. Herbst, « Complex Chemistry in Star-Forming Regions: An Expanded Gas-Grain Warm-up Chemical Model », *ApJ*, vol. 682, n° 1, p. 283-302, juill. 2008, doi: 10.1086/588035.
- [30] K. I. Öberg, « Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 17, p. 9631-9663, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00694.
- [31] P. Swings et L. Rosenfeld, « Considerations Regarding Interstellar Molecules », *ApJ*, vol. 86, p. 483, nov. 1937, doi: 10.1086/143880.
- [32] W. S. Adams, « Some Results with the COUDÉ Spectrograph of the Mount Wilson Observatory. », *ApJ*, vol. 93, p. 11, janv. 1941, doi: 10.1086/144237.
- [33] A. E. Douglas et G. Herzberg, « Note on CH⁺ in Interstellar Space and in the Laboratory. », *ApJ*, vol. 94, p. 381, sept. 1941, doi: 10.1086/144342.
- [34] S. Weinreb, A. H. Barrett, M. L. Meeks, et J. C. Henry, « Radio Observations of OH in the Interstellar Medium », *Nature*, vol. 200, n° 4909, p. 829-831, nov. 1963, doi: 10.1038/200829a0.

- [35] G. R. Carruthers, « Rocket Observation of Interstellar Molecular Hydrogen », *ApJ*, vol. 161, p. L81, août 1970, doi: 10.1086/180575.
- [36] B. A. McGuire, « 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules », *ApJS*, vol. 239, n° 2, p. 17, nov. 2018, doi: 10.3847/1538-4365/aae5d2.
- [37] M. V. PENSTONf, D. A. Allen, et H. Observatories, « THE NATURE OE BECKLIN'S STAR », vol. 170, n° 1, p. 5, 1971.
- [38] F. C. Gillett et W. J. Forrest, « Spectra of the Becklin-Neugebauer point source and the Kleinmann-low nebula from 2.8 to 13.5 microns. », *ApJ*, vol. 179, p. 483, janv. 1973, doi: 10.1086/151888.
- [39] R. F. Knacke, S. McCorkle, R. C. Puetter, E. F. Erickson, et W. Kraetschmer, « Observation of interstellar ammonia ice », *ApJ*, vol. 260, p. 141, sept. 1982, doi: 10.1086/160241.
- [40] E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, et A. G. G. M. Tielens, « Interstellar Ice: The *Infrared Space Observatory* Legacy », *ASTROPHYS J SUPPL S*, vol. 151, n° 1, p. 35-73, mars 2004, doi: 10.1086/381182.
- [41] T. J. Millar, « Dense cloud chemistry - I. Direct and indirect effects of grain surface reactions », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 199, n° 2, p. 309-319, juin 1982, doi: 10.1093/mnras/199.2.309.
- [42] F. L. Schöier, J. K. Jørgensen, E. F. van Dishoeck, et G. A. Blake, « Does IRAS 16293–2422 have a hot core? Chemical inventory and abundance changes in its protostellar environment », *A&A*, vol. 390, n° 3, p. 1001-1021, août 2002, doi: 10.1051/0004-6361:20020756.

- [43] W. D. Geppert *et al.*, « Dissociative recombination of protonated methanol », *Faraday Discuss.*, vol. 133, p. 177-190, 2006, doi: 10.1039/B516010C.
- [44] A. Horn *et al.*, « The Gas-Phase Formation of Methyl Formate in Hot Molecular Cores », *ApJ*, vol. 611, n° 1, p. 605-614, août 2004, doi: 10.1086/422137.
- [45] P. D. Brown, S. B. Charnley, et T. J. Millar, « A model of the chemistry in hot molecular cores », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 231, n° 2, p. 409-417, mars 1988, doi: 10.1093/mnras/231.2.409.
- [46] R. Garrod, I. Hee Park, P. Caselli, et E. Herbst, « Are gas-phase models of interstellar chemistry tenable? The case of methanol », *Faraday Discuss.*, vol. 133, p. 51, 2006, doi: 10.1039/b516202e.
- [47] G. A. Blake, E. C. Sutton, C. R. Masson, et T. G. Phillips, « Molecular abundances in OMC-1 - The chemical composition of interstellar molecular clouds and the influence of massive star formation », *ApJ*, vol. 315, p. 621, avr. 1987, doi: 10.1086/165165.
- [48] B. E. Turner, « Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde (D₂CO) - an indicator of active grain surface chemistry », *ApJ*, vol. 362, p. L29, oct. 1990, doi: 10.1086/185840.
- [49] A. G. G. M. Tielens et W. Hagen, « Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles (1982) *Astronomy and Astrophysics*, , vol. 114, no. 2, Oct. 1982, p. 245-260 ».
- [50] S. B. Charnley, A. G. G. M. Tielens, et T. J. Millar, « On the molecular complexity of the hot cores in Orion A - Grain surface chemistry as “The last refuge of the scoundrel” », *ApJ*, vol. 399, p. L71, nov. 1992, doi: 10.1086/186609.

- [51] T. De Jong, A. Dalgarno, et W. Boland, « Hydrostatic Models of Molecular Clouds », *Symp. - Int. Astron. Union*, vol. 87, p. 177-181, 1980, doi: 10.1017/S0074180900072491.
- [52] J. M. Hollis et E. Churchwell, « Functional Molecular Groups on Interstellar Grains », *ApJ*, vol. 551, n° 2, p. 803-806, avr. 2001, doi: 10.1086/320214.
- [53] A. N. Heays, A. D. Bosman, et E. F. van Dishoeck, « Photodissociation and photoionisation of atoms and molecules of astrophysical interest », *A&A*, vol. 602, p. A105, juin 2017, doi: 10.1051/0004-6361/201628742.
- [54] J. Wilms, A. Allen, et R. McCray, « On the Absorption of X-Rays in the Interstellar Medium », *ApJ*, vol. 542, n° 2, p. 914-924, oct. 2000, doi: 10.1086/317016.
- [55] A. Dalgarno, « The galactic cosmic ray ionization rate », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, n° 33, p. 12269-12273, août 2006, doi: 10.1073/pnas.0602117103.
- [56] V. Mennella, M. E. Palumbo, et G. A. Baratta, « Formation of CO and CO₂ Molecules by Ion Irradiation of Water Ice-covered Hydrogenated Carbon Grains », *ApJ*, vol. 615, n° 2, p. 1073-1080, nov. 2004, doi: 10.1086/424685.
- [57] E. Dwek, « IRON: A KEY ELEMENT FOR UNDERSTANDING THE ORIGIN AND EVOLUTION OF INTERSTELLAR DUST », *ApJ*, vol. 825, n° 2, p. 136, juill. 2016, doi: 10.3847/0004-637X/825/2/136.
- [58] R. G. Smith, K. Sellgren, et T. Y. Brooke, « Grain mantles in the Taurus dark cloud », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 263, n° 3, p. 749-766, août 1993, doi: 10.1093/mnras/263.3.749.

- [59] N. Miyauchi, H. Hidaka, T. Chigai, A. Nagaoka, N. Watanabe, et A. Kouchi, « Formation of hydrogen peroxide and water from the reaction of cold hydrogen atoms with solid oxygen at 10K », *arXiv:0805.0055 [astro-ph]*, mai 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.02.095.
- [60] S. Ioppolo, H. M. Cuppen, C. Romanzin, E. F. van Dishoeck, et H. Linnartz, « Water formation at low temperatures by surface O₂ hydrogenation I: characterization of ice penetration », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 38, p. 12065, 2010, doi: 10.1039/c0cp00250j.
- [61] LB. D'Hendecourt, L.J. Allamandola, et J.M Greenberg, « Time dependent chemistry in dense molecular clouds I. Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy ».
- [62] A. Boogert, P. Gerakines, et D. Whittet, « Observations of the Icy Universe », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 53, n° 1, p. 541-581, août 2015, doi: 10.1146/annurev-astro-082214-122348.
- [63] J. H. Oort et H. C. Van de Hulst, « Gas and smoke in interstellar space (1946), Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands, Vol. 10, p.187 ».
- [64] E. F. van Dishoeck *et al.*, « Water in Star-Forming Regions with the Herschel Space Observatory (WISH): Overview of key program and first results », *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, vol. 123, n° 900, p. 138-170, févr. 2011, doi: 10.1086/658676.
- [65] K. Ros et A. Johansen, « Ice condensation as a planet formation mechanism », *A&A*, vol. 552, p. A137, avr. 2013, doi: 10.1051/0004-6361/201220536.

- [66] W. Hagen, A. G. G. M. Tielens, et J. M. Greenberg, « The infrared spectra of amorphous solid water and ice Ic between 10 and 140 K », *Chemical Physics*, vol. 56, n° 3, p. 367-379, avr. 1981, doi: 10.1016/0301-0104(81)80158-9.
- [67] I. Oliveira, J. Olofsson, K. M. Pontoppidan, E. F. van Dishoeck, J.-C. Augereau, et B. Merín, « ON THE EVOLUTION OF DUST MINERALOGY, FROM PROTOPLANETARY DISKS TO PLANETARY SYSTEMS », *ApJ*, vol. 734, n° 1, p. 51, juin 2011, doi: 10.1088/0004-637X/734/1/51.
- [68] A. G. G. M. Tielens et L. J. Allamandola, « Evolution of Interstellar Dust », in *Physical Processes in Interstellar Clouds*, G. E. Morfill et M. Scholer, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, p. 333-376. doi: 10.1007/978-94-009-3945-5_21.
- [69] M. Famá, M. J. Loeffler, U. Raut, et R. A. Baragiola, « Radiation-induced amorphization of crystalline ice », *Icarus*, vol. 207, n° 1, p. 314-319, mai 2010, doi: 10.1016/j.icarus.2009.11.001.
- [70] A. Kouchi et T. Yamamoto, « Cosmoglaciology: Evolution of ice in interstellar space and the early solar system », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 30, n° 2-3, p. 83-107, 1995, doi: 10.1016/0960-8974(95)00005-R.
- [71] E. Dartois *et al.*, « Heavy ion irradiation of crystalline water ice: Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield★ », *A&A*, vol. 576, p. A125, avr. 2015, doi: 10.1051/0004-6361/201425415.
- [72] D. J. Burke et W. A. Brown, « Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 23, p. 5947, 2010, doi: 10.1039/b917005g.

- [73] N. Boudin, W. A. Schutte, et J. M. Greenberg, « Constraints on the abundances of various molecules in interstellar ice: laboratory studies and astrophysical implications », p. 11.
- [74] H. Linnartz, S. Ioppolo, et G. Fedoseev, « Atom addition reactions in interstellar ice analogues », *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 34, n° 2, p. 205-237, avr. 2015, doi: 10.1080/0144235X.2015.1046679.
- [75] S. Ferrero, L. Zamirri, C. Ceccarelli, A. Witzel, A. Rimola, et P. Ugliengo, « Binding Energies of Interstellar Molecules on Crystalline and Amorphous Models of Water Ice by Ab Initio Calculations », *ApJ*, vol. 904, n° 1, p. 11, nov. 2020, doi: 10.3847/1538-4357/abb953.
- [76] P. Ghesquière, A. Ivlev, J. A. Noble, et P. Theulé, « Reactivity in interstellar ice analogs: role of the structural evolution », p. 5, 2018.
- [77] T. Lamberts et J. Kästner, « Influence of Surface and Bulk Water Ice on the Reactivity of a Water-forming Reaction », *ApJ*, vol. 846, n° 1, p. 43, août 2017, doi: 10.3847/1538-4357/aa8311.
- [78] J. E. Dickens, W. M. Irvine, C. H. DeVries, et M. Ohishi, « Hydrogenation of Interstellar Molecules: A Survey for Methylenimine (CH_2NH) », *ApJ*, vol. 479, n° 1, p. 307-312, avr. 1997, doi: 10.1086/303884.
- [79] H. Mokrane *et al.*, « EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR WATER FORMATION VIA OZONE HYDROGENATION ON DUST GRAINS AT 10 K », *ApJ*, vol. 705, n° 2, p. L195-L198, nov. 2009, doi: 10.1088/0004-637X/705/2/L195.
- [80] D. T. Halfen, V. V. Ilyushin, et L. M. Ziurys, « INSIGHTS INTO SURFACE HYDROGENATION IN THE INTERSTELLAR MEDIUM: OBSERVATIONS OF METHANIMINE AND METHYL AMINE IN Sgr B2(N) », *ApJ*, vol. 767, n° 1, p. 66, mars 2013, doi: 10.1088/0004-637X/767/1/66.

- [81] J. A. Noble *et al.*, « Hydrogenation at low temperatures does not always lead to saturation: the case of HNCO », *A&A*, vol. 576, p. A91, avr. 2015, doi: 10.1051/0004-6361/201425403.
- [82] T. Nguyen *et al.*, « Formation of amines: hydrogenation of nitrile and isonitrile as selective routes in the interstellar medium », *A&A*, vol. 628, p. A15, août 2019, doi: 10.1051/0004-6361/201935127.
- [83] P. Theulé *et al.*, « Thermal reactions in interstellar ice: A step towards molecular complexity in the interstellar medium », *Advances in Space Research*, vol. 52, n° 8, p. 1567-1579, oct. 2013, doi: 10.1016/j.asr.2013.06.034.
- [84] S. Cazaux, M. Minissale, F. Dulieu, et S. Hocuk, « Dust as interstellar catalyst: II. How chemical desorption impacts the gas », *A&A*, vol. 585, p. A55, janv. 2016, doi: 10.1051/0004-6361/201527187.
- [85] M. Accolla *et al.*, « Changes in the morphology of interstellar ice analogues after hydrogen atom exposure », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 17, p. 8037, 2011, doi: 10.1039/c0cp01462a.
- [86] E. Matar, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeni, et J. L. Lemaire, « Mobility of D atoms on porous amorphous water ice surfaces under interstellar conditions », *A&A*, vol. 492, n° 1, p. L17-L20, déc. 2008, doi: 10.1051/0004-6361:200810434.
- [87] A. Al-Halabi, H. J. Fraser, G. J. Kroes, et E. F. van Dishoeck, « Adsorption of CO on amorphous water-ice surfaces », *A&A*, vol. 422, n° 3, p. 777-791, août 2004, doi: 10.1051/0004-6361:20035939.
- [88] E. C. Fayolle *et al.*, « N₂ AND CO DESORPTION ENERGIES FROM WATER ICE », *ApJ*, vol. 816, n° 2, p. L28, janv. 2016, doi: 10.3847/2041-8205/816/2/L28.

- [89] M. P. Collings, J. W. Dever, H. J. Fraser, M. R. S. McCoustra, et D. A. Williams, « Carbon Monoxide Entrapment in Interstellar Ice Analogs », *ApJ*, vol. 583, n° 2, p. 1058-1062, févr. 2003, doi: 10.1086/345389.
- [90] A. Rimola, V. Taquet, P. Ugliengo, N. Balucani, et C. Ceccarelli, « Combined quantum chemical and modeling study of CO hydrogenation on water ice », *A&A*, vol. 572, p. A70, déc. 2014, doi: 10.1051/0004-6361/201424046.
- [91] O. Mousis *et al.*, « ORIGIN OF MOLECULAR OXYGEN IN COMET 67P/CHURYUMOV–GERASIMENKO », *ApJ*, vol. 823, n° 2, p. L41, juin 2016, doi: 10.3847/2041-8205/823/2/L41.
- [92] A. Fresneau, G. Danger, A. Rimola, P. Theule, F. Duvernay, et T. Chiavassa, « Trapping in water – an important prerequisite for complex reactivity in astrophysical ices: the case of acetone (CH₃)₂C = O and ammonia NH₃ », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 443, n° 4, p. 2991-3000, oct. 2014, doi: 10.1093/mnras/stu1353.
- [93] J. B. Bossa, P. Theule, F. Duvernay, et T. Chiavassa, « NH₂CH₂OH THERMAL FORMATION IN INTERSTELLAR ICES CONTRIBUTION TO THE 5-8 μm REGION TOWARD EMBEDDED PROTOSTARS », *ApJ*, vol. 707, n° 2, p. 1524-1532, déc. 2009, doi: 10.1088/0004-637X/707/2/1524.
- [94] G. Danger *et al.*, « Formation of hydroxyacetonitrile (HOCH₂CN) and polyoxymethylene (POM)-derivatives in comets from formaldehyde (CH₂O) and hydrogen cyanide (HCN) activated by water », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 8, p. 3360-3370, 2014, doi: 10.1039/C3CP54034K.
- [95] A. M. Turner *et al.*, « An Experimental and Theoretical Investigation into the Formation of Ketene (H₂CCO) and Ethynol (HCCOH) in Interstellar Analog Ices », *ApJ*, vol. 896, n° 1, p. 88, juin 2020, doi: 10.3847/1538-4357/ab8dbc.

- [96] C. J. Bennett, T. Hama, Y. S. Kim, M. Kawasaki, et R. I. Kaiser, « LABORATORY STUDIES ON THE FORMATION OF FORMIC ACID (HCOOH) IN INTERSTELLAR AND COMETARY ICES », *ApJ*, vol. 727, n° 1, p. 27, janv. 2011, doi: 10.1088/0004-637X/727/1/27.
- [97] C. J. Bennett et R. I. Kaiser, « The Formation of Acetic Acid (CH₃COOH) in Interstellar Ice Analogs », *ApJ*, vol. 660, n° 2, p. 1289-1295, mai 2007, doi: 10.1086/513267.
- [98] S. Pilling, D. P. P. Andrade, E. F. da Silveira, H. Rothard, A. Domaracka, et P. Boduch, « Formation of unsaturated hydrocarbons in interstellar ice analogues by cosmic rays: *Unsaturation induced by cosmic rays* », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 423, n° 3, p. 2209-2221, juill. 2012, doi: 10.1111/j.1365-2966.2012.21031.x.
- [99] F. Duvernay, G. Danger, P. Theulé, T. Chiavassa, et A. Rimola, « FORMALDEHYDE CHEMISTRY IN COMETARY ICES: ON THE PROSPECTIVE DETECTION OF NH₂CH₂OH, HOCH₂OH, AND POM BY THE ON-BOARD ROSINA INSTRUMENT OF THE *ROSETTA* MISSION », *ApJ*, vol. 791, n° 2, p. 75, juill. 2014, doi: 10.1088/0004-637X/791/2/75.
- [100] E. Michoulier, J. A. Noble, A. Simon, J. Mascetti, et C. Toubin, « Adsorption of PAHs on interstellar ice viewed by classical molecular dynamics », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 13, p. 8753-8764, 2018, doi: 10.1039/C8CP00593A.
- [101] R. Jaganathan, J. Thrower, F. D. S. Simonsen, et L. Hornek, « Investigation of the role of oxygen functionalized PAHs in small molecule formation », p. 1.
- [102] Y. Ellinger, F. Pauzat, A. Markovits, A. Allaire, et J.-C. Guillemin, « The quest of chirality in the interstellar medium: I. Lessons of propylene oxide detection », *A&A*, vol. 633, p. A49, janv. 2020, doi: 10.1051/0004-6361/201936901.

- [103] M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, et L. J. Allamandola, « Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues », *Nature*, vol. 416, n° 6879, p. 401-403, mars 2002, doi: 10.1038/416401a.
- [104] G. M. Muñoz Caro *et al.*, « Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues », *Nature*, vol. 416, n° 6879, p. 403-406, mars 2002, doi: 10.1038/416403a.
- [105] D. J. Burke, F. Puletti, W. A. Brown, P. M. Woods, S. Viti, et B. Slater, « Glycolaldehyde, methyl formate and acetic acid adsorption and thermal desorption from interstellar ices », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 447, n° 2, p. 1444-1451, févr. 2015, doi: 10.1093/mnras/stu2490.
- [106] P. M. Woods, B. Slater, Z. Raza, S. Viti, W. A. Brown, et D. J. Burke, « GLYCOLALDEHYDE FORMATION VIA THE DIMERIZATION OF THE FORMYL RADICAL », *ApJ*, vol. 777, n° 2, p. 90, oct. 2013, doi: 10.1088/0004-637X/777/2/90.
- [107] C. Meinert *et al.*, « Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs », *Science*, vol. 352, n° 6282, p. 208-212, avr. 2016, doi: 10.1126/science.aad8137.
- [108] C. Menor-Salván et M. R. Marín-Yaseli, « A New Route for the Prebiotic Synthesis of Nucleobases and Hydantoins in Water/Ice Solutions Involving the Photochemistry of Acetylene », *Chem. Eur. J.*, vol. 19, n° 20, p. 6488-6497, mai 2013, doi: 10.1002/chem.201204313.
- [109] S. Ioppolo *et al.*, « A non-energetic mechanism for glycine formation in the interstellar medium », *Nat Astron*, vol. 5, n° 2, p. 197-205, févr. 2021, doi: 10.1038/s41550-020-01249-0.
- [110] C. Vastel, C. Ceccarelli, B. Lefloch, et R. Bachiller, « THE ORIGIN OF COMPLEX ORGANIC MOLECULES IN PRESTELLAR CORES », *ApJ*, vol. 795, n° 1, p. L2, oct. 2014, doi: 10.1088/2041-8205/795/1/L2.

- [111] W. Klemperer, « Carrier of the Interstellar 89.190 GHz Line », *Nature*, vol. 227, n° 5264, p. 1230-1230, sept. 1970, doi: 10.1038/2271230a0.
- [112] G. Herzberg et J. Shoosmith, « ABSORPTION SPECTRUM OF FREE CH₃ AND CD₃ RADICALS », *Can. J. Phys.*, vol. 34, n° 5, p. 523-525, mai 1956, doi: 10.1139/p56-059.
- [113] H. F. Schaefer et T. G. Heil, « Electronic Structures and Potential Energy Curves for the Low-Lying States of the CN Radical », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, n° 6, p. 2573-2580, mars 1971, doi: 10.1063/1.1675214.
- [114] S. Green, « Interstellar Chemistry: Exotic Molecules in Space », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 32, n° 1, p. 103-138, oct. 1981, doi: 10.1146/annurev.pc.32.100181.000535.
- [115] Y. Ellinger, « Computational Chemistry Approach to Space Chemistry », in *Astrochemistry of Cosmic Phenomena*, P. D. Singh, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992, p. 31-38. doi: 10.1007/978-94-011-2761-5_12.
- [116] M. Biczysko, J. Bloino, et C. Puzzarini, « Computational challenges in Astrochemistry », *WIREs Comput Mol Sci*, vol. 8, n° 3, mai 2018, doi: 10.1002/wcms.1349.
- [117] M. P. de Lara-Castells et A. W. Hauser, « New tools for the astrochemist: Multi-scale computational modelling and helium droplet-based spectroscopy », *Physics of Life Reviews*, vol. 32, p. 95-98, mars 2020, doi: 10.1016/j.plrev.2019.08.001.
- [118] J. K. Jorgensen, A. Belloche, et R. T. Garrod, « Astrochemistry During the Formation of Stars », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 58, n° 1, p. 727-778, août 2020, doi: 10.1146/annurev-astro-032620-021927.

- [119] V. Barone *et al.*, « Gas-phase formation of the prebiotic molecule formamide: insights from new quantum computations », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, vol. 453, n° 1, p. L31-L35, oct. 2015, doi: 10.1093/mnrasl/slv094.
- [120] P. Ehrenfreund et S. B. Charnley, « Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 38, n° 1, p. 427-483, sept. 2000, doi: 10.1146/annurev.astro.38.1.427.
- [121] D. E. Woon, « Modeling Gas-Grain Chemistry with Quantum Chemical Cluster Calculations. I. Heterogeneous Hydrogenation of CO and H₂CO on Icy Grain Mantles », *ApJ*, vol. 569, n° 1, p. 541-548, avr. 2002, doi: 10.1086/339279.
- [122] A. G. G. M. Tielens, « Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules », *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 46, n° 1, p. 289-337, sept. 2008, doi: 10.1146/annurev.astro.46.060407.145211.
- [123] S. R. Langhoff, « Theoretical Infrared Spectra for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Neutrals, Cations, and Anions », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 8, p. 2819-2841, janv. 1996, doi: 10.1021/jp952074g.
- [124] L. Jeloica et V. Sidis, « DFT investigation of the adsorption of atomic hydrogen on a cluster-model graphite surface », *Chemical Physics Letters*, vol. 300, n° 1-2, p. 157-162, janv. 1999, doi: 10.1016/S0009-2614(98)01337-2.
- [125] I. Baraffe, D. Homeier, F. Allard, et G. Chabrier, « New evolutionary models for pre-main sequence and main sequence low-mass stars down to the hydrogen-burning limit », *A&A*, vol. 577, p. A42, mai 2015, doi: 10.1051/0004-6361/201425481.
- [126] E. Zicler, « Chimie quantique et cosmologie : de la recherche de l'hélium moléculaire à la variation de la constante de structure fine », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.

- [127] V. Barone, M. Biczysko, et C. Puzzarini, « Quantum Chemistry Meets Spectroscopy for Astrochemistry: Increasing Complexity toward Prebiotic Molecules », *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, n° 5, p. 1413-1422, mai 2015, doi: 10.1021/ar5003285.
- [128] J. Tennyson et S. N. Yurchenko, « The ExoMol project: Software for computing large molecular line lists: SOFTWARE NEWS & UPDATES », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 117, n° 2, p. 92-103, janv. 2017, doi: 10.1002/qua.25190.
- [129] O. Ozgurel *et al.*, « Sodium, Potassium, and Calcium in Europa: An Atomic Journey through Water Ice », *ApJ*, vol. 865, n° 2, p. L16, sept. 2018, doi: 10.3847/2041-8213/aae091.
- [130] L. C. L. Huang *et al.*, « Crossed beam reaction of cyano radicals with hydrocarbon molecules. IV. Chemical dynamics of cyanoacetylene (HCCCN; X $1\Sigma^+$) formation from reaction of CN(X $2\Sigma^+$) with acetylene, C₂H₂(X $1\Sigma_g^+$) », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, n° 19, p. 8656-8666, nov. 2000, doi: 10.1063/1.1289530.
- [131] C. J. Bennett, C. S. Jamieson, Y. Osamura, et R. I. Kaiser, « A Combined Experimental and Computational Investigation on the Synthesis of Acetaldehyde [CH₃CHO(X $^1A'$)] in Interstellar Ices », *ApJ*, vol. 624, n° 2, p. 1097-1115, mai 2005, doi: 10.1086/429119.
- [132] P. D. Holtom, C. J. Bennett, Y. Osamura, N. J. Mason, et R. I. Kaiser, « A Combined Experimental and Theoretical Study on the Formation of the Amino Acid Glycine (NH₂CH₂COOH) and Its Isomer (CH₃NHCOOH) in Extraterrestrial Ices », *ApJ*, vol. 626, n° 2, p. 940-952, juin 2005, doi: 10.1086/430106.
- [133] G. W. Fuchs *et al.*, « Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues: A combined experimental/theoretical approach », *A&A*, vol. 505, n° 2, p. 629-639, oct. 2009, doi: 10.1051/0004-6361/200810784.

- [134] M. Lattelais *et al.*, « The survival of glycine in interstellar ices: A coupled investigation using NEXAFS experiments and theoretical calculations: The Survival of Glycine in Interstellar Ices », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 111, n° 6, p. 1163-1171, mai 2011, doi: 10.1002/qua.22609.
- [135] M. Bertin *et al.*, « Nitrile versus isonitrile adsorption at interstellar grains surfaces: I. Hydroxylated surfaces », *A&A*, vol. 598, p. A18, févr. 2017, doi: 10.1051/0004-6361/201629394.
- [136] V. Wakelam *et al.*, « H₂ formation on interstellar dust grains: The viewpoints of theory, experiments, models and observations », *Molecular Astrophysics*, vol. 9, p. 1-36, déc. 2017, doi: 10.1016/j.molap.2017.11.001.
- [137] J. H. Bredehöft, E. Böhler, F. Schmidt, T. Borrmann, et P. Swiderek, « Electron-Induced Synthesis of Formamide in Condensed Mixtures of Carbon Monoxide and Ammonia », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 1, n° 1, p. 50-59, mars 2017, doi: 10.1021/acsearthspacechem.6b00011.
- [138] A. López-Sepulcre, N. Balucani, C. Ceccarelli, C. Codella, F. Dulieu, et P. Theulé, « Interstellar Formamide (NH₂CHO), a Key Prebiotic Precursor », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 10, p. 2122-2137, oct. 2019, doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00154.
- [139] C. Baiano, J. Lupi, N. Tasinato, C. Puzzarini, et V. Barone, « The Role of State-of-the-Art Quantum-Chemical Calculations in Astrochemistry: Formation Route and Spectroscopy of Ethanamine as a Paradigmatic Case », *Molecules*, vol. 25, n° 12, p. 2873, juin 2020, doi: 10.3390/molecules25122873.
- [140] P. Caselli et C. Ceccarelli, « Our astrochemical heritage », *Astron Astrophys Rev*, vol. 20, n° 1, p. 56, oct. 2012, doi: 10.1007/s00159-012-0056-x.

- [141] V. Wakelam *et al.*, « Reaction Networks for Interstellar Chemical Modelling: Improvements and Challenges », *Space Sci Rev*, vol. 156, n° 1-4, p. 13-72, oct. 2010, doi: 10.1007/s11214-010-9712-5.
- [142] Cami, Jan *et al.*, « Molecular Astrophysics & Astrochemistry », Zenodo, oct. 2019. doi: 10.5281/ZENODO.3827314.
- [143] H. M. Cuppen *et al.*, « Grain Surface Models and Data for Astrochemistry », *Space Sci Rev*, vol. 212, n° 1-2, p. 1-58, oct. 2017, doi: 10.1007/s11214-016-0319-3.
- [144] V. Wakelam, H. M. Cuppen, et E. Herbst, « Astrochemistry: Synthesis and Modelling », in *Astrochemistry and Astrobiology*, I. W. M. Smith, C. S. Cockell, et S. Leach, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, p. 115-143. doi: 10.1007/978-3-642-31730-9_4.
- [145] E. Herbst et T. J. Millar, « The Chemistry of Cold Interstellar Cloud Cores », in *Low Temperatures and Cold Molecules*, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2008, p. 1-54. doi: 10.1142/9781848162105_0001.
- [146] S. T. Bromley, T. P. M. Goumans, E. Herbst, A. P. Jones, et B. Slater, « Challenges in modelling the reaction chemistry of interstellar dust », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 35, p. 18623, juin 2014, doi: 10.1039/C4CP00774C.
- [147] T. P. M. Goumans et S. T. Bromley, « Hydrogen and oxygen adsorption on a nanosilicate - a quantum chemical study: H and O adsorption on a nanosilicate », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 414, n° 2, p. 1285-1291, juin 2011, doi: 10.1111/j.1365-2966.2011.18463.x.

- [148] J. P. Devlin et V. Buch, « Surface of ice as viewed from combined spectroscopic and computer modeling studies », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n° 45, p. 16534-16548, nov. 1995, doi: 10.1021/j100045a010.
- [149] D. E. Woon, « Pathways to Glycine and Other Amino Acids in Ultraviolet-irradiated Astrophysical Ices Determined via Quantum Chemical Modeling », *The Astrophysical Journal*, vol. 571, n° 2, p. L177-L180, juin 2002, doi: 10.1086/341227.
- [150] V. Buch et Q. Zhang, « Sticking probability of H and D atoms on amorphous ice - A computational study », *ApJ*, vol. 379, p. 647, oct. 1991, doi: 10.1086/170537.
- [151] A. Rimola *et al.*, « Can Formamide Be Formed on Interstellar Ice? An Atomistic Perspective », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 2, n° 7, p. 720-734, juill. 2018, doi: 10.1021/acsearthspacechem.7b00156.
- [152] J. Takahashi, K. Masuda, et M. Nagaoka, « The formation mechanism of molecular hydrogen on icy mantles of interstellar dust », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 306, n° 1, p. 22-30, juin 1999, doi: 10.1046/j.1365-8711.1999.02480.x.
- [153] D. Courmier, F. Gardebien, C. Minot, et A. St-Amant, « A computational study of the water-catalyzed formation of $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ », *Chemical Physics Letters*, vol. 405, n° 4-6, p. 357-363, avr. 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2004.12.121.
- [154] H. Kayi, R. I. Kaiser, et J. D. Head, « A computational study on the structures of methylamine-carbon dioxide-water clusters: evidence for the barrier free formation of the methylcarbamic acid zwitterion ($\text{CH}_3\text{NH}_2+\text{COO}^-$) in interstellar water ices », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 23, p. 11083, 2011, doi: 10.1039/c0cp01962c.

- [155] A. Rimola, S. Ferrero, A. Germain, M. Corno, et P. Ugliengo, « Computational Surface Modelling of Ices and Minerals of Interstellar Interest—Insights and Perspectives », *Minerals*, vol. 11, n° 1, p. 26, déc. 2020, doi: 10.3390/min11010026.
- [156] C. Mauney, M. Buongiorno Nardelli, et D. Lazzati, « FORMATION AND PROPERTIES OF ASTROPHYSICAL CARBONACEOUS DUST. I. AB-INITIO CALCULATIONS OF THE CONFIGURATION AND BINDING ENERGIES OF SMALL CARBON CLUSTERS », *ApJ*, vol. 800, n° 1, p. 30, févr. 2015, doi: 10.1088/0004-637X/800/1/30.
- [157] Z. P. Nhlabatsi, P. Bhasi, et S. Sitha, « Possible interstellar formation of glycine from the reaction of $\text{CH}_2 + \text{NH}$, CO and H_2O : catalysis by extra water molecules through the hydrogen relay transport », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 1, p. 375-381, 2016, doi: 10.1039/C5CP04987C.
- [158] F. Gardebien et A. Sevin, « Catalytic Model Reactions for the HCN Isomerization. I. Theoretical Characterization of Some Water-Catalyzed Mechanisms », *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, n° 19, p. 3925-3934, mai 2003, doi: 10.1021/jp022238a.
- [159] D. M. Koch, C. Toubin, S. Xu, G. H. Peslherbe, et J. T. Hynes, « Concerted Proton-Transfer Mechanism and Solvation Effects in the HNC/HCN Isomerization on the Surface of Icy Grain Mantles in the Interstellar Medium », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 41, p. 15026-15033, oct. 2007, doi: 10.1021/jp076220h.
- [160] D. E. Woon, « Ab initio quantum chemical studies of reactions in astrophysical ices. 4. Reactions in ices involving HCOOH, CH_2NH , HCN, HNC, NH_3 , and H_2O », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 88, n° 1, p. 226-235, 2002, doi: 10.1002/qua.10082.
- [161] H. Xie, C. Shao, et Y. Ding, « Radical-Molecule Reaction $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ on Amorphous Water Ice: A Promising Route for Interstellar Propynal », *ApJ*, vol. 670, n° 1, p. 449-456, nov. 2007, doi: 10.1086/520757.

- [162] D. E. Woon, « ION-ICE ASTROCHEMISTRY: BARRIERLESS LOW-ENERGY DEPOSITION PATHWAYS TO HCOOH, CH₃ OH, AND CO₂ ON ICY GRAIN MANTLES FROM PRECURSOR CATIONS », *ApJ*, vol. 728, n° 1, p. 44, févr. 2011, doi: 10.1088/0004-637X/728/1/44.
- [163] V. P. Gupta, P. Tandon, et P. Mishra, « Some new reaction pathways for the formation of cytosine in interstellar space – A quantum chemical study », *Advances in Space Research*, vol. 51, n° 5, p. 797-811, mars 2013, doi: 10.1016/j.asr.2012.10.005.
- [164] D. Talbi, G. S. Chandler, et A. L. Rohl, « The interstellar gas-phase formation of CO₂ – Assisted or not by water molecules? », *Chemical Physics*, vol. 320, n° 2-3, p. 214-228, janv. 2006, doi: 10.1016/j.chemphys.2005.07.033.
- [165] H. Kayi, R. I. Kaiser, et J. D. Head, « A theoretical investigation of the relative stability of hydrated glycine and methylcarbamic acid—from water clusters to interstellar ices », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 14, p. 4942, 2012, doi: 10.1039/c2cp23798a.
- [166] L. Song et J. Kästner, « Formation of the prebiotic molecule NH₂ CHO on astronomical amorphous solid water surfaces: accurate tunneling rate calculations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 42, p. 29278-29285, 2016, doi: 10.1039/C6CP05727F.
- [167] K. K. Singh, Shivani, P. Tandan, et A. Misra, « A quantum chemical study on the formation of ethanimine (CH₃CHNH) in the interstellar ice », *Astrophys Space Sci*, vol. 363, n° 10, p. 213, oct. 2018, doi: 10.1007/s10509-018-3399-6.
- [168] L. Zamirri, P. Ugliengo, C. Ceccarelli, et A. Rimola, « Quantum Mechanical Investigations on the Formation of Complex Organic Molecules on Interstellar Ice Mantles. Review and Perspectives », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 8, p. 1499-1523, août 2019, doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00082.

- [169] A. Coupeaud, N. Piétri, A. Allouche, J.-P. Aycard, et I. Couturier-Tamburelli, « Experimental and Theoretical Investigation of HC₅N Adsorption on Amorphous Ice Surface: Simulation of the Interstellar Chemistry », *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, n° 35, p. 8024-8029, sept. 2008, doi: 10.1021/jp803524q.
- [170] C. A. Downing, B. Ahmady, C. R. A. Catlow, et N. H. de Leeuw, « The interaction of hydrogen with the {010} surfaces of Mg and Fe olivine as models for interstellar dust grains: a density functional theory study », *Phil. Trans. R. Soc. A.*, vol. 371, n° 1994, p. 20110592, juill. 2013, doi: 10.1098/rsta.2011.0592.
- [171] J. Navarro-Ruiz, M. Sodupe, P. Ugliengo, et A. Rimola, « Interstellar H adsorption and H₂ formation on the crystalline (010) forsterite surface: a B3LYP-D2* periodic study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 33, p. 17447-17457, 2014, doi: 10.1039/C4CP00819G.
- [172] J. Enrique-Romero, A. Rimola, C. Ceccarelli, P. Ugliengo, N. Balucani, et D. Skouteris, « Reactivity of HCO with CH₃ and NH₂ on Water Ice Surfaces. A Comprehensive Accurate Quantum Chemistry Study », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 10, p. 2158-2170, oct. 2019, doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00156.
- [173] P. Cassam-Chenaï, F. Pauzat, et Y. Ellinger, « Is stripping of polycyclic aromatic hydrocarbons a route to molecular hydrogen? », in *AIP Conference Proceedings*, Mont Sainte-Odile, France, 1994, vol. 312, p. 543-547. doi: 10.1063/1.46579.
- [174] O. Parisel, M. Hanus, et Y. Ellinger, « About the formation of interstellar SiN », in *AIP Conference Proceedings*, Mont Sainte-Odile, France, 1994, vol. 312, p. 515-517. doi: 10.1063/1.46574.
- [175] J. D. Marth, « A unified vision of the building blocks of life », *Nat Cell Biol*, vol. 10, n° 9, p. 1015-1015, sept. 2008, doi: 10.1038/ncb0908-1015.

- [176] D. Dunér, C. Malaterre, et W. Geppert, « The history and philosophy of the Origin of Life », *International Journal of Astrobiology*, vol. 15, n° 4, p. e1, oct. 2016, doi: 10.1017/S1473550416000197.
- [177] F. Bowie, « Anthropology of Religion », in *The Wiley Blackwell Companion to the Study of Religion*, 1^{re} éd., R. A. Segal et N. P. Roubekas, Éd. Wiley, 2021, p. 1-24. doi: 10.1002/9781119092797.ch1.
- [178] A. M. Hocart, *The life-giving myth and other essays*. London: Methuen, 2013.
- [179] W. Watson Gaston Maillat, Paris, M. Déchaux, Paris, Compo-Photo, Paris, *L'art de l'ancienne Chine*. 1982.
- [180] T. Quesada-Magaud, « La cosmogonie des communautés indiennes colombiennes : l'homme face à un univers protecteur et fécond », *mimmoc*, n° 15, déc. 2015, doi: 10.4000/mimmoc.2202.
- [181] M. Meslin, A. Proust, et Y. Tardan-Masquelier, *Les religions, la médecine et l'origine de la vie*. Paris: O. Jacob, 2001.
- [182] B. T. Rutjens, J. van der Pligt, et F. van Harreveld, « Deus or Darwin: Randomness and belief in theories about the origin of life », *Journal of Experimental Social Psychology*, vol. 46, n° 6, p. 1078-1080, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jesp.2010.07.009.
- [183] N. Fürstenberger, « La cosmogonie lugonienne : un modèle en quête d'ordre social », *ameri*, vol. 33, n° 1, p. 261-270, 2005, doi: 10.3406/ameri.2005.1731.
- [184] R. Pinxten, « La cosmologie navajo et la cosmologie occidentale », *civilisations*, n° 50, p. 43-61, déc. 2002, doi: 10.4000/civilisations.3388.

- [185] J. Chelhod, « Le monde mythique arabe », *jafr*, vol. 24, n° 1, p. 49-61, 1954, doi: 10.3406/jafr.1954.1861.
- [186] Louis MOLET, « LA FOI MALGACHE Cosmogonie, théologie et anthropologie », Faculté de Théologie protestante de l'Université de STRASBOURG, 1977.
- [187] A. I. Oparin, « Evolution of the concepts of the origin of life, 1924?1974 », *Origins Life Evol Biosphere*, vol. 7, n° 1, p. 3-8, janv. 1976, doi: 10.1007/BF01218509.
- [188] C. Mariscal *et al.*, « Hidden Concepts in the History and Philosophy of Origins-of-Life Studies: a Workshop Report », *Orig Life Evol Biosph*, vol. 49, n° 3, p. 111-145, sept. 2019, doi: 10.1007/s11084-019-09580-x.
- [189] G. Wald, « THE ORIGINS OF LIFE », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 52, n° 2, p. 595-611, août 1964, doi: 10.1073/pnas.52.2.595.
- [190] A. I. Oparin, A. G. Pasynskii, et A. E. Braunshtein, *Origin of Life on the Earth*. Pergamon, 1959.
- [191] R. Saladino, C. Crestini, G. Costanzo, et E. DiMauro, « Advances in the Prebiotic Synthesis of Nucleic Acids Bases: Implications for the Origin of Life », *COC*, vol. 8, n° 15, p. 1425-1443, oct. 2004, doi: 10.2174/1385272043369836.
- [192] H. J. Cleaves, « Prebiotic Chemistry: What We Know, What We Don't », *Evo Edu Outreach*, vol. 5, n° 3, p. 342-360, sept. 2012, doi: 10.1007/s12052-012-0443-9.
- [193] K. Ruiz-Mirazo, C. Briones, et A. de la Escosura, « Prebiotic Systems Chemistry: New Perspectives for the Origins of Life », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 1, p. 285-366, janv. 2014, doi: 10.1021/cr2004844.

- [194] Y. Oba, Y. Takano, H. Naraoka, N. Watanabe, et A. Kouchi, « Nucleobase synthesis in interstellar ices », *Nat Commun*, vol. 10, n° 1, p. 4413, déc. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12404-1.
- [195] G. Cooper, N. Kimmich, W. Belisle, J. Sarinana, K. Brabham, et L. Garrel, « Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth », *Nature*, vol. 414, n° 6866, p. 879-883, déc. 2001, doi: 10.1038/414879a.
- [196] G. Cooper et A. C. Rios, « Enantiomer excesses of rare and common sugar derivatives in carbonaceous meteorites », *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 113, n° 24, p. E3322-E3331, juin 2016, doi: 10.1073/pnas.1603030113.
- [197] J. R. Cronin et S. Pizzarello, « Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids », *Science*, vol. 275, n° 5302, p. 951-955, févr. 1997, doi: 10.1126/science.275.5302.951.
- [198] I. Myrgorodska, C. Meinert, S. V. Hoffmann, N. C. Jones, L. Nahon, et U. J. Meierhenrich, « Light on Chirality: Absolute Asymmetric Formation of Chiral Molecules Relevant in Prebiotic Evolution », *ChemPlusChem*, vol. 82, n° 1, p. 74-87, janv. 2017, doi: 10.1002/cplu.201600214.
- [199] S. A. Sandford, M. Nuevo, P. P. Bera, et T. J. Lee, « Prebiotic Astrochemistry and the Formation of Molecules of Astrobiological Interest in Interstellar Clouds and Protostellar Disks », *Chem. Rev.*, vol. 120, n° 11, p. 4616-4659, juin 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00560.

PARTIE II : METHODOLOGIE LIEE AU SOLIDE

I Méthodologie liée au solide

ORBITALES DE BLOCH

L'objectif ici est de modéliser le solide. Pour y parvenir, il faut prendre en compte un grand nombre d'atomes. Le temps de calcul formel pour les méthodes post Hartree-Fock augmente selon N^4 - N^7 selon la taille du système et N^3 pour les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité, où N est le nombre d'électrons. Pour les solides le nombre d'atomes à considérer est de l'ordre de grandeur de 10^{20} atomes par mm^3 , hors d'atteinte pour les capacités de calcul actuelles.

Plutôt que de représenter le solide comme un très grand nombre d'atomes jusqu'à obtenir les propriétés de l'état solide, on peut n'en définir que quelques-uns dans un motif, puis profiter de la symétrie de translation pour répéter ce motif un nombre infini de fois. On parle de conditions limites périodiques. Ce modèle peut être utilisé aussi bien avec la méthode Hartree-Fock qu'avec la DFT. C'est ce que nous avons fait dans ce travail.

On applique donc ces conditions périodiques aux limites à la densité électronique ρ . Avec $r(x,y,z)$ et en $r+R(x,y,z)$ équivalents par symétrie de translation, alors

$$\rho(r + R) = \rho(r)$$

soit,

$$|\psi(r + R)|^2 = |\psi(r)|^2$$

Le théorème de Kohn et Sham indique que pour une densité correspond un potentiel unique. Par conséquent :

$$V(r + R) = V(r)$$

Selon le théorème de Bloch, lorsque le potentiel est périodique, alors il existe une base de solution de l'équation de Schrödinger. En introduisant la fonction d'onde de Bloch, $\psi(r)$, où $\phi(r)$ est une fonction périodique de la même période que le potentiel :

$$\psi(r) = e^{ik \cdot r} \phi(r)$$

Grace à ces conditions limites on peut considérer dans le calcul un nombre faible d'électrons tout en décrivant un solide infini et en s'affranchissant des effets de bords du modèle de cluster.

SURFACES ET RUPTURE DE PERIODICITE

Les équations décrites précédemment modélisent donc l'état solide comme un motif de base répété à l'infini. Dans ce travail, nous nous intéressons aux interfaces solide/gaz qui jouent un rôle tout particulier en catalyse hétérogène. Nous allons appliquer à la chimie interstellaire des méthodes habituellement utilisées à la catalyse hétérogène de laboratoire.

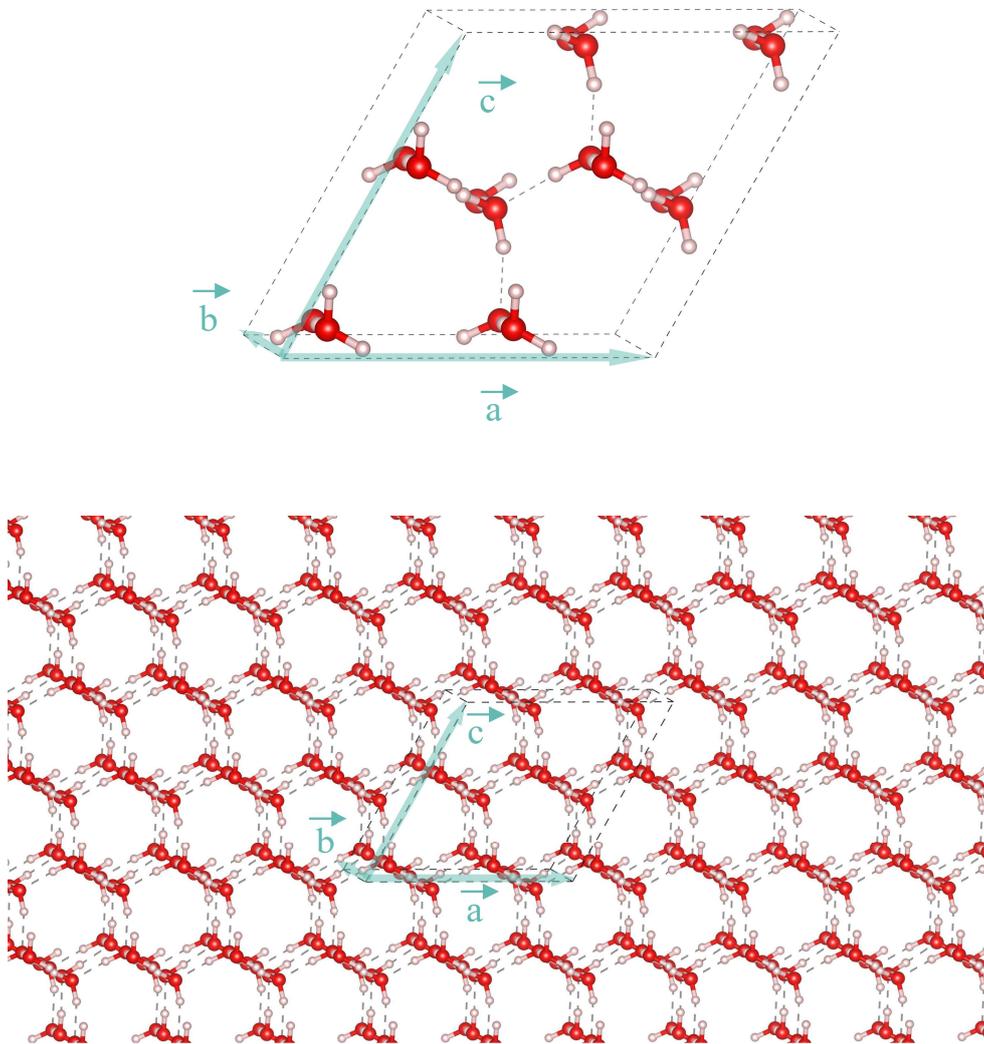


Figure 1 : Illustration des conditions périodiques. La périodicité permet de simuler un solide infini à partir d'une maille et de vecteurs de translation \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . En haut la maille unitaire avec ces mêmes trois vecteurs de translations. En bas le solide infini avec en pointillé la maille unitaire.

La figure 1 illustre les conditions périodiques. A partir de la définition de la cellule unitaire (en haut de la figure 1), on simule une glace d'eau (bas de la figure 1). Lorsqu'on met en jeu trois vecteurs périodiques, on décrit le cristal qui est infini dans les trois dimensions de l'espace.

Quand il s'agit de simuler une surface, il n'y a plus que deux vecteurs périodiques et le solide infini selon seulement deux dimensions. Mais les contraintes des conditions périodiques du code de chimie quantique VASP imposent la périodicité selon les trois dimensions. Il faut donc construire une cellule unitaire décrivant une surface. Pour cela, on définit une cellule telle que la norme du vecteur périodique perpendiculaire à la surface soit suffisamment grande pour que les interactions entre deux images soient négligeables (figure 2). Il faut en quelque sorte avoir introduit un vide suffisamment important selon la direction perpendiculaire à la surface que l'on veut décrire. Ce modèle de surface en deux dimensions, est appelé en anglais un *slab*.

Il convient de signaler que ce modèle de surface subit deux contraintes. D'une part, l'emploi d'ondes planes rend inévitable le calcul du vide entre deux slabs, malgré l'absence d'atomes. D'autre part, il faut néanmoins s'assurer que le vide introduit est suffisant pour calculer correctement la propriété recherchée, c'est-à-dire que cette propriété ne varie plus si l'épaisseur du slab augmente. Il est donc indispensable de réaliser des tests pour contrôler la validité du modèle.

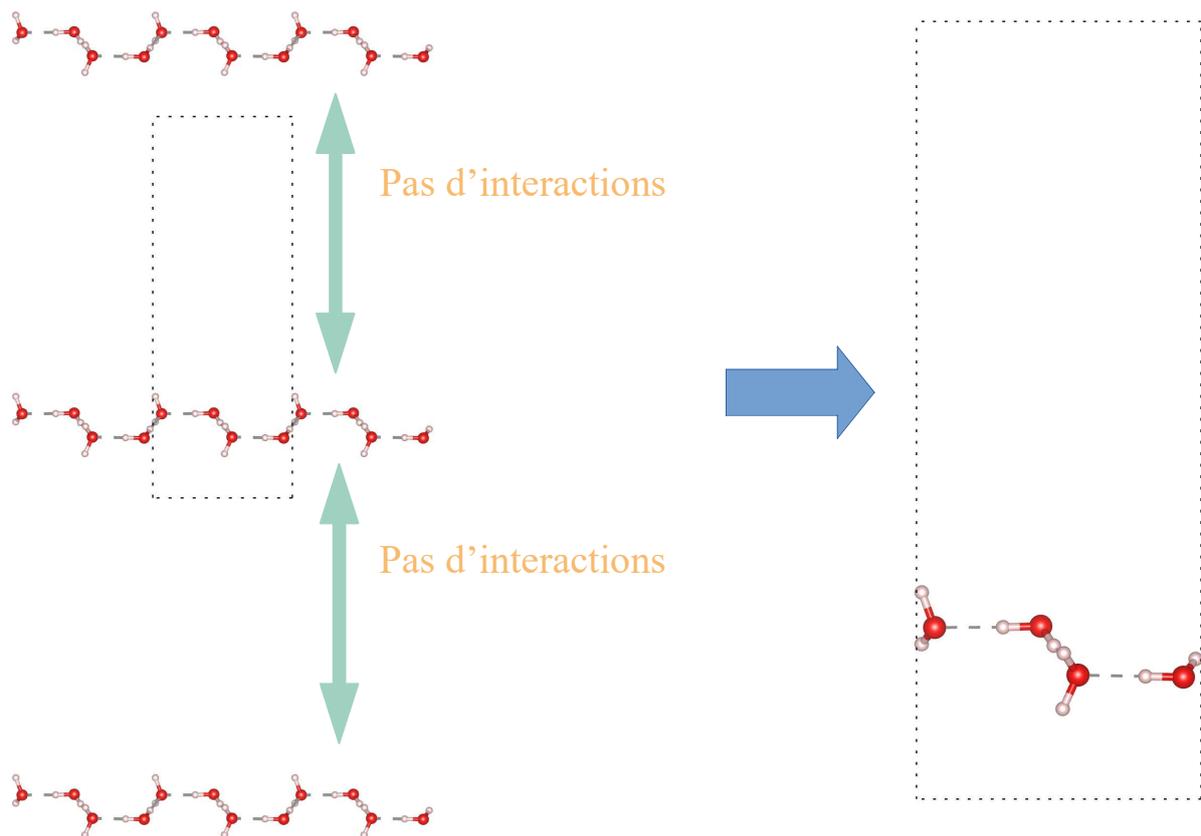


Figure 2 : Modèle de surface construit avec le code VASP. A gauche, le code imposé la périodicité dans les trois dimensions de l'espace : selon l'horizontal, la verticale et la perpendiculaire à la feuille. Mais, grâce à une norme du vecteur décrivant la périodicité suivant la verticale suffisante, on décrit une surface à l'aide d'un slab représenté à droite. La maille unitaire est montrée par des pointillés.

MODELE DE GLACE

Dans ce manuscrit nous souhaitons modéliser la glace d'eau pour étudier sa réactivité et son influence sur les molécules du milieu interstellaire. Une question à la fois épineuse et cruciale est celle du choix de la forme de la glace d'eau. La controverse est plus que jamais d'actualité. Sur terre, la glace d'eau peut s'organiser selon plusieurs réseaux cristallins. En ce qui nous concerne, la glace modélisée dans nos calculs est issue des positions cristallographiques de la glace hexagonale mesurées expérimentalement et introduit dans le code de chimie du solide CRYSTAL [1] afin d'obtenir la surface désirée. Ces positions sont ensuite optimisées grâce au code VASP pour obtenir la géométrie de l'état fondamental. Notre choix a l'avantage de décrire un solide infini, mais l'inconvénient de choisir une structure cristalline qui n'est probablement pas la plus répandue dans l'espace. Cette question du choix de la structure du solide et du modèle reste ouverte.

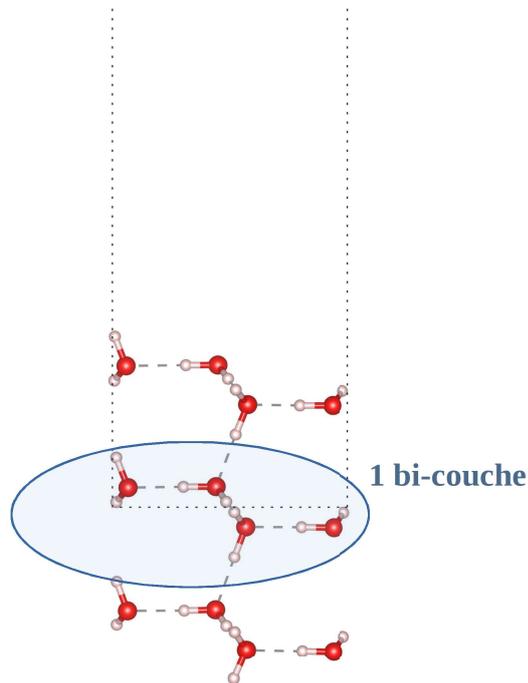


Figure 3 : Représentation en coupe d'un slab de glace d'eau comportant 3 bi-couches.

Pour obtenir la surface à partir de la géométrie du cristal optimisée, le solide infini est coupé suivant le plan de la surface. Sur la vue en coupe de la figure 3, si l'on considère une couche d'oxygène parallèle à la surface, on observe que les deux couches les plus proches de part et d'autre ne sont pas à égales distances. Deux couches d'oxygène les plus proches forment une bi-couche. On prend soin dans le modèle de surface de glace de conserver les molécules d'eau par bi-couches. Selon le plan de coupe, figure 4, on obtient des surfaces différentes dont l'appellation est basée sur le motif que trace les oxygènes dans une bicouche. On parle de surface chaise et de surface bateau

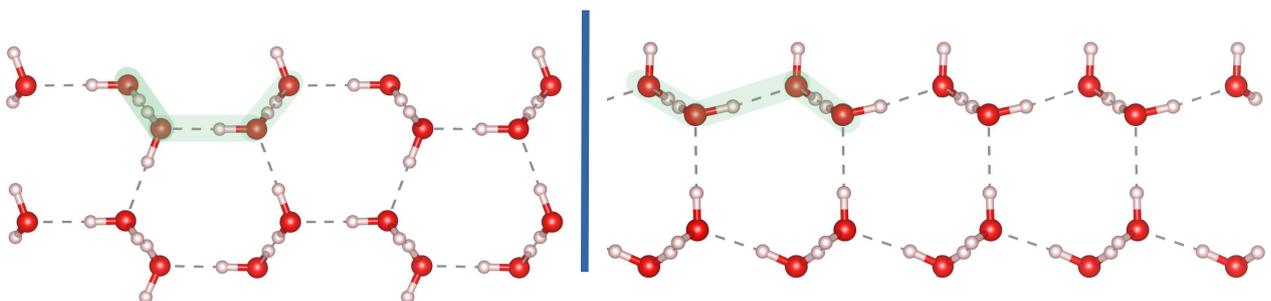


Figure 4 : Vue en coupe des surfaces de glace et du motif dessiné par les molécules d'eau. A gauche surface de glace bateau. A droite surface de glace chaise

Ce modèle de slab permet de ne représenter qu'un certain nombre de bi-couches. Afin de tenir compte, même d'une façon indirecte, de l'influence des bi-couches plus profondes qui ne sont pas représentées, on choisit de « geler » les positions des atomes des couches profondes durant tous les calculs. Ainsi la surface reste contrainte par les molécules des couches plus profondes non présentes dans le slab.

SUR LA PISTE DE L'ETAT DE TRANSITION

Si l'aspect thermodynamique est à considérer, l'aspect cinétique est le plus important pour la chimie du milieu interstellaire car celle-ci est hors équilibre. Les réactions ne deviennent possibles qu'à partir d'une température seuil [2], pour une l'énergie d'activation donnée [3], [4]. On se propose alors de suivre par le calcul quantique l'énergie potentielle du système [5]. La figure 5 illustre schématiquement une surface d'énergie potentielle en fonction de deux coordonnées de réaction. On y voit indiqué l'état le plus stable du système, par exemple celui des réactifs, et des états correspondants à des maxima d'énergie, indiqués sur la figure comme états instables.

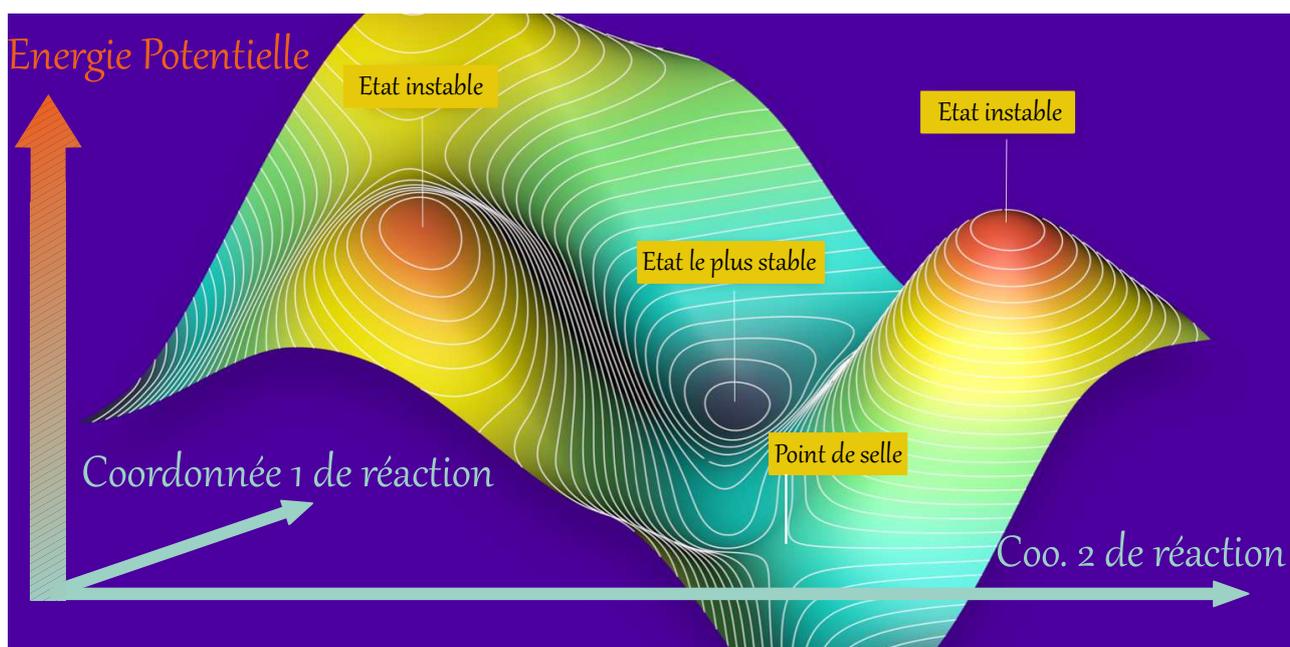


Figure 5 : Illustration schématique d'une surface d'énergie potentielle d'un système physique. Présente l'évolution de l'énergie potentielle en ordonnée et en couleur en fonction des degrés de libertés de façon illustrée.

Pour aller d'un point stable, par exemple celui des réactifs, à un autre, par exemple celui des produits, le système doit passer par un point-selle correspondant à l'état de transition. Ce chemin est appelé chemin réactionnel. La différence entre l'énergie de l'état stable de départ et l'énergie du point de selle est appelée l'énergie d'activation. Les théories sur l'énergie d'activation des réactions depuis la loi d'Arrhenius [3] jusqu'au modèle de Marcus [6] témoignent de son importance. Cette énergie d'activation indique la faisabilité de la transformation du point de vue cinétique [5]. C'est le point de vue crucial pour comprendre la réactivité dans le milieu interstellaire car d'une part la température y est très faible (voir partie I), et, d'autre part, les systèmes sont hors équilibre.

Or, les algorithmes qui permettent d'optimiser les positions atomiques en minimisant l'énergie ne donnent pas accès aux points-selles. Il faut donc d'autres algorithmes, comme le Nudge Elastic Band (NEB) [7], pour accéder à l'énergie d'activation. Pour cela, on interpole (figure 6) différentes géométries, appelées images, entre l'état initial et l'état final. La méthode NEB consiste à optimiser la géométrie de chacune de ces images sans retomber sur le minimum local. En effet, si les algorithmes d'optimisation de géométrie sont conservés, une force artificielle sur les noyaux est exercée aussi bien par l'image précédente que par l'image suivante, pour orienter l'optimisation de géométrie dans des directions autres que les états finaux et initiaux. Pour obtenir finalement l'état de transition, il faut encore, en s'appuyant sur le chemin dessiné par les images, rechercher l'énergie minimale du point maximal situé sur ce chemin. Cela est réalisé par un algorithme supplémentaire, le climbing image [8], figure 6. Une simple interpolation obtenue par la méthode NEB simple risque de sous-estimer la barrière comme le montre la figure 6.

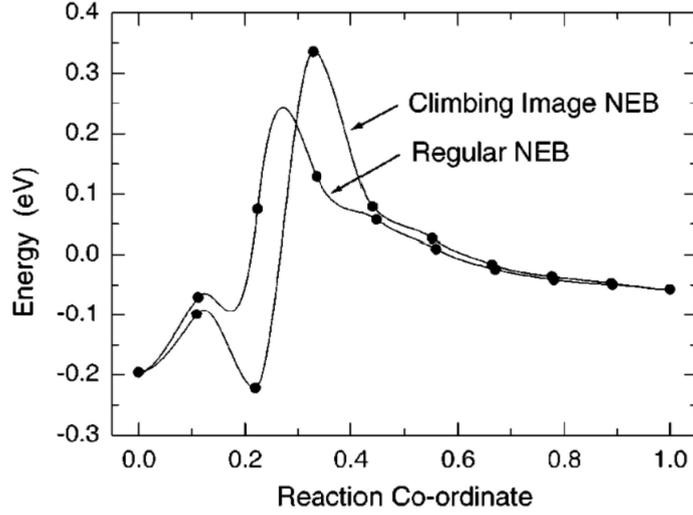


Figure 6 : Calcul DFT du chemin d'énergie minimale pour l'adsorption dissociative de CH_4 sur la surface d'Ir 111. Les deux méthodes NEB sont comparées, NEB simple et Climbing Image. On voit que le NEB simple sous-estime la barrière d'activation [8].

Le NEB modifie donc les forces agissant sur les atomes. La figure 7 présente le schéma de ces forces appliquées à chaque image i et à l'image dont l'énergie potentielle est la plus élevée de toutes, l . L'axe des abscisses représente un paramètre relié à la succession des images et l'axe des ordonnées la distance entre A et B. F_{cl} correspond à F_{imax} , c'est la force appliquée sur l'image l , c'est la force de la méthode climbing image.

Pour capturer le chemin d'énergie minimal entre deux minimums locaux, la force supplémentaire F^{\parallel} appliquée sur les atomes de l'image i , dans la méthode NEB, pour effectuer l'optimisation de géométrie sans « retomber » sur les réactifs ou les produits est imposée uniquement dans la direction de l'image suivante ou précédente, alors que la véritable force déduite du potentiel n'est conservée que perpendiculairement au chemin, comme suit [9] :

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\parallel} - \overrightarrow{\text{grad}}(E(\mathbf{R}_i)^{\perp})$$

Avec \mathbf{R}_i , matrice coordonnée de l'image i . La force artificielle est un « ressort » construit à partir des images voisines de l'image i , les images restant solidaires sur le chemin :

$$\mathbf{F}_i^{\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \cdot \vec{\tau}$$

La constante de force du ressort, k , est prédéfinie dans le code VTST de VASP (*VASP Transition State Tools*). Selon les auteurs, sa valeur n'a pas d'importance sur l'obtention du chemin mais concerne seulement l'efficacité de l'algorithme [9]. La force est appliquée le long de la tangente du chemin τ déduite des coordonnées des images [8].

Pour obtenir le point-selle défini par l'énergie potentielle la plus haute le long du chemin, mais minimale dans toutes les autres directions, la force $F_{i_{max}}$ est appliquée à l'image dont l'énergie potentielle est la plus haute, pour « grimper » le long de la surface d'énergie potentielle [8], [9] :

$$\mathbf{F}_{i_{max}} = -\overrightarrow{grad}(E(\mathbf{R}_{i_{max}})) + 2\overrightarrow{grad}(E^{\parallel}(\mathbf{R}_{i_{max}}))$$

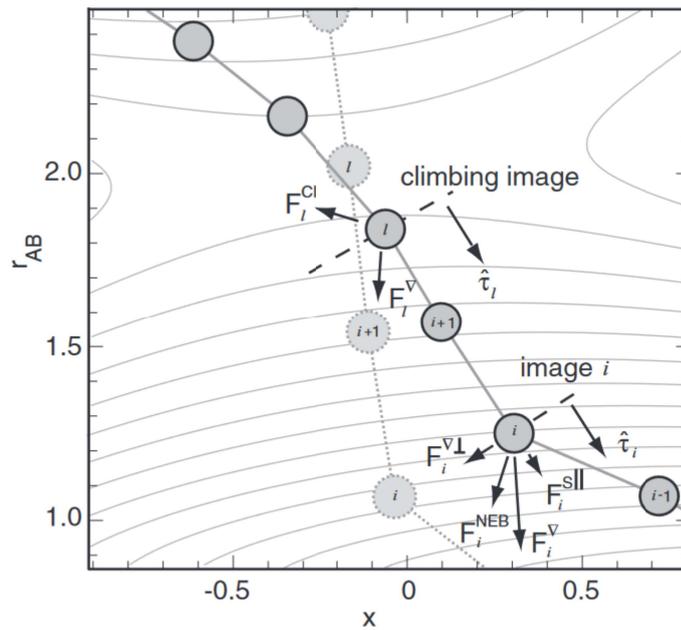


Figure 7 : Schéma des Forces appliquées sur les atomes dans les images par l'algorithme NEB c implémenté dans VASP [9].

BREVE DESCRIPTION DU CODE VASP

Le code VASP, pour Vienna ab initio Simulation Package [10], [11], reprend le modèle du solide périodique avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, et la théorie Hartree-Fock. Le code propose donc les fonctionnelles hybrides, indispensables à la description des radicaux, mélangeant la DFT et l'échange de la méthode Hartree-Fock. Il a recours à une base d'ondes planes. Ce code implémente l'approximation de pseudo-potentiel, où les électrons de cœur sont remplacés par un potentiel. Seuls les électrons de valence sont explicitement traités au niveau quantique. Les forces de dispersion sont évaluées ici grâce à la DFT-D2 de GRIMME.

II Bibliographie : *Méthodologie liée au solide*

- [1] S. Casassa, M. Calatayud, K. Doll, C. Minot, et C. Pisani, « Proton ordered cubic and hexagonal periodic models of ordinary ice », *Chemical Physics Letters*, vol. 409, n° 1-3, p. 110-117, juin 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2005.04.068.
- [2] Hoff, Jacobus Henricus van't, *Études de dynamique chimique / par J. H. Van 't Hoff*. F. Muller (Amsterdam), 1884.
- [3] S. Arrhenius, « Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4U, n° 1, p. 226-248, juill. 1889, doi: 10.1515/zpch-1889-0416.
- [4] Eyring et Polanyi, « Über Einfache Gasreaktionen », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 12, p. 279-311, 1931.
- [5] H. Pelzer et E. Wigner, « Über die Geschwindigkeitskonstante von Austauschreaktionen », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 15B, n° 1, p. 445-471, janv. 1932, doi: 10.1515/zpch-1932-1539.
- [6] R. A. Marcus, « On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, n° 5, p. 966-978, mai 1956, doi: 10.1063/1.1742723.
- [7] H. Jónsson, G. Mills, et K. W. Jacobsen, « Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions », in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, LERICI, Villa Marigola, juin 1998, p. 385-404. doi: 10.1142/9789812839664_0016.

- [8] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, et H. Jónsson, « A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, n° 22, p. 9901-9904, déc. 2000, doi: 10.1063/1.1329672.
- [9] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, et G. Henkelman, « A generalized solid-state nudged elastic band method », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, n° 7, p. 074103, févr. 2012, doi: 10.1063/1.3684549.
- [10] G. Kresse et J. Hafner, « *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 20, p. 14251-14269, mai 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [11] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set », *Computational Materials Science*, vol. 6, n° 1, p. 15-50, juill. 1996, doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

PARTIE III : RESULTATS

Préambule

Le recours à la modélisation théorique peut viser à simplifier le problème chimique de façon à pouvoir identifier les critères et effets pertinents dans l'explication des observations expérimentales. Le chercheur identifie les informations pertinentes et a recours alors à la méthode qui correspond à la recherche de cette information. Pour notre cas, il faut ensuite calibrer le modèle choisi en fonction du système et des processus en jeu et évaluer la précision du modèle. Nos travaux auront pour but de contribuer à la compréhension des mécanismes astrochimiques impliquant la glace, à travers une évaluation énergétique des transformations des molécules, il faut donc s'assurer que cette évaluation ait un niveau de précision suffisant pour que cela soit pertinent.

La première tâche ainsi est d'identifier les grandeurs d'intérêt. Dans les études présentées, on cherche à étudier l'interaction d'espèces chimiques présentes dans le milieu interstellaire avec des grains de glaces dont les conditions sont typiques de ce milieu. Il faut ainsi proposer un modèle du solide pour étudier ses effets sur la réactivité interstellaire. A ce titre nous utilisons des modèles périodiques qui ont été expressément développés pour modéliser le solide, comme présenté dans l'introduction. Les modèles de cluster apportent des informations complémentaires. La prise en compte nécessaire de la réorganisation électronique dans les processus de transformations chimiques impose le niveau théorique minimum de la modélisation. Le temps de calcul est intimement lié au niveau théorique et aux opérations numériques qui en procèdent.

Le temps de calcul allant de pair avec la taille du système modélisé, il est nécessaire d'évaluer à partir de quelle taille de système la propriété étudiée est correctement évaluée afin de limiter le coût de calcul tout en étant juste.

Le niveau de précision de couverture de l'espace doit également convenir d'un niveau suffisant sans obérer le temps de calcul et pour cela l'on détermine le nombre de points k nécessaire à la convergence de l'énergie d'interaction. Dans l'espace virtuellement construit, les calculs ne sont pas

effectués sur chaque point infinitésimal de cet espace, mais sur un nombre restreint de points de cet espace.

On doit alors fixer l'écart spatial entre deux points de l'espace où les calculs sont effectués pour que l'espace soit suffisamment bien décrit sans gaspiller inutilement les ressources de calculs avec une précision superflue.

Les sections suivantes vont tâcher de déterminer le juste niveau de précision pour allier la justesse de calcul à l'économie des ressources.

i) Étude de la convergence selon le critère de taille du système

La taille du modèle a un impact direct sur la qualité de la modélisation, nous allons dans un premier temps évaluer cette influence pour s'assurer que les énergies calculées ne soient plus dépendantes de la taille du modèle. L'étude de l'interaction de molécules avec le solide reposant dans ce travail principalement sur des critères énergétiques.

Il est d'usage de maintenir un espacement entre adsorbat ou absorbat et son image périodique, d'au moins 6 à 8 Å dans le matériau comme en phase gazeuse. Nous nous sommes placés dans la veine des usages habituels. En guise de vérification supplémentaire, un calcul où la surface est retirée et donc où il ne reste dans la cellule que l'adsorbat est effectué pour chaque étude et chaque modélisation où le solide est présent pour vérifier qu'il n'y a pas d'interaction entre l'adsorbat et ses images périodiques. On peut alors savoir si l'agrandissement de la cellule modifie l'énergie du système.

La modélisation de la surface offre un cas particulier d'interactions par la périodicité perpendiculaire à la surface. Comme décrit dans la Partie II, section SURFACES ET RUPTURE DE PERIODICITE, avec les codes périodiques la construction d'une surface nécessite d'introduire

du vide dans la cellule. Il faut s'assurer que l'adsorbat n'ait pas d'interactions parasites avec l'image périodique de la surface et donc introduire un vide suffisamment épais, figure 1. L'épaisseur du vide doit être suffisante tout en restant limitée car le coût de calcul du vide reste élevé de par l'expansion des ondes planes. Avec une distance de 6 à 8 Å entre l'image de la surface et l'adsorbat cela est résolu, bien que par commodité les modèles prennent souvent 10 Å d'écart.

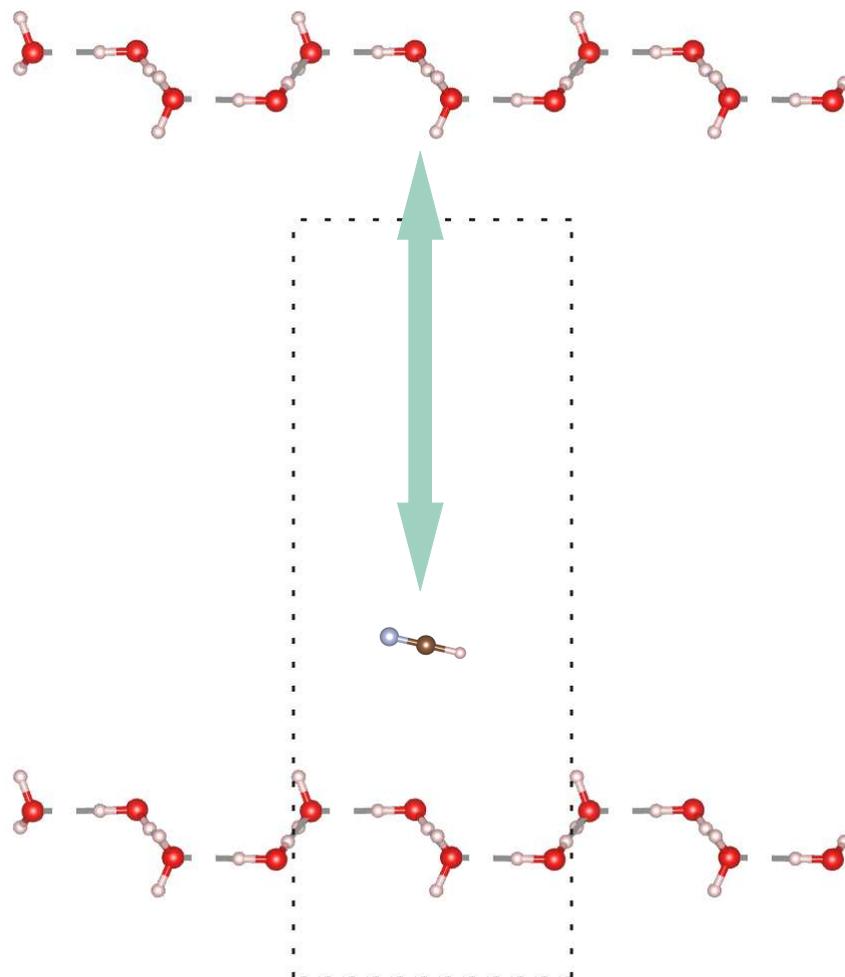


Figure 1 : Représentation des interactions parasites entre les images périodiques.

La modélisation de la surface, par la périodicité impose également une rupture dans l'infinité du solide selon l'axe perpendiculaire à la surface, figure 2, et il est nécessaire de déterminer une « profondeur » de surface, revenir à la partie II, Méthodologie, pour plus de détail. La profondeur des modèles de surface ne fait pas l'unanimité et dépend largement du type de surface et de l'information recherchée, il faut donc évaluer si la profondeur a un impact sur le calcul. La validité

du modèle requiert donc après avoir évalué la taille de la cellule d'optimiser cette fois la profondeur de la surface en identifiant à partir de laquelle l'influence de cette profondeur sur la propriété recherchée, ici l'énergie d'interaction, n'évolue plus.

Pour évaluer l'épaisseur de la surface, l'énergie du système pour l'adsorption de HCN sur la glace d'eau sera l'objet de la recherche de convergence. On évalue la tendance de l'énergie d'interaction du système avec l'épaisseur de la surface. La surface de glace, dont la matrice est structurée en bi-couches comme décrit précédemment, Partie II méthodologie, est découpée en fonction de celles-ci. L'énergie d'adsorption du système surface – HCN est calculée pour différent nombre de bi-couches. Au moins une bi-couche, la plus « enfouie » est bloquée dans la géométrie qui est celle au cœur de la glace d'eau comme justifié dans la partie méthodologie. L'échelle de chimie quantique double hybride étant le niveau le plus exigeant utilisé dans cette thèse pour le calcul périodique, l'évaluation de la convergence est réalisée à ce niveau de précision.

L'énergie du système converge dès la 1ère bi-couche de glace, tableau 1 et figure 3, l'écart d'énergie est proche de 0,7 kcal/mol, un écart inférieur à la précision de la méthode. L'évaluation de la convergence permet d'affirmer que pour les études concernées par ce manuscrit, la prise en compte d'une seule bi-couche de glace d'eau suffit à représenter l'influence du solide sur l'adsorbat. La prise en compte de bi-couches supplémentaires n'apporte pas d'amélioration de la description énergétique d'une surface de glace en interaction avec un adsorbat et conduit uniquement à effort de calcul supplémentaire.

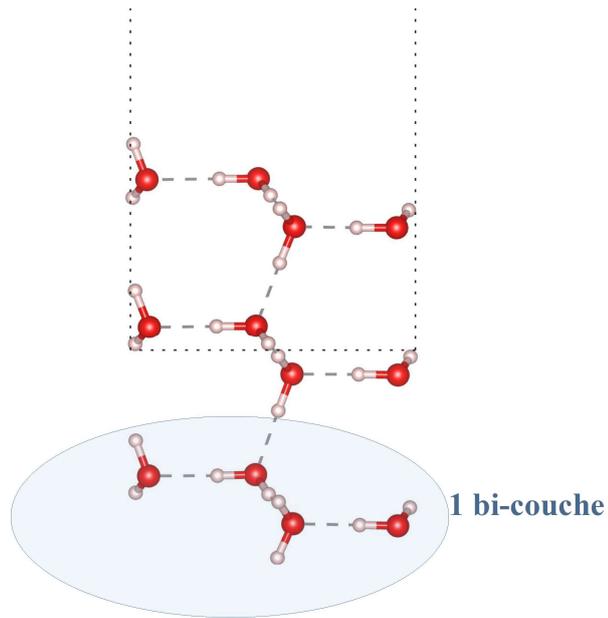


Figure 2 : Représentation du modèle de surface de glace d'eau bateau en coupe latérale.

Nombre de bicouches	Nombre de bicouches optimisées	Eads
1	0	0,368 eV
2	0	0,403 eV
2	1	0,391 eV
3	0	0,310 eV
3	1	0,396 eV
3	2	0,400 eV

Tableau 1 : Energie d'adsorption de HCN en fonction du nombre de bi-couches du modèle de glace

Evolution de l'Energie d'Adsorption en Fonction de la Taille du Système

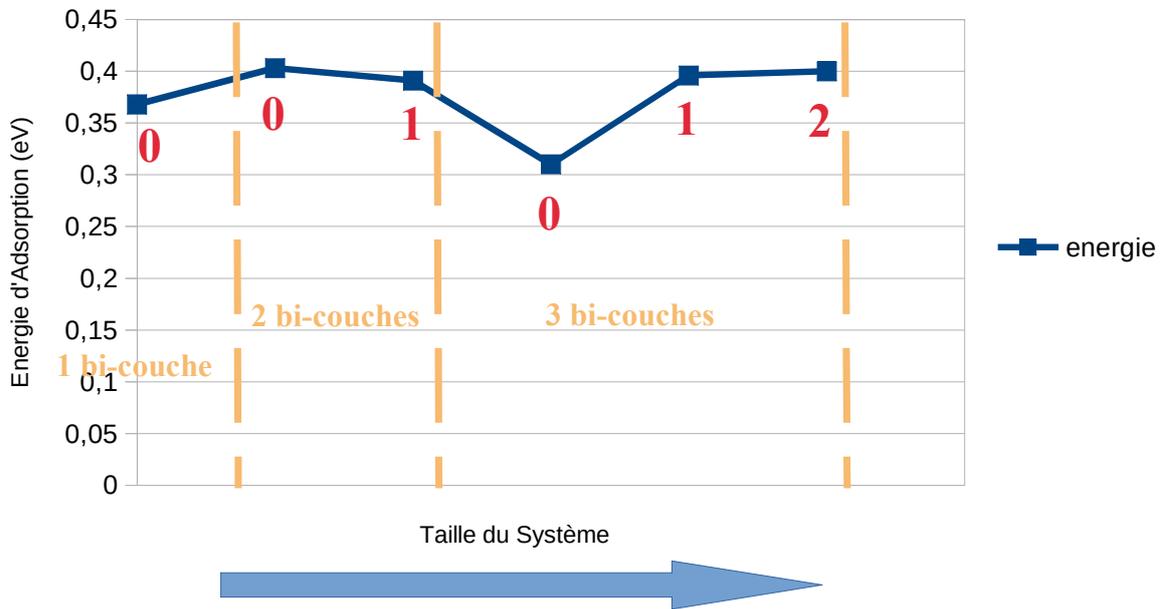


Figure 3 : Convergence de l'énergie d'adsorption de HCN en fonction du nombre de bi-couches du modèle de glace. En rouge est indiqué le nombre de bi-couches optimisées

ii) Étude de la précision du maillage de points k

La taille optimale du modèle a pu être déterminée dans la section précédente. Nous avons défini la taille de la cellule de façon à veiller à conserver une distance entre les images suffisante et évalué l'influence de la profondeur de la surface. Nous allons cette fois relever le nombre de points k nécessaire pour décrire correctement l'espace à l'intérieur de la cellule. Le maillage choisi est celui Monkhorst-Pack auquel ont souvent recours les calculs périodique.

Nous tentons maintenant de déterminer le quadrillage de l'espace permettant d'atteindre une sensibilité suffisante pour la description des interactions adsorbat – surface. Les calculs étant effectués dans l'espace réciproque, le maillage est soumis aux propriétés de l'espace réciproque.

Pour comparer la précision des différents maillages, on calcule l'énergie d'adsorption et l'énergie du système pour différents nombres de points k . On fait ainsi évoluer le nombre de points k de l'espace réciproque selon chaque paramètre de maille. Pour chaque configuration de points k , l'énergie d'adsorption est donc obtenue. Les calculs, plutôt que d'être effectués dans l'espace réel, le sont dans l'espace réciproque et les points k sont donc choisis selon les propriétés de cet espace. La taille de l'espace réciproque étant inversement proportionnelle à celle de l'espace réel, le nombre de points k nécessaire pour décrire l'espace parallèlement à un vecteur donné est inversement proportionnel à sa longueur. Le nombre de points k requit diminue avec la norme du vecteur périodique dans l'espace réel. La nécessité de décrire de façon équivalente les deux vecteurs selon la parallèle à la surface impose un rapport entre les points k de ces deux vecteurs équivalent au rapport de la norme entre ces deux vecteurs. C'est-à-dire que si les deux vecteurs sont de même longueur il faut le même nombre de points k ou que si l'un des vecteurs est deux fois plus long que l'autre, il faut deux fois moins de points k le long de ce vecteur par exemple. Le nombre de points k selon le vecteur c (normal à la surface) est fixé à 1 et restera invariable ici, pour les calculs de surface. Dans les surfaces, il n'y a pas de périodicité recherchée perpendiculairement à la surface. La périodicité est seulement due aux conditions périodiques du modèle de solide, mais la taille de la cellule est construite de sorte à rompre ces conditions périodiques perpendiculairement à la surface. Le nombre de points k est de 1 selon le vecteur perpendiculaire à la surface car dans le modèle de surface nous ne souhaitons pas de périodicité dans cette direction, voir Partie II Méthodologie: SURFACES ET RUPTURE DE PERIODICITE.

Nous avons donc tracé à la fois l'énergie d'adsorption et l'énergie totale en fonction du nombre de points k .

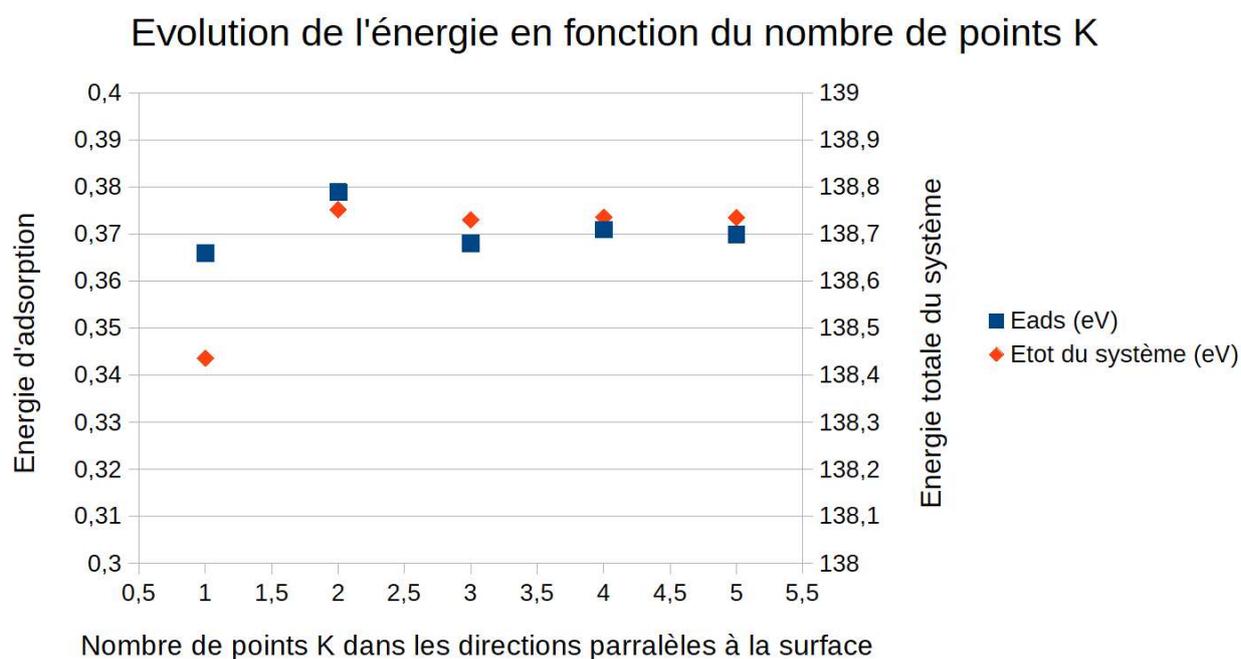


Figure 4 : Convergence de l'énergie d'adsorption de HCN et du système total en fonction du nombre de bi-couches du modèle de glace. En bleu l'énergie d'adsorption et en orange l'énergie totale du système

Le rapport entre les paramètres de maille a et b étant proche de 1, un tel rapport est propagé aux points k . La figure 4 montre que pour ce niveau de calcul, l'énergie d'adsorption d'HCN sur la glace pour ce site d'adsorption, est proche de 0,370 eV avec les quadrillages les plus exigeants. On trouve une énergie d'adsorption de 0,368 eV proche des précisions poussées dès 3 points k , avec la distribution 3 3 1 points k le long des vecteurs a , b et c respectivement. Le vecteur c étant celui normal à la surface. L'énergie totale du système subit une variation importante en fonction du maillage en dépit d'un niveau de calcul constant. L'énergie totale calculée rejoint celle du maillage le plus raffiné dès 2 points k le long des axes a et b , et ne semble se stabiliser proche de $-138,735$ eV qu'à partir de 3 points k . Le meilleur compromis entre le coût des ressources de calcul et la précision du calcul se trouve donc dans la répartition de 3, 3 et 1 points k le long des vecteurs a , b et c respectivement, pour le problème chimique que l'on cherche à modéliser. Les énergies convergent à partir de 3 points k et le niveau de précision avec ce maillage est suffisant au regard de la méthode de chimie quantique et des variations d'énergie des systèmes que nous cherchons à étudier. Compte tenu des ressources à engager pour utiliser un maillage de l'espace plus resserré et de l'intérêt qu'une telle précision apporte, le maillage des calculs que nous mènerons lors des calculs présentés dans ce manuscrit sera de 3 3 1 points k le long des directions a , b et c .

Chapitre 1 : Isomérisation de HCN – HNC

Chapitre 1 : Isomérisation de HCN - HNC

I Enjeux et système étudié

Dans le milieu interstellaire, les rapports de population HCN/HNC varient d'une région à l'autre de l'espace [1], [2], le rapport pouvant même s'inverser. De manière générale il ressort de ces études que le rapport HCN/HNC est plus grand dans les régions chaudes que froides. Ainsi dans les phases gazeuses des régions chaudes, on observe en proportion équivalente HCN et HNC voire davantage de HCN, tandis que dans les zones froides la proportion de HNC est beaucoup plus importante que celle de HCN. Pourtant le chemin réactionnel retenu pour la formation des deux espèces part de HCNH^+ [3], [4] et devrait mener contrairement à l'hypothèse de départ à un ratio HCN/HNC de 1:1 [5]–[8]. Les abondances relatives de HCN et HNC mesurées dans différentes régions ne recourent donc pas les abondances attendues d'après ce chemin de formation principal. Elles sont en plus très dépendantes de la région du milieu interstellaire. Ceci nous fait suspecter un mécanisme corrélé à des paramètres capables de varier d'une région à l'autre. L'explication du ratio HCN/HNC qui s'écarte de 1:1 a été justifiée pour le cas des régions froides ; des collisions de HCN avec He diminueraient l'intensité des lignes de HCN d'après Sarrasin et al [9]. L'intensité des raies infra-rouge détectées dans le milieu interstellaire pour HCN était plus faible que celle des raies correspondant à HNC, celle-ci ne serait pas due à une plus faible quantité de HCN, mais à une diminution du signal du fait de collisions. Le mystère du ratio HCN/HNC se trouve ainsi principalement dans son augmentation inexplicée dans les régions où la température est plus élevée. Le ratio est en réalité à la fois sensible à la densité de colonne de gaz du milieu interstellaire et à la température, l'influence de cette dernière étant la plus significative [10]. A basse température le ratio semble relié aux composés de faible densité de colonne selon les mêmes auteurs. Il est relevé également que plus l'abondance de HCN et HNC est élevée plus l'écart d'intensité entre ces espèces augmente. Une surabondance de HCN au regard de HNC semble exister proche des sources de rayonnements infra-rouge lointain, le ratio dépend donc en partie de la région et de ses conditions physiques. A ce titre la différence de signal entre les deux espèces est moins élevée dans les milieux non-ionisés. La réaction $\text{HNC} + \text{H} = \text{HCN}$ et une destruction de HNC sont des mécanismes envisagés pour expliquer ce comportement de l'abondance relative des deux espèces. Il

est également avancé une différence de taux de photodissociation entre les deux molécules pour justifier cet écart dans les différentes régions du milieu interstellaire [11].

Cette grande sensibilité à la température du milieu du ratio HCN:HNC en fait un objet tout particulier pour la communauté astrochimique et astrophysique d'ailleurs. De part cette sensibilité ce ratio devient ainsi un bon thermomètre du milieu interstellaire [10].

Dans le cadre de notre étude nous allons nous pencher sur le rôle que peut jouer l'eau, plus exactement le rôle de grains de glace d'eau solide. Il est communément admis que le comportement d'adsorption d'une espèce sur les grains de glaces influence la composition de la phase gaz par libération ou capture sélectives de certaines espèces chimiques par rapport à d'autres. L'adsorption sélective d'une des deux espèces, HCN ou HNC, par rapport à l'autre sur la surface de glace pourrait expliquer la différence de ratios observés dans la phase gaz.

Or il se trouve en l'occurrence que l'énergie d'adsorption de HCN et HNC sur la surface de glace d'eau est effectivement légèrement différente. L'énergie d'adsorption de HCN est inférieure à celle de HNC de 4 kcal/mol que ce soit sur une surface de glace chaise ou bateau [12]. Pour une surface de glace chaise, une désorption de HCN peut favoriser un enrichissement de la phase gaz par rapport à HNC dans les régions à température élevées (l'énergie d'interaction de HCN, 13,87 kcal/mol est un peu plus faible que celle de HNC, 17,91 kcal/mol [12]). Ces différences d'énergie d'adsorption devraient mener à des différences d'abondance des deux espèces. L'effet de la différence d'énergie d'adsorption ne semble pas pris en compte dans les modèles astrochimiques à notre connaissance [8], [10], l'influence de ces Eads semble avoir été écarté au regard du comportement du profil des abondances à travers le milieu interstellaire. Les modèles semblent prioriser des mécanismes aboutissant à une production ou une destruction des deux espèces.

De nombreuses études antérieures avaient déjà tenté de répondre à l'évolution des abondances en enquêtant sur différents mécanismes permettant de passer de HCN à HNC [2], [13], [14]. En effet, la différence des ratios pourrait s'expliquer par une isomérisation HCN/HNC variable suivant la région de l'espace. Dans cette thèse, nous supposons que l'hydrogène de HNC migre du N vers le C, $\text{HNC} \rightarrow \text{NCH}$. Pour vérifier cette hypothèse, plusieurs chemins ont été envisagés, que ce soit en phase gazeuse à travers un mécanisme unimoléculaire [13], ou via la glace [14], [15]. L'approche de

ce manuscrit est d'adopter un modèle du solide pour modéliser l'influence de la glace sur l'isomérisation grâce à un modèle périodique. Cette méthode est appliquée ici pour la première sur la recherche de barrière d'énergie lors de l'isomérisation de HNC – HCN dans la glace d'eau interstellaire.

La barrière d'énergie associée par ce transfert unimoléculaire en phase gazeuse est de 30,5 kcal/mol [13], trop haute pour être un chemin crédible motivant la recherche d'une contribution de glaces d'eau. Pour évaluer l'éventualité du concours de la glace à cette isomérisation, divers modèles ont été appliqués. Sevin et al [14] ont fait l'hypothèse que la glace d'eau puisse permettre le transfert grâce au réseau de liaisons hydrogènes de la glace d'eau en abaissant le coût énergétique du transfert de l'hydrogène. Le mécanisme s'apparente au mécanisme de Grotthuss [16] et a été abondamment documenté dans la littérature scientifique dans le cas des solutions [17]–[19]. Pour cela les auteurs ont modélisé la glace par 2 à 4 molécules d'eau en interaction avec la molécule HNC/HCN par contrainte de ressources en puissance de calcul. La barrière énergétique du transfert d'hydrogène dans leur modèle converge avec 3 molécules d'eau, et est abaissée à 10 kcal/mol au lieu de 30,5 kcal/mol, ce qui reste toutefois trop élevé pour être probable dans les conditions du milieu interstellaire. Une autre étude s'est attelée à étudier l'isomérisation de HNC et HCN dans la glace d'eau à travers une modélisation de la glace au moyen d'un bain explicite de molécules d'eau autour du système de Sevin et al ; la barrière est une nouvelle fois abaissée, atteignant 3,3 kcal/mol [15].

L'approche originale de ce manuscrit est d'adopter un modèle du solide pour modéliser l'influence de la glace sur l'isomérisation grâce à un modèle périodique, les ressources en calculs permettant dorénavant de l'envisager, à condition de limiter la taille du système. Cette méthode est appliquée ici pour la première fois sur la recherche de barrière d'énergie lors de l'isomérisation de HNC – HCN dans la glace d'eau interstellaire où nous nous proposons de réactualiser l'hypothèse du transfert d'hydrogène grâce aux molécules d'eau des grains de glace. Le moyen d'y parvenir est d'imposer une condition de périodicité dans la résolution des équations *ab initio*, cet avantage s'accompagne également de contraintes notamment pour introduire la surface ou pour considérer une matrice amorphe, ces particularités ont été évoquées dans une discussion de la partie méthodologie. Cette méthodologie rend accessible des effets du solide aux calculateurs actuels, mais ces calculs restent lourds et exigeants en ressources.

L'abaissement de la barrière par introduction d'un modèle du solide pourtant très simple [14] ainsi qu'à travers une incorporation d'effets coopératifs [15] nous conforte dans l'idée de reprendre cette hypothèse avec une meilleure description de la glace d'eau en tant que solide. Nous allons donc simuler le système avec un modèle représentant mieux les propriétés du solide, système étendu, qu'est la glace d'eau. Le recours à un modèle périodique, que nous allons utiliser, nous permet même d'avoir la liberté d'envisager un transfert soit à la surface de la glace soit au sein de cavités. Il convient de souligner les limites de la modélisation de ce système par un modèle périodique. Ce dernier est plus adéquat pour un système cristallin, tandis que les mesures expérimentales tendent à démontrer que la glace est plutôt amorphe que cristalline, que la forme de la glace dépend du milieu et que la controverse existe toujours [20]–[22]. Comme décrit dans l'introduction générale pour modéliser le solide deux grandes stratégies peuvent être mises en œuvre, des modèles de types cluster et des modèles périodiques. Les premiers modélisent le solide par un nombre limité d'atomes ou de molécules et les seconds par une maille d'atomes dont les conditions périodiques appliquées à une maille simulent un système infini. Les modèles de clusters permettent d'avoir recours à des méthodes de chimie théorique plus poussées mais possèdent des inconvénients pour représenter l'organisation et le système étendu qu'est le solide. Les modèles périodiques peuvent rendre compte de cette organisation, mais les méthodes de chimie théorique utilisables sont restreintes. Nous allons donc poursuivre les études sur l'isomérisation HNC/HCN en utilisant un modèle périodique à la place du modèle de cluster utilisés par exemple par Sevin et al, Koch et al [14], [15].

Nous allons présenter les modèles de surface de glace périodique.

II Modèles de glaces

Les modèles de glace utilisés dans cette étude sont des modèles périodiques, où les calculs sont effectués sur une cellule avec un nombre d'atomes limité et une géométrie définie dans une cellule répétée périodiquement. Des images de cette cellule sont donc répliquées dans les 3 directions de l'espace de manière à ce que les conditions du solide infini soient simulées. Le modèle périodique est plus amplement décrit dans la méthodologie. Dans cette étude nous modélisons le transfert

d'hydrogène selon 2 scénarios, l'un à la surface d'un grain de glace et l'autre au sein d'une cavité de la glace. Nous partons du cristal de glace comme décrit dans la méthodologie pour obtenir une surface et un solide infini. La maille cristalline de départ provient de la base de données du logiciel CRYSTAL [23]. Le réseau que forment les molécules d'eau dans le solide est ensuite modifié légèrement en changeant l'orientation de certaines molécules de façon à ce que le réseau de liaisons hydrogène puisse permettre qu'un transfert d'hydrogène se fasse à l'intérieur de la cellule unitaire. Celle sur laquelle le code s'appuie pour simuler la périodicité par les conditions périodiques. De cette façon on peut étudier le transfert à l'intérieur de la maille.

Les conclusions du colloque sur les glaces d'eau du milieu interstellaire aboutissent à la présence de glace d'eau probablement amorphe [24] dans le milieu interstellaire. Il est plausible que dans certaines régions la glace soit cristalline et s'amorphise dans le temps et l'espace [22]. Il est également envisagé que des cavités puissent se créer lors de la formation des grains dans le milieu interstellaire de par les conditions du milieu, à travers un mécanisme de type Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov [25], [26]. Ces cavités pourraient piéger des réactifs et des produits jusqu'à leur libération lors de chocs ou de sublimation de la glace. Partant de cette éventualité, nous avons choisi de modéliser la réactivité au sein même de la glace. Nous allons principalement évaluer la barrière d'énergie de l'isomérisation de HNC en HCN lorsque la glace d'eau est un intermédiaire dans le parcours des hydrogènes.

Deux stratégies se sont dégagées lors du choix du modèle pour simuler le comportement de la barrière au sein de cavités de la glace. L'objectif est de simuler deux types de cavités différentes et d'observer si les caractéristiques d'une cavité jouent un rôle dans le comportement chimique des espèces se trouvant à l'intérieur.

Pour le système étudié ici, nous sommes partis du cristal d'eau optimisé en PBE-HYB50 [27], à partir duquel les différents modèles de glace sont construits.

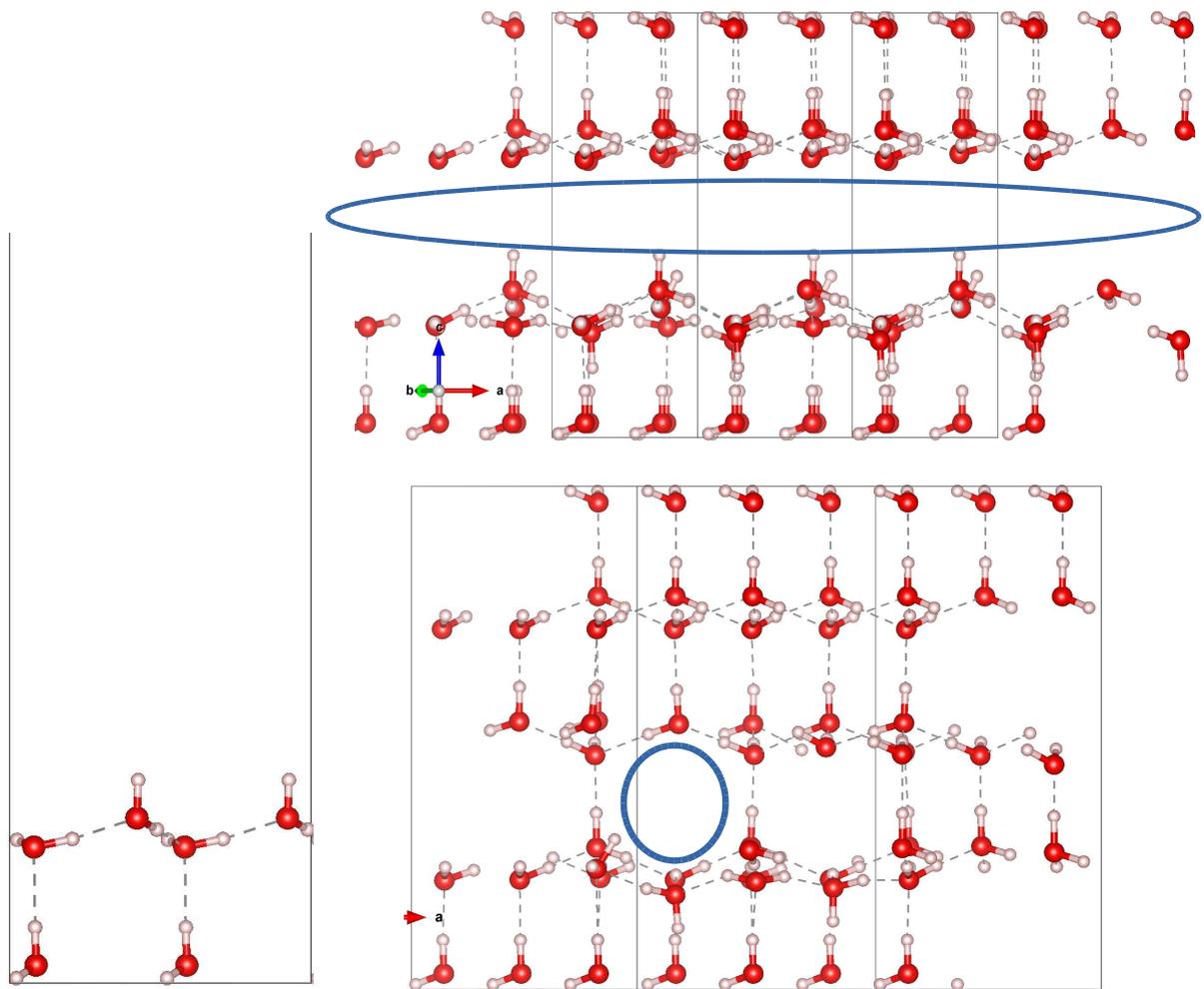


Figure 1 : Représentation des environnements de glace d'eau étudiés. A gauche la surface chaise de glace d'eau, en haut à droite une cavité constitué du vide entre deux slabs de glace rapprochés, en bas à droite une cavité formée par une suppression de 4 H₂O au cœur du bulk de glace.

Surface chaise

La surface de glace a été obtenue en coupant le cristal dans les directions choisies et en augmentant le vide dans la direction perpendiculaire au plan de la surface voulue. On obtient ainsi la surface « chaise » du fait du motif que forment les atomes d'oxygène de la surface, voir Partie II, figure 5.

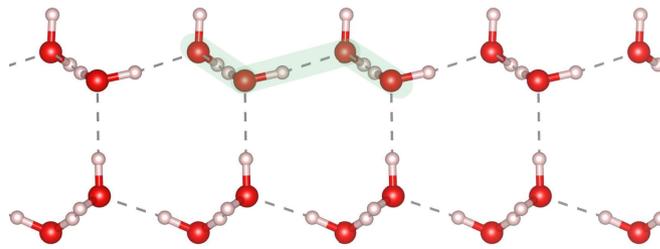


Figure 2 : Représentation du motif chaise de la surface de glace d'eau associée.

Dans le code utilisé la périodicité est mise en œuvre dans les 3 directions. Voulant modéliser une surface et non un bulk, nous avons augmenté la norme du paramètre de maille normal à la surface voulue et ainsi introduit du vide au-dessus des atomes modélisant la glace selon la méthodologie proposée, voir figure 1 ou Partie II : Méthodologie.

Cavité modélisée par l'espace entre 2 feuillets

La cavité consiste en une couche plane de vide d'une épaisseur de 4\AA délimité par deux parois de glace. La cellule contient 3 bi-couches entourant du vide modélisant ainsi une cavité plane, voir figure 1. La cavité est ainsi infinie selon les paramètres de mailles a et b. La maille cristalline de glace d'eau est de $8,9\text{\AA}$ de norme de paramètre de maille a et b, et 12\AA pour c. La cellule contient 75 atomes. Les deux bi-couches extrêmes ont leur géométrie optimisée tandis que

les atomes de la bi-couche centrale sont figés afin de simuler l'existence d'un solide reliant ces deux extrémités. La construction de cette cavité part du modèle de surface et diminue la norme du vecteur périodique perpendiculaire à la surface de manière à obtenir un tube vide au sein de la cellule, voir figure 1. Ce tube modélise donc une cavité. Le tout forme un empilement de feuillets où le vide entre ces feuillets modélise la cavité.

La cavité modélisée est une cavité avec que deux parois perpendiculaires à l'axe c, et une absence de parois selon les vecteurs a,b. Ce modèle se rapproche du cas d'une cavité très grande où l'adsorbat n'est pas en contact avec toutes les parois.

Cavité modélisée par suppression de molécules d'eau

La cavité consiste en une maille cristalline de glace d'eau de 13,3 Å de norme de paramètre de maille a et b, et 14,7 Å pour c. La cellule contient 207 atomes et 4 bi-couches. 4 molécules d'eau ont été enlevées au bulk de manière à créer une cavité de taille suffisamment grande pour contenir le réactif tout en l'enfermant dans une poche. La taille de la cellule unitaire est choisie de façon à limiter les interactions entre les cavités répétées par périodicité. L'état du système à l'état initial, à l'état de transition et à l'état final ont été obtenus en optimisant les bi-couches supérieures et inférieure englobant la cavité, le reste des atomes figés, voir figure 1.

III Test pour le choix de la fonctionnelle

Le choix de la taille du système de nos modèles de glace et la prise en compte de la périodicité nous amènent à avoir recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité précédemment décrite dans la partie méthodologie. Comme expliqué, il existe une incertitude sur la fonctionnelle dans la théorie de la DFT et les fonctionnelles approchées n'atteignent pas le niveau de précision d'autres méthodes de calculs reposant sur le modèle de la fonction d'onde. Ces méthodes plus précises ne sont utilisables que pour des molécules et pour des systèmes de taille plus modeste, typiquement les modèles de cluster avec quelques molécules d'eau.

Pour déterminer une fonctionnelle appropriée, on choisit la grandeur de référence que l'on cherche à évaluer de notre système. Dans notre cas, il s'agit d'une barrière énergétique. On détermine ainsi la barrière de l'isomérisation HCN-HNC prédite par la fonctionnelle dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. On compare la valeur trouvée en DFT à celle trouvée par des méthodes de calcul plus précises. On saura ainsi si la fonctionnelle reproduit bien la physique du système malgré les approximations de celle-ci.

La barrière énergétique de l'isomérisation HNC->HCN avec trois molécules a été calculée par calcul CCSD(T)/6-311+G**. Le calcul CCSD(T) est considéré comme un niveau de théorie très élevé parmi les méthodes de chimie quantique. La barrière énergétique déterminée par l'équipe de Sevin et al [14] sera notre référence et nous déterminerons parmi le choix de fonctionnelles disponibles, laquelle donne le résultat le plus proche de cette référence.

Pour choisir la fonctionnelle, nous calculons la barrière énergétique lors de l'isomérisation de HNC en HCN par le concours de 3 molécules d'eau en veillant à passer par le même chemin réactionnel que la référence [14]. Le modèle présenté par Sevin et al est un modèle moléculaire, or le code VASP impose une périodicité. Nous souhaitons donc comparer des calculs avec un code périodique à des calculs non périodiques. Il faut donc parvenir à faire des calculs moléculaires à l'aide de VASP. Pour cela on prend une cellule avec de grandes dimensions (grandes normes de vecteurs périodiques) de sorte que les molécules n'interagissent pas avec les molécules d'une cellule image. Les cellules sont suffisamment grandes pour éviter les interactions entre les images périodiques des clusters d'eau. ΔH

Fonctionnelle	PBE	PBE_50%	Ref
ΔE^{TS} (kcal/mol)	4,2	9,7	9,6

Tableau 1 : Benchmark des fonctionnelles pour la barrière d'énergie de l'isomérisation HNC/HCN par transfert d'hydrogène. Les systèmes sont des modèles de cluster de 3 molécules d'eau et les calculs sont réalisés avec VASP (deux premières colonnes à gauche) et avec Gaussian en CCSD(T)/6-311+G** [14] (colonne de droite).

D'après les résultats présentés dans le tableau 1, la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27] qui est une GGA, prédit une barrière d'énergie deux fois plus faible que la valeur attendue. La fonctionnelle PBE avec 50% d'échange Hartree-Fock inclus (PBE_50%_HF) reproduit le résultat obtenu par CCSD(T)/6-311+G** par Sevin et al. Pour correctement prédire le comportement et pour pouvoir le comparer aux études précédentes sur l'isomérisation de HNC→HCN, nous

utiliserons la fonctionnelle hybride PBE dont 50 % de la partie d'échange est obtenue par le calcul s'appuyant sur l'échange Hartree-Fock.

Le calcul en hybride étant excessivement lourd avec VASP, nous proposons de déterminer la géométrie à l'aide d'une fonctionnelle purement GGA, PBE, puis d'effectuer un calcul ponctuel avec la fonctionnelle hybride en conservant la géométrie. Pour s'assurer de la validité de cette méthode, nous comparons la barrière d'énergie calculée à l'aide de PBE_50%_HF avec la géométrie optimisée avec PBE à celle où à la fois l'optimisation de géométrie et le calcul énergétique final est réalisée avec PBE_50%_HF.

$\Delta E^{\text{TS}}(\text{geom}^{\text{PBE}}; e^{-\text{HYB}})$	13,9 kcal/mol
---	---------------

$\Delta E^{\text{TS}}(\text{geom}^{\text{HYB}}; e^{-\text{HYB}})$	12,7 kcal/mol
---	---------------

Tableau 2 : Comparaison de la barrière d'énergie de l'isomérisation HNC/HCN par transfert d'hydrogène en fonction de l'optimisation de géométrie. Energie calculée avec PBE_50%_HF et sans ZPE. Le modèle utilisé est un cluster de 3 molécules d'eau autour de HNC-HCN.

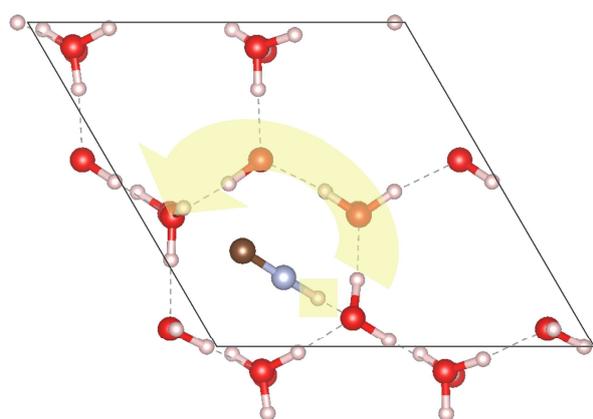
Le tableau 2 répertorie la barrière d'énergie obtenue selon si l'optimisation de géométrie eu lieu avec la fonctionnelle hybride ou la fonctionnelle simplement GGA (PBE). Sachant que les deux calculs de barrière d'énergie sont obtenus au niveau théorique hybride, avec PBE et 50 % d'échange Hartree-Fock. Seul la fonctionnelle lors de l'optimisation de géométrie est différente. La différence d'énergie est de l'ordre de 1 kcal/mol, un écart négligeable au vu de la précision de la méthode et des modèles. Du point de vue du modélisateur les deux approches sont équivalentes et l'optimisation avec la méthodologie la moins coûteuse, PBE, permet de diminuer le temps de calcul drastiquement.

La différence d'énergie entre les deux approches n'étant pas en mesure de changer les conclusions, le protocole semble donc validé. L'étude sera réalisée en procédant comme décrit : une optimisation de géométrie avec la fonctionnelle PBE suivie, dans la géométrie obtenue, d'un calcul ponctuel avec PBE mais incluant 50% d'échange Hartree-Fock.

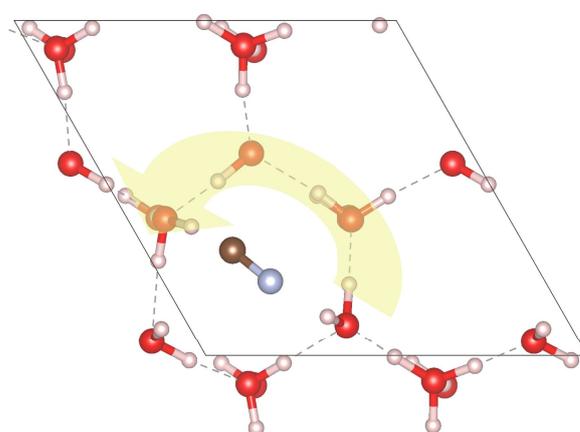
IV Isomérisation à la surface de la glace

La recherche de l'état de transition se fait à l'aide de la méthode Nudged Elastic Band (NEB), expliquée dans la Partie II : méthodologie. Le système à l'état initial est HNC adsorbé sur une surface de glace chaise et l'état final HCN adsorbé. La surface de glace à l'état final n'est pas la surface de glace cristalline chaise, la surface de départ étant légèrement modifiée de manière à ce qu'elle puisse conduire à un transfert d'hydrogène interne à la cellule en un unique acte élémentaire. De plus le transfert de l'hydrogène de HNC en HCN modifie le sens du réseau de liaisons hydrogènes et les positions des H verticaux, voir figure 3, motivant cette liberté de modification du motif de la surface. La recherche d'un chemin d'isomérisation de molécules à travers les liaisons hydrogènes d'un système solide périodique aussi complexe est peu observé dans la littérature, la complexité de la tâche semble en être la raison. Le grand nombre d'atomes dans la cellule a également compliqué la tâche du NEB (voir méthodologie) pour parvenir à maintenir le chemin réactionnel le long de ce réseau de liaisons hydrogène. Par ailleurs cette méthodologie a permis de trouver d'autres états initiaux et finaux que ceux imaginés au départ, notamment dans l'agencement des molécules de la glace.

L'exploration de l'état final a ainsi nécessité l'emploi de Gaussian dans un premier temps. La combinaison des calculs de cluster et des calculs périodique s'est ainsi montré un bon moyen de pallier aux complexités du modèle périodique et du grand nombre de degrés de libertés.



HNC



*Etat de Transition
(ET)*

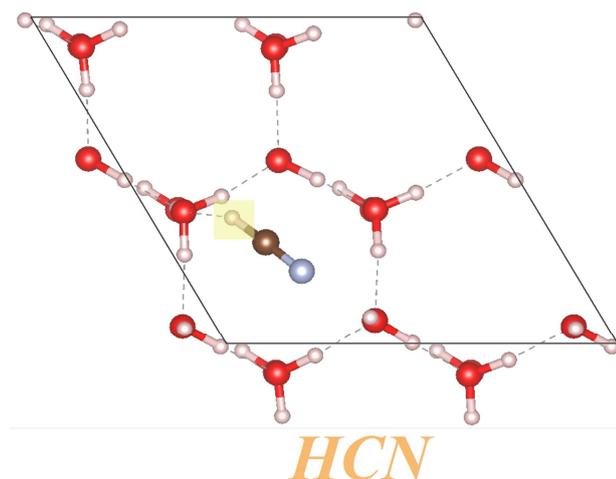


Figure 3 : Chemin réactionnel de l'isomérisation de HNC en HCN à la surface de grains de glace. Depuis en haut à gauche dans le sens des aiguilles d'une montre, état initial (HNC), état de transition, état final (HCN).

Pour établir le chemin réactionnel, le réactif et le produit de l'isomérisation sont adsorbés sur les surfaces de glace antérieurement et postérieurement au transfert d'hydrogène, visible en figure 3. On observe une différence notable dans l'énergie d'interaction de HCN et HNC avec la surface de glace. L'énergie d'interaction de HNC avec la surface est ainsi près du double de celle d'HCN. Cette énergie est de 20,47 kcal/mol pour HNC versus 9,89 kcal/mol pour HCN. Le champ d'un dipôle évoluant comme $1/r^6$ avec r la distance, cette attraction est de plus longue portée que la liaison chimique. Le modèle périodique permettant de modéliser une surface étendue infiniment est alors approprié pour comptabiliser l'interaction de HNC et HCN avec les nombreuses molécules d'eau de la glace au-delà des molécules directement au contact. Ce modèle de la matière condensée fait la part belle à la forme du solide qui a son influence dans l'interaction de longue portée. Le solide est ici une surface plane, ce qui concorde à la surface réelle attendue du point de vue de la taille des adsorbats et le modèle permet alors de prendre en compte cette forme. Les interactions dipolaires sont en effet tributaires de la forme et de la géométrie. Ces forces de dispersions ajoutées à la liaison hydrogène, elle, très localisée permettent de bien évaluer l'énergie d'adsorption des molécules et notamment parvenir à déceler une différence notable de l'interaction avec la glace entre les molécules HNC et HCN. Suite à l'adsorption de HNC, l'isomérisation en HCN à la surface va pouvoir être étudiée. Ce nouveau modèle du solide prédit-il une isomérisation sur la glace ?

ΔE^{TS}	10,81 kcal/mol
ΔE^{TS} (avec ZPE)	2,53 kcal/mol

Tableau 3 : Barrière d'énergie pour l'isomérisation HNC/HCN sur la surface de glace chaise par transfert d'hydrogène.

Comme indiqué, à partir de l'état initial, HNC, et l'état final, HCN, il est possible de définir le parcours des atomes pour passer d'un état à l'autre et d'évaluer l'énergie associée à ce déplacement. En considérant un transfert d'hydrogène dans la glace pour le passage de HNC à HCN, la barrière énergétique de l'isomérisation est estimée à 2,5 kcal/mol voir tableau 3, soit un abaissement de la barrière de près de $\frac{3}{4}$ par effet de la prise en compte d'une surface périodique dans le modèle, le modèle moléculaire ayant prédit lui une barrière de 9,7 kcal/mol. Par simple effet d'une meilleure prise en compte du solide grâce à un modèle de la matière condensée, la barrière d'énergie prédite est grandement modifiée. Ceci souligne l'importance de la description de la glace dans l'évaluation de grandeurs énergétiques. La modélisation du solide à partir des positions théoriques des atomes permet d'étudier également l'impact des réactions de surface sur la réorganisation de la glace. Le processus d'isomérisation de HNC engage les molécules de la glace, fixant leur nouvelle configuration, en témoigne la figure 3. Il devient alors possible de déterminer l'énergie fondamentale de chacune des configurations de la glace pour les comparer. Le processus d'isomérisation est ainsi associé à une stabilisation de la surface de la glace de 11,5 kcal/mol, favorisant la formation du produit. La surface dans le motif de l'état final est plus stable qu'avec le motif initial de la surface. La réaction est donc tirée vers HCN. La consolidation de l'état final est alors issue à la fois de la transformation de HNC et de la surface de glace, les deux concourent à cette stabilisation. Les grains de glaces sont en définitive susceptibles d'être altérés par les réactions de surface et ces altérations participent de l'établissement de ces réactions. Cette observation rejoint celle de Accolla et al [28], qui ont dévoilé des transferts d'énergie dus aux changements de morphologie de la glace conjointement aux réactions ayant cours dans le solide.

On note que le recours à un modèle périodique du solide prolonge la tendance observée lors de la modélisation de l'isomérisation avec assistance du solide. On passe ainsi de 30,5 kcal/mol [13] à 9,6 kcal/mol [14], puis 3,3 kcal/mol [15] jusqu'à enfin atteindre 2,5 kcal/mol avec le modèle périodique de surface. Le modèle de surface renforce la tendance qui était observée. Ce modèle nous indique

donc qu'une isomérisation qui était improbable en phase gazeuse devient envisageable à la surface de la glace d'eau. Ceci étant dit, le modèle avec une surface périodique prédit tout de même une barrière énergétique non négligeable dans le milieu interstellaire pour le transfert d'hydrogène de HNC vers HCN. Cette barrière en surface laisse supposer une différence de comportement en fonction des régions interstellaires et notamment en fonction de la température, afin de fournir l'énergie permettant au système de s'approcher de cette barrière énergétique.

V Isomérisation au cœur de la glace

Nous allons dans cette partie évaluer cette fois-ci l'effet particulier du confinement sur l'isomérisation de HNC en HCN et porter plus d'attention sur l'impact de la forme de la cavité sur cette isomérisation.

Comme décrit plus haut, nous avons construit deux modèles de cavité pour la glace d'eau. L'importance de la description pourra être mis en valeur en évaluant la barrière énergétique de l'isomérisation associé à chaque modèle. L'influence de l'environnement de la cavité pourra de cette façon être observée. A notre connaissance, nous proposons la première évaluation d'une barrière d'énergie avec un modèle périodique du solide dans le cas des mécanismes de réaction interstellaires, en dehors des méthodes de dynamique moléculaire. La taille de la cellule pour simuler le coeur du solide est un défi fort à relever pour le calcul auquel il faut ajouter la complexité de la recherche de l'état de transition des réactions du solide.

Cavité modélisée par l'espace entre les feuillets

Dans cette modélisation, l'état le plus stable n'est plus le même site d'adsorption que lors de l'étude sur la surface. Le transfert d'hydrogène intervient à travers le même réseau de liaisons hydrogènes, mais HCN ainsi formé se désorbe vers la paroi opposée pour s'adsorber sur un nouveau site à

l'interaction plus forte, voir figure 4. L'optimisation de géométrie de l'état final dans cette cavité réoriente le produit, HCN, vers la paroi parallèle, détectant un abaissement de l'énergie dans cette configuration. L'état final est donc, dans ce modèle de cavité, stabilisé, l'énergie de réaction est de -39 kcal/mol, contre $-11,4$ kcal/mol en surface. Le confinement n'a pas d'effet que sur l'état final, la barrière d'énergie est également grandement abaissée. Celle-ci, sans prendre en compte le point d'énergie minimum, zero point energy (ZPE), est quasiment négligeable et approche les 1 kcal/mol. Avec l'inclusion de cette ZPE, la barrière énergétique disparaît même, l'état de transition est plus stable que l'état initial, 1 kcal/mol plus stable, voir tableau 4. L'état de transition, lui, reste avec la même géométrie que pour la surface. La cavité offre ainsi de nouveaux sites, favorables à la forme HCN et facilite le transfert d'hydrogène en stabilisant l'état de transition. Dans une cavité de grande taille au sein de la glace on peut s'attendre à une isomérisation de HNC en HCN de façon spontanée et sans nécessité d'apport d'énergie, grâce à un rôle de catalyseur de la glace.

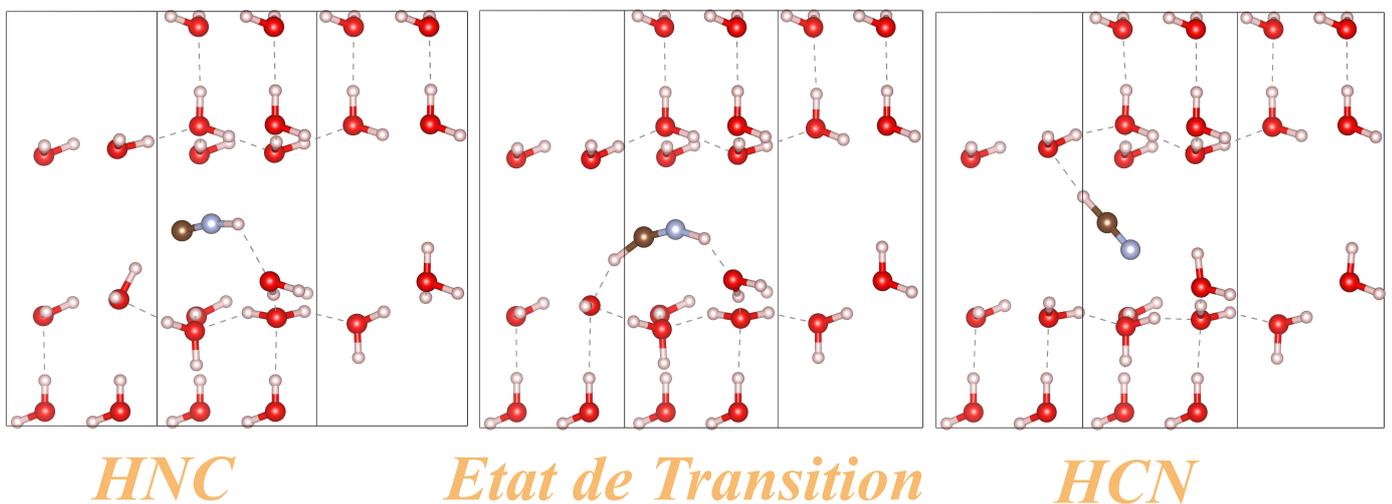
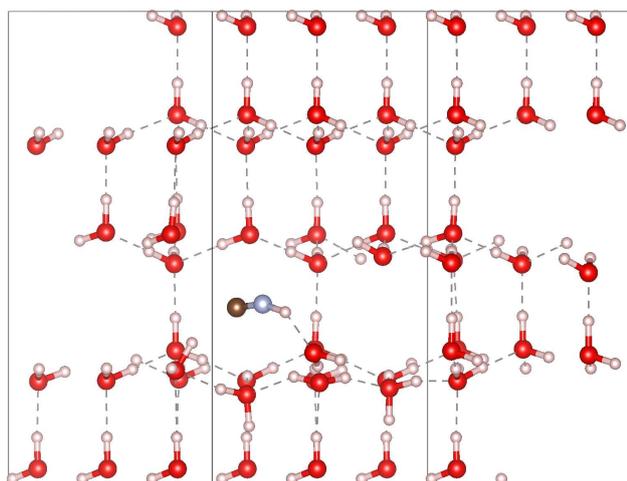


Figure 4 : Chemin réactionnel de l'isomérisation de HNC en HCN dans une cavité de grains de glace (modèle de feuillets). A gauche état initial (HNC), au centre état de transition, à droite état final (HCN).

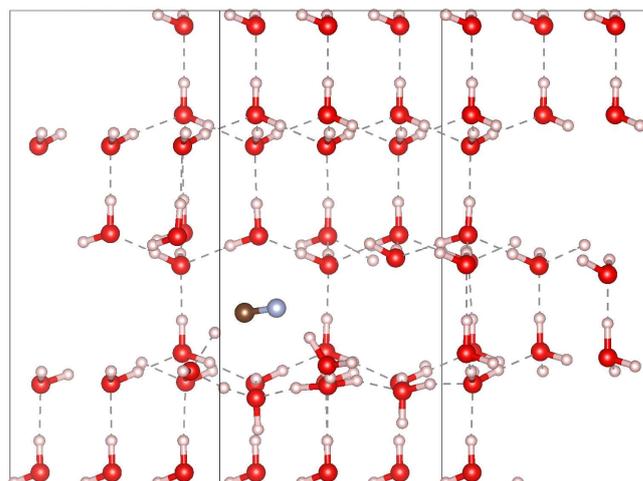
Cavité modélisée par suppression de molécules d'eau au centre de la matrice

La cavité modélisée dans cette partie est une cavité entièrement entourée de glace, illustrant la situation d'une porosité piégée au sein du solide. Pour diminuer les ressources nécessaires au calcul, dans un premier temps seules les molécules intervenant directement dans le transfert d'hydrogène

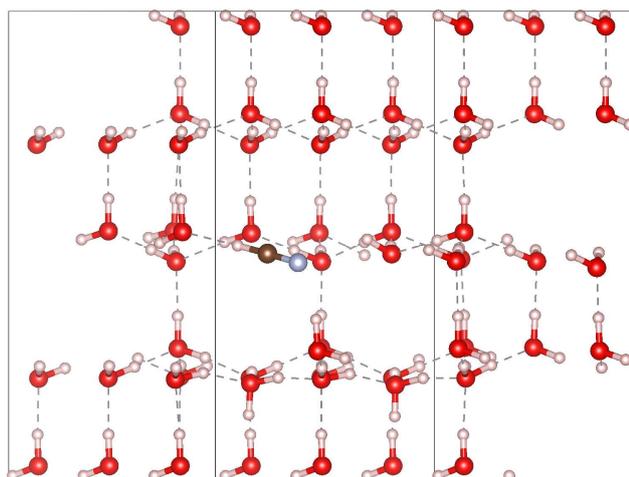
ont eu leur géométrie optimisée le reste étant figé. L'objectif étant ensuite d'étendre l'optimisation aux molécules d'eau de la glace dans un rayon correspondant aux deuxièmes voisins autour des réactifs. On retrouve pour ce modèle des similitudes malgré un espace et une liberté pour les réactifs moins importants que pour le modèle précédent, le réactif y est plus confiné. D'abord l'état de transition est globalement invariant que ce soit en surface ou dans les deux modèles de cavité. Puis on remarque que le produit de l'isomérisation, HCN, se positionne de façon analogue au premier modèle de cavité, sur la paroi opposée où le transfert d'hydrogène a lieu, voir figure 4 et 5. Les résultats montrent dans la foulée une absence de barrière d'énergie lorsque que le calcul est effectué avec PBE_50%_HF sans prise en compte de la ZPE. L'état de transition attendu est encore stabilisé. L'abaissement du chemin 8,8 kcal/mol sous l'état initial permet de s'épargner du calcul de fréquences pour obtenir la ZPE dont le grand nombre d'atomes de la cellule rend très lourd. D'autant plus que le calcul ZPE utilisé se situe dans l'approximation harmonique valable seulement proche d'un minimum local. On suppose donc que la ZPE, même si celle-ci pourrait être amenée à varier le long de la surface d'énergie potentielle, reste suffisamment faible pour que le dénivelé de la surface potentielle détermine le comportement atomique ici. La simulation nous indique que l'isomérisation de HNC vers HCN serait sans barrière à l'intérieur d'une cavité fermée. Compte tenu du résultat du calcul, il a été choisi de ne pas le relancer avec plus d'atomes dont leurs positions seraient optimisées car cela n'aboutirait très probablement qu'à une diminution encore plus forte de l'énergie de « l'état de transition » (qui n'en est plus un).



HNC



ET



HCN

Figure 5 : Chemin réactionnel de l'isomérisation de HNC en HCN au coeur de grains de glace (modèle de poche). Depuis en haut à gauche dans le sens des aiguilles d'une montre, état initial (HNC), état de transition, état final (HCN).

VI Résumé des résultats

Système	Barrière d'énergie de HNC vers HCN en kcal/mol
Unimoléculaire [13]	30,5 kcal/mol
Cluster de 3 molécules d'eau	9,7 kcal/mol
Surface de glace chaise	2,5 kcal/mol
Cavité en feuillet	– 1 kcal/mol
Cavité en poche	–8,8 kcal/mol

Tableau 4 : Energies d'état de transition de l'isomérisation de HNC vers HCN par transfert d'hydrogène.

L'incorporation d'un modèle de glace dans le processus d'isomérisation de HNC en HCN modifie radicalement les processus énergétiques qui s'y déroulent, voir tableau 4. Ces résultats démontrent également que le choix du modèle a une influence significative sur les barrières énergétiques. Le cluster constitué de 3 molécules d'eau donne ainsi une barrière beaucoup plus élevée que le modèle de surface périodique. Cette barrière continue d'être abaissée lorsqu'on passe aux modèles de cavités.

Le recours à des modèles périodiques a pu permettre de révéler cette variété d'environnements de la glace et de les prendre en compte dans le calcul dévoilant ainsi leur importance dans la description du comportement des molécules lorsqu'elles entrent au contact des grains. Ainsi la molécule HNC peut s'isomériser en HCN lorsqu'elle est à l'intérieur de cavités, ceci sans barrière. Ce comportement en revanche diffère par exemple du cas où la molécule HNC est adsorbé sur la surface où on relève la persistance d'une barrière de 2,5 kcal/mol. Le modèle de cluster avec 3 molécules d'eau quand à lui surestime la barrière d'énergie lors de l'isomérisation de HNC en HCN par rapport à la surface ou la cavité, avec une énergie de 9,7 kcal/mol. Cela laisse préjuger de l'importance de l'environnement dans la stabilité de l'état de transition. En définitive, les grains de glace permettent à la molécule d'HNC de s'isomériser en passant d'une barrière de 30,5 kcal/mol en phase gazeuse à une plus faible barrière, voire à une absence de barrière.

Les deux modèles de cavités bien que différemment construits indiquent tous deux que la barrière énergétique est très faible voire inexistante, voir tableau 4. Le cas de la cavité en feuillet présente une légère barrière qui disparaît sous l'effet de la vibration minimale des liaisons (voir partie V) tandis que pour le second modèle cette disparition de la barrière est encore plus marquée. Le nombre d'atomes pourrait être la variable d'importance. Le potentiel créé par l'ensemble des atomes semble stabiliser l'état de transition et pourrait expliquer la gradation dans la valeur de la barrière depuis le modèle de cluster, en passant par la surface, vers le modèle de cavité en forme de poche où le nombre d'atomes entourant la molécule ne fait que croître. Ainsi la représentation de l'ensemble d'une surface altère sensiblement la barrière par rapport au modèle de cluster simplement par la prise en compte sans doute d'un plus grand nombre d'interactions de longue portée. Puis le recours à un modèle de cavité qui peut être vu comme une superposition de deux surfaces abaisse à nouveau grandement l'énergie de l'état de transition. Le modèle de cavité en forme de poche présente une barrière d'énergie encore inférieure qui pourrait s'expliquer par la présence d'atomes supplémentaires sur les côtés par rapport aux feuillets. Néanmoins le résultat

pour les différentes cavités est similaire et vient renforcer la crédibilité du calcul. Ces résultats rejoignent la littérature où il a été observé que la barrière d'énergie d'une réaction diminue avec la profondeur dans le solide [29]. Les calculs présentés semblent donc converger dans la description des réactions du solide au-delà de notre système d'étude. Les données rassemblées ici montrent bien une influence de l'enfouissement dans la réactivité des molécules.

La description du solide n'a pas uniquement d'influence sur les barrières énergétiques mais aussi sur l'écart d'énergie entre les deux formes HNC et HCN.

Systeme	Energie de réaction ($E_{\text{final}}-E_{\text{initial}}$)
Molécule isolée ($\text{HNC}_{(\text{g})} \rightarrow \text{HCN}_{(\text{g})}$)	11,6 kcal/mol
Cluster de 3 molécules d'eau	8,2 kcal/mol
Surface périodique	11,4 kcal/mol
Cavité inter-feuillet	40,0 kcal/mol
Cavité poche	34,0 kcal/mol

Tableau 5 : Energies de réaction de formation de HCN à travers l'isomérisation de HNC vers HCN.

Nos résultats montrent d'abord que les cavités de la glace augmentent la stabilisation après isomérisation tandis que la surface modifie peu celle entre le système sous forme HNC et HCN, comme il est visible dans le tableau 5. On remarque que la cavité la plus large est plus favorable à la

forme HCN bien que la cavité fermée soit celle qui abaisse le plus l'énergie le long du chemin réactionnel par rapport à l'état initial HNC. Ceci peut être dû à l'opposition entre le potentiel collectif créé par le solide et l'espace dont dispose HCN sur le site d'adsorption final pour maximiser sa stabilisation. On remarque que la tendance de l'écart d'énergie entre la forme HNC et HCN ne suit pas la tendance de la barrière de l'état de transition avec les différents modèles. Ainsi on note que l'énergie de réaction est plus faible à la surface avec le code périodique que dans les cavités et est similaire à l'énergie de réaction dans la phase gazeuse. On souligne également qu'avec le modèle de cluster de glace le gain de stabilisation de l'état final est plus faible qu'en phase gazeuse. Il faut se souvenir du résultat calculé pour le cas de la surface et de la différence de comportement avec celle-ci entre HNC et HCN. Il était démontré que HNC s'adsorbe plus fortement sur la glace que HCN. La glace était attendu favoriser la forme HNC au détriment d'HCN et diminuer l'écart énergétique entre les deux formes. C'est à ce titre qu'on peut comprendre la diminution de l'écart d'énergie entre les deux formes avec l'utilisation d'un modèle de 3 molécules d'eau, diminution qu'on ne retrouve pourtant pas avec les modèles périodiques. Ces modèles du solide intègrent en effet un aspect non pris en compte par le cluster, la réorganisation de la glace. Celle-ci est établie à 10,35 kcal/mol dans le cas de la surface, soit sensiblement proche de la différence d'énergie d'interaction entre HNC et HCN dans ce cas particulier de la surface. En s'affranchissant de la description étendue du solide, le modèle de cluster utilisé perd une des contributions énergétiques de la transformation du système. Par ailleurs cette diminution de l'énergie de réaction avec les modèles de cluster est cohérent avec l'étude de Koch et al., où quand le cluster d'eau avec l'espèce HNC ou HCN est entouré lui-même d'une sphère de solvation de molécules d'eau, la différence d'énergie diminue entre l'état initial et l'état final. Cette sphère de solvation n'a pu comptabiliser l'effet d'une restructuration de la glace, celle-ci étant restée figée et identique entre l'état initial et final de l'isomérisation.

Les modèles de solide périodique démontrent ainsi une versatilité dans la description du comportement, tandis que le modèle de cluster modélisait le solide simplement par un réseau de molécules d'eau. L'utilisation du code périodique a permis d'aller plus loin. Dans le modèle périodique, l'effet collectif généré par le grand nombre d'atomes du solide est pris en compte tout autant que la morphologie de la glace, ce qui est absent du modèle de cluster utilisé. On a pu ainsi différencier la surface des cavités. Et cette différenciation a pu mettre en évidence la différence de comportement de l'isomérisation en fonction des conditions de la glace.

VII Conclusion

L'hypothèse d'une isomérisation de HNC en HCN dont l'énergie d'activation en phase gazeuse était trop élevée pour qu'elle soit possible [13] a pu être approfondie. Initialement envisagée en phase gazeuse, l'isomérisation a été modélisée dans le solide à travers deux modèles de cluster [14], [15], démontrant un effet de stabilisation de l'intermédiaire par la glace. Cette hypothèse a donc été poursuivie ici par le biais de nouveaux modèles du solide. Les modèles périodiques se sont montrés appropriés pour représenter différents environnements de la glace d'eau et révéler plus finement les différences de comportement de HNC et HCN dans la glace interstellaire. L'isomérisation est ainsi proche d'après nos modèles dans les cavités de la glace, mais diffère à la surface de grains de glace. L'isomérisation sur la surface nécessite une source d'énergie de 2,5 kcal/mol tandis qu'à l'intérieur de la glace l'isomérisation est prédite spontanée. Le mécanisme est semblable à celui proposé par Sevin et al, où les molécules d'eau de la glace viennent intervenir comme catalyseur en permettant le transfert d'hydrogène le long des liaisons hydrogènes. Le recours aux codes périodiques de chimie théorique permet de mettre en avant l'évolution de la glace au cours du chemin réactionnel. En plus d'un rôle direct à travers la catalyse, celui-ci joue un rôle indirect dans la réactivité via les processus énergétique que traverse le matériau. Le solide interstellaire porte donc la trace des événements chimiques qui s'y déroulent. Le solide est alors une source d'énergie et peut à ce titre augmenter la cinétique d'une réaction. La glace peut dans ces conditions aussi bien faciliter une réaction que prévenir la formation du produit selon que la transformation du solide est favorable ou non énergétiquement. Les processus énergétiques des grains de glace du milieu interstellaire sont étudiés dans leur contribution au profil d'abondance des molécules de la phase gazeuse. On rappelle que le solide est déjà un dissipateur d'énergie reconnu à travers la mise en mouvement des atomes constituant le solide, diffusant la chaleur issue de la réaction. Participant de cette façon à la formation du produit en diminuant la probabilité de retour à la forme produit par évanesence de l'énergie requise pour gravir la surface d'énergie potentielle en sens inverse. A cela s'ajoute donc la contribution énergétique des transformations de la glace.

Ces nouvelles informations vont pouvoir participer à une meilleure compréhension de l'évolution du profil d'abondance de [HCN/HNC] dans les différentes régions du milieu interstellaire. Le

résultat obtenu permet d'indiquer que l'isomérisation de HNC en HCN est envisageable dans des cavités de la glace et ce peu importe la morphologie de ces dites cavités et apporte une lumière supplémentaire à des préoccupations astrochimiques qui perdurent [10]. Les résultats présentés dans la partie V pourraient expliquer la variation du rapport HCN/HNC en fonction du milieu interstellaire. Dans les régions plus chaudes du milieu interstellaire, plus d'espèces HCN que d'espèces HNC sont observées dans la phase gazeuse. Les grains de glace pourraient justifier ce phénomène. Nous montrons que l'isomérisation de HNC en HCN est sans barrière à l'intérieur de cavités au sein de la glace uniquement. Un réchauffement conséquent du milieu interstellaire, donc des grains de glaces, pourraient libérer les HCN jusque là invisible et ainsi enrichir la phase gazeuse. En réalité selon ce mécanisme, tout événement susceptible de fractionner la glace pourrait libérer d'anciennes molécules HNC devenues HCN dans la glace. La prospection de zones de chocs ou d'autres régions sujettes à des mécanismes capables de libérer des espèces piégées au sein de cavité de grains de glace permettrait de tester un tel scénario. Un réchauffement conséquent du milieu interstellaire pourrait également activer l'isomérisation à la surface des grains de glace mais la valeur de la barrière énergétique reste a priori non négligeable.

VIII Bibliographie : *Chapitre 1*

- [1] A. Wootten, N. J. Evans II, R. Snell, et P. vanden Bout, « Molecular abundance variations in interstellar clouds », *ApJ*, vol. 225, p. L143, nov. 1978, doi: 10.1086/182813.
- [2] P. F. Goldsmith, W. D. Langer, J. Ellender, E. Kollberg, et W. Irvine, « Determination of the HNC to HCN abundance ratio in giant molecular clouds », *ApJ*, vol. 249, p. 524, oct. 1981, doi: 10.1086/159312.
- [3] T. L. Allen, J. D. Goddard, et H. F. Schaefer, « A possible role for triplet H₂ CN⁺ isomers in the formation of HCN and HNC in interstellar clouds », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, n° 7, p. 3255-3263, oct. 1980, doi: 10.1063/1.440520.
- [4] R. D. Brown, F. R. Burden, et A. Cuno, « Production of interstellar HCN and HNC », *ApJ*, vol. 347, p. 855, déc. 1989, doi: 10.1086/168175.
- [5] D. Talbi et Y. Ellinger, « Potential energy surfaces for the electronic dissociative recombination of HCNHq: astrophysical implications on the HCNrHNC abundance ratio », p. 10, 1998.
- [6] Y. Shiba, T. Hirano, U. Nagashima, et K. Ishii, « Potential energy surfaces and branching ratio of the dissociative recombination reaction HCNH⁺⁺e⁻: An *ab initio* molecular orbital study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, n° 2, p. 698-705, janv. 1998, doi: 10.1063/1.475443.
- [7] M. B. Mendes *et al.*, « COLD ELECTRON REACTIONS PRODUCING THE ENERGETIC ISOMER OF HYDROGEN CYANIDE IN INTERSTELLAR CLOUDS », *ApJ*, vol. 746, n° 1, p. L8, févr. 2012, doi: 10.1088/2041-8205/746/1/L8.

- [8] D. M. Graninger, E. Herbst, K. I. Öberg, et A. I. Vasyunin, « THE HNC/HCN RATIO IN STAR-FORMING REGIONS », *ApJ*, vol. 787, n° 1, p. 74, mai 2014, doi: 10.1088/0004-637X/787/1/74.
- [9] E. Sarrasin, D. B. Abdallah, M. Wernli, A. Faure, J. Cernicharo, et F. Lique, « The rotational excitation of HCN and HNC by He: new insights on the HCN/HNC abundance ratio in molecular clouds », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, févr. 2010, doi: 10.1111/j.1365-2966.2010.16312.x.
- [10] A. Hacar, A. D. Bosman, et E. F. van Dishoeck, « HCN-to-HNC intensity ratio: a new chemical thermometer for the molecular ISM », *A&A*, vol. 635, p. A4, mars 2020, doi: 10.1051/0004-6361/201936516.
- [11] A. Aguado, O. Roncero, A. Zanchet, M. Agúndez, et J. Cernicharo, « The Photodissociation of HCN and HNC: Effects on the HNC/HCN Abundance Ratio in the Interstellar Medium », *ApJ*, vol. 838, n° 1, p. 33, mars 2017, doi: 10.3847/1538-4357/aa63ee.
- [12] M. Bertin *et al.*, « Nitrile versus isonitrile adsorption at interstellar grains surfaces: I. Hydroxylated surfaces », *A&A*, vol. 598, p. A18, févr. 2017, doi: 10.1051/0004-6361/201629394.
- [13] D. Talbi et Y. Ellinger, « Isomerization versus hydrogen exchange reaction in the $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ conversion », *Chemical Physics Letters*, vol. 263, n° 3-4, p. 385-392, déc. 1996, doi: 10.1016/S0009-2614(96)01253-5.
- [14] F. Gardebien et A. Sevin, « Catalytic Model Reactions for the HCN Isomerization. I. Theoretical Characterization of Some Water-Catalyzed Mechanisms », *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, n° 19, p. 3925-3934, mai 2003, doi: 10.1021/jp022238a.
- [15] D. M. Koch, C. Toubin, S. Xu, G. H. Peslherbe, et J. T. Hynes, « Concerted Proton-Transfer Mechanism and Solvation Effects in the HNC/HCN Isomerization on the Surface of Ice »

Grain Mantles in the Interstellar Medium », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 41, p. 15026-15033, oct. 2007, doi: 10.1021/jp076220h.

- [16] C. J. T. de Grotthuss, « Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity », *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, vol. 1757, n° 8, p. 871-875, août 2006, doi: 10.1016/j.bbabi.2006.07.004.
- [17] N. Agmon, « The Grotthuss mechanism », *Chemical Physics Letters*, vol. 244, n° 5-6, p. 456-462, oct. 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00905-J.
- [18] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, et M. Parrinello, « The nature of the hydrated excess proton in water », *Nature*, vol. 397, n° 6720, p. 601-604, févr. 1999, doi: 10.1038/17579.
- [19] D. Marx, « Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 9, p. 1848-1870, sept. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600128.
- [20] A. Kouchi et T. Yamamoto, « Cosmoglaciology: Evolution of ice in interstellar space and the early solar system », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 30, n° 2-3, p. 83-107, 1995, doi: 10.1016/0960-8974(95)00005-R.
- [21] M. Famá, M. J. Loeffler, U. Raut, et R. A. Baragiola, « Radiation-induced amorphization of crystalline ice », *Icarus*, vol. 207, n° 1, p. 314-319, mai 2010, doi: 10.1016/j.icarus.2009.11.001.
- [22] E. Dartois *et al.*, « Heavy ion irradiation of crystalline water ice: Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield★ », *A&A*, vol. 576, p. A125, avr. 2015, doi: 10.1051/0004-6361/201425415.

- [23] S. Casassa, M. Calatayud, K. Doll, C. Minot, et C. Pisani, « Proton ordered cubic and hexagonal periodic models of ordinary ice », *Chemical Physics Letters*, vol. 409, n° 1-3, p. 110-117, juin 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2005.04.068.
- [24] « Atelier-glaces »:, présenté à Les glaces astrophysiques: observations, modèles, expériences de laboratoires, Centre National d'Études Spatiales (CNES) - Paris (France), oct. 2019.
- [25] M. Volmer et A. Weber, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 119U, n° 1, janv. 1926, doi: 10.1515/zpch-1926-11927.
- [26] I. N. Stranski, « Zur Theorie der isomorphen Fortwachsung (orientierter Ausscheidung) von Ionenkristallen aufeinander », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 142A, n° 1, janv. 1929, doi: 10.1515/zpch-1929-14232.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [28] M. Accolla *et al.*, « Changes in the morphology of interstellar ice analogues after hydrogen atom exposure », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 17, p. 8037, 2011, doi: 10.1039/c0cp01462a.
- [29] T. Lamberts et J. Kästner, « Influence of Surface and Bulk Water Ice on the Reactivity of a Water-forming Reaction », *ApJ*, vol. 846, n° 1, p. 43, août 2017, doi: 10.3847/1538-4357/aa8311.

Chapitre 2 : Formamide

Chapitre 2 : Formamide

I Enjeux et système étudié

L'origine de la vie est une question qui passionne les hommes depuis des temps immémoriaux. L'enjeu actuel est de déterminer comment de simples agencements chimiques ont pu donner lieu à un système autocatalytique capable de se répliquer sans disparaître et débiter une chaîne de reproduction qui est encore en cours aujourd'hui à l'heure où l'on lit ces lignes et qui me permet de les écrire. En chimie ce thème de recherche porte le nom de chimie prébiotique. Il s'agit de déterminer les étapes préliminaires à l'apparition de la vie. Les molécules pressenties comme importante, telles qu'observées sur Terre du moins, sont nombreuses : ARN, protéines, sucres, acides aminés etc., mais il semblerait qu'un faible nombre de précurseurs soit commun à toutes ces espèces chimiques. Ces quelques précurseurs seraient ainsi le matériau de base permettant d'obtenir ces nombreux systèmes complexes [1], [2]. On parle communément de "briques de la vie" [3]. Ces briques de la vie se placent dans un environnement qui fournit les ressources en molécules permettant la réplication sans destruction et la nature de cet environnement conditionne la forme de vie qui va se développer. Cette importance de l'environnement chimique dans la forme que prend la vie est cruciale, mais dépasse notre cadre de recherche.

Nous nous restreignons à l'étude des précurseurs et à la complexification moléculaire dans le milieu interstellaire. Cette complexification permet la formation de molécules qui déboucheront plus tard sur d'autres à la complexité encore accrue ayant la capacité de s'intégrer dans des systèmes biologiques.

Parmi les molécules susceptibles de produire ces briques de la vie figurent l'eau, HCN et le formamide. Le formamide est la molécule la plus simple possédant une liaison amide. Elle peut donc être le point de départ de nombreuses molécules plus complexes importantes pour le vivant

[4]–[6]. Ainsi, les protéines sont des polypeptides, une longue chaîne d'acides aminés reliés entre eux par de telles liaisons amides.

Or il se trouve que le formamide a été détectée dans le milieu interstellaire [7]–[9] instillant l'hypothèse d'une origine extra-terrestre de ce composé clé pour le vivant [10]. Cela posé, il faut encore déterminer comment le formamide a pu être formée et dans quelles conditions. Pour élucider cette question, des études expérimentales sont parvenues à produire le formamide dans des analogues de glaces du milieu interstellaire sur terre. L'équipe de Dulieu, par exemple, est parvenue à produire le formamide à partir de NO et H₂CO à la surface d'une matrice de glace d'eau [11]. Cette synthèse du formamide dans des conditions modélisant le milieu interstellaire est obtenue par hydrogénation de la mixture composée des deux espèces. Le rôle de la glace a pu y être mis en évidence en comparant les proportions de produits obtenus en présence et en l'absence de glace : il apparaît ainsi un doublement de la sélectivité au profit du formamide lors de la présence de glace d'eau. Si cette dernière étude s'inscrit dans une longue recherche de la reproduction de la molécule dans diverses conditions simulant le milieu interstellaire, elle se démarque par la découverte d'un chemin sans irradiation nécessaire. Des expériences menées sur des mélanges de glaces comme CO et NH₃ [12] ou encore NO et CO [13] dans différentes conditions ont également relevé la présence de formamide après cette fois-ci exposition à des rayonnements. En complément des études expérimentales, plusieurs équipes de chimistes théoriciens ont étudiés les mécanismes de formation pouvant produire le formamide dans le milieu interstellaire. Ce, aussi bien de longue date [14], que plus récemment [11], témoignant de l'intérêt de la molécule pour la communauté et l'absence de consensus définitif. Ainsi, Barone et al, envisagent la formation de formamide par des réactions en phase gazeuse notamment depuis NH₂ et H₂CO, ce dernier chemin réactionnel nécessitant pour certaines étapes un apport d'énergie [15], [16]. Rimola et al., au moyen de calculs de chimie théorique sur cluster, ont proposé une formation catalysée par le solide à partir de différents chemins réactionnels impliquant de la glace d'eau amorphe [17] ou bien encore à partir de mélanges de glaces [18]. Les auteurs ont considéré plusieurs chemins réactionnels, parmi lesquels ils ont montré que les molécules d'eau ne réagissaient pas avec HCN pour produire le formamide contrairement au radical CN, lui, à condition que des hydrogènes radicalaires de la phase gazeuse soient disponibles en surface [17], hormis quoi l'espèce formamide n'est pas obtenue. Ces auteurs ont montré que le chemin où une molécule d'eau arrache un hydrogène à NH₂CO n'est pas envisageable. D'autres auteurs ont réfléchi à la rencontre de 2 radicaux HCO et NH₂ [18]. Même si

une réaction entre deux radicaux ne présente pas de barrière, la glace d'eau en impose pourtant une très faible ici en raison de la polarisation des radicaux à cause de la surface et en raison d'interaction entre ces radicaux et la glace d'eau qu'il faut vaincre afin que la rencontre ait lieu. Cela dit au vu de la très faible barrière, la glace d'eau rendrait cette réaction possible en favorisant la rencontre entre ces espèces radicalaires. Ces mêmes auteurs ont révélé que la formation de la liaison C-N à partir des deux radicaux HCO et NH₂ est également plus probable énergétiquement que l'échange d'hydrogène entre eux lors de la recombinaison des électrons célibataires. La littérature est donc extraordinairement abondante sur ce sujet. Nous tenterons de proposer une voie originale en tenant compte des dommages subis par la glace d'eau sous l'effet des rayons cosmiques grâce à un modèle du solide qui n'a encore jamais été appliqué pour la synthèse du formamide.

Lorsque l'on observe la molécule de formamide comme sur la figure 1, on remarque qu'elle est formée d'une partie HCN/HNC et d'une partie OH, or, la glace du milieu interstellaire subit de nombreux processus énergétiques avec les rayons cosmiques [19]. Si la structure exacte de la glace d'eau n'a pas encore été déterminée, il est admis que la glace subit des cycles des destructions-reconstruction constantes produisant des OH radicaux à l'intérieur du solide et à sa surface [20]–[22]. L'irradiation détruit la glace d'eau et aboutit à la formation, entre autres, de radicaux OH et H en son sein. Ces radicaux sont les résidus de la fragmentation de H₂O, dont l'H radical formé d'un côté ne se serait pas recombinaison pas avec le OH radical issu de cette même fragmentation. La mobilité élevée de l'hydrogène est ce qui justifie un taux de recombinaison suffisamment faible pour expliquer l'existence de ces radicaux en surface ou dans la glace. Les molécules organiques volatiles présentes dans le nuage moléculaire seraient alors susceptibles de réagir avec ces radicaux lors de leur condensation sur le solide.

Nous allons donc considérer la glace d'eau irradiée comme un réservoir de HO. HCN et HNC sont des molécules relativement abondantes du milieu interstellaire. Dans ce contexte, nous envisageons une formation du formamide à partir des molécules HCN ou HNC et de la glace d'eau. Nous désirons tester l'hypothèse selon laquelle OH permettrait d'accélérer la formation du formamide. Nous allons donc étudier la formation du formamide à partir des molécules HCN ou HNC et OH radical issu de la glace d'eau détruite, aussi bien à la surface du solide qu'en son sein.

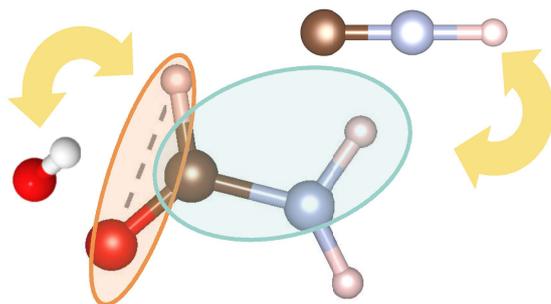


Figure 1: Illustration du formamide et des fragments qui pourraient être les réactifs de départ. Rouge: Oxygène, Marron: Carbone, Azur: Azote, Blanc: Hydrogène.

II Test du choix de la fonctionnelle

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), lorsque les électrons sont non appariés il faut utiliser des fonctionnelles hybrides contenant une fraction d'échange Hartree-Fock élevée [23].

Pour déterminer la fonctionnelle appropriée, on choisit une propriété que l'on calcule avec des méthodes poussées de Chimie quantique, puis on regarde dans quelle mesure une fonctionnelle est capable d'obtenir le même résultat. Nous avons choisi l'énergie de la réaction $\text{HO} + \text{HCN} = \text{HOHCN}$. Un premier calcul a été effectué avec Gaussian en CCSD(T)//cc-pVTZ. Ce résultat obtenu grâce à une méthode très précise est notre référence. Avec le code de calcul VASP, le calcul en CCSD(T) n'est pas possible. Nous allons donc déterminer quelle fonctionnelle reproduit pour un calcul VASP la différence d'énergie entre le produit HOHCN et les réactifs HO et HCN trouvé en CCSD(T). Le tableau ci-dessous montre la différence d'énergie entre HO + HCN et HOHCN pour différentes fonctionnelles dont le pourcentage d'échange Hartree-Fock est indiqué.

	PBE_30%	PBE_40%	PBE_50%	B3LYP (20%)	Ref
Energie de réaction (kcal/mol)	- 34,96	- 34,73	- 34,73	- 28,98	- 28,52

Tableau 1: Variation d'énergie de la réaction $\text{HO} + \text{HCN} = \text{HOHCN}$ calculée à l'aide de différentes fonctionnelles (VASP) en kcal/mol. Un signe négatif indique une réaction exothermique. Les fonctionnelles sont des fonctionnelles hybrides où le % indique le poids de l'échange Hartree-Fock dans l'échange total pour les fonctionnelles PBE et B3LYP pour B3LYP. L'énergie de référence est obtenue en CCSD(T)//cc-pVTZ à l'aide de géométries optimisées en B3LYP//cc-pVTZ (Gaussian).

Les résultats montrent que les fonctionnelles PBE hybrides surestiment la différence d'énergie par environ 0,3 eV (~7 kcal/mol). Le pourcentage d'échange pour ces fonctionnelles ne fait pas évoluer la différence d'énergie, dans la gamme étudiée ici. En revanche, la fonctionnelle B3LYP présente dans le code de calcul VASP donne un résultat similaire au calcul obtenu par CCSD(T) avec Gaussian. Partant de ce résultat, la fonctionnelle utilisée dans le reste du chapitre sera B3LYP. L'écart de 0,46 kcal/mol entre le résultat VASP pour cette fonctionnelle et la référence est bien en deçà de la précision que nous nous permettons d'utiliser dans les conclusions. Nous avons alors calculé à l'aide de VASP et B3LYP la valeur de barrière cinétique pour cette réaction. Nous avons trouvé 2,8 kcal/mol comparable au résultat de référence obtenu avec Gaussian, soit 3,9 kcal/mol. Avec cette fonctionnelle, on s'attend donc à ce que le calcul soit cohérent et comparable aux valeurs énergétiques des simulations du chemin réactionnel gazeux obtenu via Gaussian.

Le calcul en hybride étant très lourd avec le code VASP, nous proposons de déterminer la géométrie par GGA simple puis d'effectuer un calcul ponctuel avec la fonctionnelle hybride à géométrie gelée. Pour s'assurer de la pertinence de cette méthode, nous comparons la différence d'énergie pour le cas de la géométrie optimisée en GGA suivi du calcul en hybride $\Delta E_{(\text{PBE})}^{\text{B3LYP}}$ au calcul avec la géométrie optimisée en hybride $\Delta E_{(\text{B3LYP})}^{\text{B3LYP}}$. La comparaison est faite uniquement pour B3LYP.

$\Delta E_{(PBE)}^{B3LYP}$	$\Delta E_{(B3LYP)}^{B3LYP}$
- 29,21 kcal/mol	- 28,98 kcal/mol

Tableau 2: Variation d'enthalpie de la réaction $HO + HCN = HOHCN$ calculée avec la fonctionnelle B3LYP en kcal/mol. Un signe négatif indique une réaction exothermique. La colonne de gauche présente l'énergie de réaction pour la géométrie obtenue en GGA, PBE tandis que la colonne de droite présente l'énergie de réaction obtenue pour la géométrie obtenue en B3LYP.

Les résultats montrés dans le tableau 2 sont sans ambiguïté. Ainsi une optimisation de géométrie effectuée à l'aide d'une fonctionnelle non-hybride ne change pas le résultat, mais diminue considérablement le coût de calcul.

La même évaluation de l'énergie d'activation pour le code VASP donne une différence de 0,4 kcal/mol, pour nous négligeable.

L'étude sera donc réalisée en procédant comme décrit, en utilisant d'abord une optimisation de géométrie en PBE suivi d'un calcul ponctuel en B3LYP avec la géométrie gelée obtenue par une optimisation en PBE. Cette façon de procéder est analogue aux calculs CCSD(T) en Gaussian, pour lesquels la géométrie est généralement optimisée à l'aide d'une fonctionnelle.

III Réaction d'addition sur le radical OH

Nous allons étudier la réaction de HCN et HNC sur les OH radicaux rendus disponibles au sein des grains de glace d'eau.

Les réactions $HO+HCN$ et $HO+HNC$ sont d'abord étudiées en phase gazeuse par des calculs moléculaires à l'aide du code de calcul Gaussian. Ensuite nous introduisons des molécules d'eau afin d'étudier l'apport du solide . Puis, nous modélisons la glace en tenant compte de la périodicité.

Cette stratégie permet non seulement de tirer des conclusions à partir de deux approches différentes, mais aussi d'utiliser les résultats des calculs moléculaires pour les calculs périodiques.

La formation du formamide passe par des étapes qui seront étudiées successivement. La molécule HCN ou HNC s'approche d'abord de la surface de glace où le radical OH y est déjà adsorbé, comme présenté en figure 2. L'attraction générée par la proximité entre la molécule volatile et le radical conduirait à la formation d'une liaison carbone – oxygène aboutissant à HOCHN ou HOCNH, selon que la molécule soit HCN ou HNC respectivement. La figure 2 présente également une illustration d'un des produits de la première étape, HOCNH.

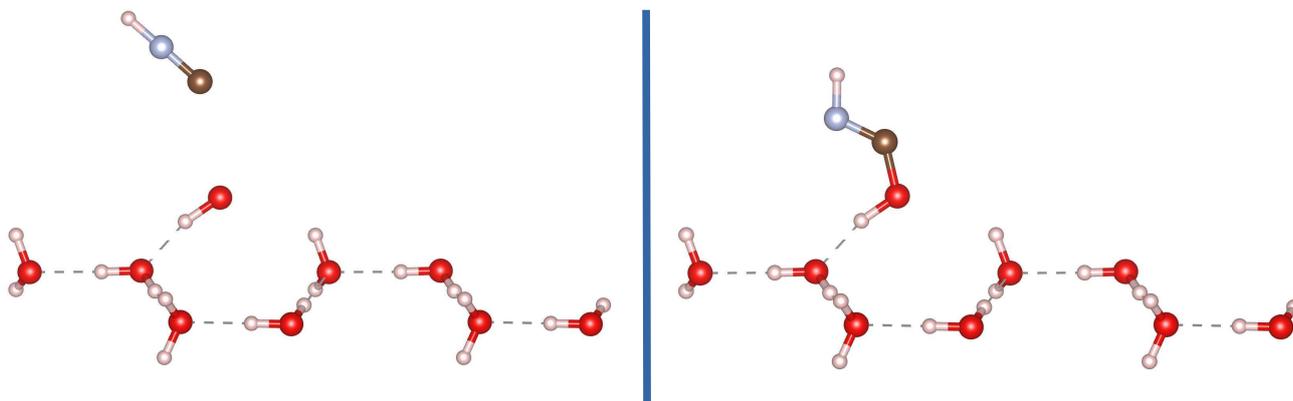


Figure 2: A gauche réactifs de départ dans la géométrie de l'état initial sur un modèle de glace d'eau périodique selon le scénario d'une réaction à la surface de grains de glace interstellaires où HNC s'approche de OH adsorbé. A droite le produit adsorbé. Géométrie obtenue avec VASP avec la fonctionnelle PBE.

La seconde étape est une tautomérie où H quitte l'oxygène pour aller sur N en utilisant un effet coopératif de la glace d'eau. L'adsorbat passerait ainsi de HOCNH(-CHN) à OCNH2(-CHNH) pour HNC(HCN). Les H du réseau de liaison hydrogène basculeraient de liaison hydrogène à liaison covalente et de liaison covalente à liaison hydrogène. Ce mécanisme de transfert d'hydrogène a été étudié au chapitre précédent qui en montre la possibilité.



La figure 3 en propose une représentation de l'ensemble de ces étapes.

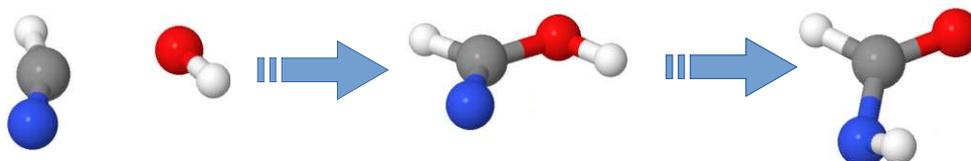
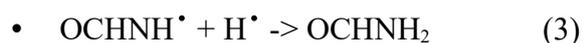


Figure 3: Mécanisme de formation du formamide dans le cas de HCN. A gauche les réactifs, HCN et OH radical, au centre le 1er intermédiaire, le radical HOCHN, à droite le second intermédiaire issu de la tautomérie, le radical OCHNH, l'intermédiaire précédent le formamide. Oxygènes en rouge, carbone en gris, azote en bleu et l'hydrogène nacré.

L'ultime étape est la réaction radical – radical entre un hydrogène de la phase gazeuse et l'intermédiaire issu de la seconde étape donnant OCHNH ou OCNH₂ selon le réactif de départ, HCN ou HNC. Dans le premier cas l'addition de l'hydrogène se fait sur l'azote, dans le second cas, sur le carbone. Cette addition résulterait en la formation du formamide le produit final, figure 1.

Ci-dessous le résumé des étapes élémentaires pour HCN ou HNC (chemin noté *bis*) :





i) Réaction de HNC sur OH

La figure 4 présente l'énergie totale du système HO plus HNC en phase gazeuse calculée avec Gaussian en B3LYP et cc-pVTZ , lors de l'approche des deux molécules. Lorsque la distance oxygène – carbone diminue l'énergie du système diminue constamment jusqu'à un état fondamental correspondant au radical HONCH ainsi formé. L'absence de barrière d'énergie est manifeste. Ainsi dans le cas d'un système isolé avec HO radical et HNC, aucun apport énergétique n'est à invoquer pour former le radical HOCNH. La conformation du produit le plus stable est visible en figure 5.

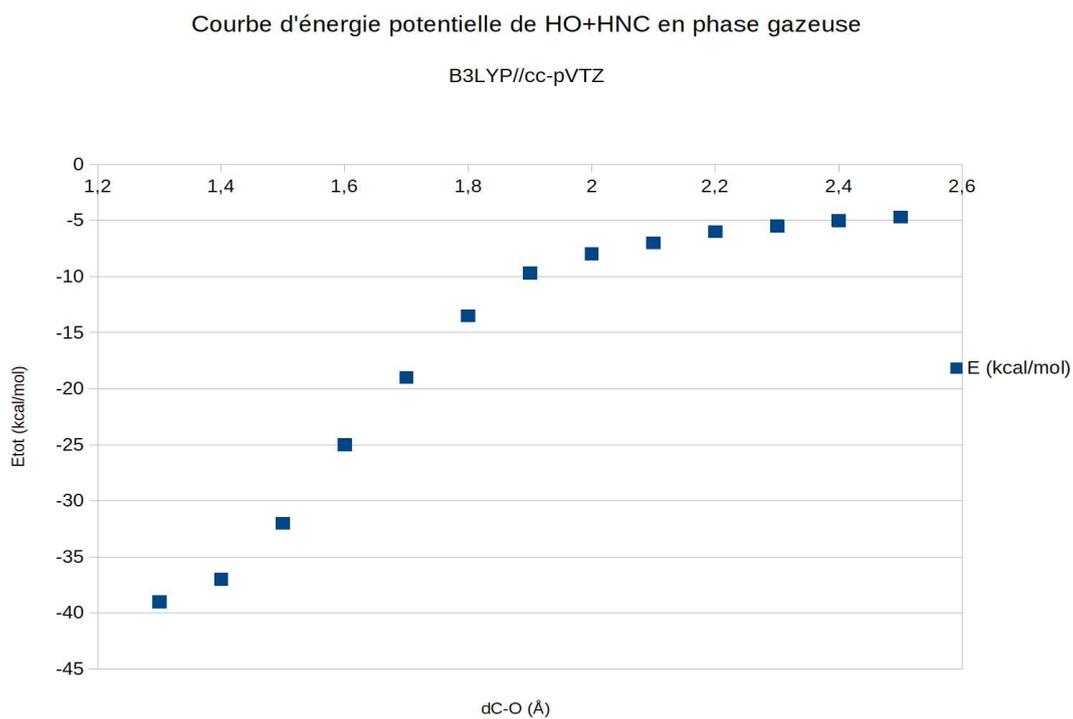


Figure 4: Energie du système HO radical + HNC en fonction e la distance entre les atomes d'oxygène et de carbone.

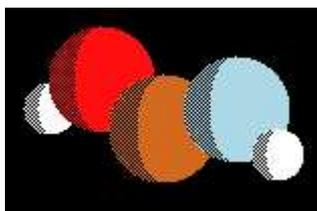


Figure 5: Conformation la plus stable de HOCNH. En blanc les hydrogènes, en rouge l'oxygène, en marron le carbone et en cyan l'azote. Géométrie obtenue par B3LYP et cc-pVTZ.

Les calculs moléculaires Gaussian ont donc relevé l'absence de barrière d'énergie lors de la formation de liaison entre HO et HNC.

Il faut maintenant évaluer si la présence de l'environnement d'un grain de glace prévient l'établissement de cette liaison en introduisant une barrière d'énergie.

Le modèle le plus simple pour prendre en compte l'effet de la glace d'eau est d'incorporer des molécules d'eau autour des deux réactifs. Pour suivre l'effet de la glace avec cette méthode, on calculera l'évolution énergétique du système en allant de 1 à 3 molécules d'eau. La seconde possibilité pour considérer de tels effets est le recours à des modèles périodiques qui ont été spécifiquement développés pour modéliser le solide.

Le premier type de modèle, le cluster, n'implique pas une modification substantielle du comportement des réactifs HO et HNC en présence du solide. En allant de 1 à 3 molécules d'eau l'énergie de l'état final est abaissée, même s'il l'est moins avec 2 molécules d'eau que sans molécule d'eau. L'essentiel est que le solide semble, d'après le modèle, jouer un rôle de solvation pour HOCNH et aucune barrière à la formation de la liaison C–O n'est observée. Un autre élément nous conforte dans l'idée de pouvoir tirer des conclusions alors que seulement quelques molécules d'eau ont été ajoutées. Lors du chemin réactionnel, les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont quasi immobiles, seuls les atomes d'hydrogène bougent. Ceci correspond au comportement des molécules d'eau que l'on pourrait attendre dans un solide.

A la suite de ces calculs, nous avons étudié le même système avec un modèle périodique. A présent, le solide est représenté par une cellule répétée dans les trois directions de l'espace. Le vecteur perpendiculaire à la surface que l'on veut représenter a une norme suffisamment grande pour que les couches de glace représentant la surface et les images par symétrie de translation n'interagissent pas entre eux. L'avantage de ce modèle est d'être infini et ainsi de représenter une surface d'un solide. Son inconvénient est de représenter une surface cristalline. C'est la raison pour laquelle la confrontation des conclusions acquises à l'aide de ce modèle périodique au modèle de cluster précédent est particulièrement importante.

L'étude du comportement de l'adsorption en fonction du nombre de bi-couches de glace, au début du manuscrit, montre une convergence dès la première bi-couche de glace et permet donc de n'en considérer qu'une seule pour le modèle de surface, voir le préambule de la partie III résultat. Dans notre modèle le groupement OH se trouve donc adsorbé sur une bi-couche de glace dont les positions sont gelées, simulant la surface de glace, voir figure 2. Ensuite la molécule HNC est positionnée dans le voisinage du radical OH.

L'obtention de la courbe d'énergie potentielle correspondant à la formation de la liaison carbone – oxygène à la surface de la glace nécessite d'effectuer l'équivalent d'un "scan". La procédure automatisée présente dans le code Gaussian n'existe pas dans le code VASP. En fixant les positions de l'oxygène de OH et du carbone de HNC, pour différentes distances O – C, on obtient le profil d'énergie lors de l'approche de HNC après une succession de calculs. L'incrémentaire choisie est de 0,1 Å. Pour chaque distance oxygène – carbone la position des autres atomes (hormis la glace) est optimisée sauf l'oxygène et le carbone. Par conséquent il n'est pas possible d'optimiser l'ensemble du système pour une distance donnée, la position des deux atomes est fixée. L'angle de réaction ne pouvant être le même du à l'orientation de OH lorsque l'espèce radicalaire est adsorbé sur la surface, nous avons choisi arbitrairement pour une arrivée du carbone perpendiculaire à l'oxygène et la surface. La surface d'énergie potentielle obtenue est présentée en figure 6. La surface d'énergie potentielle obtenue (figure 6) est semblable à celle de HO+HNC obtenue par Gaussian. La formation de la liaison prévoit en revanche la libération de 51,2 kcal/mol soit près de 10 kcal/mol de plus que prévu par le modèle en phase gazeuse. Mais les des deux approches prédit l'absence de barrière.

En conclusion, la présence d'une bicouche de glace ne modifie pas le profil énergétique associé à la formation de la liaison HO – CNH. Il n'y a donc pas de barrière d'énergie à la formation de HOCNH radical à partir de radicaux HO adsorbé à la surface de glace lors de la rencontre avec la molécule HNC.

Courbe d'énergie potentielle HNC - OH° sur la surface de glace en fonction de la distance C – O

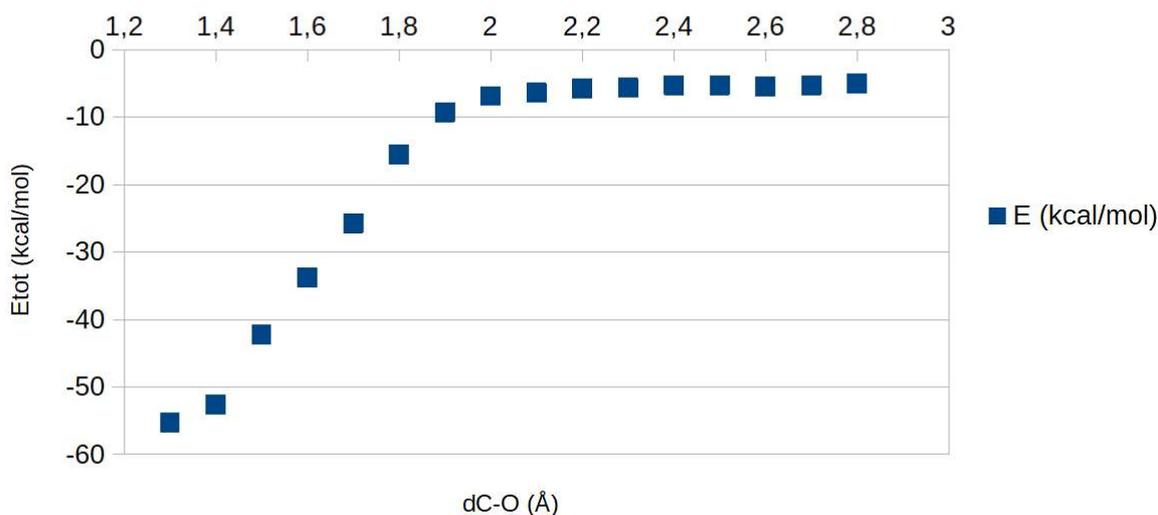


Figure 6: Energie totale (kcal/mol) du système HO à la surface de la glace + HNC en fonction de la distance carbone – oxygène. La géométrie est obtenue par PBE et les états d'énergie du système, B3LYP.

ii) Addition de HCN sur OH

Selon la même stratégie utilisée pour HNC, nous allons maintenant étudier HCN. La figure 7 montre l'énergie en fonction du rapprochement entre HCN et OH en phase gazeuse obtenu par calcul Gaussian en B3LYP//cc-pVTZ. Comme le révèle cette figure, le chemin réactionnel pour la formation du formamide voit l'apparition en phase gazeuse d'une barrière lors de la formation de la liaison. Une interaction entre l'hydrogène de HCN et l'oxygène du radical OH compte pour une partie de la barrière. Cette interaction doit être surmontée pour que l'oxygène puisse établir la liaison C – O avec HCN. Mais la principale contribution à la barrière décelée provient lors de l'approche de l'oxygène du carbone, dont l'état de transition est visible sur la figure 7. La barrière culmine à 3,9 kcal/mol par rapport aux réactifs séparés et 5,3 kcal/mol par rapport aux réactifs en interactions. Cette barrière est haute dans les conditions du milieu interstellaire dont il est ici question. En phase gazeuse la rencontre entre le radical OH et la molécule HCN semble ne pas se faire et donc ne pas pouvoir mener à HOCHN.

L'usage du modèle moléculaire de la glace d'eau permet dans un premier temps de sonder l'influence du solide sur le franchissement de cette barrière. Le premier effet de la glace selon ce modèle est de stabiliser l'interaction

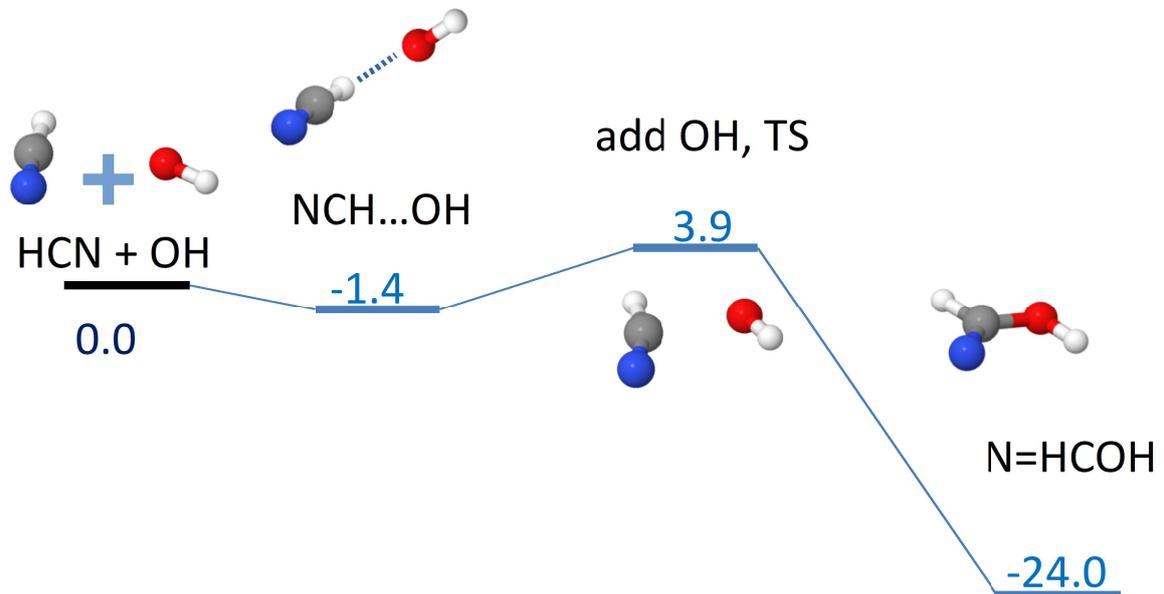


Figure 7: Réaction $\text{HCN} + \text{OH}$ en phase gazeuse avec le code Gaussian. La géométrie est obtenue par B3LYP//cc-pVTZ et les énergies (kcal/mol) du système en CCSD(T)//cc-pVTZ. Oxygène en rouge, azote en bleu, hydrogène en blanc.

du OH avec l'hydrogène du HCN en solvatant le système. Le radical OH est intégré au sein du réseau de liaisons hydrogène d'un côté et de l'autre le cluster de glace simule une adsorption de HCN par une liaison hydrogène avec l'azote.

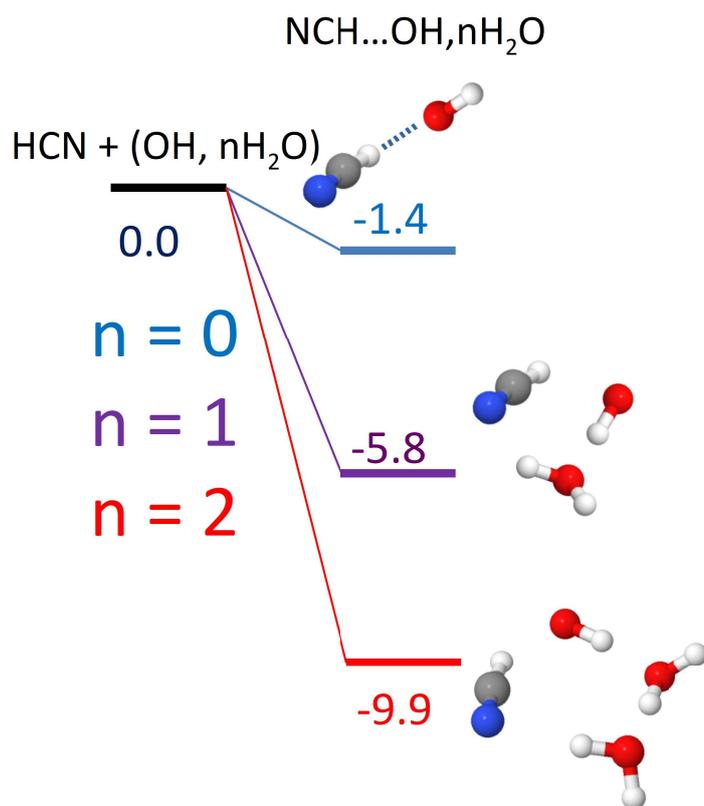


Figure 8: Stabilisation de l'interaction entre l'hydrogène de HCN et l'oxygène du OH radical avec l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans le modèle moléculaire. La géométrie est obtenue dans Gaussian par B3LYP//cc-pVTZ et les états d'énergie du système, CCSD(T)//cc-pVTZ. Oxygène en rouge, azote en bleu, hydrogène en blanc.

L'ensemble résulte pour HCN et OH en une stabilisation qui augmente avec le nombre de molécules d'eau par rapport au système isolé, atteignant d'abord 5,8 kcal/mol avec 1 molécule d'eau, puis 9,9 kcal/mol avec deux. Ce modèle de glace prédit une importante stabilisation due à l'interaction de l'hydrogène de HCN avec OH radical dans un environnement de grains de glace, figure 8.

Etat du système	Barrière d'énergie depuis les réactifs adsorbés
Isolé	5,3 kcal/mol
Au sein du solide avec 1 H ₂ O pour le représenter	7,7 kcal/mol
Au sein du solide avec 2 H ₂ O pour le représenter	9,1 kcal /mol

Tableau 3: Différence d'énergie entre les réactifs en interaction et l'état de transition de la réaction HO radical + HCN = HOCHN en phase gazeuse et dans l'environnement du solide. L'énergie est obtenue par CCSD(T)/cc-pVTZ et la recherche de l'état fondamental par B3LYP//cc-pVTZ.

Cela dit, le modèle moléculaire de glace prédit autant une stabilisation de cet état intermédiaire qu'une stabilisation de l'état de transition de la formation de HOCHN, ainsi que du radical HOCHN lui-même. Cependant la stabilisation des réactifs est plus forte que celle de l'état de transition d'après le calcul, tableau 3. La glace ne permettrait donc pas de franchir cette barrière : elle semble plutôt même en renforcer la hauteur. *La figure 14 propose une vue générale de la réaction HO + HCN.* Toutefois la stabilisation de l'état de transition permet d'envisager que la réaction puisse avoir lieu si la rencontre des deux réactifs s'effectue sans établissement de l'interaction menant à cet état intermédiaire stabilisé, c'est-à-dire, selon un angle ne permettant pas cette interaction entre l'hydrogène de HCN et l'oxygène de OH. En effet, la stabilisation de l'état de transition est telle qu'il se retrouve à une énergie inférieure de près de 1 kcal/mol à celle des réactifs séparés, offrant la voie d'un chemin possible pour former la liaison C – O. Il faudrait pour cela que l'interaction soit évitée ou que l'énergie d'interaction entre les deux réactifs est totalement conservée sans être dissipée dans le solide. Cela n'est pas assuré pour autant, la forte stabilisation de cet état laisse concevoir une forte tendance à la formation d'une liaison hydrogène HO·····HCN. Déterminer l'angle d'attaque et de rotation limite à partir desquels la pente de la surface d'énergie potentielle en faveur de la réaction est plus forte que celle vers l'établissement de l'interaction de l'hydrogène avec l'oxygène,

NCH – – – OH, pourrait permettre de trancher si la formation de HOCHN est envisageable en quantité notable.

Le résultat obtenu à l'aide du modèle moléculaire mérite d'être confronté à celui d'un modèle périodique. Le modèle périodique pour cette rencontre entre HCN et le groupement OH adsorbé à une surface de glace est le même que celui déjà décrit, la molécule étant simplement cette fois-ci HCN et non pas HNC. Pour connaître le comportement d'HCN au voisinage de OH en présence de grains de glace, on calcule l'énergie du système le long de la diminution de la distance carbone – oxygène. La procédure SCAN est donc réitérée pour HCN. On trouve l'existence d'une barrière d'énergie lors de l'attaque de HCN sur HO radical, visible en figure 9. L'énergie à fournir pour établir la liaison carbone – oxygène est de 4,9 kcal/mol. Le modèle périodique, lui, entérine donc l'existence d'une barrière d'énergie pour la formation de la liaison C – O. La stabilisation apportée par la formation de la liaison correspond à 33,7 kcal/mol. Si le modèle moléculaire laissait la possibilité d'un chemin ténu évitant à la fois l'interaction H – O et l'adsorption d'HCN sur la glace, le modèle périodique est lui, sans équivoque. L'existence de cette barrière est un sérieux frein à la formation de HOHCN illustré en figure 10 compte tenu des conditions de température du milieu interstellaire.

La présence de l'hydrogène sur le carbone de HCN est toujours susceptible de gêner la formation de la liaison C – O, en interagissant avec l'oxygène du HO. La barrière énergétique passe ainsi de 4,9 kcal/mol à 6,2 kcal/mol lorsque HCN arrive avec l'hydrogène faisant face au radical hydroxyle adsorbé à la surface de la glace. La figure 11 permet de s'en représenter l'image. Le tableau 4 fournit les énergies associées aux différents états du système pour une arrivée dans le sens d'orientation qui correspond à la barrière la plus basse.

Courbe d'énergie potentielle HCN - OH° sur la surface de glace en fonction de la distance C – O

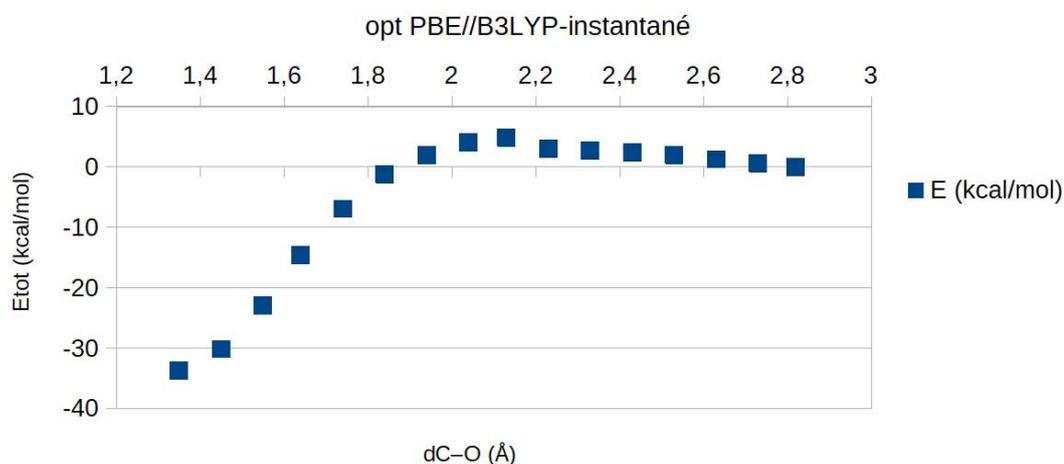


Figure 9: Energie totale du système HO radical à la surface de la glace + HCN en fonction de la distance carbone – oxygène. La géométrie est obtenue par PBE et les états d'énergie du système, B3LYP.

{HCN+OH} – H ₂ O	Etat initial	Etat de Transition
E (kcal/mol)	0	4,9 kcal/mol

Tableau 4: Energies relatives (kcal/mol) pour l'addition de HCN sur OH/bi-couche de glace pour la première étape du chemin réactionnel.

En conclusion, l'addition de HNC est plus rapide que l'addition de HCN sur OH à la surface de grains de glace. De surcroît l'addition de HCN ne semble pas possible dans les conditions du milieu interstellaire.

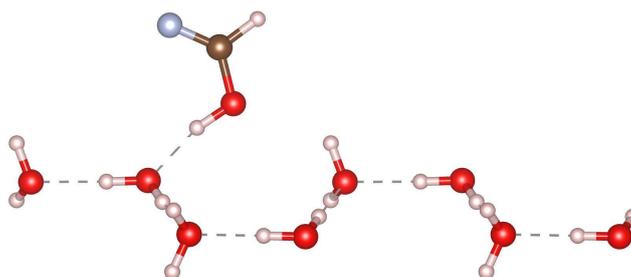


Figure 10: Intermédiaire HOCHN radical, produit de la réaction HCN + OH adsorbés à la surface de glace. Géométrie obtenue sur VASP avec la fonctionnelle PBE.

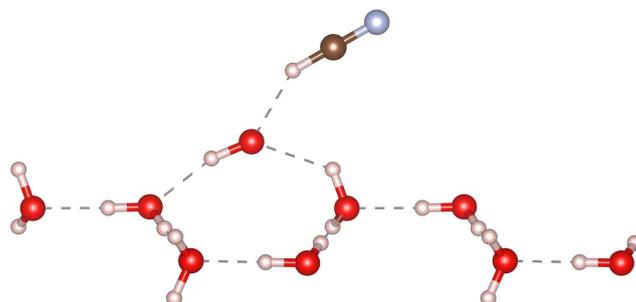


Figure 11: Interaction entre l'hydrogène de HCN et l'oxygène du radical hydroxyl adsorbé à l'origine du relèvement de l'énergie d'activation de la réaction $\text{HO} + \text{HCN} = \text{HOHCN}$ à la surface de glace par rapport aux réactifs en interaction comme référence.

IV Réaction de transfert d'H en présence de glace

Le transfert d'hydrogène pour le système H—CN—H a été présenté précédemment, au chapitre I, et nous nous appuyons ici sur cette étude. Il a été montré que le transfert d'hydrogène à grâce aux molécules d'eau de la glace pour le fragment CN présente une barrière d'énergie de 2,5 kcal/mol à la surface de la glace. Tandis qu'il est sans barrière au sein de cavités de la glace. Le mécanisme est un basculement des liaisons hydrogène et des liaisons covalentes O-H qui s'inversent réalisant le transfert. Le mécanisme s'apparente au mécanisme de Grötthuss [24] et a été abondamment documenté dans la littérature scientifique [25], [26]. La formation du formamide reprend ce même mécanisme et les mêmes espèces que dans le chapitre précédent. Nous nous appuyons sur les conclusions établies.

Deux stratégies peuvent émerger pour simuler le profil énergétique lors du transfert d'hydrogène via le réseau de liaisons hydrogène : soit avoir recours à un modèle de cluster, moins coûteux en ressources informatiques, soit choisir un modèle périodique, plus complet pour la description du solide, mais moins poussé du point de vue de la méthodologie quantique. Les deux approches sont

complémentaires et les résultats des modèles de cluster permettent d'appréhender les chemins réactionnels lors de l'étude avec un modèle périodique.

Le coût énergétique d'un transfert sans la participation de molécules d'eau au processus est d'abord obtenu, puis le rôle de la surface dans le transfert est évalué en incorporant des molécules d'eau.

La recherche de l'état de transition est faite à l'aide de la fonctionnelle B3LYP, puis un calcul ponctuel avec la géométrie obtenue est effectué avec une méthodologie plus poussée, CCSD(T), afin d'obtenir la valeur de la barrière. La base est à chaque fois cc-pVTZ.

Le tableau 5 présente la barrière d'énergie sans molécule d'eau. Pour les deux voies de réaction, en partant soit de HCNOH (chemin issu de HCN), soit de HNCOH (issu de HNC), la barrière d'énergie est supérieure à 30 kcal/mol. L'énergie de l'état de transition du transfert est supérieure à celle des espèces de départ HCN (ou HNC) + OH. Ce faisant, même dans l'hypothèse où l'ensemble de l'énergie libérée par la formation de la liaison C – O au moment de la production de l'intermédiaire serait canalisée pour permettre le transfert, celui-ci serait impossible. Le niveau de départ se trouve 11,9 kcal/mol au dessus de l'énergie du système initial pour HCN, et 7,2 kcal/mol pour HNC. La différence d'énergie significative entre les deux molécules provient d'une interaction de l'oxygène de HO avec l'hydrogène de HCN, voir figure 12.

	Chemin depuis HCN	Chemin depuis HNC
	HOCHN → OCHNH	HOCNH → OCNH ₂
Barrière d'énergie à partir de l'intermédiaire	35,9 kcal/mol	41,6 kcal/mol
Barrière d'énergie à partir de l'état initial	11,9 kcal/mol	7,2 kcal/mol

Tableau 5: Barrière d'énergie associé au transfert d'hydrogène en phase gazeuse. Energies obtenues avec Gaussian en CCSD(T) et cc-pVTZ et ZPE.

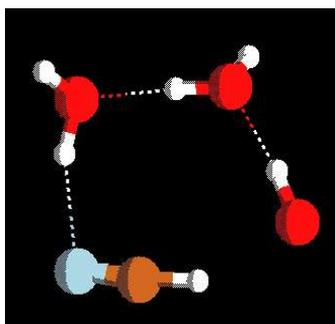


Figure 12: Interaction des espèces entre le O de HO radical et le H de HCN contribuant à une diminution de l'énergie du système. Géométrie obtenue sur Gaussian avec B3LYP et cc-pVTZ.

A partir de ce résultat, un nouveau modèle est envisagé, dans le but d'évaluer la possibilité d'un transfert sur la glace. Un cluster avec une ou deux molécules d'eau pour représenter le solide est utilisé.

Le mécanisme réactionnel obtenu avec ce modèle de cluster montre un mouvement coopératif de l'eau, ses liaisons hydrogène accompagnant le transfert d'hydrogène. Ce mouvement est semblable à celui attendu et celui obtenu avec le modèle périodique au chapitre I.

L'abaissement du coût énergétique du transfert est considérable. Les résultats sont présentés dans le tableau 6 et dans les figures 13 et 14.

	Barrière par rapport à l'intermédiaire		Barrière par rapport au point de départ	
	HCN	HNC	HCN	HNC
Isolé	35,9 kcal/mol	41,6 kcal/mol	11,9 kcal/mol	7,2 kcal/mol
1 H ₂ O	22,6 kcal/mol	7,6 kcal/mol	–	–
2 H ₂ O	19 kcal/mol	4,8 kcal/mol	–	–

Tableau 6: Barrières d'énergie (kcal/mol) associé au transfert d'hydrogène pour HO + HCN et HO + HNC avec le modèle moléculaire de glace, sans eau, avec une et deux molécules d'eau. Energies obtenues avec Gaussian en CCSD(T) et cc-pVTZ et ZPE.

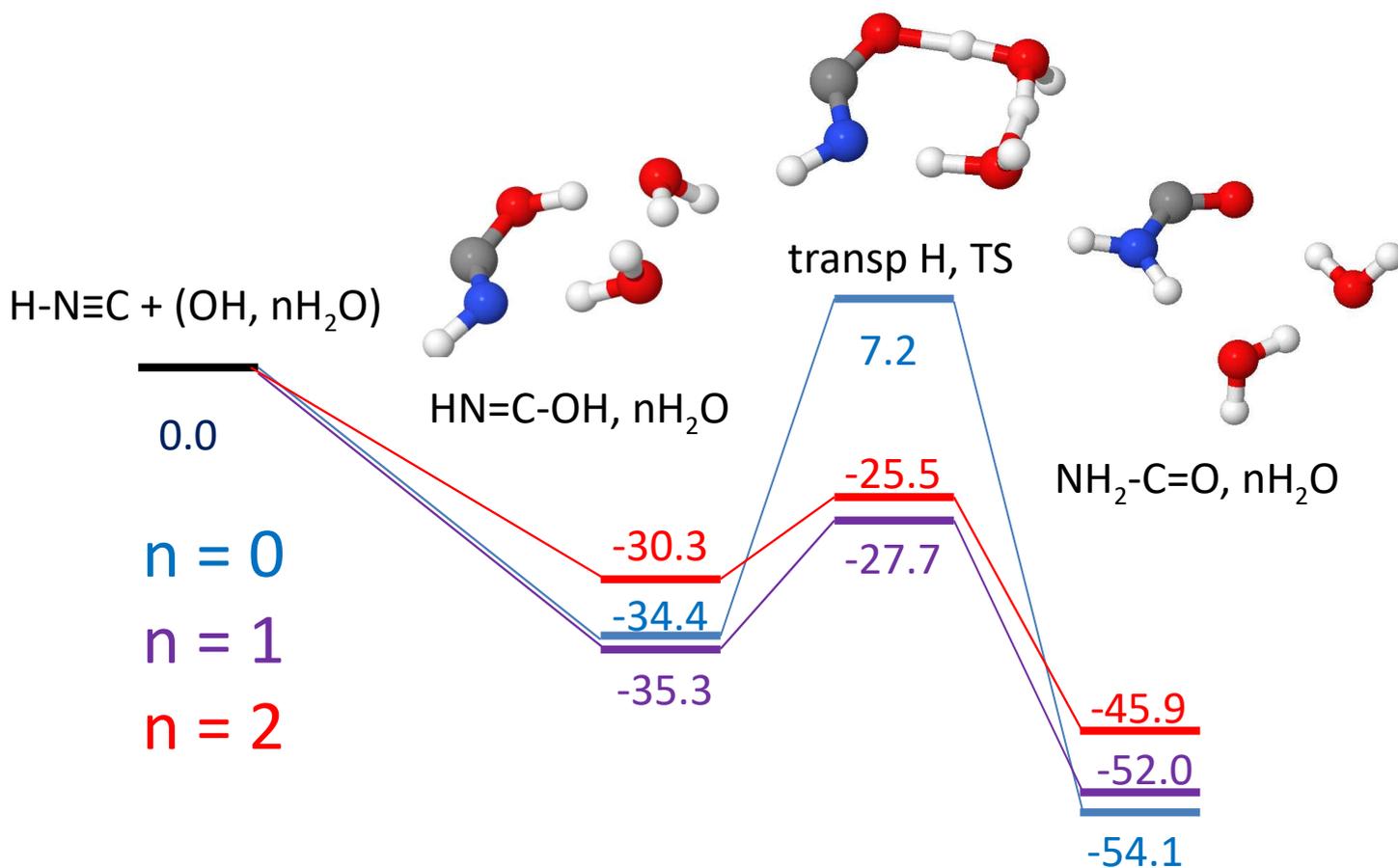


Figure 13: Chemin réactionnel de HNC+OH en phase gazeuse et avec modèles de cluster de glace incluant n molécules d'eau. Les illustrations représentent la réaction solvaté par 2 molécules d'eau dans le rôle du solide. Oxygène en rouge, azote en bleu, hydrogène en blanc.

L'augmentation du nombre de molécules d'eau dans le modèle de cluster abaisse la barrière d'énergie associée au transfert d'hydrogène. La modification des barrières énergétiques illustre un réel rôle de catalyse de la tautomérisation de l'intermédiaires par la glace d'eau.

Toutefois le profil énergétique du transfert d'hydrogène avec le modèle moléculaire de glace diffère pour les chemins procédant de HCN et HNC. La barrière d'énergie pour le chemin issu de HNC passe très nettement sous le niveau d'énergie du système initial d'au moins 25 kcal/mol dessous. En revanche pour celui issu de HCN, l'effet de la catalyse est bien moins marquée.

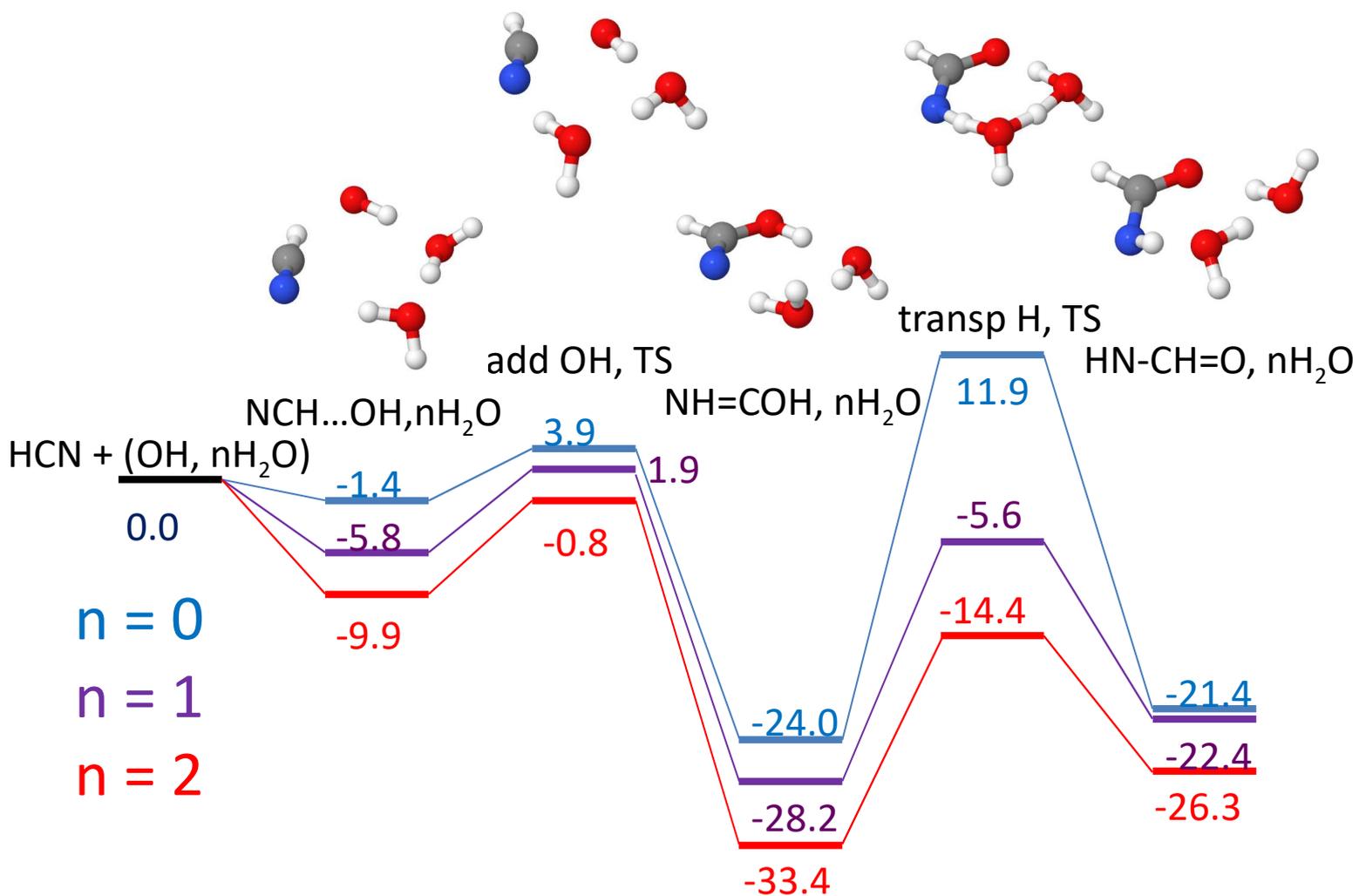


Figure 14: Chemin réactionnel de HCN+OH en phase gazeuse et avec modèles de cluster de glace incluant n molécules d'eau. Les illustrations représentent la réaction solvaté par 2 molécules d'eau dans le rôle du solide. Oxygène en rouge, azote en bleu, hydrogène en blanc.

Bien que le transfert pour l'intermédiaire HOCNH issu de HNC soit plus rapide que pour l'intermédiaire HOCHN issu lui de HCN, les deux pourraient avoir lieu si toute l'énergie dégagée lors d'une étape pouvait être récupérée pour une étape ultérieure. Cela exige qu'il n'y ait pas dissipation de l'énergie dans le solide. Les états de transition des deux transferts sont d'énergie inférieure aux états initiaux, laissant envisager la possibilité que l'énergie libérée lors la formation de C–O provoque la tautomérisation. Certes l'état de transition est plus stable pour HNC que pour HCN, pour autant le modèle moléculaire traduit un abaissement suffisamment notable pour considérer l'isomérisation possible. La barrière énergétique devient une barrière cachée sous l'effet

de la glace. Le solide de glace vient donc catalyser la réaction, tirant le système vers la production du formamide.

Le transfert d'hydrogène coopératif au moyen d'un modèle périodique de la glace a été présenté au chapitre I, précédent. Ce chapitre a permis de comparer les modèles de solide moléculaire au modèle périodique pour le transfert d'hydrogène. La tendance observée est un abaissement des barrières d'énergie grâce à la glace et aussi un abaissement plus fort dans le modèle périodique par rapport au modèle de cluster. Il paraît raisonnable d'extrapoler cette conclusion et de penser qu'un modèle périodique ne ferait que confirmer le rôle de la glace pour catalyser la tautomérisation de transfert de l'hydrogène.

Ces résultats nous permettent d'émettre l'hypothèse qu'il pourrait ne pas y avoir de barrière d'énergie au transfert de l'hydrogène de l'espèce HOCNH à OCNH₂ mais pas pour le passage d'HOHCN à OHCNH. En effet, la barrière pour le transfert de l'hydrogène à la surface de la glace d'eau dans le chapitre I, s'élève à 2,5 kcal/mol quand le modèle périodique est utilisé, contre 9 kcal/mol quand le modèle de cluster est utilisé. Ces barrières abaissées seraient franchissables grâce à la forte libération d'énergie provenant de la formation de la liaison C–O. L'énergie dégagée par la formation de cette liaison à la surface de la glace d'eau est en effet de 51,2 et 33,7 kcal/mol à partir de HNC et HCN respectivement. La barrière du transfert d'hydrogène ne correspondant plus qu'à un peu plus de 1/10 et 1/2 de l'énergie de stabilisation de la formation de l'intermédiaire. Soit l'énergie de la barrière du transfert de l'hydrogène respective divisée par celle de la formation de la liaison C–O respective, $\Delta E_{\text{Transfert}}^{\text{TS}}/\Delta E_{\text{C-O}}^{\text{reaction}}$, avec $\Delta E_{\text{Transfert}}^{\text{TS}}$ la barrière d'énergie. $\Delta E_{\text{Transfert}}^{\text{TS HNC}}/\Delta E_{\text{C-O}}^{\text{reaction}} = 7,6/51,2 = 1,48/10$ et $\Delta E_{\text{Transfert}}^{\text{TS HCN}}/\Delta E_{\text{C-O}}^{\text{reaction}} = 19/33,7 = 0,56$. Le transfert d'hydrogène à la surface de la glace est par conséquent une barrière cachée vis-à-vis du mécanisme de formation du formamide présenté ici si suffisamment d'énergie reste disponible pour ce transfert. Mais le grand nombre d'atomes et la cohésion dans le solide en font un vecteur d'énergie. L'énergie libérée par les réactions de surface est donc susceptible d'être transmise efficacement aux atomes de la glace, donc perdue pour l'étape de transposition. Si l'isomérisation est plus lente que la dissipation d'énergie alors celle-ci ne peut compter sur l'énergie de formation de la liaison C–O pour franchir la barrière d'énergie de cette seconde étape. Toutefois la faible masse et la vitesse de diffusion élevée de l'élément hydrogène rendent l'hypothèse d'une barrière cachée crédible. Lors du chapitre précédent sur l'isomérisation HCN/HNC nous avons, de plus, pu montrer que les modèles moléculaire

surestimaient la barrière du transfert par rapport au modèle périodique. Il est alors possible que la barrière cachée des isomérisations de HOCNH et HOHCN soit plus faible encore qu'évaluée avec le modèle de cluster. Les transferts d'hydrogène au sein de cavités de la glace pour HCN ont même montré que ceux-ci pouvaient être sans barrière d'énergie. Un transfert d'hydrogène au cœur de la glace est donc un mécanisme également envisageable.

V Réaction d'addition de l'atome H sur les intermédiaires OCNH₂ et OHCNH

Après isomérisation grâce au transfert d'hydrogène le long du réseau de liaisons hydrogène, on retrouve un intermédiaire proche du formamide. Ce radical peut alors réagir avec un radical H pour former le formamide. A partir de l'attaque initiale de HNC ou HCN par OH sur la surface de glace irradiée on obtient deux intermédiaires: OCNH₂ et OHCNH respectivement. Les deux réactions avec H radicalaire vont être présentées. On s'attend à ce qu'une réaction radical-radical soit sans barrière.

i) Addition de H sur OCNH₂

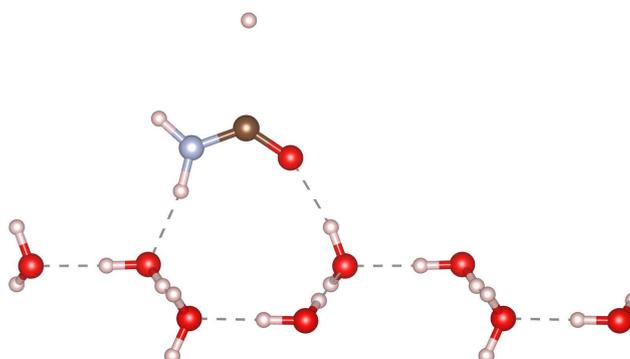


Figure 15: Hydrogénation de l'intermédiaire OCNH_2 adsorbés à la surface de glace d'eau.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant du milieu interstellaire [27] et le bombardement de surfaces par hydrogènes est un mécanisme important du milieu interstellaire [28]–[31]. L'arrivée d'hydrogène sur la surface serait un mécanisme de cloture radical – radical envisageable pour former le formamide. Pour l'intermédiaire OCNH_2 , l'attaque possible de H se fait sur le carbone. Le processus est le suivant : OCNH_2 , produit des étapes de réaction antérieures, est donc déjà adsorbé à la surface de la glace ou au sein de la glace et un hydrogène réagit sur cet adsorbat mène au formamide.

L'énergie du système est calculée tout au long du chemin réactionnel lors de la formation de la liaison C – H qui permet d'aboutir au formamide, figure 16. On utilise le modèle périodique de glace. C'est un mécanisme de type Eley-Rideal [32]. Le résultat montre que l'addition de H radicalaire sur OCNH_2 pour former le formamide se fait sans barrière énergétique. Ce résultat était attendu.

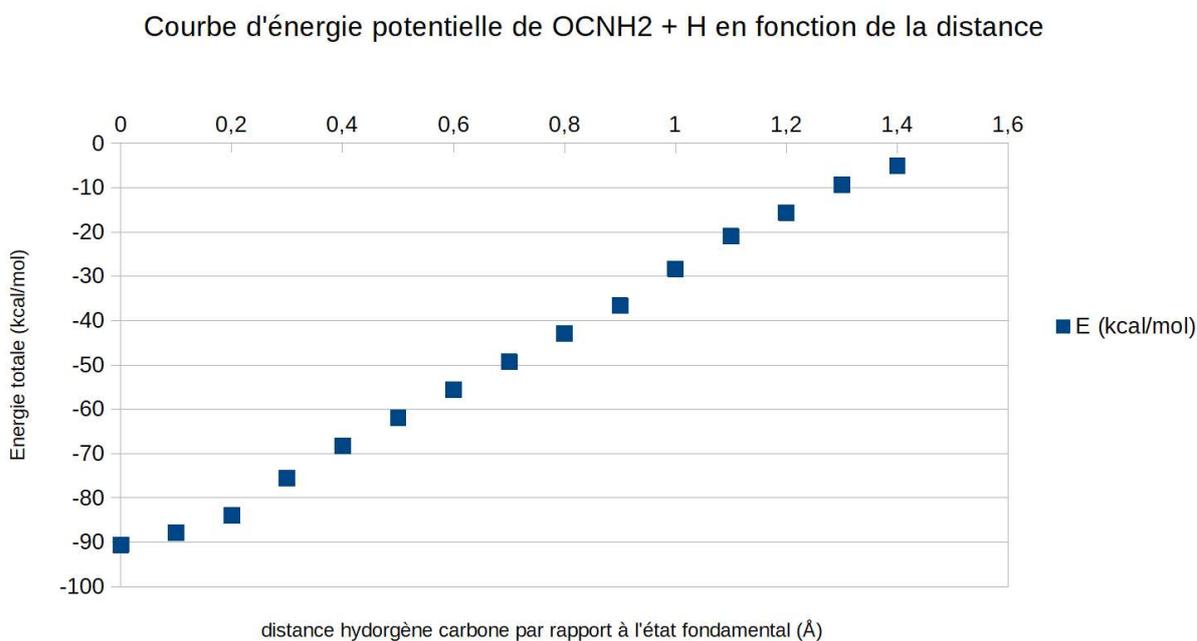


Figure 16: Energie totale du système OCNH_2 radical à la surface de la glace + H en fonction de la distance carbone – hydrogène par rapport à la distance carbone – hydrogène dans le formamide adsorbé sur la surface à l'état fondamental. La géométrie est obtenue par PBE et les états d'énergie du système calculée en B3LYP.

ii) H sur OHCNH

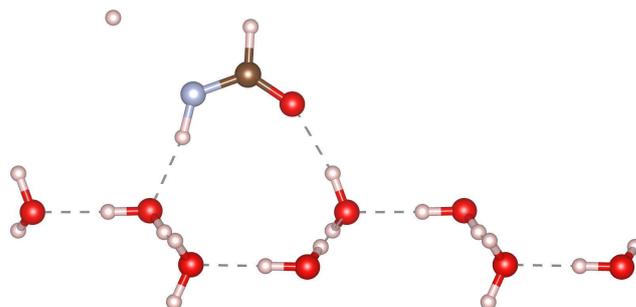


Figure 17: Hydrogénation de l'intermédiaire OCNH_2 adsorbés à la surface de glace d'eau.

Pour l'intermédiaire OHCNH , l'attaque possible du H se fait sur l'azote. Le carbone possède déjà une liaison avec un hydrogène, issu du squelette de HCN , et a déjà sa valence complète. Et l'azote, lui, ne forme de liaisons avec qu'un seul hydrogène et l'unique carbone. Cette réaction radical – radical devrait se faire sans barrière d'énergie également, la figure 18 nous le confirme.

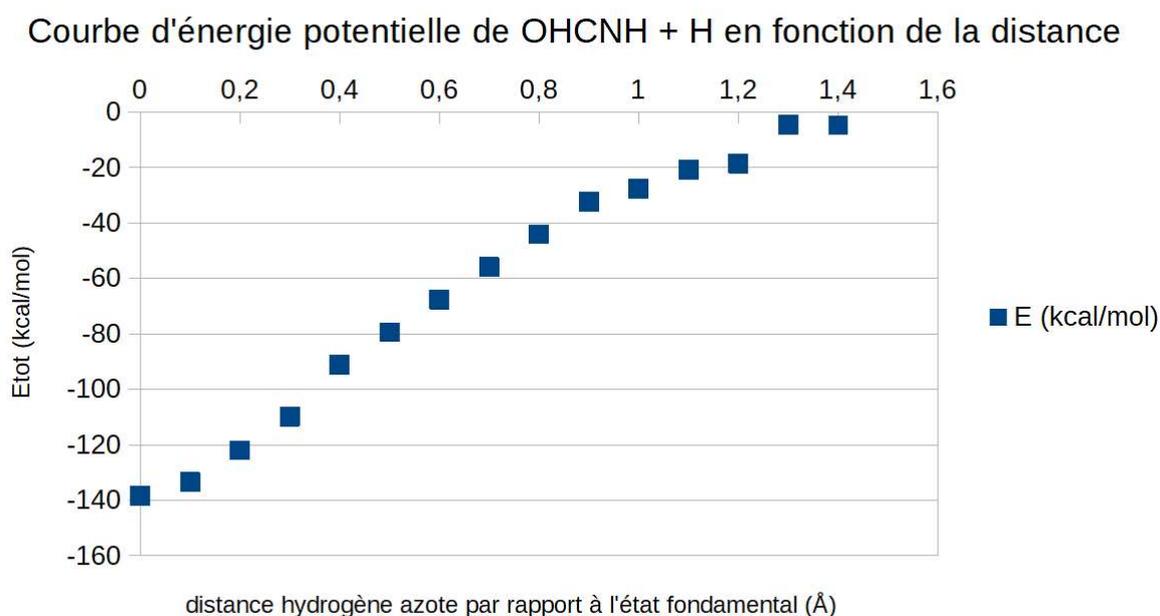


Figure 18: Energie totale du système OHCNH radical à la surface de la glace + H en fonction de la distance hydrogène – azote. La géométrie est obtenue par PBE et les états d'énergie du système calculée en B3LYP.

L'ajout de H radical n'est pas une étape déterminante de la vitesse de réaction. A partir des fragments OCNH_2 et OHCNH radicaux on peut obtenir le formamide.

En définitive, étant donné la forte présence de glace d'eau dans le milieu interstellaire et la forte occurrence du fractionnement de la glace, cette réaction avec la glace d'eau peut être importante pour expliquer les abondances de HCN et HNC dans les régions avec de grains de glace d'eau, notamment à travers un chemin de destruction de ces molécules, recyclées dans le formamide ou ses dérivés, si l'un des deux isomères réagit plus vite que l'autre.

VI Discussion

L'ensemble des profils énergétiques correspondants aux différentes étapes élémentaires combinées permettent de dresser le comportement des espèces HCN et HNC vis-à-vis de la glace d'eau interstellaire qui a été endommagée par les rayons cosmiques. Les espèces OH radicalaires à la surface de la glace d'eau interstellaire sont susceptibles de réagir pour former le formamide sans apport d'énergie extérieur (hormis celle ayant mené à leur formation par fractionnement de la glace). Ceci est possible à la surface de la glace. Une fois les courbes d'énergie potentielles obtenues, il est encore nécessaire de les confronter aux observations du milieu interstellaire.

Les observations astronomiques ont relevé la présence de formamide dans diverses régions dont à proximité de corinos chauds, dans des régions de chocs. Nous considérons que ces observations sont en accord avec nos résultats dans la mesure où les conditions des régions hébergeant le formamide coïncident avec les régions attendues d'après le mécanisme présenté.

Le tableau 7 suivant, répertorie la présence de formamide en fonction de la région et de la forme de la glace d'après la bibliographie [33].

Systèmes astro-physiques	Etat de la glace	Formamide
Région pré-stellaire	Solide – légère vapeur	/
Coeur chaud	Eau gazeux	x
Disques proto-stellaire	1ères couches du disque sèches: pas d'eau	?
	Au centre du disque eau solide	?
Zones de chocs	Glace vaporisée-fragmentée (comprimé également)	x
Jets de coeurs chauds	Glace sublimée dans la phase gazeuse	x
Jets de coeurs froids	Glace solide, pas de contamination de la ϕ -gaz par la glace	/

Tableau 7 : Comparaison entre les conditions du milieu et l'observation du formamide. Une croix signifie que le formamide est observée dans cette région ; ? Signifie que nous n'avons pu obtenir d'information sur la présence de formamide ; / signifie une absence d'observation à notre connaissance

Les données résumées dans le tableau 7 ci-dessus montrent que dans les régions où la glace, et les espèces qui y sont piégées, sont susceptibles d'être libérées dans la phase gazeuse, le formamide est observée. Inversement dans les régions où les conditions sont telles que les espèces restent piégées dans la glace, ne contaminant pas la phase gazeuse, le formamide n'est pas observée. A tout le

moins les observations permettent de soutenir que le mécanisme de formation étudié est compatible avec l'observation du formamide à travers le milieu interstellaire. Bien que les données soient en accord avec le scénario, celles-ci ne permettent à l'heure actuelle de distinguer le rôle de la température de façon absolue. La température du milieu peut autant agir comme activateur d'une réaction qu'en libérateur de molécules piégées.

VII Conclusion

Le bombardement de la surface de glace par les rayons cosmiques du milieu Interstellaire produit des radicaux OH° et H° . A partir de cette situation, nous avons proposé un mécanisme de production du formamide par l'adsorption de HNC et HCN, deux molécules présentes dans le milieu interstellaire, sur la glace endommagée,. Les profils énergétiques des mécanismes montrent la possibilité de formation du formamide, grâce à l'éventualité d'une rencontre entre HNC et la glace d'eau endommagée, le transfert d'hydrogène à travers le réseau de liaisons hydrogène et la bombardement par des atomes d'hydrogène. L'étude montre que la formation du formamide à partir de de HCN présente une barrière énergétique trop élevée pour le milieu interstellaire.. Le coût énergétique pour la formation de la liaison C – O avec HCN, première étape pour la formation du formamide, risque de prévenir la formation de HOCHN, risquant d'empêcher de fait, la production de formamide à partir d'HCN en surface.

Au travers de deux approches différentes (moléculaire et périodique) nous obtenons des conclusions démontrant la possibilité de former le formamide au-moins depuis HNC et la surface de glace fractionnée et possiblement au sein de cavités.

VIII Bibliographie : *Chapitre 2*

- [1] A. I. Oparin, « Evolution of the concepts of the origin of life, 1924?1974 », *Origins Life Evol Biosphere*, vol. 7, n° 1, p. 3-8, janv. 1976, doi: 10.1007/BF01218509.
- [2] R. Saladino, C. Crestini, G. Costanzo, et E. DiMauro, « Advances in the Prebiotic Synthesis of Nucleic Acids Bases: Implications for the Origin of Life », *COC*, vol. 8, n° 15, p. 1425-1443, oct. 2004, doi: 10.2174/1385272043369836.
- [3] J. D. Marth, « A unified vision of the building blocks of life », *Nat Cell Biol*, vol. 10, n° 9, p. 1015-1015, sept. 2008, doi: 10.1038/ncb0908-1015.
- [4] R. Saladino, C. Crestini, S. Pino, G. Costanzo, et E. Di Mauro, « Formamide and the origin of life », *Physics of Life Reviews*, vol. 9, n° 1, p. 84-104, mars 2012, doi: 10.1016/j.plrev.2011.12.002.
- [5] M. Ferus, S. Civiš, A. Mládek, J. Šponer, L. Juha, et J. E. Šponer, « On the Road from Formamide Ices to Nucleobases: IR-Spectroscopic Observation of a Direct Reaction between Cyano Radicals and Formamide in a High-Energy Impact Event », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 51, p. 20788-20796, déc. 2012, doi: 10.1021/ja310421z.
- [6] A. López-Sepulcre, N. Balucani, C. Ceccarelli, C. Codella, F. Dulieu, et P. Theulé, « Interstellar Formamide (NH₂CHO), a Key Prebiotic Precursor », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 10, p. 2122-2137, oct. 2019, doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00154.
- [7] B. E. Turner, « A molecular line survey of Sagittarius B2 and Orion-KL from 70 to 115 GHz. II - Analysis of the data. », *ApJS*, vol. 76, p. 617, juin 1991, doi: 10.1086/191577.

- [8] C. Kahane, C. Ceccarelli, A. Faure, et E. Caux, « DETECTION OF FORMAMIDE, THE SIMPLEST BUT CRUCIAL AMIDE, IN A SOLAR-TYPE PROTOSTAR », *ApJ*, vol. 763, n° 2, p. L38, janv. 2013, doi: 10.1088/2041-8205/763/2/L38.
- [9] D. T. Halfen, V. Ilyushin, et L. M. Ziurys, « FORMATION OF PEPTIDE BONDS IN SPACE: A COMPREHENSIVE STUDY OF FORMAMIDE AND ACETAMIDE IN Sgr B2(N) », *ApJ*, vol. 743, n° 1, p. 60, déc. 2011, doi: 10.1088/0004-637X/743/1/60.
- [10] G. R. Adande, N. J. Woolf, et L. M. Ziurys, « Observations of Interstellar Formamide: Availability of a Prebiotic Precursor in the Galactic Habitable Zone », *Astrobiology*, vol. 13, n° 5, p. 439-453, mai 2013, doi: 10.1089/ast.2012.0912.
- [11] F. Dulieu, T. Nguyen, E. Congiu, S. Baouche, et V. Taquet, « Efficient formation route of the prebiotic molecule formamide on interstellar dust grains », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, vol. 484, n° 1, p. L119-L123, mars 2019, doi: 10.1093/mnras/lsz013.
- [12] B. M. Jones, C. J. Bennett, et R. I. Kaiser, « MECHANISTICAL STUDIES ON THE PRODUCTION OF FORMAMIDE (H₂NCHO) WITHIN INTERSTELLAR ICE ANALOGS », *ApJ*, vol. 734, n° 2, p. 78, juin 2011, doi: 10.1088/0004-637X/734/2/78.
- [13] G. Fedoseev, K.-J. Chuang, E. F. van Dishoeck, S. Ioppolo, et H. Linnartz, « Simultaneous hydrogenation and UV-photolysis experiments of NO in CO-rich interstellar ice analogues; linking HNCO, OCN⁻, NH₂CHO, and NH₂OH », *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 460, n° 4, p. 4297-4309, août 2016, doi: 10.1093/mnras/stw1028.
- [14] T. Oie, G. H. Loew, S. K. Burt, J. S. Binkley, et R. D. MacElroy, « Quantum chemical studies of a model for peptide bond formation: formation of formamide and water from ammonia and formic acid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, n° 23, p. 6169-6174, nov. 1982, doi: 10.1021/ja00387a001.

- [15] V. Barone *et al.*, « Gas-phase formation of the prebiotic molecule formamide: insights from new quantum computations », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, vol. 453, n° 1, p. L31-L35, oct. 2015, doi: 10.1093/mnrasl/slv094.
- [16] C. Codella *et al.*, « Seeds of Life in Space (SOLIS): II. Formamide in protostellar shocks: Evidence for gas-phase formation* », *A&A*, vol. 605, p. L3, sept. 2017, doi: 10.1051/0004-6361/201731249.
- [17] A. Rimola *et al.*, « Can Formamide Be Formed on Interstellar Ice? An Atomistic Perspective », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 2, n° 7, p. 720-734, juill. 2018, doi: 10.1021/acsearthspacechem.7b00156.
- [18] J. Enrique-Romero, A. Rimola, C. Ceccarelli, P. Ugliengo, N. Balucani, et D. Skouteris, « Reactivity of HCO with CH₃ and NH₂ on Water Ice Surfaces. A Comprehensive Accurate Quantum Chemistry Study », *ACS Earth Space Chem.*, vol. 3, n° 10, p. 2158-2170, oct. 2019, doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00156.
- [19] E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, et A. G. G. M. Tielens, « Interstellar Ice: The *Infrared Space Observatory* Legacy », *ASTROPHYS J SUPPL S*, vol. 151, n° 1, p. 35-73, mars 2004, doi: 10.1086/381182.
- [20] S. Weinreb, A. H. Barrett, M. L. Meeks, et J. C. Henry, « Radio Observations of OH in the Interstellar Medium », *Nature*, vol. 200, n° 4909, p. 829-831, nov. 1963, doi: 10.1038/200829a0.
- [21] J. A. Ghormley et C. J. Hochanadel, « Production of hydrogen, hydroxide, and hydrogen peroxide in the flash photolysis of ice », *J. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 1, p. 40-44, janv. 1971, doi: 10.1021/j100671a007.

- [22] E. Codorniu-Hernández et P. G. Kusalik, « Hydroxyl radicals in ice: insights into local structure and dynamics », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 33, p. 11639, 2012, doi: 10.1039/c2cp41071k.
- [23] P. Redondo, F. Pauzat, A. Markovits, et Y. Ellinger, « Revisiting the $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reaction at the molecular level: the plausible catalytic role of ice in its own reconstruction », *A&A*, vol. 646, p. A163, févr. 2021, doi: 10.1051/0004-6361/202039105.
- [24] C. J. T. de Grotthuss, « Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity », *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, vol. 1757, n° 8, p. 871-875, août 2006, doi: 10.1016/j.bbabi.2006.07.004.
- [25] N. Agmon, « The Grotthuss mechanism », *Chemical Physics Letters*, vol. 244, n° 5-6, p. 456-462, oct. 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00905-J.
- [26] D. Marx, « Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 9, p. 1848-1870, sept. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600128.
- [27] K. M. Ferriere, « The Interstellar Environment of our Galaxy », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, n° 4, p. 1031-1066, déc. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.1031.
- [28] M. Accolla *et al.*, « Changes in the morphology of interstellar ice analogues after hydrogen atom exposure », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 17, p. 8037, 2011, doi: 10.1039/c0cp01462a.
- [29] J. E. Dickens, W. M. Irvine, C. H. DeVries, et M. Ohishi, « Hydrogenation of Interstellar Molecules: A Survey for Methyleneimine (CH_2NH) », *ApJ*, vol. 479, n° 1, p. 307-312, avr. 1997, doi: 10.1086/303884.

- [30] P. A. Gerakines, M. H. Moore, et R. L. Hudson, « Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide », *Icarus*, vol. 170, n° 1, p. 202-213, juill. 2004, doi: 10.1016/j.icarus.2004.02.005.
- [31] D. T. Halfen, V. V. Ilyushin, et L. M. Ziurys, « INSIGHTS INTO SURFACE HYDROGENATION IN THE INTERSTELLAR MEDIUM: OBSERVATIONS OF METHANIMINE AND METHYL AMINE IN Sgr B2(N) », *ApJ*, vol. 767, n° 1, p. 66, mars 2013, doi: 10.1088/0004-637X/767/1/66.
- [32] W. H. Weinberg, « Eley–Rideal Surface Chemistry: Direct Reactivity of Gas Phase Atomic Hydrogen with Adsorbed Species », *Acc. Chem. Res.*, vol. 29, n° 10, p. 479-487, oct. 1996, doi: 10.1021/ar9500980.
- [33] B. Lefloch *et al.*, « Astrochemical evolution along star formation: overview of the IRAM Large Program ASAI », *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 477, n° 4, p. 4792-4809, juill. 2018, doi: 10.1093/mnras/sty937.

CONCLUSION ET PERPSECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les résultats présentés dans ce mémoire mettent en évidence les effets de la glace d'eau sur les mécanismes réactionnels du milieu interstellaire et permettent de progresser dans la compréhension de la réactivité cosmique. Nous avons prêté une attention particulière à l'influence spécifique de la glace d'eau sur les réactions en comparaison à la phase gazeuse. Pour ce faire nous avons eu recours aux méthodes de chimie théorique, parmi lesquelles un modèle quantique du solide. Ce travail de recherche a été l'occasion de montrer l'apport de ce type de modèle en associant ces calculs à des modèles de cluster. Le croisement de ces méthodes a permis d'explorer divers chemins réactionnels et d'accélérer le processus de recherche d'état de transition offrant une solution astucieuse face à la mobilisation importante des ressources de calcul des modèles périodiques quantiques. Il a été employé à mieux comprendre l'environnement intersidéral et à renforcer la présence de la chimie théorique de l'état solide dans les études astrochimiques.

Le champ de l'astrochimie a été traversé par d'importantes découvertes au cours des 3 dernières décennies. Ces découvertes ont révélé l'existence de réactions de surface sur les grains de glace du milieu interstellaire, la présence de molécules organiques complexes et parmi celles-ci, de molécules prébiotiques. Dans la recherche des origines du vivant, certaines molécules sont identifiées comme sources probables des molécules biologiques communes à tous les organismes, dont une partie est observée dans certaines régions de l'espace. Les grains de glace sont des environnements dont on suspecte un rôle clé dans l'apparition extraterrestre de ces molécules. Le mécanisme de formation de ces molécules exobiologiques n'est pas encore clair, de même que les mécanismes réactionnels au sein de la glace. En s'appuyant sur l'état des connaissances, de façon originale, nous avons proposé une étude de mécanismes de formation de molécules prébiotiques au croisement de la glace.

Le travail de recherche présenté débute par l'étude des molécules HCN et HNC, qui sont les réactifs de départ envisagés pour la molécule au potentiel prébiotique important, H_2NCHO que nous présentons par la suite. Les molécules HCN et HNC, de grand intérêt pour les astrochimistes car possédant une très forte dépendance avec la température, sont étudiées à travers leur mécanisme

d'isomérisation. Notre travail a été l'opportunité de réactualiser l'hypothèse d'une isomérisation de HNC en HCN catalysée par la glace d'eau. Le transfert de proton du N vers le C a lieu dans cette hypothèse le long du réseau de liaisons hydrogène de la glace. Nous avons pu mettre en évidence l'intérêt des modèles périodiques du solide lorsqu'il s'agit d'étudier la chimie du solide. Le recours au code VASP a entraîné un abaissement de l'énergie d'activation associée à l'isomérisation allant de 7 à 1 kcal/mol selon le modèle de cluster. La barrière de l'isomérisation à la surface de la glace reste toutefois présente se situant d'après nos calculs à 2,5 kcal/mol. Nous avons insisté sur la différence des environnements de la glace qui impliquent différentes stabilisations, au cœur de cavités de la glace, l'isomérisation y est ainsi sans barrière. Nous avons noté un effet de confinement sur l'isomérisation venant stabiliser l'état de transition à mesure de l'enfouissement de l'espèce dans la glace.

Les résultats présentés ont montré un rôle catalytique de la glace d'eau dans l'isomérisation de HNC et HCN ayant des implications sur le rapport d'abondance [HNC:HCN], possiblement relié à une libération de ces molécules en phase gazeuse sous l'effet de la température. Les molécules piégées au sein des mixtures de glaces interstellaires sont donc susceptibles de s'isomériser spontanément et d'être libéré sous l'effet de la température lors de la vaporisation de la glace. En revanche la présente étude ne permet pas d'expliquer directement l'ensemble du rôle de la température dans l'évolution du rapport d'abondance. Nous apportons la connaissance d'un processus qui traverse HNC et HCN dans certaines régions du milieu interstellaire et cette information pourrait contribuer à un peu mieux saisir leur évolution à travers les régions de l'espace. Des modèles de cinétique astrochimique pourraient étudier de quelle façon l'isomérisation au contact de la glace modifie la présence d'HNC et HCN dans la phase gazeuse dans les modèles de prévisions d'abondance d'[HNC:HCN]. Des modèles dynamiques d'astrophysique pourraient étudier l'hypothèse d'une libération d'HCN issu de l'isomérisation depuis la glace et simuler sa diffusion spatiale en fonction d'événements astrophysiques dans le but de comparer les résultats d'une telle simulation aux observations. Une autre façon d'évaluer le poids de l'isomérisation dans l'abondance de HCN en phase gazeuse pourrait être de suivre son abondance en fonction de l'eau dans diverses régions de l'espace et notamment d'insister sur l'état de l'eau, sous forme de glace ou vaporisée, recondensée ou recristallisée...

La relation HNC – HCN une fois étudiée, nous avons proposé et étudié un chemin réactionnel réaliste pour la formation de la formamide depuis HNC à la surface de la glace d'eau. Les poussières du milieu interstellaire sont soumises à d'importants rayonnements énergétiques amenant à la fragmentation en surface de la glace. Il en résulte la production de radicaux H° et OH° non recombinaisonnés avec la possibilité pour le radical OH de s'adsorber à la surface de la glace. Les temps astronomiques de l'Univers laissent l'opportunité d'envisager la rencontre entre des molécules des nuages interstellaires et la surface des grains de glace présents à l'intérieur de ces nuages. La rencontre entre les molécules HNC et HCN avec les radicaux OH° et les hydrogènes, ces derniers en forte abondance dans le milieu interstellaire, est suivie pour évaluer la formation de la formamide. La glace d'eau participe ici directement en tant que réactif à la formation de la molécule de formamide. La formamide est un composé autour duquel semble se raccrocher de nombreuses évolutions chimiques liés à l'irruption de la vie sur Terre. Cette molécule est observée dans plusieurs régions de l'espace alors que ses mécanismes de formation ne sont pas pour le moment totalement élucidés. Le grand potentiel prébiotique de la formamide conjugué à sa présence dans les zones galactiques habitables en font un sujet d'étude passionnant.

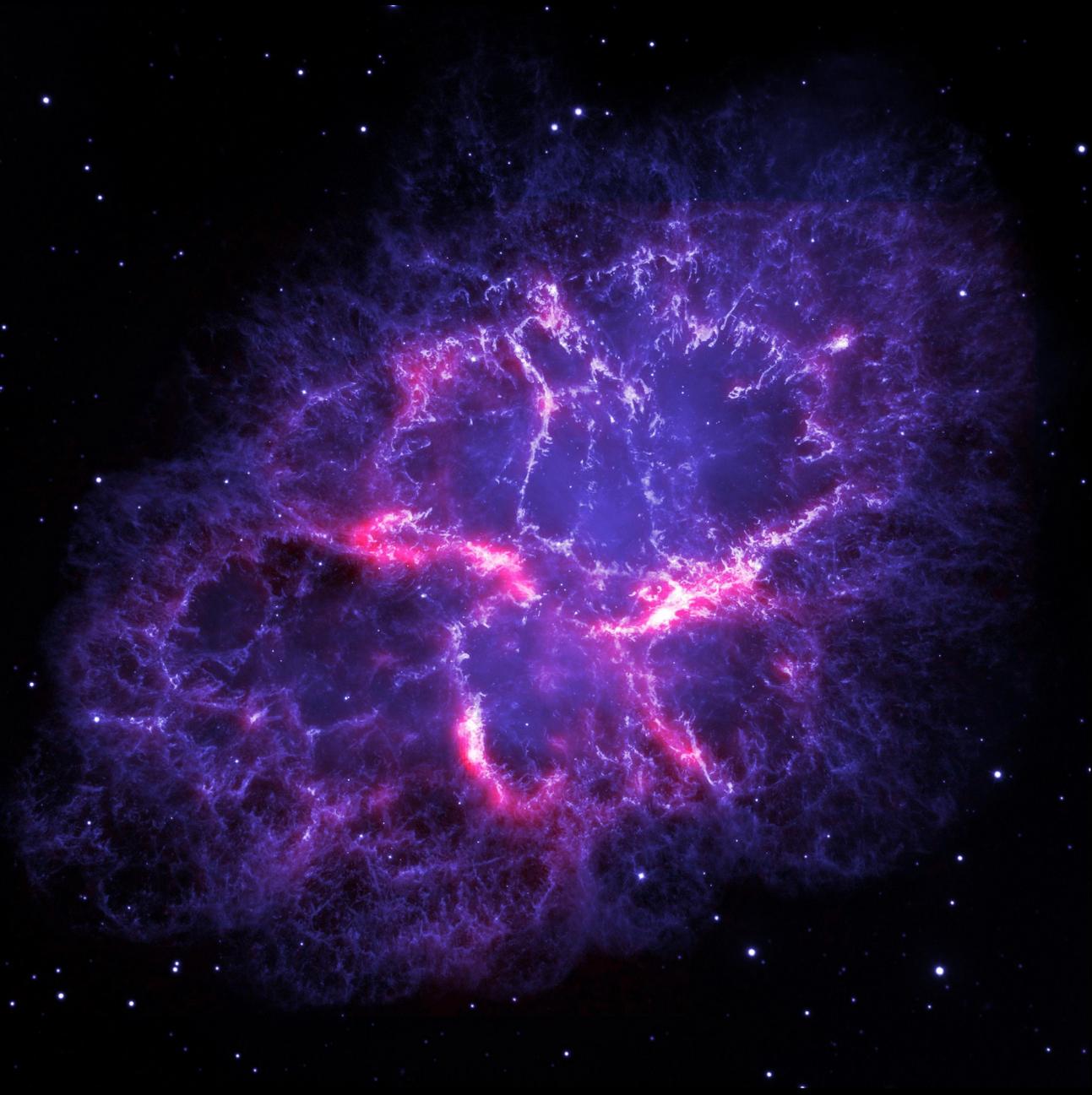
Le modèle périodique est à nouveau l'occasion privilégiée d'incorporer la prise en compte du solide comme réactif dans les mécanismes de réaction. Les calculs ont pu étudier les profils d'énergie au cours de l'adsorption d'HNC ou HCN sur le OH° radical lui-même adsorbé sur la surface de glace, formant HNCOH et HOHCN respectivement. Seul HNCOH se forme sans barrière d'énergie, alors que HOHCN souffre d'une barrière de près de 5 kcal/mol. La seconde étape est une tautomérie via le transfert de proton de l'oxygène vers l'azote. Ce transfert est une barrière cachée et peut être surmontée grâce à l'énergie libérée lors de la formation de la liaison C – O, à condition que la totalité de cette énergie ne se dissipe pas dans le solide. Puis, il s'ensuit l'addition d'un hydrogène radicalaire issu de la phase gazeuse sans barrière d'énergie pour les deux intermédiaires (H_2NCO et $OHCNH$) aboutissant à l'obtention de la formamide, H_2NCHO à la surface de la glace. Cette seconde addition est évaluée sans barrière d'énergie dans les deux cas. L'adsorption d'HNC sur la glace fractionnée peut amener à la formation de la formamide après plusieurs étapes successives sans apport d'énergie. Ce mécanisme pourrait alors être une des sources de la formamide dans le milieu interstellaire.

Pour évaluer quelle est la contribution de ce mécanisme dans l'observation de la formamide il est nécessaire de confronter sa présence à celle de la glace dans l'espace. Il semblerait que la formamide soit retrouvée dans les régions où la glace d'eau est vaporisée. Des relevés astrophysiques supplémentaires seraient nécessaires pour établir correctement cette observation. Si cela est bien le cas, cela renforcerait les résultats présentés dans ce manuscrit voyant la formation de la formamide depuis HNC à la surface de la glace fragmentée par les processus énergétiques du milieu interstellaire. Le chemin réactionnel issu de HCN donnant lieu à une barrière d'énergie, il est nécessaire d'utiliser des modèles de cinétique astrochimique pour évaluer l'éventuelle existence de cette réaction dans les conditions de l'espace. Cette divergence de surface d'énergie potentielle entre les deux chemins vient apporter des informations supplémentaires sur le rapport d'abondance entre HNC et HCN en fonction de la température des régions interstellaires. HNC est susceptible de réagir plus vite induisant une disparition plus importante de la phase gazeuse pour elle que pour HCN pouvant amener à des différences dans le profil d'abondance. Compte tenu de l'adsorption des espèces en question sur l'eau sous forme de glace et de l'existence d'une barrière d'énergie pour un seul des chemins, la température pourrait avoir une incidence importante pour le profil d'abondance.

Les réactions d'isomérisation et les réactions radical – molécules neutres dans la glace ont pu ainsi être modélisées avec un code périodique. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un code périodique, habituellement du domaine de la catalyse hétérogène standard, est utilisé pour étudier l'isomérisation HCN/HNC. Ce modèle du solide pourrait également être employé pour étudier un troisième type de réaction du milieu interstellaire, les réactions d'hydrogénation de chaînes carbonées ; nous avons pu commencer à l'utiliser à cet usage. L'apport d'un tel modèle pour de telles réactions nous paraît très important, même si ce type de modélisation est difficile. L'étude de l'hydrogénation de CH_3NC serait un bon candidat, car des modèles PCM pour incorporer l'effet du solide ont été utilisés sans parvenir à éclairer les résultats expérimentaux. Le modèle périodique pourrait apporter un nouveau éclairage. Le modèle pourrait donc être appliqué dans les cas où des modèles plus simples se sont avérés limités pour apprécier la complexité des grains du milieu interstellaire.

Notre travail a montré que la chimie théorique est un outil utile à l'astrochimiste et permet de contribuer à mieux comprendre le rôle des glaces interstellaires dans la formation des molécules

complexes. En particulier les modèles du solide montrent leur atout pour étudier cette interaction entre molécules et glaces. Le rôle catalytique des glaces a pu de cette façon être mis en avant de même que la réactivité de la glace d'eau ait pu révéler un rôle de réservoir d'espèces chimiques sous l'influence des rayons cosmiques. Le travail mené n'a pas pu être confronté en revanche au comportement dynamique de la dissipation d'énergie ou de transmetteur d'énergie du solide, une évaluation des temps caractéristiques d'équilibration permettrait de mieux caractériser l'effet des barrières cachées et de mieux comprendre les transferts d'énergie par le solide d'une zone à l'autre du solide observés.



Crab Nebula, (NASA ID: PIA17563)

RESUME

RESUME

La réactivité du milieu interstellaire, grâce aux avancées récentes, est un thème de recherche qui s'est découvert une nouvelle jeunesse. De nouveaux processus et de nouveaux environnements sont envisagés pour les molécules du cosmos, ceux-ci sont donc l'objet de nombreuses études pour quantifier et qualifier ce nouveau pan de la réactivité astrochimique. La découverte de molécules complexes organiques oblige la communauté à envisager de nouveaux chemins réactionnels possibles. Parmi ces molécules complexes une partie se détache des autres, les molécules prébiotiques. Dans la recherche de l'origine de la vie, une importance toute particulière est donnée à l'apparition des molécules importantes pour le vivant. Le champ de la chimie prébiotique a pour but de découvrir les mécanismes et conditions d'apparition des molécules qui ont permis la vie. Des précurseurs de molécules importantes du vivant ont été observés dans l'espace et l'apparition de toutes ces molécules n'est pas encore tout à fait compris. Les conditions extrêmes du milieu interstellaire voient pourtant la possibilité de former des grains de glaces constitués de molécules volatiles, parmi lesquelles l'eau est surabondante. Ces grains de glace ont été découverts comme étant le siège d'une réactivité importante et il est nécessaire pour la communauté astrochimique de comprendre ce rôle des glaces dans les processus réactionnels du milieu interstellaire.

De nombreuses techniques sont employées pour répondre à ces questions. Parmi celles-ci, les méthodes de chimie quantique sont des techniques essentielles pour la communauté d'astrochimistes. Le développement récent des moyens de calcul a débouché sur des capacités décuplées de ceux-ci permettant de développer des modèles de chimie théorique appliqués à des systèmes bien plus complexes. Des modèles du solide ont pu ainsi émerger et notre manuscrit fournit un exemple des informations que ceux-ci peuvent obtenir sur la nature et le rôle des solides dans le milieu interstellaire.

Nous avons pu démontrer que ces modèles apportent des informations nouvelles sur la réactivité qui a lieu sur les grains de glace dans l'espace. Nos études ont pu révéler la possibilité pour HNC de s'isomériser en HCN sur la surface de glace avec une barrière de 2,5 kcal/mol tandis qu'elle se fait sans barrière dans des cavités de la glace d'eau. La possibilité d'une telle isomérisation dans les glaces d'eau cosmiques a été révélée grâce au modèle périodique de la glace d'eau. L'abaissement de l'énergie d'isomérisation, voir l'éventualité d'une isomérisation spontanée dans les cavités, pourrait avoir des incidences sur le rapport d'abondance [HNC:HCN] dans les différentes régions du milieu interstellaire.

Ce présent manuscrit dévoile que la molécule HNC est également impliquée dans un chemin réactionnel aboutissant à la formation de la formamide. Cette dernière molécule est un précurseur central de la chimie du vivant, et le travail présenté démontre sa possibilité de formation à la surface de la glace dans les conditions du milieu interstellaire. Le mécanisme général repose sur la production de radicaux OH à la surface de la glace d'eau sous l'influence des rayons cosmiques et la réaction avec la molécule HNC. Le mécanisme engage un transfert de proton et l'exposition de la glace aux atomes d'hydrogènes provenant de la phase gazeuse. En revanche pour HCN la réaction exhibe une barrière d'énergie de 4,9 kcal/mol.

De ces deux études ressort un rôle catalytique manifeste de la glace d'eau dans les réactions de surface et au cœur du solide.