



HAL
open science

Processus d'hydrogénation atomique dans le milieu interstellaire

Noëllie Tieppo

► **To cite this version:**

Noëllie Tieppo. Processus d'hydrogénation atomique dans le milieu interstellaire. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS483 . tel-04028786

HAL Id: tel-04028786

<https://theses.hal.science/tel-04028786>

Submitted on 14 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

ED 388 : Ecole doctorale de chimie physique et analytique de Paris
Centre

Laboratoire de Chimie Théorique

Processus d'hydrogénation atomique dans le milieu interstellaire

Par Noellie Tieppo

Thèse de Doctorat de Chimie Théorique

Dirigée par Olivier Parisel

Présentée et soutenue publiquement le 12 Décembre 2022

devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------|-------------------------------|--------------------|
| M. Jean-Hugues FILLION | Pr. SU | Président du jury |
| M. Aude SIMON | DR CNRS | Rapporteur |
| M. François DULIEU | Pr. Univ. Cergy | Rapporteur |
| M. Claire PIRIM | MdC Univ. Lille | Examineur |
| M. Thierry STOECKLIN | DR CNRS | Examineur |
| M. Pilar REDONDO | Pr. Univ. Valladolid, Espagne | Examineur |
| M. Olivier PARISEL | DR CNRS | Directeur de thèse |



Sauf mention contraire ponctuelle, ce travail est sous licence

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

"Un sourd, en lisant cette petite histoire, avoua que les aveugles avaient eu tort de juger les couleurs ; mais il resta ferme dans l'opinion qu'il n'appartient qu'aux sourds de juger la musique."

Voltaire, PETITE DIGRESSION

Résumé

De nombreuses molécules organiques complexes (COMs) sont observées dans le milieu interstellaire (MIS) ; pourtant les connaissances actuelles amènent à conclure qu'elles ne peuvent toutes se former en phase gazeuse où la plupart des réactions de formation supposées présentent des barrières d'activation. Le rôle catalytique possible des grains interstellaires est notamment toujours soumis à débat.

Nous avons développé un modèle capable de décrire le comportement d'un hydrogène adsorbé à la surface de glaces d'eau et dont la simplicité permet de s'affranchir des coûteux calculs en phase solide ainsi que de la question épineuse de la structure précise des glaces du MIS.

Notre étude commence avec l'utilisation d'un système aussi proche que possible de l'expérience : une bicouche de 24 molécules d'eau obtenue par découpe de la glace cristalline, sur laquelle un hydrogène atomique est adsorbé. La dimension de ce système nous contraint à l'utilisation de méthodes DFT. Pour simplifier l'environnement chimique nous avons extrait le site réactionnel, réduisant le nombre de molécules d'eau jusqu'à une seule. Nous utilisons le complexe $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ comme modèle pour représenter un hydrogène atomique adsorbé à la surface d'un manteau de glace ; ceci permet l'utilisation de calculs quantiques de haut niveau, de type couplé-cluster CCSD et CCSD(T) pour affiner nos estimations.

Nous avons étudié ainsi la formation d'espèces clés du MIS par hydrogénation atomique à la surface des manteaux de glace : le méthanol, les amides N-fonctionnalisées et la méthylamine. Nous montrons que les réactions d'hydrogénation ne sont permises que si l'hydrogène atomique est pré-adsorbé sur la glace, celle-ci jouant alors le rôle de réservoir d'hydrogène atomique.

Le processus d'hydrogénation se trouve ainsi divisé en deux étapes élémentaires successives : d'abord l'adsorption de l'hydrogène sur la glace, puis son transfert sur une molécule non saturée. Pour permettre cette seconde étape, il apparait que le paramètre clé est la position du système initial $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ + co-réactant sur l'échelle globale d'énergie. Quand l'hydrogène est pré-adsorbé sur la glace avant de réagir avec un partenaire provenant de la phase gazeuse, l'énergie du système est assez haute le long

du chemin réactionnel pour s'affranchir des barrières d'activation.

En conclusion, nous avons utilisé l'entité $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ comme modèle simple mais signifiant d'un réservoir d'hydrogène adsorbé sur la surface des glaces. Ce modèle local, indépendant de la structure de la glace d'eau, permet de rendre compte d'une réaction d'hydrogénation directe et efficace (sans barrière) pour les composés suivants : CO, HNCO, CH_3NCO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ et CN, conduisant à CH_3OH , H_2NCHO , CH_3NHCHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHO}$ et CH_3NH_2 , respectivement. Cette approche permet d'envisager l'hydrogénation atomique à la surface des grains comme source de complexification des molécules organiques à partir de molécules insaturées déjà détectées dans le MIS.

Summary

Numerous complex organic molecules (COMs) are observed in the interstellar medium (ISM). Nevertheless our current knowledge leads to conclude that they cannot all be formed in gas phase as most of the formation reactions implied present activation barriers along their formation paths. As a matter of fact the possible catalytic role of interstellar grains is still at debate.

We have developed a model able to account for the behavior of an hydrogen adsorbed at the surface of water ices and whose simplicity allows to get rid of both, expensive solid state calculations and the tricky issue of the exact structure of the ISM ices.

Our study begins with the use of a system as close as possible to experiment : a 24 water molecules bi-layer obtained by cutting a slab into cristalline ice, on which is adsorbed an atomic hydrogen. The size of this system constrains to use only DFT methods. In order to simplify the chemical environment we have extracted the reaction site, downsizing the number of water molecules to only one. We used the $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ complex as a model to represent an atomic hydrogen adsorbed at the surface of an icy mantle. This allows the use of high level quantum calculations such as CCSD and CCSD(T) coupled-cluster approaches to refine our estimates.

We have looked at the formation of key species of the ISM by atomic hydrogenation at the surface of icy grain mantles : methanol, N-substituted amides and methylamine. We show that hydrogenations are only allowed if the atomic hydrogen is first adsorbed on ice which then plays the role of an atomic hydrogen reservoir.

The hydrogenation process is therefore divided into two primary successive steps : first the adsorption of an hydrogen on ice, then its transfer onto an unsaturated molecule. The key parameter to allow this second step is the position of the $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ + co-reactant initial system on the global energy scale. When H is pre-adsorbed on the ice, the system appears to be high enough in energy along the reaction path to emancipate from activation barriers.

To conclude, we have used the $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ entity as a simple but significant model of a reservoir of atomic hydrogen adsorbed at the surface of ices. This local

model, independent of the water ice structure, makes it possible to report on a direct and efficient hydrogenation for the following compounds : CO, HNCN, CH₃NCO, C₂H₅NCO, and CN, leading to CH₃OH, H₂NCHO, CH₃NHCHO, C₂H₅NHCHO, and CH₃NH₂, respectively. This approach allows us to consider atomic hydrogenation at the surface of grains as a source of increasing complexity of organic molecules from unsaturated molecules already detected in the ISM.

Remerciements

J'ai mené les travaux présentés dans cette thèse au laboratoire de chimie théorique de Sorbonne Université. Je souhaite donc remercier le directeur, M. Piquemal de m'y avoir accueilli.

Je remercie aussi mon directeur de thèse, Olivier Parisel, sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu.

A Yves Ellinger et Françoise Pauzat, je souhaite témoigner ma reconnaissance mais surtout mon admiration. Ils ont su m'accompagner dans les moments de doute avec bienveillance et me pousser à avancer. La nostalgie m'envahit lorsque je réalise que notre collaboration touche à sa fin.

Ensuite, je veux remercier Isabelle Fourré qui m'a initié à l'astrochimie et a toujours été à mon écoute depuis. Je remercie aussi Julien Pilmé qui m'a accordé sa confiance pour enseigner dans les cours dont il avait la responsabilité et m'avoir toujours accueillie avec un sourire.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de me lire. D'abord, M. J-H Fillion qui en plus de présider ce jury a assisté à mes comités de suivi. Ensuite, les rapporteurs Mme A. Simon et M. F Dulieu qui ont la lourde tâche de rédiger un rapport suite à leur lecture. Je remercie T. Stoecklin de prendre le temps de venir assister à ma soutenance. Enfin, Pilar Redondo avec qui j'ai pu collaborer et qui a le courage de faire le déplacement depuis l'Espagne.

Enfin, je le remercie en dernier et pourtant c'est à lui que je dois le plus. Merci mon mari pour ton soutien, tes relectures assidues et l'ensemble des figures de ce manuscrit. Sans toi, ce manuscrit n'aurait probablement jamais vu le jour.

Table des matières

| | |
|--|-------------|
| Résumé | ii |
| Summary | v |
| Remerciements | vii |
| Table des matières | viii |
| Introduction générale | 1 |
| 0.1 Bibliographie | 3 |
| 1 Contexte astrophysique | 5 |
| 1.1 Les origines de l'astrochimie | 5 |
| 1.2 La chimie du milieu interstellaire | 7 |
| 1.2.1 Composition chimique | 7 |
| 1.2.2 Les différentes régions du milieu interstellaire | 7 |
| 1.2.3 Grains interstellaires | 10 |
| 1.2.4 Mécanismes d'hydrogénation à la surface des grains | 11 |
| 1.3 Bibliographie | 14 |
| 2 Outils théoriques | 17 |
| 2.1 Approximations usuelles - Méthode Hartree-Fock | 17 |
| 2.2 Méthodes post-Hartree-Fock | 19 |
| 2.3 Méthode de la fonctionnelle de la densité | 20 |
| 2.4 Les bases | 23 |
| 2.5 Bibliographie | 25 |
| 3 Modélisation de l'adsorption de l'hydrogène atomique à la surface de la glace | 27 |
| 3.1 Les glaces | 27 |
| 3.2 L'hydrogène dans le milieu interstellaire | 30 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3 | Adsorption d'un hydrogène à la surface des glaces | 30 |
| 3.3.1 | Dans la littérature | 30 |
| 3.3.2 | Modélisation d'un hydrogène adsorbé à la surface d'un manteau de glace : des clusters $H(H_2O)_n$ à H_3O | 31 |
| 3.3.3 | Implications pour la réactivité | 39 |
| 3.4 | Bibliographie | 40 |
| 4 | Formation d'amides N-substituées par hydrogénation à la surface des glaces | 43 |
| 4.1 | Etat des lieux | 43 |
| 4.2 | Résultats | 47 |
| 4.2.1 | Formation des amides N-fonctionnalisées par hydrogénation en phase gazeuse | 47 |
| 4.2.2 | Hydrogénation de HNCO à la surface d'une couche de glace | 48 |
| 4.2.3 | Utilisation du modèle pour traiter l'hydrogénation de HNCO | 51 |
| 4.2.4 | Extension à la formation des amides N-fonctionnalisées | 53 |
| 4.3 | Conclusion | 58 |
| 4.4 | Bibliographie | 60 |
| 5 | Formation du méthanol à la surface des glaces | 63 |
| 5.1 | Etat des lieux | 64 |
| 5.1.1 | Résultats théoriques | 64 |
| 5.1.2 | Résultats expérimentaux | 67 |
| 5.2 | Résultats | 68 |
| 5.2.1 | Le rôle majeur de la chronologie d'adsorption | 68 |
| 5.2.2 | Recherche d'un modèle efficace | 73 |
| 5.3 | Conclusion | 78 |
| 5.4 | Bibliographie | 80 |
| 6 | Formation de la méthylamine | 83 |
| 6.1 | Etat des lieux | 83 |
| 6.2 | Résultats | 87 |
| 6.2.1 | Etape 2 : $H_{ads} + HCN/HNC \longrightarrow H_2CN$ | 87 |
| 6.2.2 | Etape 4 : $H_{ads} + H_2CNH \longrightarrow H_2CNH_2/H_3CNH$ | 90 |
| 6.2.3 | Conclusion | 90 |
| 6.3 | Bibliographie | 92 |
| | Conclusion générale | 94 |

| | |
|---|------------|
| Annexes | 97 |
| A Hydrogénation atomique dans une cavité de la glace | 97 |
| A.1 Effets de solvants | 97 |
| A.2 Utilisation d'un modèle continu polarisable pour représenter une réaction en cavité | 98 |
| A.3 Bibliographie | 101 |
| Table des figures | 104 |
| Liste des tableaux | 106 |

Introduction générale

La théorie d'une origine exogène de l'apparition du vivant sur Terre implique l'apport de molécules organiques complexes (COMs) d'origine extraterrestre à la chimie de la Jeune Terre. Il se pourrait même que la quantité de COMs extraterrestres soit de trois ordres de grandeur supérieure à celle formée à la surface de la Terre (Chyba & Sagan, 1992 ; Ehrenfreund et al., 2002 ; Suzuki et al., 2018). Ainsi, la compréhension de la chimie prébiotique passe par l'étude de la diversité des COMs au sein du milieu interstellaire (MIS).

Dans les régions froides et denses du MIS, la surface des grains de poussière se couvre d'un manteau de glace par accréation d'atomes et de molécules depuis la phase gazeuse. Au fil des études, un consensus a émergé selon lequel la formation des COMs est favorisée à la surface de ces glaces (Ehrenfreund & Charnley, 2000). Cependant, la nature du rôle catalytique des glaces reste soumise à débat.

Le travail mené au cours de cette thèse porte sur le processus le plus simple de complexification : l'addition d'un atome d'hydrogène. En effet, il est admis que de nombreuses COMs sont obtenues par saturation en hydrogène de plus petites molécules. Ce processus *a priori* simple présente la plupart du temps une barrière d'activation en phase gazeuse ce qui amène à envisager qu'il a lieu à la surface des manteaux de glaces.

Nous portons un regard nouveau sur les processus d'hydrogénation à l'interface solide-gaz des manteaux de glaces, considérant la glace comme un catalyseur et non comme un simple support. Nous faisons l'hypothèse que les molécules d'eau sont un réservoir d'hydrogène atomique et assistent les réactions d'hydrogénation par la formation d'un complexe de la forme $[H_{\text{ads}} \cdots (H_2O)_n]$, capable de libérer un hydrogène atomique.

En parallèle de l'étude des processus d'hydrogénation à l'interface solide-gaz des glaces, nous nous sommes intéressés à la représentation de cet hydrogène. En effet, la structure des glaces du MIS et leurs interactions avec un atome d'hydrogène restent à définir.

Nous recherchons un modèle capable de décrire le comportement chimique d'un

hydrogène atomique adsorbé sur la glace qui ne dépende pas de la structure des glaces. Nous prenons donc le parti d'utiliser la représentation la plus simple possible : $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$.

Ce manuscrit s'articule en 6 parties. La première partie développe le contexte astrophysique de la recherche menée. La seconde partie présente les outils théoriques utilisés. La troisième partie présente les résultats obtenus sur la modélisation d'un hydrogène atomique adsorbé à la surface de la glace. Les quatrième, cinquième et sixième parties traitent respectivement, en s'appuyant sur le modèle développé au chapitre 3, les cas de la formation à la surface des glaces de trois molécules : les amides N-substituées, le méthanol et la méthylamine.

0.1 Bibliographie

Chyba C., Sagan C., 1992, *Nature*, 355, 125

Ehrenfreund P., Charnley S. B., 2000, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38, 427

Ehrenfreund P., et al., 2002, *Reports on Progress in Physics*, 65, 1427

Suzuki T., Ohishi M., Saito M., Hirota T., Majumdar L., Wakelam V., 2018, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 237, 3

Chapitre 1

Contexte astrophysique

1.1 Les origines de l'astrochimie

Les astronomes ont longtemps considéré que l'espace interstellaire était vide, y faisant référence sous la dénomination de vide interstellaire. Au fil des années, pour tenter d'expliquer que sa lumière nous parvienne, cette théorie a évolué du vide absolu au remplissage complet par l'éther. Finalement, Trumpler suggère pour la première fois en 1930 que l'absorption et la diffusion de la lumière dans le milieu interstellaire (MIS) proviennent de l'interaction de celle-ci avec des électrons libres, atomes, molécules et autres solides de petite taille ; tous présents dans l'espace interstellaire. L'appellation vide interstellaire ne tenait plus puisque la matière est présente dans ce milieu. Le terme choisi pour le désigner est milieu interstellaire. Toujours selon Trumpler, l'origine de l'extinction de la lumière serait quant à elle due aux poussières dont la présence fut mise en évidence par Slipher (1912). Le milieu interstellaire est donc composé d'un mélange de gaz et de poussières.

Concernant l'étude de la phase gazeuse, dès 1940, les observations des raies d'absorption dans le visible indiquent la présence de CN, CH et CH^+ dans le milieu interstellaire (McKellar, 1940). Mais c'est la spectroscopie radio qui apporte le plus de résultats en commençant par une découverte majeure : l'identification, en 1951, de l'hydrogène atomique H dans le domaine radio à 21 centimètres par Ewen & Purcell. En effet, cette découverte permet de déterminer la quantité de gaz au sein de notre Galaxie et des propriétés physiques telles que sa température (inférieure à 100 K). L'hydrogène moléculaire (H_2) n'est observé qu'en 1970 par Carruthers. C'est la forme majoritaire de l'hydrogène dans les régions dominées par les poussières.

A cette époque, ces petites molécules diatomiques sont considérées comme des fragments de désintégration des molécules présentes à la surface des grains interstellaires ; la communauté considérant toujours que les conditions de l'espace interstellaire sont

trop extrêmes pour permettre l'émergence de molécules polyatomiques. Le changement de paradigme s'opère dans les années 1960, lorsque des radioastronomes découvrent la molécule OH en 1963. Dans les mêmes années, des molécules telles $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$ (Cheung et al., 1969), H_2CO (Snyder et al., 1969), NH_3 (Cheung et al., 1968) sont détectées.

Le rythme de détection des molécules s'intensifie à partir des années 1970 avec le développement des récepteurs radio en ondes millimétriques. En effet, c'est dans ce domaine de longueur d'onde que se produit le plus grand nombre de détections. Pour exemple, la reconversion du télescope infrarouge de Kitt Peak (Arizona, USA) en radiotélescope permet, en une semaine, la détection de 6 nouvelles molécules dont le monoxyde de carbone CO par Wilson et al. (1970). Depuis, les progrès techniques ont mené à l'identification de plus de 200 molécules (Müller et al., 2001 ; 2005 ; Endres et al., 2016 ; McGuire, 2018) dans le MIS, composées de 2 à 70 atomes.

Le milieu interstellaire se compose de gaz et de poussières. Les informations connues sur ces dernières proviennent principalement d'observations dans l'ultra-violet et l'infrarouge réalisées avec le satellite européen ISO. Il a notamment permis d'y détecter différents minéraux et d'en déduire qu'elles sont constituées de grains silicatés et carbonés. Dans les milieux froids, les grains sont recouverts de glaces. On trouve aussi, au sein de cette poussière, des espèces de plus petite taille telles que le fullerène C_{60} ou les hydrocarbures aromatiques poly-cycliques (PAH).

La connaissance de la composition du MIS ne cesse de croître et mène à s'interroger sur les conditions de formation des molécules détectées. L'astrochimie, à l'interface entre l'astronomie et la chimie, étudie la formation, l'interaction et la destruction de ces molécules. En effet, la compréhension des processus de production et de destruction des molécules détectées dans le MIS permet de contraindre les conditions physiques du MIS et de mieux appréhender les questions de l'histoire de l'Univers et de l'origine de la vie. Pour exemple, en 2019, l'urée qui est formée sur Terre par dégradation de trois acides aminés (l'arginine, la citrulline et l'ornithine) est observée dans le MIS (Belloche et al., 2019). Dans le contexte de la chimie prébiotique, l'observation d'acides aminés dans le MIS corroborerait une théorie exogène de l'apparition du vivant. Cependant, en dépit de la présence de leurs précurseurs chimiques (Endres et al., 2016 ; Herbst & Van Dishoeck, 2009), aucun acide aminé ne s'est vu attribuer de raie spectrale issue du MIS à ce jour.

1.2 La chimie du milieu interstellaire

1.2.1 Composition chimique

| Élément | Abondance | Élément | Abondance |
|---------|----------------------|---------|----------------------|
| H | 1,00 | Mg | $4,0 \times 10^{-5}$ |
| He | 0,085 | Al | $2,8 \times 10^{-6}$ |
| C | $2,7 \times 10^{-4}$ | Si | $3,2 \times 10^{-5}$ |
| N | $6,8 \times 10^{-5}$ | S | $1,3 \times 10^{-5}$ |
| O | $4,9 \times 10^{-4}$ | P | $2,6 \times 10^{-7}$ |
| Na | $1,7 \times 10^{-6}$ | Fe | $3,2 \times 10^{-5}$ |

TABLE 1.1 – Abondances solaires élémentaires par rapport à l’hydrogène (Nieva & Przybilla, 2012).

La palette atomique identifiée dans le MIS est très réduite par rapport à celle de la Terre. Le MIS se compose de 90% d’hydrogène et de 8% d’hélium. Les autres éléments sont présents en abondance inférieure au pourcent et sont tous classés dans la catégorie "métaux". Les éléments essentiels à la formation des molécules prébiotiques (C, N, O, P et S) ont une abondance relative à celle de l’hydrogène de l’ordre de $10^{-4} - 10^{-5}$. Le tableau 1.1 présente les abondances solaires relatives à l’hydrogène, déterminées par analyse spectrale des atmosphères stellaires. Elles sont habituellement considérées comme s’appliquant au MIS (Grevesse et al., 2007 ; Nieva & Przybilla, 2012 ; Dishoeck, 2014).

L’hydrogène, l’hélium et le lithium sont des produits de la nucléosynthèse primordiale. D’abondance bien inférieure, les éléments plus lourds se forment principalement au cœur des étoiles.

1.2.2 Les différentes régions du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire est constitué de gaz et de poussières répartis de façon inhomogène. On distingue plusieurs régions aux conditions très variées (les pressions et températures régnant dans ces régions sont résumées dans le tableau 1.2) :

| Région du MIS | Température (Kelvin) | Densité particules par cm^3 |
|---------------------|-------------------------|---|
| Nuages diffus | 10 - 100 | 50 - 100 |
| Nuages moléculaires | 10 - 20 | $10^3 - 10^5$ |
| Nuages ionisés | 10 000 | $1 - 10^6$ |
| Milieu coronal | $10^5 - 10^6$ | $10^{-4} - 10^{-3}$ |
| Milieu inter-nuages | $10^3 - 10^4$ | 0.1 |

TABLE 1.2 – Pressions et températures caractéristiques dans les différentes régions du MIS.

- **Nuages diffus (HI)** : cette région se caractérise par une faible densité (une centaine de particules/ cm^3) et une très faible température (quelques dizaines de Kelvin). Son constituant principal est l'hydrogène atomique neutre. Quelques petites molécules telles que OH, CH et CO y sont détectées. Les rayonnements ultra-violet présents dans cette région ionisent le carbone, le soufre et le silicium mais ne parviennent pas à ioniser l'hydrogène.
- **Nuages moléculaires** : cette région se caractérise par une température proche de 10 Kelvin et une densité de l'ordre de 10^3 à 10^5 particules/ cm^3 . Ces nuages sont le résultat de la coalescence de nuages diffus. Les poussières qui les constituent absorbent une grande partie de la lumière des étoiles. La majorité des molécules observées dans le MIS le sont dans ce milieu car l'opacité aux rayons ultraviolets protège les molécules qui s'y forment.
- **Nuages ionisés (HII)** : cette région se caractérise par une température proche de 10 000 Kelvin et une densité allant de 1 à 10^6 particules/ cm^3 . Ces régions se situent au sein des nuages moléculaires et ont pour constituant principal l'ion hydrogène (H^+). En effet, le rayonnement ultra-violet en provenance d'étoiles proches fournit des photons d'énergie supérieure à celle d'ionisation de l'atome de d'hydrogène (13,6 eV).
- **Régions de photodissociation (PDR)** : ces régions se caractérisent par des températures comprises entre 20 et 100 K (Hollenbach & Tielens, 1999). Elles sont majoritaires dans le MIS dont seuls les nuages moléculaires et les régions HII diffèrent significativement. Dans les PDR, l'irradiation UV par les étoiles environnantes permet l'ionisation des molécules. Les températures de ces régions apportent suffisamment d'énergie pour permettre des mécanismes de photodis-

sociation et des réactions chimiques à faible barrière d'activation¹. Ainsi ces milieux sont propices à l'étude de nombreux processus physico-chimiques du MIS. Cependant, les énergies mises en jeu dans ces processus sont supérieures à celles impliquées dans les nuages moléculaires ou les nuages diffus, moins denses et moins chauds.

- **Régions de photodissociation denses** : interface intermédiaire entre les nuages moléculaires et les zones HII. La température y est élevée car il s'agit de l'interface intermédiaire entre un nuage moléculaire, avec $20 < T < 100$ K d'une part, et une région HII, avec $T \simeq 10^4$ K. La densité de particules y est plus élevée que dans un nuage moléculaire. Lorsque l'on se rapproche du cœur du nuage moléculaire, le rayonnement UV décroît. L'énergie provenant des rayonnements diminue fortement. Ainsi, l'hydrogène, présent sous la forme H^+ dans la zone HII, est neutralisé et passe sous sa forme atomique, H (HI), et enfin sous sa forme moléculaire H_2 . De manière analogue, C^{2+} se transforme en C^+ puis C. Cette neutralisation mène à la formation de CO. Par ailleurs, il a été constaté que O demeure majoritairement à l'état monoatomique.

La signature spectrale de ces milieux est dominée par les raies CII (Russell et al., 1980a ; b) et OI (Melnick et al., 1979 ; Boreiko & Betz, 1996). La présence de H_2 est mise en évidence par spectroscopies ro-vibrationnelle et rotationnelle. La spectroscopie infra-rouge révèle la présence de composés aromatiques dont les PAH.

- **Milieu coronal** : ce milieu résulte d'une supernova, l'explosion d'une étoile massive, ou bien de l'émission de gaz par une étoile jeune. Ainsi, le gaz émis a une température de l'ordre de 10^5 K (Richter, 2004). La densité des particules est comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} particules/cm³. La température est alors trop élevée pour que subsistent des corps composés. Seuls des atomes ou ions sont présents dans les couronnes galactiques. On peut citer comme exemple d'ions C^{3+} ou O^{5+} . Le gaz dit « coronal » est émis par « bulles ». Ces bulles sont observables au moyen de leur émission de rayons X.
- **Milieu inter-nuage** : entre les régions HI (principalement constituées d'hydrogène moléculaire, HI, Churchwell & Anderson, 1985) se trouve le milieu inter-nuage. Le rayonnement photonique des étoiles environnantes ionise partiellement ce milieu. En outre, la température y régnant est comprise entre 10^3 et 10^4 K. La densité de particules est parmi les plus faibles avec 0,1 particules/cm³. Celles-ci sont par conséquent très distantes les unes des autres. Ainsi, la capture d'un

1. A titre d'illustration $20 < T < 100$ K \Leftrightarrow $0,04 < k_B T < 0,20$ kcal/mol.

électron pour la neutralisation est peu probable. La faible densité de particules implique également l'absence d'émission de lumière observable.

- **Enveloppes circumstellaires et nébuleuses planétaires** : à proximité d'étoiles, ces zones gazeuses et chaudes révèlent une grande variété de molécules. C'est le cas, par exemple, de l'enveloppe circumstellaire de la géante rouge IRC+10216 (Leão et al., 2006 ; HCO^+ , C_2H , C_4H , HC_5N et CO).

1.2.3 Grains interstellaires

Dans les zones de formation des étoiles et des planètes, de nombreuses réactions chimiques ont lieu là où les interactions gaz-grain sont possibles parallèlement à celles issues de phase purement gazeuse (Dishoeck, 2014). En effet, malgré leur supposée inaction catalytique, les grains interstellaires constituent des réservoirs atomiques et moléculaires à la surface desquels les réactifs sont retenus sur des échelles de temps bien plus longues que la durée d'une collision entre deux réactifs dans un nuage gazeux. Nous comprenons alors qualitativement que la cinétique chimique s'en trouve favorisée.

Il y a débat dans la communauté scientifique autour de la composition des grains interstellaires. En effet, les météorites tombées sur Terre sont les seuls exemples physiques pouvant être étudiés en laboratoire. Ce sont les objets les plus proches de ce que pourraient être les grains interstellaires. Néanmoins, leur représentativité des grains du MIS est biaisée par la sélection (notamment en taille) ayant lieu lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre (Draine, 2003). Certaines météorites, sous l'effet de la chaleur générée par friction avec l'air, subissent une vaporisation complète. Ainsi, seules les météorites les plus volumineuses conduisent à un reliquat tombant sur Terre. Par conséquent, les seules données authentiques et non-biaisées disponibles pour les grains interstellaires sont les données spectroscopiques d'émission, extinction et diffusion.

La taille des grains interstellaires a été modélisée d'après leur observation à diverses longueurs d'ondes. Il semble qu'ils soient constitués de carbone et de silicates. Leur taille est comprise entre 0,01 et 10 μm . De plus, la polarisation de la lumière traversant les disques proto-planétaires étudiés semble indiquer que les grains sont généralement oblongs et non sphériques.

A ce jour, la porosité des grains est inconnue, bien qu'elle pourrait être déterminante dans la mesure où elle influencerait la surface spécifique des grains. Par ailleurs, cette surface accueille des sites de physisorption mais également des sites de chemisorption. En effet, la matière organique amorphe, notée a-C(:H), pourrait constituer une partie de la surface des grains selon le modèle de Jones et al. (2013) ; les grains interstellaires sont composés d'un cœur riche en silicates et en éléments carbonés (Jones et al., 2013). Lorsqu'ils se situent dans un nuage moléculaire, ce cœur est recouvert

d'un manteau de glace qui se compose d'un mélange d'eau et d'autres molécules absorbées depuis le gaz environnant (voir figure 1.1). Ce manteau se sublime aux alentours de 100 K et n'est donc présent que dans les zones froides du MIS.

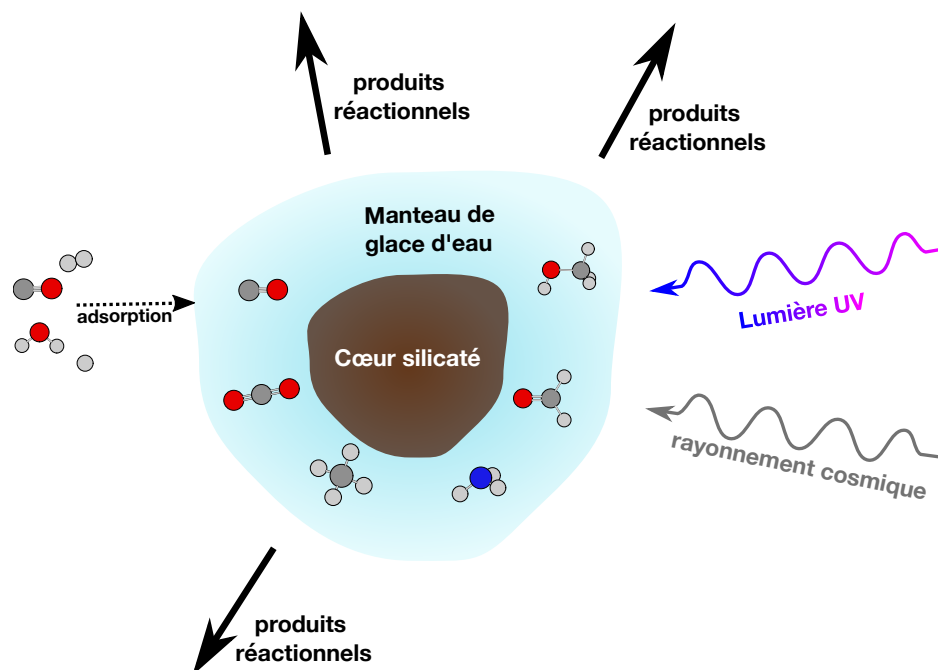


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'un grain interstellaire.

1.2.4 Mécanismes d'hydrogénation à la surface des grains

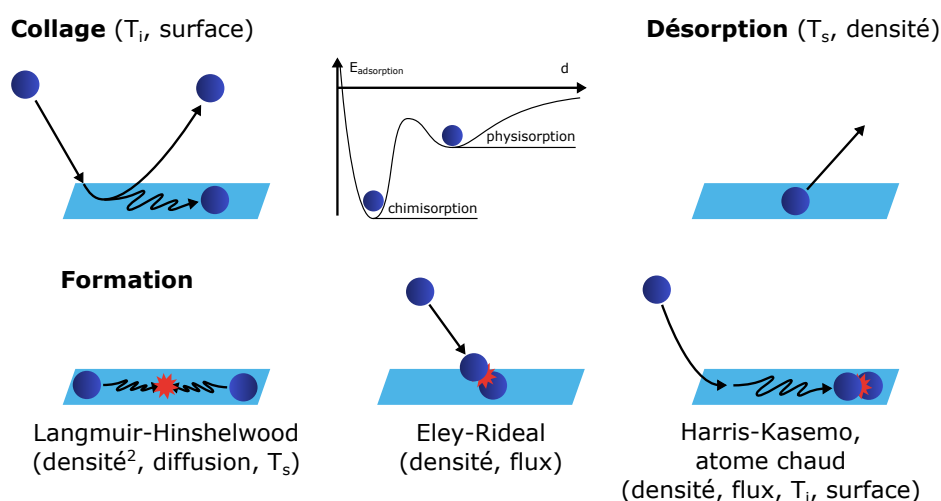


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des mécanismes et processus impliqués dans les réactions d'hydrogénation à la surface des manteaux de glace recouvrant les grains interstellaires. Entre parenthèse les paramètres importants. T_i : température d'incidence, T_s : température surface.

Les mécanismes d'interaction gaz-grain impliqués dans les réactions d'hydrogénation à l'interface et utiles à la suite de cette thèse sont présentés figure 1.2 :

- **Collage des atomes** : pour que le grain soit impliqué dans la réactivité, il faut qu'au moins un des atomes soit collé à sa surface. Le coefficient de collage représente la probabilité qu'un atome provenant de la phase gazeuse soit capturé par une surface lorsqu'il la percute. La capture de cet atome dépend de nombreux paramètres tels que l'énergie cinétique de l'atome, la température de la surface, la structure de la surface, l'énergie d'adsorption, cette dernière étant définie comme l'énergie de liaison entre les atomes et la surface. Le type de liaisons formées avec la surface permet de qualifier l'adsorption. Si la liaison entre les atomes et la surface est de type Van de Waals, on parle de physisorption. Si la liaison est de type covalente, on parle de chimisorption.
- **Processus de désorption** : la désorption des atomes s'effectue spontanément par agitation thermique. Le temps de résidence des atomes est donc limité. Ce phénomène peut empêcher d'atteindre une densité atomique suffisante pour permettre la réaction. Ce phénomène dépend principalement de la température de la surface, de l'énergie d'adsorption et de la structure de la surface.
- **Processus de diffusion** : la diffusion résulte soit de l'agitation thermique classique (*thermal hopping*) soit de l'effet tunnel (ou diffusion quantique). Ce processus permet aux atomes d'être mobiles sur la surface et de pouvoir rencontrer d'autres atomes avec lesquels réagir, ou d'atteindre des sites d'adsorption plus favorables énergétiquement et augmenter ainsi leur temps de résidence sur la surface. Ce processus est influencé par la température du grain et l'énergie d'adsorption. L'effet tunnel permet le passage d'un site de physisorption à un site de chimisorption.
- **Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH)** : ce mécanisme implique deux atomes adsorbés et mobiles sur le grain. Son efficacité est proportionnelle au carré de la densité d'atomes adsorbés et est influencée par l'efficacité de la diffusion (i.e. énergie d'adsorption et température de la surface, T_s).
- **Mécanisme de Eley-Rideal (ER)** : ce type de mécanisme repose sur la collision entre un atome de la phase gazeuse et un atome adsorbé sur la surface du grain. Son efficacité dépend de la densité d'atomes adsorbés, du flux d'atomes incidents et de la température de la phase gazeuse.
- **Mécanisme de Harris Kasemo** : ce processus est intermédiaire. Il décrit un processus pour lequel une partie de l'énergie cinétique incidente d'un atome

est utilisée pour diffuser sur la surface. Ce mécanisme, contrairement au mécanisme LH, utilise une mobilité non thermique. Son efficacité est influencée par la densité atomique de la surface et la distance parcourue par les atomes lors de leur adsorption. Cette distance dépend de la température de la phase gaz et des température, énergie d'adsorption et structure de la surface.

1.3 Bibliographie

- Belloche A., Garrod R. T., Müller H. S. P., Menten K. M., Medvedev I., Thomas J., Kisiel Z., 2019, *Astronomy & Astrophysics*, 628, A10
- Boreiko R., Betz A., 1996, *The Astrophysical Journal*, 464, L83
- Carruthers G. R., 1970, *The Astrophysical Journal*, 161, L81
- Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D., Welch W. J., 1968, *Physical Review Letters*, 21, 1701
- Cheung A. C., Rank D. M., Townes C. H., Thornton D. D., Welch W. J., 1969, *Nature*, 221, 626
- Churchwell E., Anderson K., 1985, *Astronomy*, 13, 66
- Dishoeck E. F. v., 2014, *Faraday Discussions*, 168, 9
- Draine B., 2003, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41, 241
- Endres C. P., Schlemmer S., Schilke P., Stutzki J., Müller H. S. P., 2016, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 327, 95
- Ewen H. I., Purcell E. M., 1951, *Astronomical Journal*, 56, 125
- Grevesse N., Asplund M., Sauval A. J., 2007, *Space Science Reviews*, 130, 105
- Herbst E., Van Dishoeck E. F., 2009, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 47, 427
- Hollenbach D. J., Tielens A. G. G. M., 1999, *Reviews of Modern Physics*, 71, 173
- Jones A. P., Fanciullo L., Köhler M., Verstraete L., Guillet V., Bocchio M., Ysard N., 2013, *Astronomy & Astrophysics*, 558, A62
- Leão I., De Laverny P., Mékarnia D., De Medeiros J., Vandame B., 2006, *Astronomy & Astrophysics*, 455, 187
- McGuire B. A., 2018, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 239, 17
- McKellar A., 1940, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 52, 187
- Melnick G., Gull G. E., Harwit M., 1979, *The Astrophysical Journal*, 227, L29
- Müller H. S. P., Thorwirth S., Roth D. A., Winnewisser G., 2001, *Astronomy & Astrophysics*, 370, L49

- Müller H. S. P., Schlöder F., Stutzki J., Winnewisser G., 2005, *Journal of Molecular Structure*, 742, 215
- Nieva M.-F., Przybilla N., 2012, *Astronomy & Astrophysics*, 539
- Richter P., 2004, in , *How does the Galaxy Work?*. Springer, pp 129–135
- Russell R. W., Melnick G., Gull G. E., Harwit M., 1980a, *The Astrophysical Journal*, 240, L99
- Russell R. W., Melnick G., Gull G. E., Harwit M., 1980b, *The Astrophysical Journal*, 240, L99
- Slipher V. M., 1912, *Lowell Observatory Bulletin*, 2, 26
- Snyder L. E., Buhl D., Zuckerman B., Palmer P., 1969, *Physical Review Letters*, 22, 679
- Trumpler R. J., 1930, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 42, 214
- Weinreb S., Barrett A. H., Meeks M. L., Henry J. C., 1963, *Nature*, 200, 829
- Wilson R. W., Jefferts K. B., Penzias A. A., 1970, *The Astrophysical Journal*, 161, L43

Chapitre 2

Outils théoriques

La fonction d'onde Ψ d'un système quantique permet de déterminer son état et ses propriétés. Cette fonction d'onde dans l'hypothèse de stationnarité dépend de quatre paramètres : trois variables d'espaces et une de spin. Elle satisfait l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926 ; 1935) :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Cependant, la solution exacte de cette équation ne peut être déterminée en physique atomique que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour tous les autres systèmes, c'est en réalité une fonction d'onde approchée, reposant sur un certain nombre d'approximations, qui est déterminée. Cette résolution s'effectue selon deux grandes approches mathématiques : méthode des variations et méthode des perturbations (Szabo & Ostlund, 2012).

2.1 Approximations usuelles - Méthode Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer permet le découplage entre le mouvement des électrons et celui des noyaux (Born & Oppenheimer, 1927). En effet, la masse du noyau d'un atome étant très élevée par rapport à celle des électrons, sa vitesse de déplacement peut être considérée comme négligeable devant celle des électrons. On suppose donc les noyaux immobiles, ce qui permet de négliger leur énergie cinétique et de considérer les interactions noyaux-noyaux comme étant constantes. On définit donc un hamiltonien électronique \hat{H}_e , une fonction d'onde électronique Ψ_e , dépendant de la position des électrons et des noyaux, et une énergie électronique E_e , ne dépendant que de la position des noyaux, telles que :

$$\widehat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.2)$$

Cette équation est un problème à $3N$ dimensions (N étant le nombre d'électrons du système), ce qui rend sa résolution exacte impossible. L'approximation orbitalaire considère alors que les électrons sont indépendants les uns des autres, c'est-à-dire que l'on néglige les répulsions électrostatiques entre eux. Chacun évolue dans le potentiel « moyen » créé par les autres. Cela permet de simplifier et d'écrire l'hamiltonien électronique du système comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques :

$$\widehat{H}_e = \sum_i^N \widehat{h}_i \quad (2.3)$$

Chacun de ces hamiltoniens devant satisfaire l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde devient quant à elle un produit (produit de Hartree, Ψ_{PH}) de spin-orbitales mono-électroniques, Φ_i :

$$\Psi_{\text{PH}} = \prod_i^N \Phi_i \text{ avec } \forall i, \widehat{h}_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.4)$$

Cette approximation associée au principe d'exclusion de Pauli (pas plus d'un électron ne peut occuper un même état quantique) mène au principe d'antisymétrie : la fonction d'onde est décrite comme un produit anti-symétrisé d'orbitales moléculaires à l'aide d'un déterminant de Slater, Ψ_{Slater} (Pauli, 1925). Pour un système à N électrons :

$$\Psi_{\text{Slater}} = |\Phi_1(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_N(N)\rangle \quad (2.5)$$

$$E_e = \langle \Psi_{\text{Slater}} | \widehat{H}_e | \Psi_{\text{Slater}} \rangle \quad (2.6)$$

On obtient donc un hamiltonien électronique qui se décompose en une première partie mono-électronique traduisant l'énergie cinétique des électrons et leurs interactions avec le noyau, et en une seconde partie bi-électronique traduisant les interactions à deux électrons (Szabo & Ostlund, 2012).

La théorie Hartree-Fock (Hartree, 1928 ; Fock, 1930) utilise le principe variationnel permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée Ψ sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$, E_0 représentant la valeur propre associée à la fonction propre exacte. Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque Ψ est identique à Ψ_0 . L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est

obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant $\langle \Psi_{\text{Slater}} | \hat{H}_e | \Psi_{\text{Slater}} \rangle$. Cette recherche s'effectue de façon itérative en utilisant la procédure du champ auto-cohérent (SCF, *selfconsistent field*) (Szabo & Ostlund, 2012). On appellera énergie HF, E_{HF} , l'énergie calculée à partir de cette méthode.

Cependant, l'approximation orbitale crée une erreur systématique sur l'énergie HF. En effet, cette énergie est obtenue en supposant les électrons indépendants les uns des autres. Or, les électrons sont corrélés : ils se repoussent du fait de leur charge négative et aussi, lorsqu'ils sont de même spin, du fait de leur nature de fermion. L'énergie HF est donc surestimée par rapport à l'énergie du système réel, E_0 . On peut donc définir une énergie de corrélation, E_{Corr} :

$$E_{\text{Corr}} = E_0 - E_{\text{HF}} \quad (2.7)$$

2.2 Méthodes post-Hartree-Fock

L'étude des propriétés électroniques d'un système nécessite la prise en compte de la corrélation électronique. Ainsi, de nouvelles méthodes, dites post-HF, ont été développées dans le but d'améliorer la description HF et de se rapprocher au plus près de l'énergie exacte. Pour ce faire, ces méthodes prennent en compte une part de la corrélation électronique. On peut en citer 3 majeures : la méthode des interactions de configurations (IC), la théorie perturbative de Möller-Plesset (MPPT) et l'approche dite Coupled Cluster (CC).

La méthode des interactions de configurations (IC) repose sur l'optimisation d'une fonction d'onde Φ formée à partir d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. On calcule avec la méthode HF une première configuration qui minimise l'énergie Ψ_0 . A partir de ce premier déterminant de Slater, on en crée d'autres (Ψ_1, Ψ_2, \dots) en déplaçant des électrons des orbitales moléculaires (OM) occupées vers des OM vacantes :

$$\Phi = \sum_i^N \lambda_i \Psi_i \quad (2.8)$$

Les coefficients λ_i sont déterminés par méthode variationnelle. En théorie une IC complète avec une base infinie (cette notion sera expliquée dans la partie 2.4) donne l'énergie exacte. En pratique, pour des questions de coût de calcul, on ne prend généralement en compte que les premières voire les deuxièmes excitations (CIS, CISD...). Si cette méthode a l'avantage d'être variationnelle, elle a le défaut de n'être cohérente en taille que si l'on traite toutes les excitations (IC complète).

Les méthodes *Coupled Cluster* dérivent de l'approche par IC. On commence par calculer les coefficients λ_i des premières excitations à l'aide d'une méthode alternative

à la méthode variationnelle. Les excitations sont générées par un opérateur \hat{e}^T qui agit sur la fonction de référence tirée de la méthode HF, Ψ_{HF} .

$$\hat{e}^T \Psi_{\text{HF}} = \Psi^{\text{CC}} \quad (2.9)$$

Avec, le développement en série de Taylor de l'opérateur exponentiel :

$$\hat{e}^T = 1 + \sum_i \frac{\hat{T}_i^i}{i} \quad (2.10)$$

l'opérateur \hat{T} est défini comme la somme des opérateur d'excitation \hat{T}_j :

$$\text{et } \hat{T} = \sum_j \hat{T}_j \quad (2.11)$$

Ici, \hat{T}_1 est l'opérateur de toutes les excitations simples, \hat{T}_2 est l'opérateur de toutes les excitations doubles,...

Pour des raisons de coût calculatoire, les méthodes couplé cluster ne prennent jamais en compte les excitations au-delà de l'ordre 4. Les calculs n'en sont que très peu impactés car la contribution à l'opérateur T diminue avec l'ordre d'excitation. Les méthodes couplé cluster sont ainsi classées en fonction de l'ordre d'excitation maximal pris en compte (S, D, T, Q). On peut, en plus, traiter les états excités d'ordres supérieurs par une méthode perturbative, moins coûteuse. Par exemple, un calcul CCSD(T) inclut des excitations simples et doubles mais calcule les excitations triples par la théorie des perturbations. Ces méthodes sont parmi les meilleures pour le calcul de la corrélation dynamique¹. Néanmoins, leur coût calculatoire devient très vite prohibitif (coût croissant en N^7 , N étant le nombre d'électrons du système)(Bartlett & Shavitt, 1977 ; Raghavachari et al., 1989).

2.3 Méthode de la fonctionnelle de la densité

Si les méthodes post-HF permettent de prendre en compte la corrélation, cela se fait au prix d'une forte augmentation du coût calculatoire. C'est pourquoi il a été développé

1. Dans l'approximation Hartree-Fock, à cause de l'approximation orbitale, on ne tient pas compte du fait que les positions des électrons sont corrélées. Deux événements 1 et 2 sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. L'approximation H-F prend en compte le fait que les électrons sont des fermions qui se repoussent lorsqu'ils sont de même spin. Par contre, la corrélation des positions électrons due à leur interaction coulombienne (corrélation dynamique) ou aux interférences entre états électroniques quasi-dégénérés (corrélation statique) n'est pas prise en compte. On définit l'énergie de corrélation comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie H-F obtenue pour une base d'OA infinie. Les méthodes d'interaction de configuration permettent de traiter la corrélation dynamique. A l'opposé, les méthodes CAS-SCF décrivent très bien la corrélation statique mais mal la corrélation dynamique

une méthode alternative nommée théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle présente l'avantage d'inclure une part importante de corrélation électronique tout en restant moins gourmande en ressources informatiques que les méthodes post-HF. Les méthodes HF et post-HF expriment l'énergie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde normalisée. La DFT, elle, repose sur des théorèmes établis par Kohn, Sham et Hohenberg qui établissent deux faits cruciaux (Hohenberg & Kohn, 1964 ; Kohn & Sham, 1965 ; Koch & Holthausen, 2015) :

1. tout d'abord, un système à l'état fondamental, ainsi que toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la densité électronique totale $\rho_{x,y,z}$. En particulier, l'énergie est une fonctionnelle de cette densité, i.e. $E = F(\rho)$;
2. ensuite, cet état fondamental est tel que $\rho_{x,y,z}$ minimise l'énergie. Cela équivaut au théorème des variations pour les fonctions d'onde. Ainsi, l'utilisation de la densité électronique permet d'utiliser une fonction, $\rho_{x,y,z}$ à 3 variables au lieu de $3N$ pour calculer l'énergie du système. Cependant, la seule information que l'on ait quant à F est son existence.

La DFT, telle qu'employée par la suite, découle de la méthode de Kohn-Sham. On peut décomposer l'énergie comme la somme de trois termes :

$$E = T(\rho) + V_{Ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (2.12)$$

avec $T(\rho)$, l'énergie cinétique, $V_{Ne}(\rho)$ l'énergie potentielle noyaux-électrons et $V_{ee}(\rho)$ l'énergie potentielle électrons-électrons. Seul le terme $V_{Ne}(\rho)$ peut se déterminer facilement. Les deux autres sont inconnus. Ainsi, la méthode de Kohn-Sham propose d'exprimer la densité en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires. Il faut bien noter que ces orbitales, dites orbitales de Kohn-Sham, ne sont pas les mêmes que les orbitales HF. Les orbitales de Kohn-Sham, Φ_i^{KS} , correspondent à un système fictif d'électrons sans interactions mais ayant la même densité que le système réel. On peut ainsi exprimer une partie de $V_{ee}(\rho)$ sans approximation. L'énergie cinétique, T , s'exprime alors comme la somme de l'énergie cinétique de ce système fictif, T_0 , et d'un terme d'échange et de corrélation, E_{xc} :

$$T = T_0 + E_{xc} \text{ avec } T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \Phi_i^{KS} | \Delta | \Phi_i^{KS} \rangle \quad (2.13)$$

Le terme d'échange-corrélation, E_{xc} , doit dépendre de la distance inter-électrons. C'est la description de ce terme qui représente le défi majeur de la DFT. La résolution repose ensuite sur un calcul SCF similaire à celui réalisé dans le cas de la méthode HF (Kohn & Sham, 1965 ; Hohenberg & Kohn, 1964 ; Perdew, 1991). Diverses approximations ont été proposées pour calculer la fonctionnelle d'échange-corrélation.

La première méthode proposée est l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique est localement uniforme. On peut ainsi se ramener au modèle du gaz uniforme d'électrons dont on connaît les termes d'échange et de corrélation.

Les sources d'erreur de la LDA proviennent d'une surestimation de l'énergie d'échange et d'une sous-estimation de l'énergie de corrélation. Les résultats restent souvent corrects car ces erreurs tendent à se compenser. Cependant, si l'on veut améliorer la précision des calculs DFT, il faut développer de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a ainsi été développée. Il s'agit de définir une fonctionnelle de la densité que l'on associe à ses dérivées propres pour rendre compte de l'inhomogénéité de la densité électronique du système tout en la forçant à respecter les principales conditions aux limites. Dans les cas de cette approximation, les fonctionnelles furent développées en deux parties : l'une traitant de la corrélation et l'autre de l'échange. La partie d'échange étant le problème majeur des calculs réalisés dans le cadre de l'approximation LDA, une attention particulière lui fut portée. La partie corrélation est plus complexe à formuler et difficile à interpréter physiquement. Elle est néanmoins indispensable à l'obtention de résultats corrects.

Pour tenter d'améliorer les performances des GGA, les fonctionnelles méta-GGA (MGGA) prennent en compte la densité d'énergie cinétique des orbitales de Kohn-Sham en plus de la dépendance sur le gradient de la densité. Cela est bien plus complexe à implémenter et rend la procédure SCF plus chronophage.

La partie d'échange peut être traitée de façon exacte par HF. Cependant, on ne peut pas simplement sommer un terme de corrélation LDA avec un terme d'échange HF car la séparation échange/corrélation est artificielle. Les méthodes hybrides (HGGA) reprennent les termes d'échange des GGA et MGGA auxquels elles incluent une partie d'échange HF (Perdew, 1991). Ces méthodes ont connu un franc succès ces dernières années. En chimie computationnelle, la fonctionnelle la plus utilisée fait partie de cette catégorie et se nomme B3LYP (Lee et al., 1988 ; Becke, 1988 ; 1993). Elle est utilisée dans 80% des articles de calculs DFT parus entre 1990–2006 (Sousa et al., 2007).

D'autres types de fonctionnelles existent aussi. Les fonctionnelles double hybride (DHGGA) combinent une part d'échange HF avec une corrélation type MP2. Ces méthodes présentent des coûts calculatoires similaires à ceux de MP2. Certaines fonctionnelles traitent la corrélation en combinant un terme local et un terme non-local issus de fonctions de corrélation différentes. Par exemple V5LYP traite la partie locale avec VWN5 et la partie non-locale avec LYP.

Les fonctionnelles utilisées par la suite sont présentées dans le tableau 2.1.

| Dénomination | Type | Fonctionnelle d'échange | %HF (a) | Fonctionnelle de corrélation | réf |
|--------------|------|----------------------------|---------|---------------------------------|--|
| B3LYP | HGGA | Becke88 | 20 % | Lee-Yang-Parr | Lee et al. (1988) Becke (1988 ; 1993) |
| M06-2X | HGGA | M06-2X | 54 % | M06-2X | Zhao & Truhlar (2008a ; b) |

TABLE 2.1 – Fonctionnelles DFT présentées dans la suite de cette étude. (a) part de HF incluse dans la fonctionnelle d'échange.

2.4 Les bases

Quelle que soit la méthode choisie, un jeu de fonctions de base doit être utilisé pour le calcul d'une structure électronique. Le paragraphe ci-dessous introduit cela dans le cadre des méthodes *ab initio* mais le principe général reste le même dans le cas des méthodes DFT.

Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations à partir de l'équation de Schrödinger. Cependant, elles nécessitent l'introduction d'un jeu de fonctions de base. En effet, les orbitales moléculaire HF sont définies comme une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques prédéfinies.

Il existe de nombreuses façons de définir le jeu de bases utilisé dans un calcul de structure électronique. Dans le logiciel Gaussian (Frisch et al., 2009), la partie radiale des orbitales atomiques (OA) est représentée par une combinaison linéaire de gaussiennes : $\sum_{i=1}^n d_i e^{-\alpha_i r^2}$. Plus le nombre de gaussiennes utilisées augmente, plus on se rapproche d'une fonction de Slater (solution exacte pour un système hydrogénoïde). Pour augmenter la précision, il faut donc commencer par augmenter le nombre de gaussiennes.

Pour construire ces bases, on sépare l'espace en trois zones pour permettre d'adapter au mieux les bases à la densité électronique moléculaire. Ces zones sont représentées par trois types d'orbitales différents :

1. Orbitales internes : dans cette zone, les électrons étant proches d'un seul noyau, le potentiel est proche d'une symétrie sphérique. Les orbitales atomiques décrivent bien cette zone. Cependant, près du noyau, l'énergie devient très sensible à la position de l'électron, il est donc préférable d'utiliser un nombre élevé de gaussiennes. Pour des systèmes comportant des atomes de la troisième période et au-delà, on peut réduire le temps de calcul en remplaçant ces électrons de cœur par un potentiel décrivant leur interaction avec les électrons de valence. Dans ce cas, on parle d'un pseudo-potentiel.
2. Orbitales de valence : c'est la région où la densité électronique s'éloigne le plus de la symétrie sphérique car elle est délocalisée entre plusieurs noyaux. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la décrire au mieux :

- la démultiplication de la couche de valence, on parle de base multiple ζ de valence ;
 - l'ajout d'orbitales dites de polarisation. Pour permettre aux orbitales de se déformer et de privilégier un sens et une direction de l'espace, on ajoute à la couche de valence des fonctions correspondant à des orbitales de nombre quantique l supérieur ;
3. Orbitales diffuses : en s'éloignant des noyaux, la densité électronique se rapproche à nouveau de la symétrie sphérique. Pour gérer les interactions à longue distance de type Van der Waals, décrire des anions ou des états de Rydberg par exemple, on doit ajouter des orbitales diffuses qui présentent un coefficient α_i faible et donc diminuent lentement quand on s'éloigne du noyau. Ces bases sont également nécessaires quand le système étudié comporte des atomes électronégatifs.

Ainsi, une base de type gaussienne peut être définie par le nombre de fonctions de chaque type (s, p, d, ...), la valeur de l'exposant pour chacune de ces fonctions et la façon dont se fait leur combinaison linéaire fixe. En effet, on utilise des combinaisons linéaires fixes pour décrire les orbitales de cœur dans le but d'augmenter l'efficacité du calcul. Cela est possible car les orbitales de cœur restent, dans la plupart des environnements moléculaires, proches de leur état dans un système atomique isolé. On nomme les fonctions utilisées pour construire la base « fonctions primitives » et les fonctions combinées linéairement « fonctions contractées » (Szabo & Ostlund, 2012 ; Jensen, 2013 ; Nagy & Jensen, 2017).

2.5 Bibliographie

- Bartlett R. J., Shavitt I., 1977, *Chemical Physics Letters*, 50, 190
- Becke A. D., 1988, *Physical Review A*, 38, 3098
- Becke A. D., 1993, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648
- Born M., Oppenheimer R., 1927, *Annalen der Physik*, 389, 457
- Fock V., 1930, *Zeitschrift für Physik*, 61, 126
- Frisch M. J., et al., 2009, Gaussian 09 revision D.01
- Hartree D. R., 1928, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89
- Hohenberg P., Kohn W., 1964, *Physical Review*, 136, B864
- Jensen F., 2013, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3, 273
- Koch W., Holthausen M. C., 2015, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. John Wiley & Sons
- Kohn W., Sham L. J., 1965, *Physical Review*, 140, A1133
- Lee C., Yang W., Parr R. G., 1988, *Physical Review B*, 37, 785
- Nagy B., Jensen F., 2017, in , *Reviews in Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, pp 93–149
- Pauli W., 1925, *Zeitschrift für Physik*, 31, 765
- Perdew J. P., 1991, *Physica B: Condensed Matter*, 172, 1
- Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A., Head-Gordon M., 1989, *Chemical Physics Letters*, 157, 479
- Schrödinger E., 1926, *Physical Review*, 28, 1049
- Schrödinger E., 1935, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31, 555
- Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J., 2007, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 10439

Szabo A., Ostlund N. S., 2012, Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation

Zhao Y., Truhlar D. G., 2008a, Accounts of Chemical Research, 41, 157

Zhao Y., Truhlar D. G., 2008b, Theoretical Chemistry Accounts, 120, 215

Chapitre 3

Modélisation de l'adsorption de l'hydrogène atomique à la surface de la glace

En parallèle de l'étude de la réactivité d'un hydrogène adsorbé à la surface d'un manteau de glaces avec une molécule provenant de la phase gazeuse du MIS, nous nous sommes intéressés à la représentation de cet hydrogène. En effet, la structure des glaces du MIS et leurs interactions avec un atome d'hydrogène restent à définir. Dans ce chapitre, nous présentons donc les différentes représentations que nous avons utilisées afin d'étudier, ensuite, des réactions d'hydrogénation cruciales pour la formation des COMs.

Dans un premier temps, nous présentons les connaissances actuelles sur les glaces puis l'intérêt d'étudier l'adsorption d'un hydrogène à leur surface. Dans un second temps, nous présentons notre approche de la modélisation d'un hydrogène adsorbé. Enfin, nous discutons des possibilités ouvertes pour les études de réactivité à la surface des glaces interstellaires.

3.1 Les glaces

Notre étude cherche à représenter un hydrogène adsorbé à la surface d'un manteau de glaces afin d'élucider le rôle de l'eau lors de réactions d'hydrogénation à la surface de grains recouverts d'un manteau de glaces.

Il convient d'écrire manteau de *glaces* et non manteau de *glace* car de fait, on observe plusieurs types de glaces dans le milieu interstellaire. Nous les présentons ici.

Dans un nuage froid, atomes et molécules présents dans la phase gazeuse envi-

ronnante s'adsorbent à la surface des grains. La matière ainsi adsorbée se superpose sous forme de couches de différentes natures pouvant atteindre une épaisseur allant jusqu'à 100 monocouches (Chang et al., 2005). La composition et la structure de ces couches dépendent de nombreux paramètres tels que la température et la densité de la phase gazeuse et les processus chimiques en jeu au sein du manteau. La nature de ces manteaux est donc très hétérogène.

Les glaces polaires ont pour composant majoritaire l'eau, sont riches en hydrogène et supposées avoir une structure amorphe. Cependant, la nature de leur surface dépend fortement de la région dans lequel le grain s'est formé car le degré de cristallisation augmente avec la température du milieu lors de la formation du manteau. Les glaces polaires ne sont pas des glaces de pure H_2O , elle contiennent aussi des molécules telles que : CO (représentant jusqu'à 50% de la composition (Gibb et al., 2004), CO_2 , CH_4 , NH_3 , CH_3OH (représentant jusqu'à 25% de la composition (Pontoppidan et al., 2003).

Par opposition, on nomme glace apolaire les glaces à faible concentration en hydrogène et composées majoritairement de CO. Ces glaces peuvent aussi contenir de faibles quantités de molécules diatomiques homonucléaires. La structure (ou l'absence de structure) de la glace dépend des conditions du milieu et reste mal définie (Ehrenfreund et al., 2003). Toutes les formes de glaces sont observées dans le MIS. Concernant la glace d'eau à la surface des grains, les connaissances actuelles reposent sur la comparaison de spectres infrarouges expérimentaux et de ceux du MIS. Cette comparaison indique que la glace d'eau à la surface des grains serait majoritairement amorphe (Fraser et al., 2004 ; Watanabe & Kouchi, 2008 ; Hama & Watanabe, 2013). De plus, d'autres travaux suggèrent que cette glace amorphe serait poreuse (Collings et al., 2004 ; Garrod, 2013 ; Boogert et al., 2015).

En laboratoire, on forme la plupart du temps la glace par déposition vapeur, à faible pression. Dans ce cas, lorsque la température est inférieure à 130 K, on obtient une glace de structure amorphe à laquelle on se réfère sous le terme ASW (amorphous solid water). Si la température est comprise entre 130 et 160 K, obtient une glace cristalline cubique (Ic) et si la température est supérieure à 160 K, on obtient une glace cristalline hexagonale (Ih) (Ehrenfreund et al., 2003). Cette forme est la plus stable thermodynamiquement et est majoritaire sur Terre (voir figure 3.1).

Dans les calculs théoriques, la glace cristalline peut être modélisée comme représentant d'un système périodique en découpant une tranche dans la maille cristalline (Rimola et al., 2021). Bien que ne représentant *a priori* pas la « véritable » glace à la surface des grains, ces systèmes sont utilisés pour simuler l'adsorption de molécules ou atomes sur leurs surfaces.

Pour se rapprocher de la véritable nature des glaces du MIS et des glaces obtenues en laboratoire par déposition vapeur, il faut utiliser un modèle de glace amorphe.

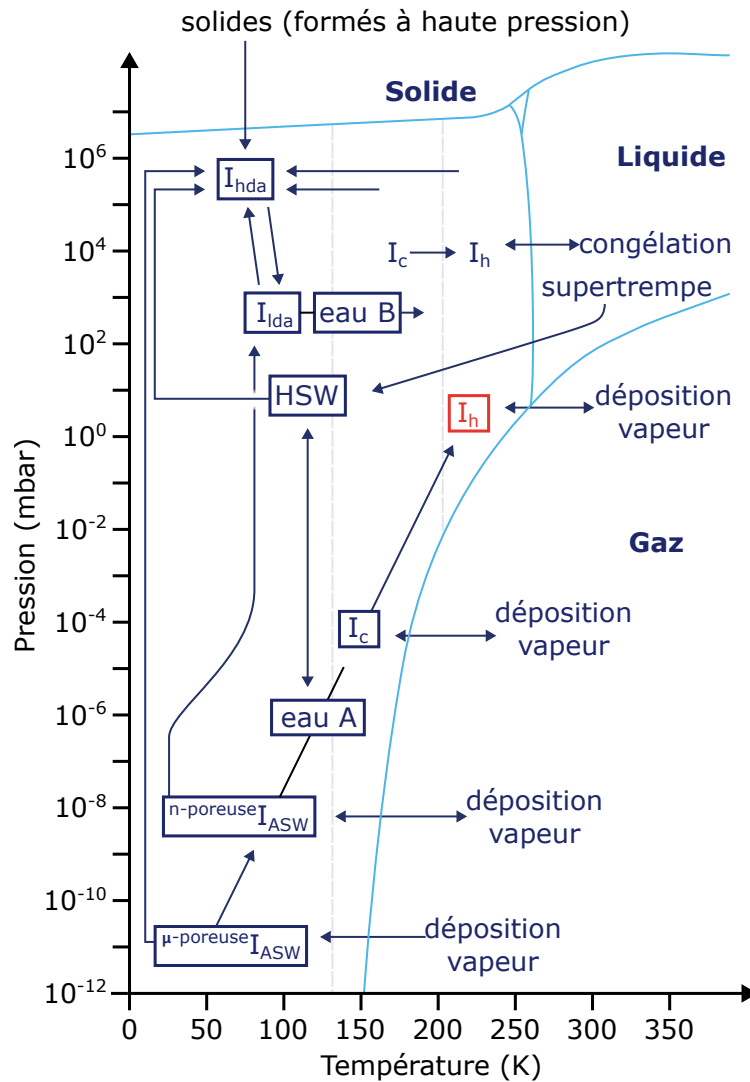


FIGURE 3.1 – Reproduction d'un diagramme de phase de l'eau à faible température (Ehrenfreund et al., 2003). La figure repose sur les phases obtenues en laboratoire sur des films fins. Les pressions et températures sont données à titre indicatif.

Cependant, la définition d'un tel modèle est plus difficile. En effet, par définition, la glace amorphe n'a pas de structure périodique ni de paramètre de maille fixes. De plus, contrairement à un solide cristallin, pour lequel un nombre limité d'atome suffit à simuler la périodicité du système (1 maille), un solide amorphe doit être simulé par un système comprenant suffisamment d'atomes pour reproduire l'effet de l'apériodicité. Dans la pratique, un système de départ solide et cristallin subit un traitement appelé « procédure de dynamique moléculaire chaud/froid ». Lors de cette procédure, l'augmentation de la température a pour effet de rendre aléatoire la position des atomes et le refroidissement fige cette position. Il en résulte un solide amorphe. Enfin, d'après Behr et al. (2020), la glace amorphe et poreuse, serait compactée sous l'effet de rayonnements (électroniques dans leur expérience). La microporosité disparaît ainsi progressivement de la glace.

3.2 L'hydrogène dans le milieu interstellaire

L'autre composant majeur du milieu réactionnel dans le MIS est l'hydrogène. On le trouve sous forme atomique et moléculaire, neutre ou chargé : H, H₂, H⁺ et H₃⁺. Dans un premier temps, les études théoriques ont porté sur les processus d'hydrogénation en phase gazeuse dans des régions du milieu interstellaire où les températures varient entre 10 et 110 K. Dans ce domaine de températures les barrières d'activation franchissables s'échelonnent entre 1 et environ 5 kcal/mol ; les plus faibles peuvent être franchies thermiquement, le franchissement des autres relevant d'un mécanisme quantique (effet tunnel). En ce qui concerne les ions positifs, l'hydrogénation par H₃⁺ est, la plupart du temps, sans barrière (Herbst et al., 2000). C'est en fait un simple transfert de proton donnant la molécule cible protonnée en même que la libération de H₂. La réaction est d'autant plus facile que la molécule cible possède un doublet libre disponible sur un atome électronégatif. Par contraste, l'hydrogénation par H₂ présente généralement une barrière (Herbst, 1995). Elle requiert au préalable la rupture de la liaison covalente H-H (104 kcal/mol) ce qui est une gamme d'énergie difficile à atteindre pour détruire la cible-même. Cependant, dans certains cas, lorsque H₂ est adsorbé à la surface des glaces, l'hydrogénation peut avoir lieu sans barrière d'activation (Redondo et al., 2021). Il faut pour cela des conditions bien spécifiques : la molécule H₂ doit être adsorbée en premier puis être percutée par une cible venant de la phase gazeuse.

3.3 Adsorption d'un hydrogène à la surface des glaces

3.3.1 Dans la littérature

Le cas le plus simple d'hydrogénation est l'hydrogénation par l'hydrogène atomique, H. De cette réaction résulte de l'hydrogène moléculaire, H₂. Selon des résultats de calculs de dynamique moléculaire, la mobilité de l'atome d'hydrogène, après son « atterrissage » sur une surface de glace d'eau, lui permet de parcourir une distance de l'ordre quelques dizaines d'Å (Masuda & Takahashi, 1997 ; Al-Halabi & Van Dishoeck, 2007). Pour un flux d'hydrogène H incident élevé, la réactivité d'un nouvel atome arrivant sur la surface de glace a une probabilité d'autant plus élevée que le taux de couverture de la surface par d'autres atomes H, préalablement « collés » à la surface, est élevé (Vidali, 2013). Par taux de couverture élevé, on entend ici néanmoins une couverture très inférieure à celle d'une monocouche d'hydrogène. *A contrario*, la survie de l'hydrogène sous sa forme atomique H est le phénomène le plus probable pour un flux d'hydrogène incident faible à la surface de glace à une température d'environ 10

K.

Des expériences ont été menées par la technique de désorption thermique programmée (TPD) pour mesurer la capacité de la surface de glace d'eau à retenir les atomes d'hydrogène adsorbés (Amiaud et al., 2007 ; Watanabe et al., 2010). Les auteurs ont déterminé le rendement de la formation de H_2 à la surface des glaces. Ils ont démontré que, dès 8 K, la diffusion de H à travers des sites d'adsorption peu profonds permet la formation efficace de H_2 . Les sites d'adsorption plus profonds empêchent la mobilité de H. Ainsi, les sites d'adsorption profonds de la glace se saturent en hydrogène, augmentant la probabilité de recombinaison avec un H mobile. La surface est alors capable d'absorber l'excédent d'énergie (~ 100 kcal/mol, Wakelam et al., 2017) de cette réaction et prévient la destruction du H_2 formé. La glace a par ailleurs une influence sur le rapport d'abondance ortho/para de H_2 , puisque Watanabe et al. (2010) ont démontré qu'il diminuait (valeur initiale de 3) rapidement tant que H_2 est adsorbé à la surface de la glace à 10 K.

Ainsi, la réaction d'hydrogénation la plus simple est permise par la présence de glace. Pour cette réaction, l'adsorption de l'hydrogène est primordiale. Qu'en est-il des réactions d'hydrogénation plus complexes ?

3.3.2 Modélisation d'un hydrogène adsorbé à la surface d'un manteau de glace : des clusters $H(H_2O)_n$ à H_3O

Nous nous intéressons à la faisabilité des réactions d'hydrogénation impliquant un hydrogène pré-adsorbé à la surface des glaces ; ce qui nous amène à nous interroger sur la manière de représenter cet hydrogène sachant que la forme de la glace dans le MIS est mal connue. Pour ce faire, une solution est d'utiliser le modèle le plus simple possible car il sera applicable à tous les types de glaces. Cependant, ce modèle doit, malgré sa simplicité, rendre compte de l'influence de l'interaction entre la glace et un hydrogène sur la réactivité chimique de ce dernier.

Ainsi, nous étudions diverses représentations de cet hydrogène lié à la glace sous la forme d'une entité de la forme $H \cdots (H_2O)_n$ avec l'universalité et la représentativité chimique pour boussole.

Lorsque l'on veut former une entité de la forme $H \cdots (H_2O)_n$, on lie un hydrogène à $(H_2O)_n$. Cet hydrogène peut se lier sur deux sites de la molécule H_2O : H et O (voir figure 3.2).

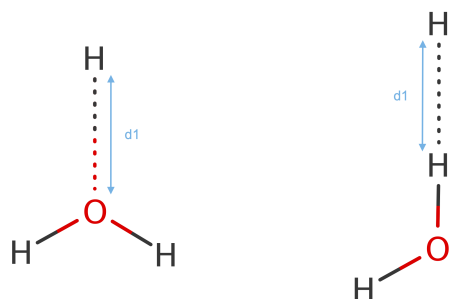


FIGURE 3.2 – Structures des deux sites d'interaction entre H et H_2O .

Cas $n=1$

Tout d'abord considérons l'interaction d'un hydrogène avec une molécule d'eau. Il existe deux types de complexes : des complexes (sur les sites H et O) avec des longueurs de liaison supérieures à 2 \AA correspondant à une physisorption de H et un complexe (sur le site O) avec une longueur de liaison proche de 1 \AA qui lui, correspond à une chimisorption (voir figure 3.3). Pour ce premier type de complexe, il a été démontré que celui de la forme $\text{H} \cdots \text{OH}_2$ a la même fonction d'onde que $\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (Alexandrova, 2010). Le complexe $\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$ se caractérise par un minimum d'énergie avec une distance d'équilibre entre H et H_2O d'environ $2,8 \text{ \AA}$. Le puits de potentiel est de l'ordre de $0,1 \text{ kcal/mol}$. Cela induit une forte incertitude sur la distance d'équilibre en fonction de la méthode de calcul utilisée. Nous considérons qu'un tel complexe ne peut représenter un hydrogène fortement adsorbé à la surface de la glace. Il représente plutôt un hydrogène adsorbé faiblement lié à la glace et qui aura une grande capacité à diffuser sur la glace.

Le second complexe, $\text{H} \cdots \text{OH}_2$ avec une courte distance de liaison et nommé H_3O , est métastable avec une barrière de dissociation de l'ordre de $\sim 2,3 \text{ kcal/mol}$ (Talbi & Saxon, 1989 ; Luo & Jungen, 1999 ; Sobolewski & Domcke, 2002) en $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$, plus stable d'environ $\sim 20 \text{ kcal/mol}$ (Niblaeus et al., 1977). Lorsque H_3O est inclus dans un cluster de molécules d'eau, sa stabilité augmente. Chulkov et al. (2009) ont déterminé les structures de clusters d'eau pour lesquelles H_3O dissocie spontanément. L'absence de direction préférentielle pour la migration de l'hydrogène adsorbé est une condition à la métastabilité de H_3O au sein d'un cluster d'eau. Les auteurs ont déterminé que deux clusters remplissaient ces conditions : ceux symétriques avec trois ou six molécules d'eau.

Bien que le radical hydronium doive être considéré comme un modèle, nous présentons ici l'état de l'art expérimental concernant cette molécule de Rydberg. Sur le plan expérimental, après quelques expériences préliminaires (Bernstein, 1963 ; Magee, 1964 ; Sworski, 1964), le débat concernant l'existence de H_3O débute en 1971 avec un article

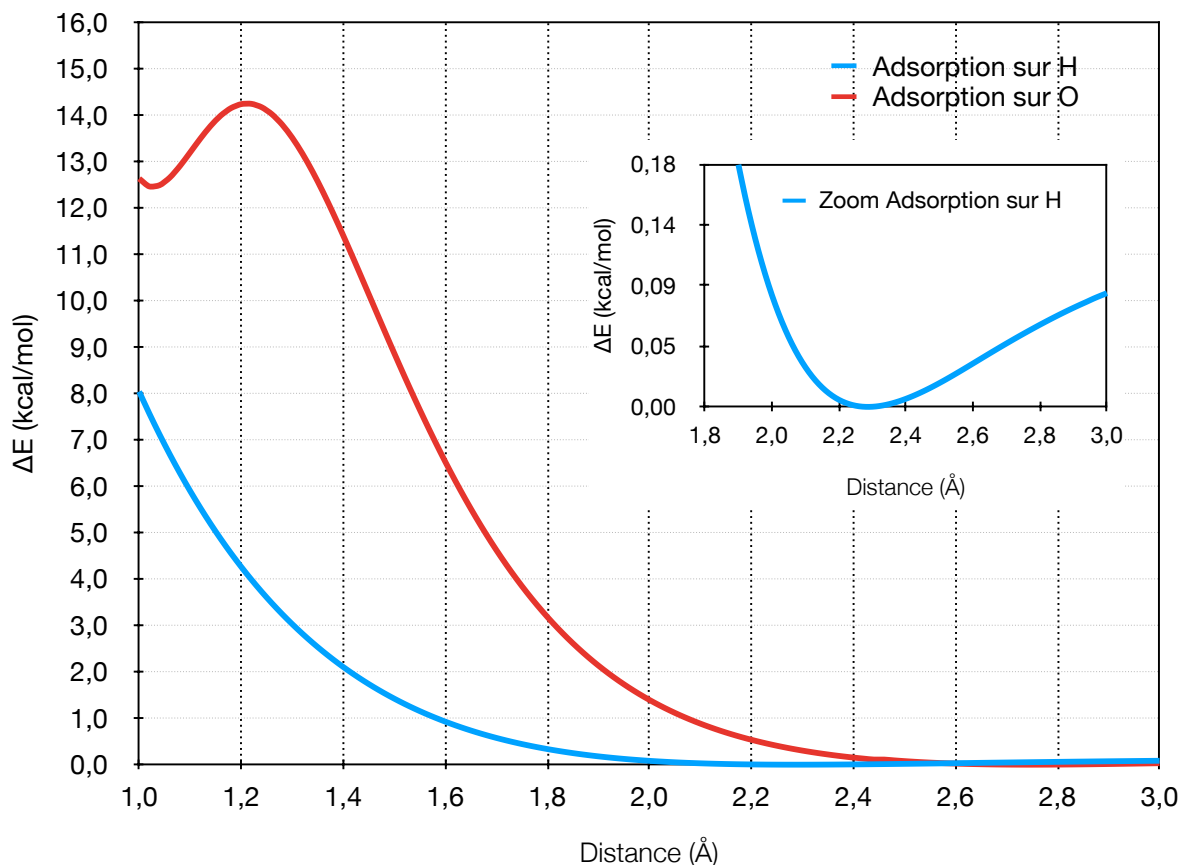


FIGURE 3.3 – Scan relâché sur la distance $H \cdots H_2O$ au niveau B3LYP/6-311++G**. Rouge : adsorption sur O. Bleu : adsorption sur H.

de Martin & Swift. Dans leurs expériences, une matrice vitreuse est formée en refroidissant une solution d'acide perchlorate-perchlorique cérique à ~ 90 K après irradiation UV. Ce verre est ensuite analysé par ESR (Electron spin resonance spectroscopy). Après recuit, le spectre ESR est modifié. Les auteurs concluent que ces changements proviennent de la transformation d'un état doublet issu de H_2O^+ en un état quartet issu de H_3O . Cependant, peu de temps après cette étude, Wargon & Williams (1972) réfutent cette interprétation. Selon eux, le quartet est issu de CH_3 et non de H_3O . En 1994, Hudgins & Porter ont étudié l'influence de la solvation sur la stabilité des différents isotopologues de H_3O en combinant des techniques de spectroscopie par faisceau d'ions neutralisé et spectrométrie de masse. Il en résulte que la stabilité de D_3O et H_3O en est accrue. Les auteurs estiment que $D_3^{16}O$ existe à l'échelle de la nanoseconde et que $D_3^{18}O$ et H_3O existent à l'échelle de la subnanoseconde. Des résultats similaires sont obtenus par Hvelplund et al. en 2009.

En 2015, Hernández et al. ont produit un radical hydronium par irradiation UV. Dans cette expérience, un atome d'hydrogène est transféré d'un chromophore à une molécule d'eau. L'identification repose sur un spectre théorique.

Pour conclure, de nombreuses tentatives expérimentales ont été menées pour tenter

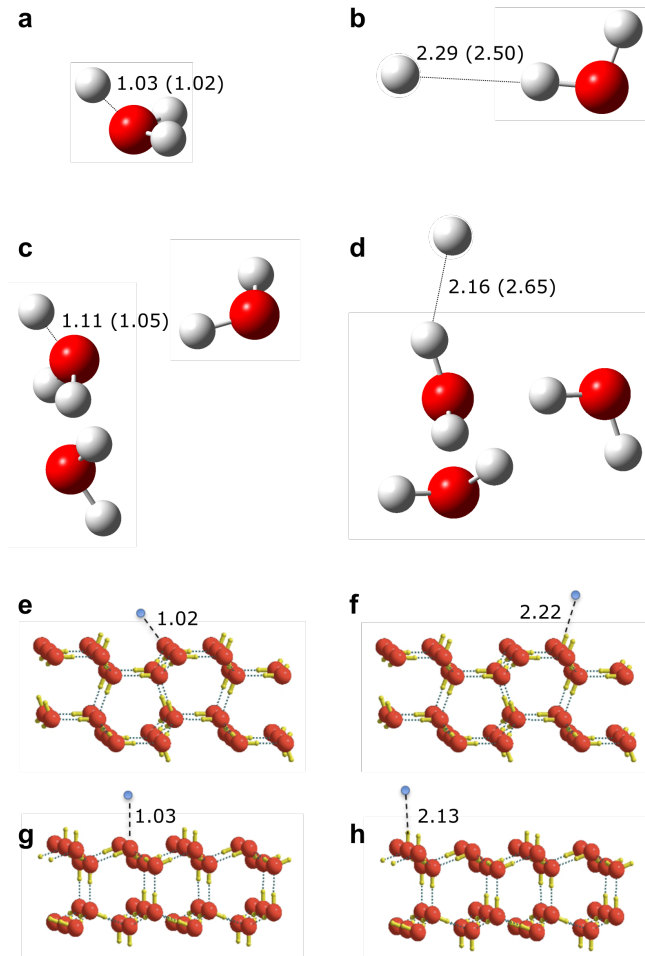


FIGURE 3.4 – Structure locale de l’atome d’hydrogène attaché à une molécule d’eau. Panneaux supérieurs : modèle moléculaire pour un hydrogène attaché à une seule molécule d’eau (a, b) et trois molécules d’eau glacée (c, d), formant $\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}\cdots\text{OH}_2$, respectivement. Les distances, exprimées en Å, sont calculées au niveau B3LYP/6-311++G**. Les valeurs obtenues au niveau CCSD/aug-cc-pVTZ sont entre parenthèses. Panneaux inférieurs : les mêmes structures pour la glace d’eau en conformation bateau (e, f) et chaise (g, h) obtenues par calculs DFT périodiques (Lattalais et al., 2011).

d’identifier H_3O . Si cette molécule de Rydberg existe, son temps de vie n’exèderait pas l’échelle de la sub-nanoseconde. Ces échelles de temps compliquent grandement la résolution de ce débat. De fait, aucun consensus n’a pu être atteint sur la question de l’existence de H_3O (Gellene & Porter, 1984 ; Hernández et al., 2015 ; Hudgins & Porter, 1994 ; Hvelplund et al., 2009 ; Martin & Swift, 1971 ; Wargon & Williams, 1972). La capacité, ou non, de H_3O à survivre assez longtemps pour être détecté ou réagir dans le milieu interstellaire n’a pas de pertinence ici. En effet, nous employons H_3O comme un modèle pour s’affranchir de la question de la structure de la glace dans le MIS lorsque nous étudions l’influence d’une pré-adsorption de H sur la glace sur les processus d’hydrogénation.

Cas $n=3$

Si l’on augmente la taille du système pour passer à 3 molécules d’eau interagissant avec un hydrogène, on peut obtenir les deux structures décrites dans la figure 3.4 (c,d). Pour traiter ce système, il est nécessaire de geler les trois molécules d’eau pour conserver une structure de glace. En effet, la capacité des molécules d’eau à former des liaisons hydrogène entraîne la présence de multiples arrangements, de stabilité proche. On choisit une structure symétrique avec une molécule d’eau centrale. Cette

structure représente une portion de la maille hexagonale utilisée pour décrire une glace cristalline. L'adsorption de l'hydrogène est imposée sur la molécule d'eau centrale du système.

Lorsque l'on adsorbe H sur un hydrogène de la molécule d'eau centrale, le puits est peu profond (environ 0,1 kcal/mol) avec une distance interatomique supérieure à 2 Å (voir Figure 3.5). C'est donc une liaison de Van der Waals. On peut remarquer la distance d'équilibre varie selon la méthode (B3LYP ou CCSD). Cela s'explique par la forme du puits, très large et peu profond. Ainsi, les différences d'énergies entre 2,1 et 3,0 Å sont dans la barre d'erreur des méthodes.

Lorsque l'on adsorbe H sur un oxygène de la molécule d'eau centrale, on obtient un minimum local à 1,1 Å (voir Figure 3.5). Ce minimum est similaire à celui observé pour H₃O. La profondeur du puits est plus faible que pour le cas n=1. Cela peut s'expliquer par le faible nombre de degrés de liberté laissé aux molécules d'eau pour se réarranger. Il existe un minimum global à 2,8 Å, avec un puits de très faible profondeur. Ce minimum n'est pas utilisé dans le travail qui suit car, tel que mentionné précédemment, des travaux de Alexandrova (2010) ont montré qu'il représentait la même fonction d'onde que l'adsorption de H sur un hydrogène de l'eau.

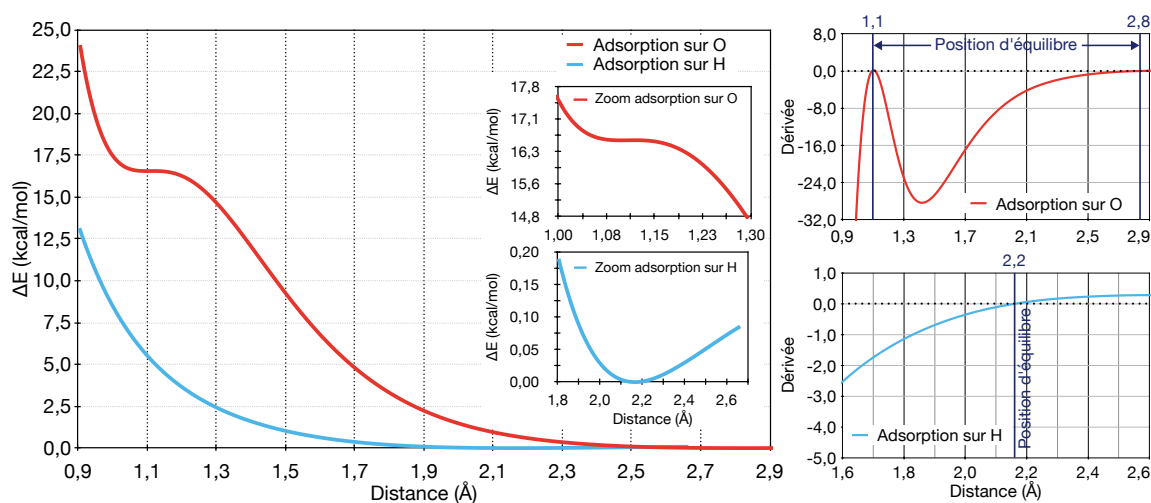


FIGURE 3.5 – Scan relâché sur la distance H ··· H₂O au niveau B3LYP/6-311++G** pour un cluster à 3 molécules d'eau gelées. Rouge : adsorption sur O. Bleu : adsorption sur H

Cas n=6 et n=24

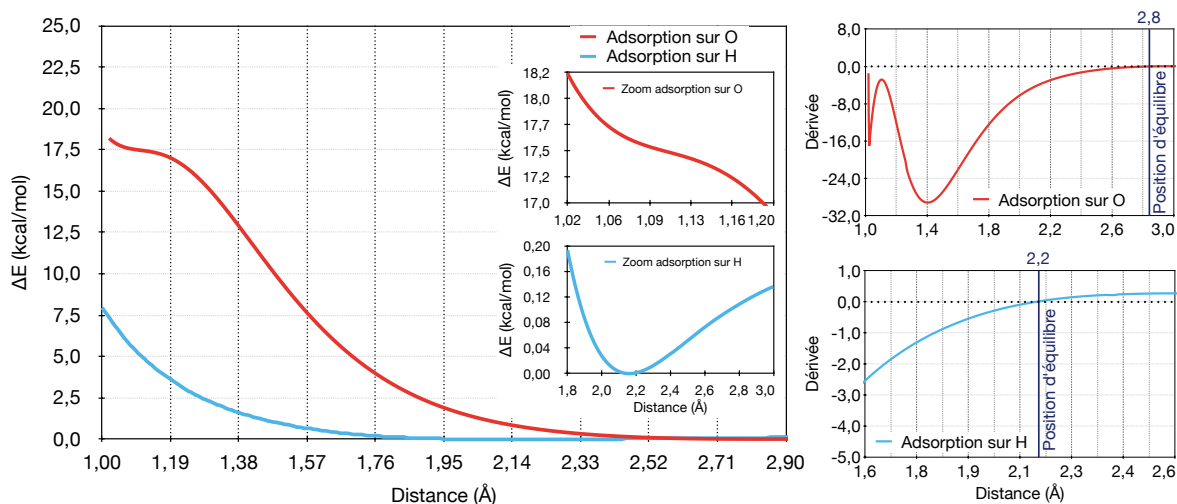


FIGURE 3.6 – Scan relâché sur la distance $H \cdots H_2O$ au niveau B3LYP/6-311++G** pour un cluster à 6 molécules d'eau gelées. Rouge : adsorption sur O. Bleu : adsorption sur H

A partir de 6 molécules d'eau, on peut reconnaître la forme privilégiée de la glace cristalline dans le MIS : un maillage d'hexagones formé par l'interaction de 6 molécules d'eau.

Le cluster à 24 molécules d'eau veut représenter la surface d'une bicouche d'eau par la découpe judicieuse de 24 molécules d'eau assemblées sous la forme de 6 cyclohexanes imbriqués. Un tel assemblage est représentatif d'une portion d'une bicouche d'eau de la glace cristalline (Ih). Dans certains paragraphes qui suivront, la superposition de deux bicouches (48 molécules d'eau) sera utilisée pour améliorer la représentativité du modèle de glace.

$n=6$ est un point de rupture à partir duquel l'hydrogène ne s'adsorbe en position H_3O que si l'on laisse une certaine souplesse à la structure. Sur la figure 3.6, on constate que la dérivée de la courbe de potentiel de la formation de H_3O ne s'annule plus autour de 1 Å. En effet, les hydrogènes les plus proches de la zone d'adsorption, interagissant avec deux oxygènes, ont besoin de modifier légèrement leur distance d'équilibre par rapport à ces oxygènes pour que la structure soit stable. La structure n'en est pas fondamentalement modifiée, et les molécules d'eau gardent leur "maillage hexagonal". Sur la figure 3.7, on retrouve un minimum pour l'adsorption sur l'oxygène d'une molécule d'eau lorsque 6 molécules d'eau sont laissées libres.

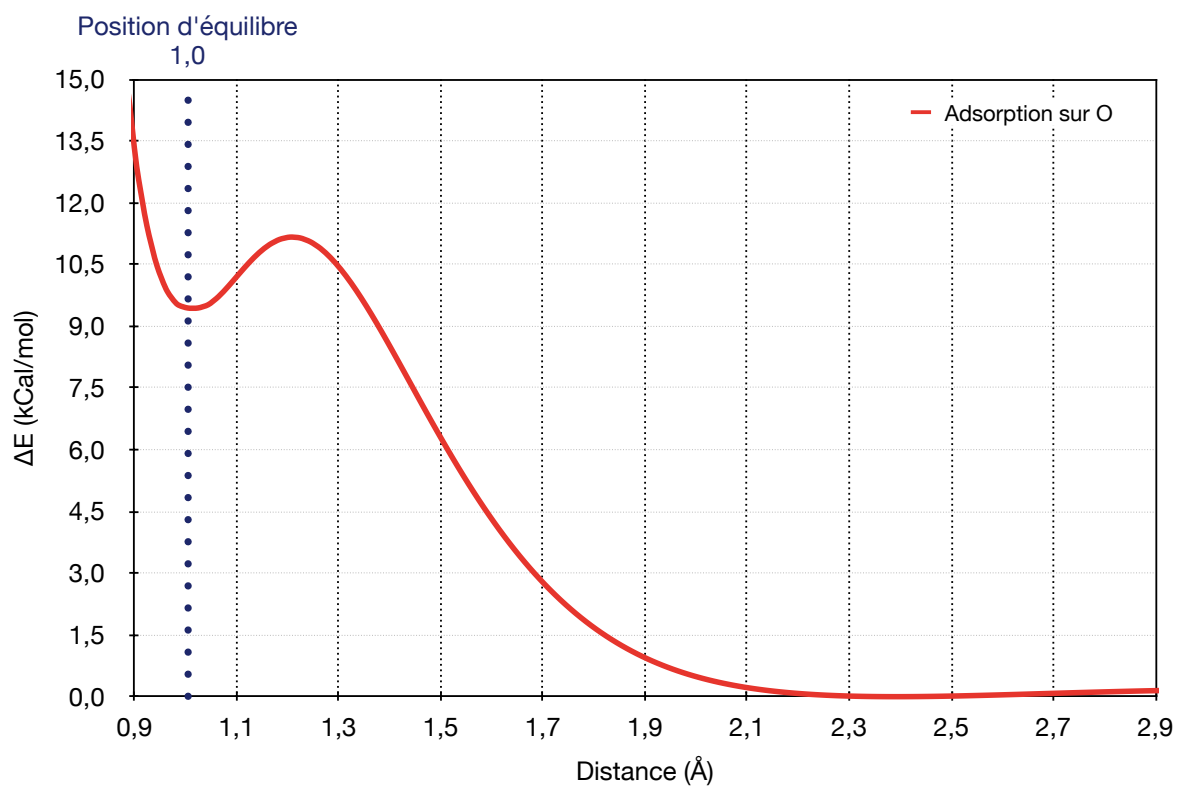
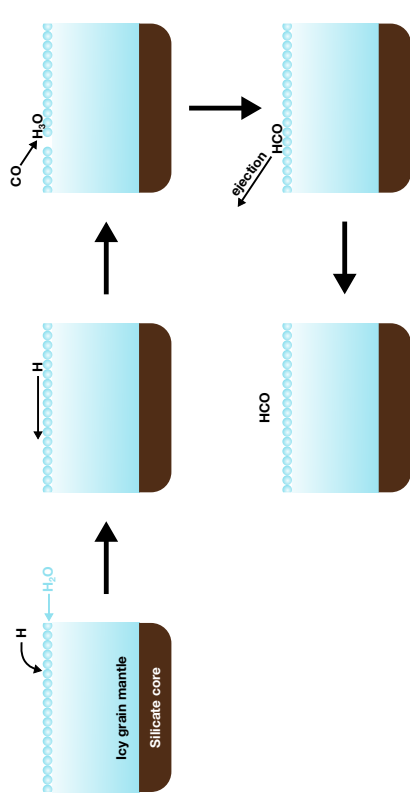
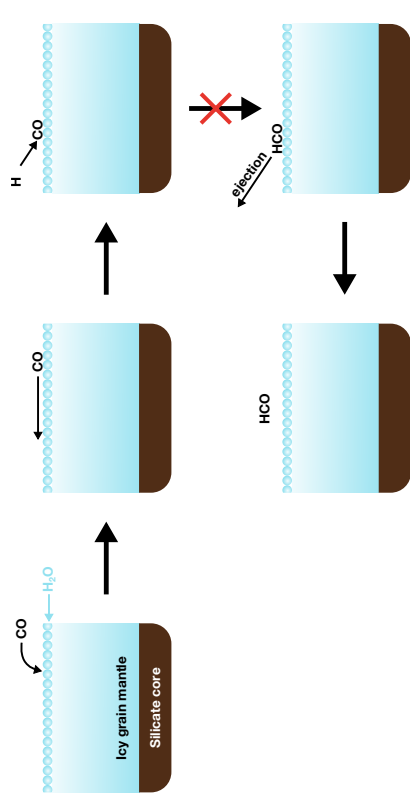


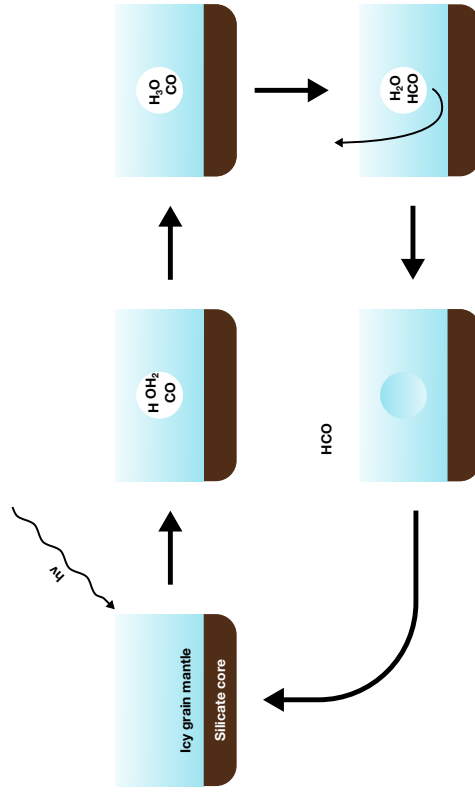
FIGURE 3.7 – Scan relâché sur la distance $H \cdots H_2O$ au niveau B3LYP/6-311++G** pour un cluster à 24 molécules d'eau. En laissant 6 molécules d'eau de la zone d'adsorption libres. Rouge : adsorption sur O.



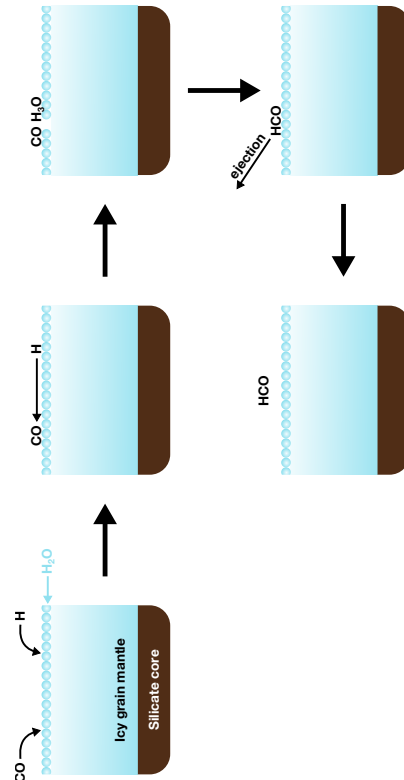
(b) H adsorbé sur la glace réagit avec CO venant de la phase gaz.



(a) CO adsorbé sur la glace ne réagit pas avec un hydrogène atomique de la phase gaz.



(d) H et CO réagissent dans une cavité de la glace.



(c) H et CO adsorbés sur la glace réagissent.

FIGURE 3.8 – Représentation schématique du modèle.

3.3.3 Implications pour la réactivité

L'utilisation des grains en tant que réservoir moléculaire, support de réaction, voire de catalyseur, ne peut plus être négligé en réactivité chimique dans le MIS. De nombreuses réactions ne peuvent s'interpréter à l'aide de modèles chimiques de la phase gazeuse mais peuvent avoir lieu à la surface des glaces qui recouvrent les grains. Sur l'exemple de l'hydrogénation de CO, on peut distinguer 4 cas figure 3.8.

Tout d'abord, on peut envisager deux mécanismes de type Eley-Rideal (ER), illustrés par les figures 3.8a et 3.8b.

Le premier cas (a), déjà envisagé dans la littérature (Rimola et al., 2014), implique une adsorption de CO à la surface du manteau de glace. Une fois adsorbé, CO a la possibilité de diffuser ou non à travers la glace selon les conditions du milieu et sa vitesse lors de son arrivée sur la glace. CO peut ensuite réagir avec un hydrogène atomique provenant de la phase gazeuse. La réaction étant exothermique, si elle a lieu, utilisera la glace pour absorber le surplus d'énergie. La molécule formée aura de grandes chances d'être désorbée. Dans les faits, ce scénario est peu probable car les barrières restent trop élevées (Rimola et al., 2014). Nous détaillerons le cas de l'hydrogénation de CO dans le chapitre 5.

Le second cas (b), non étudié dans la littérature, implique une adsorption de H à la surface du manteau de glace. Une fois adsorbé, H a la possibilité de diffuser ou non à travers la glace selon les conditions évoquées précédemment dans ce chapitre. De nouveau, la réaction étant exothermique, si elle a lieu, utilisera également la glace pour absorber le surplus d'énergie. La molécule formée aura de grandes chances d'être désorbée. Nous cherchons à étudier et représenter le plus efficacement ce scénario dans la suite de cette thèse.

Ensuite, on peut envisager un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH), illustré figure 3.8c. Dans ce cas, CO et H sont adsorbés à la surface du manteau de glace. Soit les deux molécules sont mobiles et diffusent jusqu'à se rencontrer, soit une seule molécule est mobile et diffuse jusqu'à son co-réactant (dans ce cas, on est plus proche d'un mécanisme de type Harris-Kasemo). Là encore, la réaction étant exothermique, si elle a lieu, utilisera la glace pour absorber le surplus d'énergie. La molécule formée aura de grandes chances d'être désorbée. Le modèle développé dans la suite de cette thèse n'est pas à même de prendre un compte ce cas de figure puisqu'il considère seulement une adsorption de H.

Enfin, les grains subissent des rayonnements UV et cosmiques qui peuvent détruire localement la glace et créer des cavités. On peut donc envisager le scénario représenté figure 3.8d où une cavité de la glace contient H et CO. L'hydrogène s'adsorbe sur la glace puis réagit avec CO. On peut ensuite envisager que la molécule ainsi formée diffuse vers la surface.

3.4 Bibliographie

- Al-Halabi A., Van Dishoeck E. F., 2007, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 382, 1648
- Alexandrova A. N., 2010, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 12591
- Amiaud L., Dulieu F., Fillion J.-H., Momeni A., Lemaire J. L., 2007, *The Journal of Chemical Physics*, 127, 144709
- Behr P. R., Tribbett P. D., Robinson T. D., Loeffler M. J., 2020, *The Astrophysical Journal*, 900, 147
- Bernstein H. J., 1963, *Journal of the American Chemical Society*, 85, 484
- Boogert A. A., Gerakines P. A., Whittet D. C., 2015, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 53, 541
- Chang Q., Cuppen H. M., Herbst E., 2005, *Astronomy & Astrophysics*, 434, 599
- Chulkov S. K., Stepanov N. F., Novakovskaya Y. V., 2009, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83, 798
- Collings M. P., Anderson M. A., Chen R., Dever J. W., Viti S., Williams D. A., McCoustra M. R. S., 2004, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 354, 1133
- Ehrenfreund P., et al., 2003, *Planetary and Space Science*, 51, 473
- Fraser H. J., Collings M. P., Dever J. W., McCoustra M. R. S., 2004, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 353, 59
- Garrod R. T., 2013, *The Astrophysical Journal*, 778, 158
- Gellene G. I., Porter R. F., 1984, *The Journal of Chemical Physics*, 81, 5570
- Gibb E. L., Whittet D. C. B., Boogert A. C. A., Tielens A. G. G. M., 2004, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 151, 35
- Hama T., Watanabe N., 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8783
- Herbst E., 1995, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 27
- Herbst E., Miller S., Oka T., Watson J. K., Herbst E., 2000, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358, 2523

- Hernández F. J., et al., 2015, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, 12730
- Hudgins D. M., Porter R. F., 1994, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 130, 49
- Hvelplund P., Nielsen S. B., Panja S., Pedersen J. O. P., Uggerud E., 2009, *International Journal of Mass Spectrometry*, 281, 52
- Lattalais M., et al., 2011, *Astronomy & Astrophysics*, 532, A12/1
- Luo M., Jungen M., 1999, *Chemical Physics*, 241, 297
- Magee J., 1964, *Radiation Res. Suppl*, 4, 20
- Martin T. W., Swift L. L., 1971, *Journal of the American Chemical Society*, 93, 2788
- Masuda K., Takahashi J., 1997, *Advances in Space Research*, 19, 1019
- Niblaeus K. S. E., O. Roos B., Siegbahn P. E. M., 1977, *Chemical Physics*, 25, 207
- Pontoppidan K. M., Dartois E., Dishoeck E. F. v., Thi W.-F., d'Hendecourt L., 2003, *Astronomy & Astrophysics*, 404, L17
- Redondo P., Pauzat F., Markovits A., Ellinger Y., 2021, *Astronomy & Astrophysics*, 646, A163
- Rimola A., Taquet V., Ugliengo P., Balucani N., Ceccarelli C., 2014, *Astronomy & Astrophysics*, 572, A70
- Rimola A., Ferrero S., Germain A., Corno M., Ugliengo P., 2021, *Minerals*, 11, 26
- Sobolewski A. L., Domcke W., 2002, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 4
- Sworski T. J., 1964, *Journal of the American Chemical Society*, 86, 5034
- Talbi D., Saxon R. P., 1989, *The Journal of Chemical Physics*, 91, 2376
- Vidali G., 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8762
- Wakelam V., et al., 2017, *Molecular Astrophysics*, 9, 1
- Wargon J. A., Williams F., 1972, *Chemical Physics Letters*, 13, 579
- Watanabe N., Kouchi A., 2008, *Progress in Surface Science*, 83, 439
- Watanabe N., Kimura Y., Kouchi A., Chigai T., Hama T., Pirronello V., 2010, *The Astrophysical Journal Letters*, 714, L233

Chapitre 4

Formation d'amides

N-substituées par

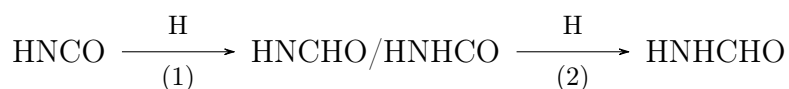
hydrogénation à la surface des glaces

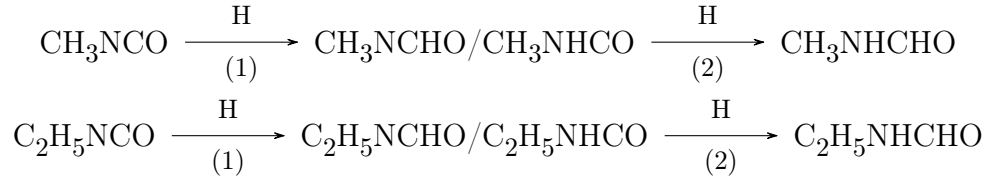
Dans ce chapitre, nous étudions la formation des amides N substituées par hydrogénation des isocyanates précurseurs existants dans les conditions du MIS. Dans un premier temps, nous présentons rapidement les résultats obtenus pour une réactivité en phase gazeuse. Dans un second temps, en prenant la formation de la formamide comme cas d'étude, nous étudions l'influence de l'adsorption des réactifs sur une couche de glace (Ih). Ensuite, nous nous intéressons à la représentation de H_{ads} . Enfin, nous appliquons le modèle développé précédemment pour étudier l'hydrogénation de CH_3NCO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$, molécules détectées dans le MIS.

4.1 Etat des lieux

Ce chapitre s'intéresse aux molécules de la famille des amides N-fonctionnalisées dont l'origine est encore incertaine. Nous nous intéressons à la série d'amides suivante : formamide (H_2NCHO), N-méthylformamide (CH_3NHCHO), N-éthylformamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHO}$). Parmi ces trois amides, seules deux ont été détectées : la formamide en 1971 (Rubin et al., 1971) puis la N-méthyl-formamide en 2017 (Belloche et al., 2017).

On pense naturellement aux isocyanates comme précurseurs à ces molécules :





Ces précurseurs potentiels ont tous été détectés : HNCO en 1972 (Snyder & Buhl, 1972), puis CH₃NCO en 2015 (Halfen et al., 2015 ; Cernicharo et al., 2016) et enfin C₂H₅NCO en 2021 (Rodríguez-Almeida et al., 2021). Selon le principe d'énergie minimale (PEM), la détection de ces trois isocyanates était attendue (Lattelais et al., 2009).

HNCO Les calculs *ab initio* effectués sur les isomères de formule brute HCNO (*i.e.* acide isocyanique : HNCO, acide cyanique : HOCN, acide fulminique : HCNO et acide isofulminique : HONC) permettent d'obtenir l'ordre de stabilité suivant (Lattelais et al., 2015 ; Fourre et al., 2020) :



Dans ce cas précis, les résultats du PEM concordent avec les abondances relatives observées par rapport à HNCO (Snyder & Buhl, 1972) :

- un rapport d'abondance allant de 0,003 à 0,03 pour HOCN en 2009 (Brünken et al., 2009) ;
- un rapport d'abondance encore plus faible pour HCNO (Marcelino et al., 2008 ; 2010) ;
- la non-observation (rapport d'abondance nul) de HONC, pourtant caractérisé en laboratoire (Mladenović et al., 2009).

La présence d'HNCO dans le milieu interstellaire n'est plus à confirmer. En effet, cette molécule est observée dans un nombre considérable de sources depuis quarante ans (Snyder & Buhl, 1972 ; première détection Sagitarius B2 en 1972) :

- dans les coeurs chauds (Snyder & Buhl, 1972 ; Churchwell et al., 1986 ; Martín et al., 2008) ;
- dans les coeurs froids et denses (Brown, 1981 ; Marcelino et al., 2008 ; 2010 ; López-Sepulcre et al., 2015) ;
- dans les phases protostellaires précoces ("hot corinos") (López-Sepulcre et al., 2015) ;
- dans les régions dominées par les photons (Jansen et al., 1995) ;

- dans les nuages diffus (Turner et al., 1999) ;
- dans le centre galactique (Cummins et al., 1986 ; Kuan & Snyder, 1996 ; Martín et al., 2008) ;
- dans les régions dominées par les photons (Jansen et al., 1995) ;
- dans les nuages diffus (Turner et al., 1999) ;
- dans la direction du centre de la galaxie (Cummins et al., 1986 ; Kuan & Snyder, 1996 ; Martín et al., 2008) ;
- dans les chocs moléculaires (Mendoza et al., 2014) ;
- dans les galaxies externes (Meier & Turner, 2005 ; Martín et al., 2008).

Une étude théorique de l'hydrogénation en phase gazeuse de HNCO, publiée par Nguyen et al. (1996), rapporte des barrières d'activation pour l'addition d'un hydrogène atomique sur le carbone ou sur l'azote de HNCO de, respectivement, 16 et 9 kcal/mol au niveau PUMP4/6-311++G**.

La formation du formamide est envisagée comme le produit de l'hydrogénation de l'acide isocyanique à la surface des grains (López-Sepulcre et al., 2015). En effet, cela serait cohérent avec la corrélation observée entre les abondances de NH₂CHO et HNCO.

CH₃NCO Selon Cernicharo et al. (2016), les nuages interstellaires les plus prometteurs pour la détection de CH₃NCO sont les cœurs chauds et les *hot corinos*. Les cœurs chauds, nommés d'après le cœur du nuage moléculaire d'Orion, sont, dans leur acception récente, des nuages moléculaires de diamètre inférieur ou égal à 2.10⁴ u.a., d'une température de l'ordre de 100 K et d'une densité de l'ordre de 10⁶ cm⁻³ (van der Tak, 2003). C'est dans le spectre d'Orion que Cernicharo et al. relèvent 399 raies d'absorption attribuées à CH₃NCO. Belloche et al., quant à eux, identifient CH₃NCO dans le spectre du cœur chaud nord du nuage moléculaire Sagittaire B2, Sgr B2(N). Les *hot corinos* sont les nuages de gaz et de poussières de l'environnement interne d'un disque proto-solaire. La densité et la température y sont élevées (Cazaux et al., 2003 ; Sakai et al., 2008).

La formation de CH₃NCO ne se fait a priori pas en phase gazeuse car les réactions envisagées pour sa formation sont endothermiques ou présentent des barrières d'activation (Majumdar et al., 2018). Deux voies de formation sont envisagées à la surface des grains : HNCO + CH₃ → CH₃NCO + H (Cernicharo et al., 2016) et NCO_(s,g) + CH_{3(s)} → CH₃NCO_(s) (Belloche et al., 2017). A l'instar de la formation de la formamide, la production de N-méthylformamide a également été proposée

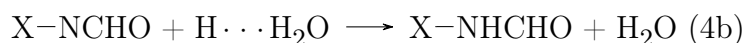
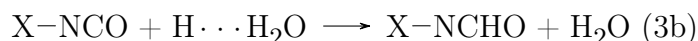
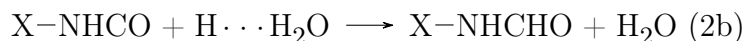
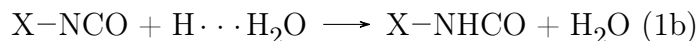
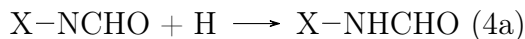
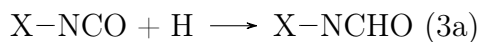
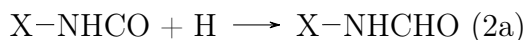
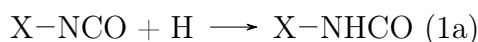
comme résultant de l'hydrogénation de CH_3NCO à la surface des grains, par Belloche et al. (2017) qui y observent une abondance du méthylisocyanate deux fois supérieure à celle de la N-méthylformamide. Il est donc logique et prometteur d'explorer la voie de la production de formamides N-fonctionnalisées par des additions successives d'hydrogènes à partir des isocyanates.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ L'éthylisocyanate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$) a été détecté dans un cœur chaud du nuage moléculaire Sgr B2, dans sa partie centrale (Rodríguez-Almeida et al., 2021). $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ est moins documenté que son homologue CH_3NCO . Des travaux récents proposent une réaction en phase gazeuse ion-molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{HNCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NCO} + \text{H}_3\text{O}^+$ (Sewiło et al., 2019). Cependant, cette voie de synthèse est peu probable à cause de la métastabilité de l'ion $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ dans le MIS. Une autre voie, n'impliquant pas d'ions, a été envisagée : sur la base de résultats expérimentaux, Ligterink et al. (2017) proposent la réaction $\text{CH}_3 + \text{NCO} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCO}$ pour la synthèse du méthylisocyanate. Par analogie, Rodríguez-Almeida et al. proposent l'équivalent éthylé : $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$. Les auteurs nuancent leurs propos en soulignant le besoin de preuves expérimentales confirmant cette voie de synthèse.

Notre objectif est l'étude de la formation d'une série d'amides N-fonctionnalisées. Il faut souligner que tous les isocyanates précurseurs satisfont le PEM de même que les amides : formamide (NH_2CHO), N-méthylformamide (CH_3NHCHO), N-éthylformamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHO}$).

Numérotations

Par la suite, la numérotation suivante sera utilisée pour faire référence aux diverses réactions :



avec X, à remplacer par le substituant ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Ainsi, un état de transition sur le chemin réactionnel allant de HNCO à HNHCO par hydrogénation par H sera noté TS1a. Son équivalent par hydrogénation par un H adsorbé sera noté TS1b.

4.2 Résultats

4.2.1 Formation des amides N-fonctionnalisées par hydrogénation en phase gazeuse

| X= | H | CH ₃ | C ₂ H ₅ |
|---------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|
| H + X-NCO → X-NHCO (1a) | -32,5 | -34,2 | -33,5 |
| H + X-NCO → X-NCHO (3a) | -10,1 | -17,7 | -17,5 |
| H + X-NHCO → X-NHCHO (2a) | -99,8 | -99,9 | -100,8 |
| H + X-NCHO → X-NHCHO (4a) | -122,1 | -116,4 | -116,8 |
| H + X-NCO → TS1a | 9,4 | 7,0 | 6,0 |
| H + X-NCO → TS3a | 16,6 | 8,7 | 8,1 |

TABLE 4.1 – Energie de réaction pour l’hydrogénation atomique en phase gazeuse de X-NCO vers X-NHCHO (avec X= H, CH₃, C₂H₅). Les énergies sont calculées au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ et exprimées en kcal/mol.

Dans un premier temps, on considère l’hydrogénation de X-NCO (X= H, CH₃, C₂H₅) impliquant deux réactifs en phase gazeuse ; *i.e.* les réactions notées (1a) à (4a). Au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ (voir tableau 4.1), on peut noter que le comportement vis-à-vis de l’hydrogénation est le même quel que soit le substituant (X= H, CH₃, C₂H₅).

La première hydrogénation (1a et 3a) est exothermique que l’hydrogène soit transféré sur le carbone (3a) ou sur l’azote (1a). De plus, une barrière d’activation est observée dans les deux cas (entre 6 et 9 kcal/mol pour un transfert sur l’azote ; entre 8 et 16 kcal/mol pour un transfert sur le carbone). Ces données indiquent que le transfert sur l’azote est favorisé par rapport au transfert sur le carbone. Néanmoins, il faut noter que, quel que soit l’atome de transfert, ce transfert ne peut s’effectuer puisque la barrière d’activation est largement supérieure à 1 kcal/mol. Même un effet tunnel ne saurait franchir de telles barrières de manière efficace.

La seconde hydrogénation (2a, 4a) est exothermique et sans barrière quel que soit le réactif de départ (X-NHCO ou X-NCHO ; avec X = H, CH₃, C₂H₅). Elle mène à la formation de l’amide correspondant.

Bien que les résultats soient similaires pour les trois substituants, X = H se distingue par une réaction 3a deux fois moins exothermique (10 kcal/mol contre 18 kcal/mol) que pour X = CH₃ ou C₂H₅. De plus la barrière d’activation de cette réaction 3a est deux fois supérieure (17 kcal/mol contre 8 kcal/mol) dans le cas de X = H. Enfin, pour la réaction 1a, si l’exothermicité est similaire quel que soit le substituant, la barrière d’activation est 1,5 fois supérieure dans le cas de X = H (9 kcal/mol contre 6 kcal/mol).

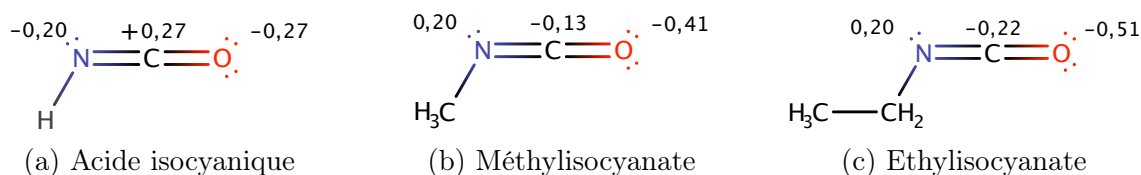


FIGURE 4.1 – Charges de Mulliken calculées au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Si on analyse la répartition de charges en utilisant le modèle de Mulliken, on constate que celle-ci diffère entre HNCO et CH₃NCO et C₂H₅NCO (figure 4.1). En effet, le signe de la charge portée par l'azote et par le carbone de la portion NCO de la molécule est opposé. Ce changement de signe a un impact sur le produit favorisé du point de vue du contrôle de charge. La couche 1s de l'hydrogène tend à se remplir et joue donc un rôle d'électrophile. Une charge partielle négative devrait donc favoriser ce transfert.

4.2.2 Hydrogénation de HNCO à la surface d'une couche de glace

La formation de la formamide par double hydrogénation de HNCO à la surface d'un manteau de glace est un premier test de la réactivité solide-gaz. Le choix de HNCO est fait pour économiser les ressources calculatoires puisqu'elles seront mobilisées pour modéliser la glace. Celle-ci est décrite par un cluster représentant deux bicouches d'eau dont toutes les molécules sont gelées sauf les six entourant le réactif adsorbé. Cette surface est présentée chapitre 3 et publiée en collaboration avec P. Redondo (Redondo et al., 2020 ; 2021).

Notre équipe, en collaboration avec P. Redondo, a mis en évidence le rôle clé de la chronologie d'adsorption dans la réactivité à la surface des glaces (Redondo et al., 2020 ; 2021). En effet, dans le cas d'une réaction entre OH et H₂ à la surface d'un manteau de glace, l'ordre d'adsorption des protagonistes influence la cinétique de la réaction. D'un côté, lorsque H₂ est adsorbé en premier et réagit ensuite avec une molécule OH venant de la phase gazeuse selon un processus de type Eley Rideal (ER), une barrière d'activation doit être franchie pour que la réaction ait lieu. D'un autre côté, lorsque OH est adsorbé en premier et réagit ensuite avec une molécule H₂ venant de la phase gazeuse selon un processus de type ER, la réaction est directe, sans barrière. Qu'en est-il pour la réaction d'un hydrogène atomique avec tout autre molécule du MIS ? Dans cette partie, nous nous intéressons au cas de la formation de la formamide à la surface d'un manteau de glace.

HNCO adsorbé à la surface de la glace

Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus en adsorbant HNCO

TABLE 4.2 – Energies de réaction calculées pour l’hydrogénation de HNCO adsorbé deux bicouches de glace, énergie relative en kcal/mol incluant la ZPE.

| 2 bicouches | | | | |
|--|------------------|--------|------------------|---------|
| Méthode | M062X* | | MPWB1K** | |
| Base | 6-311++G(3df,2p) | | 6-311++G(3df,2p) | |
| n opt | 2 | 6 | 2 | 6 |
| $\text{HNCO}_{\text{ads}} + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}$ | -28,0 | -27,4 | -28,4 | -28,2 |
| $\text{HNCO}_{\text{ads}} + \text{H} \longrightarrow \text{HNCHO}$ | -6,8 | -6,5 | -8,3 | -8,3 |
| $\text{NH}_2\text{CO}_{\text{ads}} + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -93,0 | -93,5 | -92,6 | -93,4 |
| $\text{NHCHO}_{\text{ads}} + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -114,3 | -114,4 | -112,7 | -113,32 |
| $\text{HNCO}_{\text{ads}} + \text{H} \longrightarrow \text{TS1a}$ | 8,7 | 8,7 | 8,5 | 8,2 |
| $\text{HNCO}_{\text{ads}} + \text{H} \longrightarrow \text{TS3a}$ | 7,9 | 7,9 | 11,4 | 11,4 |

* Géométries optimisées au niveau M062X/6-31++G(d,p), ** géométries optimisées au niveau MPWB1K/6-31++G(d,p), n opt = nombre de H₂O à la surface considérées dans l’optimisation de géométrie.

à la surface de la glace. Après adsorption, nous calculons les divers chemins réactionnels menant à la formation de la formamide par réaction avec deux hydrogènes issus de la phase gazeuse. Les résultats obtenus sont présentés tableau 4.2.

Pour une représentation de la glace par 48 molécules d’eau, les résultats obtenus sont similaires à ceux d’une réaction en phase gazeuse. L’adsorption de HNCO avant réaction avec un hydrogène atomique ne favorise pas la réaction. Les barrières d’activation des réactions 1a et 3a sont toujours présentes, dans des gammes d’énergie similaires à celles obtenues pour une réaction en phase gazeuse (voir tableaux 4.1 et 4.2). On note que ni le nombre de molécules d’eau relaxées, ni la méthode de calcul n’influencent les résultats.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement par Noble et al. (2015). En effet, les auteurs constatent que le bombardement d’une glace de HNCO pure par des atomes d’hydrogène ne produit pas de quantités détectables de NH₂CHO.

Ainsi, nous pouvons conclure que l’adsorption de HNCO à la surface d’une couche de glace cristalline ne permet pas d’abaisser suffisamment les barrières d’activation pour permettre son hydrogénation par un hydrogène atomique de la phase gazeuse.

H adsorbé à la surface de la glace

On s’intéresse à présent à l’adsorption d’un hydrogène atomique sur cette même surface avant réaction avec HNCO venant de la phase gazeuse.

L’hydrogène est pré-adsorbé à la surface avant de réagir avec HNCO. La première étape de l’hydrogénation de HNCO par cet hydrogène adsorbé est la formation d’un complexe entre HNCO et la surface sur laquelle H est adsorbé (voir figure 4.2). Ensuite, l’hydrogénation de HNCO est directe et sans barrière, sur le carbone ou sur l’azote.

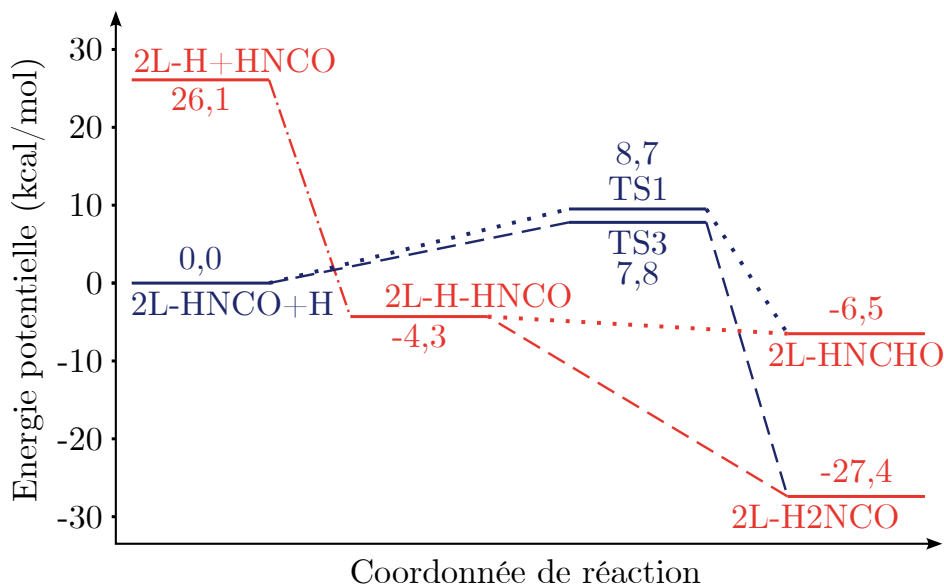


FIGURE 4.2 – Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de HNCO au niveau M06-2X/6-311++G(3df,2p). Une voie partant de la pré-adsorption de H et une voie partant de la pré-adsorption de HNCO adsorbé à la surface d'une double bicouche de glace d'eau cristalline. En rouge : Voie partant d'un hydrogène pré-adsorbé. En bleu : Voie partant de HNCO pré-adsorbé. - - - : addition sur N ; . . . : addition sur C.

Comme attendu, la seconde hydrogénation est sans barrière.

Les énergies de réaction sont données dans le tableau 4.3. La figure 4.2 présente la comparaison entre l'adsorption sur la surface de HNCO et de H avant réaction. On constate que seule la pré-adsorption de H permet une hydrogénation de HNCO dans le MIS.

TABLE 4.3 – Points stationnaires sur le chemin réactionnel allant de HNCO à NH₂CO par réaction avec un hydrogène adsorbé sur deux bicouches de glace. Energie relative en kcal/mol incluant la ZPE.

| Méthode | 2 bicouches | |
|--|-------------|--------|
| | M06-2X | MPWB1K |
| Base | A* | A** |
| H _{ads} + HNCO(¹ A') + H(² S) | 0,0 | 0,0 |
| HNCO _{ads} -H (² A) + H(² S) | -30,4 | -26,9 |
| NH ₂ CO _{ads} (² A) + H(² S) | -53,5 | -50,6 |
| HNCHO _{ads} (² A) + H(² S) | -32,6 | -30,7 |
| NH ₂ CHO _{ads} (¹ A) | -146,9 | -143,9 |

A = 6-311++G(3df,2p). * Calculé pour les géométries optimisées au niveau M062X/6-31++G(d,p). ** Calculé pour les géométries optimisées au niveau MPWB1K/6-31++G(d,p).

A présent qu'il est établi que seule la pré-adsorption de H permet l'hydrogénation

de HNCO dans le MIS, nous proposons d'étudier le comportement du modèle défini dans le chapitre 3.

4.2.3 Utilisation du modèle pour traiter l'hydrogénation de HNCO

A présent que le rôle majeur de la chronologie d'adsorption a été établi pour ces réactions d'hydrogénation, nous souhaitons faire évoluer notre représentation d'un hydrogène adsorbé à la surface des glaces d'eau. En effet, le modèle qui suit veut répondre à la nécessité d'optimiser l'utilisation des ressources computationnelles. Pour être efficace ce modèle doit être applicable à plusieurs types de glaces présentes dans le MIS (amorphes, cristallines et compactes) puisque leur structure n'est pas connue avec exactitude et, en même temps, rendre compte du comportement chimique d'une telle entité. Pour ce faire, nous avons recherché le système le plus petit possible dans le but de nous affranchir de la structure spécifique de l'environnement, ne gardant que les interactions déterminantes pour la réactivité.

Nous émettons donc l'hypothèse suivante : l'hydrogène transféré est lié à la glace de façon à former une entité locale bien définie similaire aux complexes $H \cdots OH_2$ et $H \cdots H_2O$ tels que décrits par Alexandrova (2010). Ainsi, nous envisageons la possibilité qu'une connaissance de la structure de la glace n'est pas nécessaire pour représenter ce type de réaction et qu'un système de petite taille peut rendre compte de la modification électronique induite par l'adsorption d'un hydrogène à la surface d'un manteau de glace.

TABLE 4.4 – Energie de réaction (en kcal/mol) le long du chemin réactionnel pour la double hydrogénation de HNCO par H_{ads} (représenté par $[H \cdots H_2O]$) menant à la formation de NH_2CHO .

| Méthode | UM06-2X | UCCSD |
|---|-------------|-------------|
| Base | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVTZ |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow HNHCO + H_2O$ | -51,1 | -53,7 |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow HNCHO + H_2O$ | -28,7 | -34,9 |
| $[H \cdots H_2O] + NH_2CO \rightarrow NH_2CHO + H_2O$ | -118,4 | -118,5 |
| $[H \cdots H_2O] + NHCHO \rightarrow NH_2CHO + H_2O$ | -140,8 | -137,2 |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow IR1b$ | -5,0 | -3,2 |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow TS1b$ | -2,9 | -0,6 |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow IR3b$ | - | - |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow TS3b$ | - | - |

L'étude de cette réaction en prenant le modèle le plus économique, $[H_{ads} \cdots (H_2O)]$, comme vecteur local d'hydrogénation, conduit aux résultats présentés dans le tableau

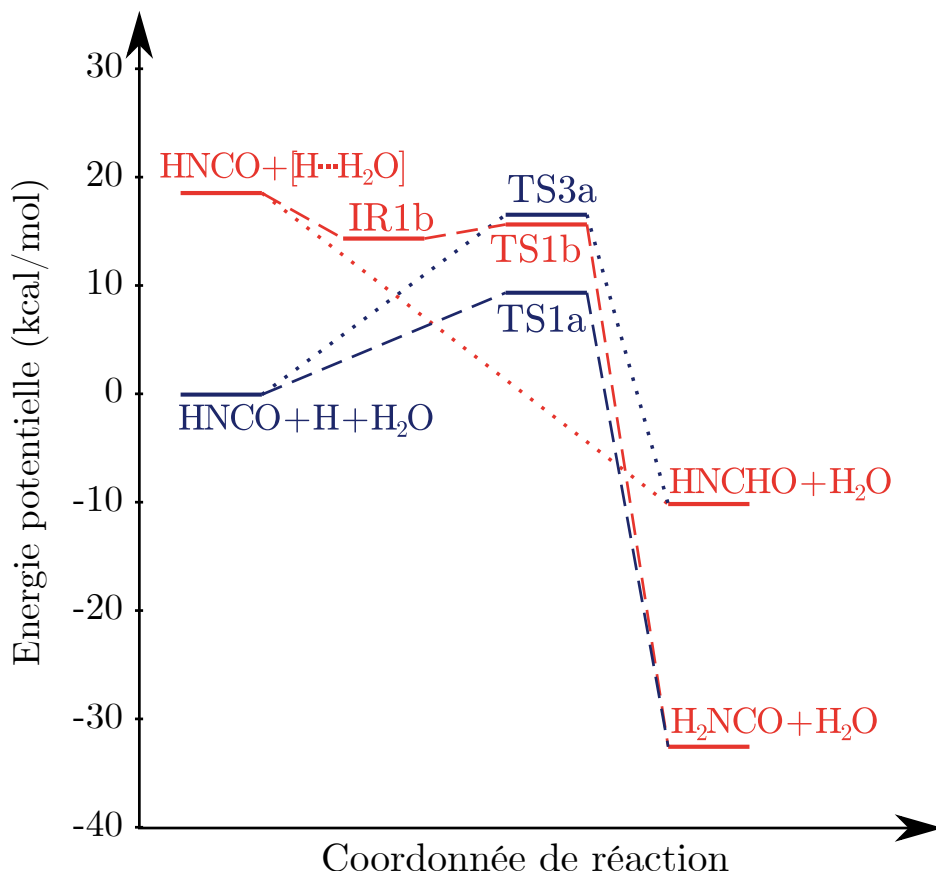


FIGURE 4.3 – Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de HNCO au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ pour une réaction phase gazeuse et une réaction impliquant la pré-adsorption de H, modélisée par $\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$. En rouge : Voie partant d'un hydrogène pré-adsorbé. En bleu : Voie phase gazeuse. - - - : addition sur N ; \cdots : addition sur C.

4.4. Aucune barrière d'activation n'est observée pour la formation de HNCHO et HNHCO. Les résultats sont similaires à ceux obtenus en utilisant une double bicouche d'eau cristalline pour représenter les glaces d'eau.

La figure 4.3 compare l'hydrogénation de HNCO par un hydrogène issu de la phase gazeuse à celle par un hydrogène adsorbé selon notre modèle. L'hydrogénation de HNCO par un hydrogène atomique non-adsorbé passe par une barrière d'activation quel que soit l'atome (N ou C) qui subit l'addition. Ces points selles d'ordre 1 sont associés à deux états de transition (TS1a et TS3a). Par opposition, lorsque l'hydrogène pré-adsorbé à la surface d'eau ($[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$) rencontre une molécule HNCO provenant de la phase gazeuse, une nouvelle liaison se forme entre HNCO et l'hydrogène pré-adsorbé. Cette nouvelle liaison peut se former, sans barrière, sur le carbone ou sur l'azote. Si l'on regarde de plus près les résultats obtenus, on constate que la formation de HNHCO (1b) passe par un intermédiaire réactionnel (IR1b), puis un état de transition (TS1b). L'intermédiaire est un complexe formé entre l'hydrogène adsorbé

et HNCO. Ceci est similaire aux résultats présentés dans la partie précédente utilisant deux bi-couches d'eau pour représenter le manteau de glaces. Finalement, il n'y a pas de barrière pour la réaction 1b, l'état intermédiaire tout comme l'état de transition étant d'énergies inférieures à celle du point de référence $\text{HNCO} + [\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$. La réaction 3b ne semble pas passer par de telles étapes intermédiaires.

Ainsi, nous constatons que le modèle le plus économique permet de décrire l'hydrogénation de HNCO à la surface des grains. L'utilisation de ce modèle permet d'envisager l'étude de l'hydrogénation d'isocyanates de taille supérieure qui présentent eux aussi un intérêt astrochimique : CH_3NCO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$.

4.2.4 Extension à la formation des amides N-fonctionnalisées

L'économie computationnelle obtenue en utilisant $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$ pour décrire un hydrogène adsorbé à la surface de la glace permet d'envisager l'étude de systèmes de taille supérieure. L'étude de l'hydrogénation de CH_3NCO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ est pertinente puisque, tel qu'indiqué dans la partie « état des lieux », ces deux molécules sont détectées dans le MIS.

TABLE 4.5 – Energie de réaction (en kcal/mol) le long du chemin réactionnel pour une double hydrogénation de X-NCO par $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$ menant à X-NHCHO ; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$. Dans tous les cas, la base utilisée est aug-cc-pVTZ.

| X = | H | | CH ₃ | | C ₂ H ₅ |
|--|--------|--------|-----------------|--------|-------------------------------|
| | M06-2X | CCSD | M06-2X | CCSD | M06-2X |
| Méthode | | | | | |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCO} \rightarrow \text{X-NHCO} + \text{H}_2\text{O}$ | -51,0 | -53,7 | -52,8 | -55,6 | -52,1 |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCO} \rightarrow \text{X-NCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | -28,7 | -34,9 | -36,3 | -41,3 | -36,1 |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NHCO} \rightarrow \text{X-NHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | -118,4 | -118,5 | -118,5 | -118,6 | -119,4 |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCHO} \rightarrow \text{X-NHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | -140,8 | -137,2 | -135,0 | -132,9 | -135,4 |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCO} \rightarrow \text{IR1b}$ | -5,0 | -3,2 | -5,9 | -4,1 | -7,1 |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCO} \rightarrow \text{TS1b}$ | -2,9 | -0,6 | -5,0 | -1,4 | -6,2 |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCO} \rightarrow \text{IR3b}$ | - | - | - | - | - |
| $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] + \text{X-NCO} \rightarrow \text{TS3b}$ | - | - | 7,0 | 10,5 | 7,0 |

CH₃NCO

Considérons le méthylisocyanate (CH_3NCO) obtenu en remplaçant H par un groupe méthyle. Sa double hydrogénation mène à la formation de la N-méthylformamide (CH_3NHCHO), second isomère le plus stable de formule brute $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ après l'acétamide (CH_3CONH_2 ; Fourre et al., 2020). Cet isomère est plus abondant que prévu par le PEM d'après les dernières observation faites sur Sgr B2 (Belloche et al., 2017 ; 2019).

La double hydrogénation de CH_3NCO est donc une voie envisageable de formation de CH_3NHCHO . Pour être plus précis, il existe deux formes rotamériques stables de

CH_3NHCHO , présentés dans la figure 4.4 : *cis*- CH_3NHCHO et *trans*- CH_3NHCHO ¹. *cis*- CH_3NHCHO est plus stable d'environ 1 à 2 kcal/mol et l'énergie d'isomérisation est de l'ordre de 17 kcal/mol (Kawashima et al., 2010 ; Bunkan et al., 2015). On peut expliquer l'ordre de stabilité des rotamères par la présence d'un pseudo cycle à 5 atomes présentant une interaction entre un hydrogène de $-\text{CH}_3$ et l'oxygène sur la molécule *cis*- CH_3NHCHO (voir figure 4.4). Belloche et al. (2017) rapportent la détection de *cis*- CH_3NHCHO ².

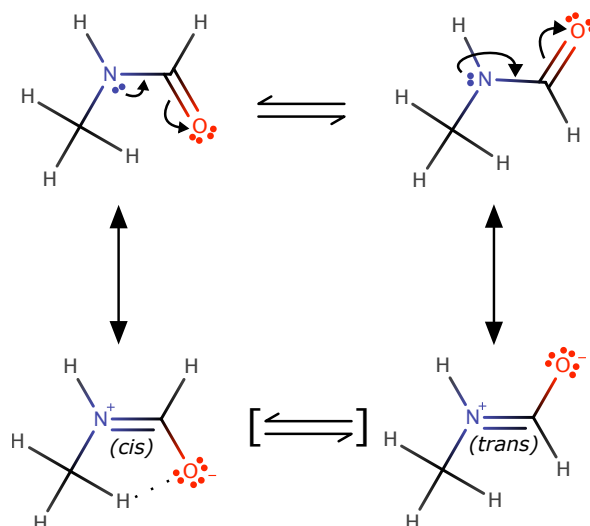


FIGURE 4.4 – Représentation des deux rotamères *cis* et *trans* de CH_3NHCHO et leurs mésomères.

Nous étudions le chemin réactionnel allant de CH_3NCO à CH_3NHCHO par hydrogénation successive à la surface d'un manteau de glaces. L'hydrogène est pré-adsorbé sur cette surface avant de réagir avec son co-réactant provenant de la phase gazeuse. Pour ce faire, nous faisons appel au modèle développé dans cette thèse pour représenter cet hydrogène pré-adsorbé par l'entité $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$.

1. Une attention particulière doit être portée à la convention choisie pour nommer les deux rotamères puisque celle-ci diffère entre les différents articles.

2. La convention de notation utilisée dans l'étude de Belloche et al. (2017) est différente de la nôtre.

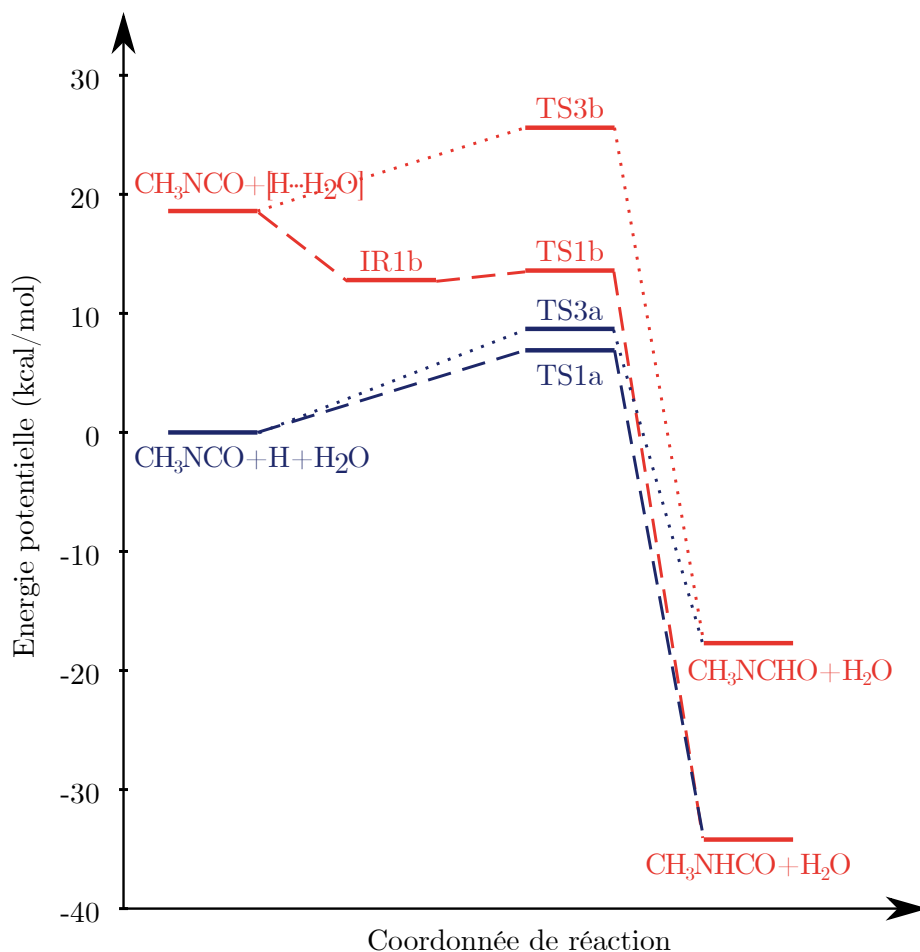


FIGURE 4.5 – Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de CH_3NCO au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ pour une réaction en phase gazeuse et une réaction impliquant la pré-adsorption de H, modélisée par $\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$. En rouge : Voie partant d'un hydrogène pré-adsorbé. En bleu : Voie phase gazeuse. - - - : addition sur N ; \cdots : addition sur C.

Les résultats obtenus sont présentés tableau 4.5 et représentés figure 4.5. On remarque l'apparition d'une sélectivité pour la première hydrogénation (1b et 3b). En effet, le transfert d'un hydrogène sur le carbone (3b) présente une barrière d'activation (TS3b) d'environ 7 kcal/mol tandis que le transfert d'un hydrogène sur l'azote (1b) ne présente pas de barrière d'activation. Regardons de plus près la réaction 1b. On constate que celle-ci passe par un intermédiaire (IR1b) qui est un complexe entre $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$ et CH_3NCO . Ensuite, la réaction passe par un état de transition légèrement moins stable que IR1b. En fait ce chemin (1b) ne possède pas de réelle barrière d'activation puisque, aussi bien IR1 que TS1 sont des structures plus basses que les réactants sur l'échelle des énergies (TS1 est dite "barrière cachée").

Il faut noter que la configuration rotamérique n'est pas précisée. En effet, lors des calculs du premier transfert sur l'azote, le rotamère *trans* (représenté figure 4.6) est obtenu mais ce n'est pas le plus stable. Le rotamère *cis* est 3 kcal/mol plus stable

que le *trans* et la barrière d'activation d'isomérisation est de l'ordre de 20 kcal/mol. La deuxième hydrogénation est sans barrière quel que soit le rotamère de départ. Les énergies libérées lors de la première et la seconde hydrogénations (respectivement ~ 50 et 120 kcal/mol) sont suffisantes pour permettre le passage d'un rotamère à l'autre. Cependant, il est impossible de déterminer quand s'effectue ce changement (après la première hydrogénation ou après la seconde).

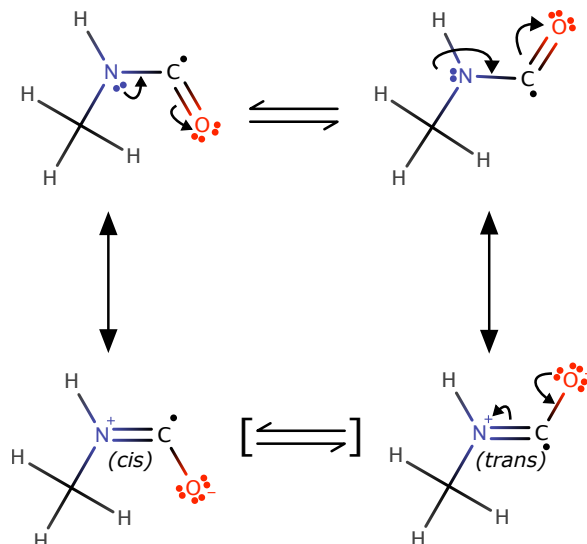


FIGURE 4.6 – Représentation 2D des deux rotamères *cis* et *trans* de CH_3NHCO et leurs mésomères.

Finalement, nous avons montré que l'hydrogénation de CH_3NCO vers CH_3NHCHO est promue par la pré-adsorption d'un hydrogène atomique à la surface d'un grain. L'azote est le premier atome à subir l'addition d'un hydrogène (1b), vient ensuite le carbone (2b).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$

L'éthylisocyanate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$) obtenu en remplaçant H par un groupe éthyle est le composant alkylé suivant identifié dans la famille des isocyanate (Rodríguez-Almeida et al., 2021). Sa double hydrogénation mène à la formation de la N-éthylformamide, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHO}$. Contrairement à HNHCHO et CH_3NHCHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHO}$ n'a pas encore été observé dans le MIS bien que $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ le soit. L'étude de la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHO}$ par double hydrogénation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ présente donc un grand intérêt puisqu'elle permettra de conclure à l'utilité, ou non, d'approfondir la recherche de la N-éthylformamide dans le MIS.

CH_3NCO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ ayant une répartition de charges et des orbitales similaires, il est attendu un comportement proche concernant leur réactivité. Les calculs menés le confirment avec des résultats dans les mêmes gammes d'énergies (voir tableau 4.5). Ainsi, la première hydrogénation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ se fait sur l'azote, sans barrière d'activation et non sur le carbone (barrière d'activation de 7 kcal/mol). La seconde

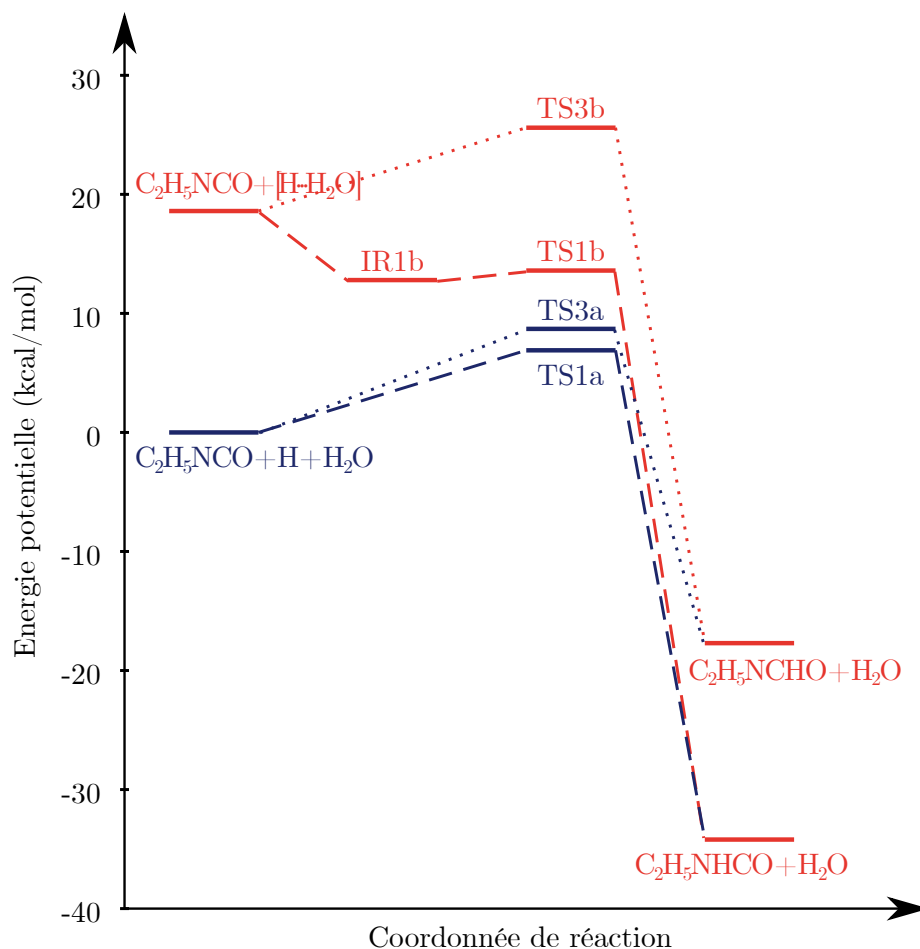
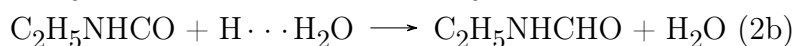
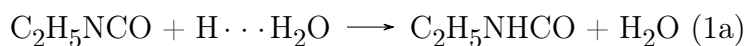


FIGURE 4.7 – Comparaison des chemins réactionnels pour l’hydrogénation de C_2H_5NCO au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ pour une réaction phase gazeuse et une réaction impliquant la pré-adsorption de H, modélisée par $H \cdots H_2O$. En rouge : Voie partant d’un hydrogène pré-adsorbé. En bleu : Voie phase gazeuse. - - - : addition sur N; \cdots : addition sur C.

hydrogénation est sans barrière. On obtient ainsi la formation de la N-éthylformamide par le chemin suivant :



Il est donc pertinent de rechercher la présence de C_2H_5NHCHO , particulièrement dans les zones où CH_3NHCHO est observée puisque le comportement de CH_3NCO et C_2H_5NCO est similaire vis-à-vis de l’hydrogénation par un hydrogène pré-adsorbé.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons traité la formation des amides N-fonctionnalisées par hydrogénation successive des isocyanates correspondants en présence de glace. Nous avons suivi les 2 chemins réactionnels possibles permettant la formation de X-NHCHO (X = H, CH₃, C₂H₅). Le premier chemin réactionnel procède en deux étapes élémentaires : une addition d'un hydrogène sur l'azote (réaction 1) suivie d'une addition d'un second hydrogène sur le carbone (réaction 2). Le second chemin réactionnel procède également en deux étapes élémentaires : une addition d'un hydrogène sur le carbone (réaction 3) suivie d'une addition d'un deuxième hydrogène sur l'azote (réaction 4).

Dans un premier temps, nous avons étudié ces réactions en phase gazeuse. Si les valeurs des barrières d'activation pour la première hydrogénation de HNCO en phase gazeuse étaient disponibles dans la littérature (Nguyen et al., 1996), cela n'était pas le cas pour CH₃NCO et C₂H₅NCO. Nous avons ainsi pu contribuer à l'enrichissement des données théoriques disponibles pour la réactivité en phase gazeuse.

Les observations suggèrent que les grains jouent un rôle dans les processus de formation des amides N-fonctionnalisées (López-Sepulcre et al., 2015 ; Belloche et al., 2017). Nous avons donc étudié l'influence du phénomène d'adsorption à la surface des manteaux de glaces sur la formation des amides N-fonctionnalisés.

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps utilisé une représentation de la glace par 48 molécules d'eau assemblées en bicouches obtenues à partir de la structure de la glace cristalline (*Ih*) pour étudier l'hydrogénation de HNCO. Les calculs montrent une influence de la chronologie d'adsorption sur la réactivité. En effet, l'adsorption de HNCO sur la glace avant réaction avec un hydrogène atomique n'abaisse que très peu les barrières des réactions 1 et 3 et ne permet pas la réaction dans les conditions du MIS. Au contraire, l'adsorption de H avant réaction avec HNCO fait disparaître les barrières d'activation des réactions 1 et 3.

Dans un second temps, nous avons utilisé le modèle de vecteur d'hydrogénation local ($[H \cdots H_2O]$) pour représenter un hydrogène adsorbé sur la glace. L'utilisation de ce modèle pour traiter l'hydrogénation de HNCO a donné les mêmes résultats que ceux obtenus en utilisant une surface de glace. Nous avons donc utilisé ce modèle pour étudier l'influence de la pré-adsorption d'un hydrogène atomique sur l'hydrogénation de CH₃NCO et C₂H₅NCO. Pour ces deux molécules les résultats sont similaires : il n'y a plus de barrière pour l'hydrogénation sur l'azote mais il y a une barrière pour l'hydrogénation sur le carbone. La formation de CH₃NHCHO et C₂H₅NHCHO à partir de CH₃NCO et C₂H₅NCO est donc possible. Elle devrait cependant être moins efficace que celle de la formamide par hydrogénation de HNCO. Cela est cohérent avec les rapports d'abondance observés par Belloche et al. (2017) : NH₂CHO/NHCO = 1,8

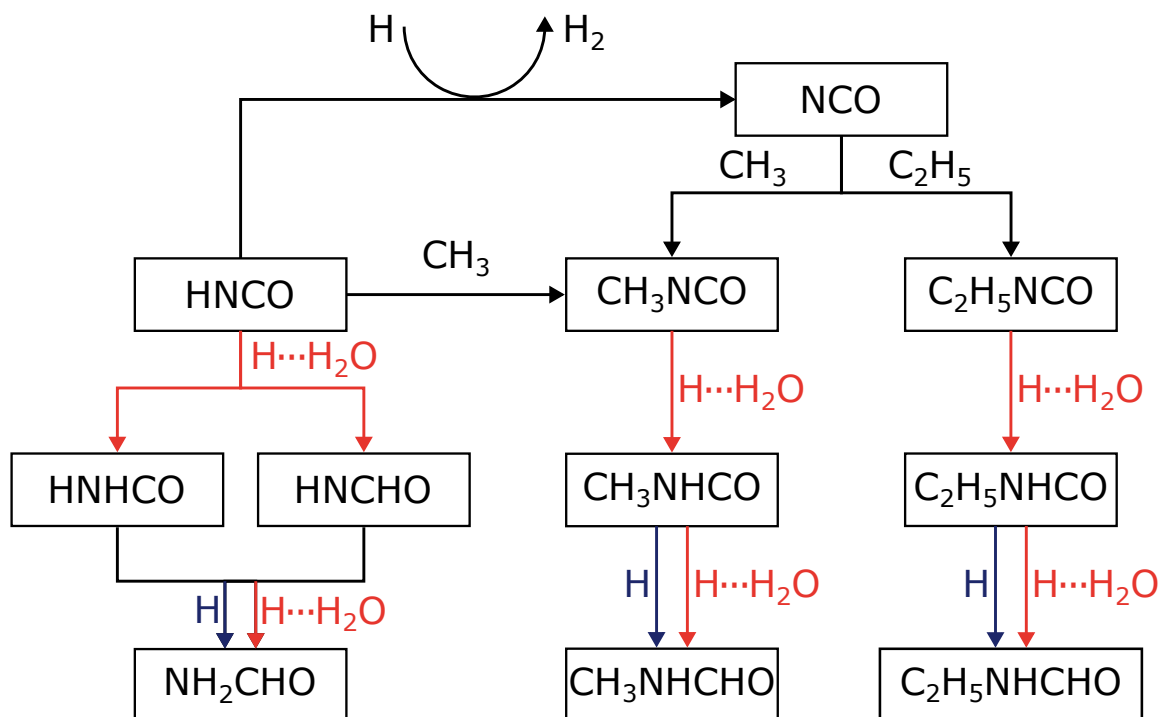


FIGURE 4.8 – Représentation schématique des réactions menant à la formation des amides N substituées (X-NHCHO) à partir d’isocyanates (X-NCO). Seuls les chemins sans barrière sont représentés. Rouge : voie X-NCO + [H...H₂O]; Bleu : voie X-NCO + H. X=H,CH₃,C₂H₅

et $\text{CH}_3\text{NHCHO}/\text{CH}_3\text{NCO} = 0,45$.

Ainsi les résultats obtenus permettent de rendre compte de l’observation de CH₃-NHCHO et HNHCHO dans les régions où CH₃NCO et HNCO sont observées. Nous pensons que C₂H₅NHCHO devrait être aussi observée dans ces régions puisque C₂H₅-NCO y est détecté depuis 2021. Une représentation schématique des réactions impliquées est proposée sur la figure 4.8.

4.4 Bibliographie

- Alexandrova A. N., 2010, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 12591
- Belloche A., et al., 2017, *Astronomy & Astrophysics*, 601, A49
- Belloche A., Garrod R. T., Müller H. S. P., Menten K. M., Medvedev I., Thomas J., Kisiel Z., 2019, *Astronomy & Astrophysics*, 628, A10
- Brown R. L., 1981, *The Astrophysical Journal*, 248, L119
- Brünken S., Gottlieb C. A., McCarthy M. C., Thaddeus P., 2009, *The Astrophysical Journal*, 697, 880
- Bunkan A. J. C., Hetzler J., Mikoviny T., Wisthaler A., Nielsen C. J., Olzmann M., 2015, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 7046
- Cazaux S., Tielens A. G. G. M., Ceccarelli C., Castets A., Wakelam V., Caux E., Parise B., Teyssier D., 2003, *The Astrophysical Journal*, 593, L51
- Cernicharo J., et al., 2016, *Astronomy & Astrophysics*, 587, L4
- Churchwell E., Wood D., Myers P. C., Myers R. V., 1986, *The Astrophysical Journal*, 305, 405
- Cummins S. E., Thaddeus P., Linke R. A., 1986, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 60, 819
- Foure I., Matz O., Ellinger Y., Guillemin J.-C., 2020, *Astronomy & Astrophysics*, 639, A16
- Halfen D. T., Ilyushin V. V., Ziurys L. M., 2015, *The Astrophysical Journal*, 812, L5
- Jansen D. J., Spaans M., Hogerheijde M. R., van Dishoeck E. F., 1995, *Astronomy & Astrophysics*, 303, 541
- Kawashima Y., Usami T., Suenram R. D., Golubiatnikov G. Y., Hirota E., 2010, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 263, 11
- Kuan Y.-J., Snyder L. E., 1996, *The Astrophysical Journal*, 470, 981
- Lattalais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C., 2009, *Astrophysical Journal*, 696, L133
- Lattalais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C., 2015, *Astronomy & Astrophysics*, 578, A62/1

- Ligterink N. F. W., et al., 2017, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469, 2219
- López-Sepulcre A., et al., 2015, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 449, 2438
- Majumdar L., Loison J.-C., Ruaud M., Gratier P., Wakelam V., Coutens A., 2018, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 473, L59
- Marcelino N., Cernicharo J., Tercero B., Roueff E., 2008, *The Astrophysical Journal*, 690, L27
- Marcelino N., Brünken S., Cernicharo J., Quan D., Roueff E., Herbst E., Thaddeus P., 2010, *Astronomy & Astrophysics*, 516, A105
- Martín S., Requena-Torres M. A., Martín-Pintado J., Mauersberger R., 2008, *The Astrophysical Journal*, 678, 245
- Meier D. S., Turner J. L., 2005, *The Astrophysical Journal*, 618, 259
- Mendoza E., Lefloch B., López-Sepulcre A., Ceccarelli C., Codella C., Boechat-Roberty H. M., Bachiller R., 2014, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 445, 151
- Mladenović M., Lewerenz M., McCarthy M. C., Thaddeus P., 2009, *The Journal of Chemical Physics*, 131, 174308
- Nguyen M. T., Sengupta D., Vereecken L., Peeters J., Vanquickenborne L. G., 1996, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 1615
- Noble J. A., et al., 2015, *Astronomy & Astrophysics*, 576, A91
- Redondo P., Pauzat F., Ellinger Y., Markovits A., 2020, *Astronomy & Astrophysics*, 638, A125
- Redondo P., Pauzat F., Markovits A., Ellinger Y., 2021, *Astronomy & Astrophysics*, 646, A163
- Rodríguez-Almeida L. F., et al., 2021, *Astronomy & Astrophysics*, 654
- Rubin R. H., Swenson Jr. G. W., Benson R. C., Tigelaar H. L., Flygare W. H., 1971, *The Astrophysical Journal*, 169, L39
- Sakai N., Sakai T., Yamamoto S., 2008, *Astrophysics and Space Science*, 313, 153
- Sewilo M., et al., 2019, *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 2088

Snyder L. E., Buhl D., 1972, *The Astrophysical Journal*, 177, 619

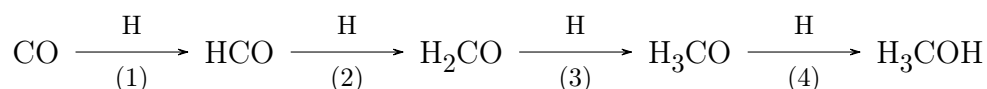
Turner B. E., Terzieva R., Herbst E., 1999, *The Astrophysical Journal*, 518, 699

van der Tak F. F. S., 2003, *Hot Molecular Cores and High-Mass Star Formation*,
<http://arxiv.org/abs/astro-ph/0309152>

Chapitre 5

Formation du méthanol à la surface des glaces

Le chemin réactionnel menant à la formation de composés contenant la brique CHO reste un des plus étudiés car elle mène à la formation des groupe fonctionnels majeurs de la chimie observée sur Terre : alcools, aldéhydes, cétones, diols et sucres. Parmi ces molécules, le méthanol jouerait un rôle primordial dans la complexification de la chimie au sein du MIS et la formation de molécules d'intérêt prébiotique. En effet, il est démontré que le méthanol constitue jusqu'à 25% des glaces interstellaires (Boogert et al., 2008 ; Merrill et al., 1976 ; Whittet et al., 1988 ; Dartois et al., 1998 ; Oberg et al., 2011). Afin d'être en mesure d'obtenir un modèle réaliste de la chimie des nuages dans le MIS, il est donc nécessaire d'avoir une bonne compréhension du mécanisme de formation du méthanol. Le premier mécanisme de formation du méthanol publié en 1997 par Tielens & Whittet propose une hydrogénation successive de CO (Tielens & Hagen, 1982 ; Tielens & Whittet, 1997) :



Il est admis que, pour ce mécanisme, seules les première et troisième étapes passent par une barrière d'activation. Ce mécanisme, de prime abord simple, est en réalité plus complexe qu'il n'y paraît.

Dans ce chapitre, nous étudions la synthèse du méthanol à la surface des manteaux de glaces et plus particulièrement l'hydrogénation de CO et de H₂CO. Dans un premier temps, nous rendons compte de l'état des connaissances sur le sujet. Dans un second temps, en modélisant la glace par une bicouche de 24 molécules d'eau extraite d'une représentation cristalline de la glace (*Ih*), nous analysons l'influence de l'adsorption des réactants à la surface des glaces sur la réactivité. En considérant une réactivité à

l'interface solide-gaz, deux cas sont envisagés : 1) CO/H₂CO adsorbé réagit avec un hydrogène atomique de la phase gazeuse, 2) un hydrogène atomique adsorbé réagit avec CO/H₂CO de la phase gazeuse. Enfin, nous proposons de faire évoluer le modèle choisi pour représenter un hydrogène adsorbé sur la glace jusqu'à le réduire à un système de petite taille pouvant cependant rendre compte du comportement chimique d'un hydrogène adsorbé.

5.1 Etat des lieux

La synthèse du méthanol a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques.

5.1.1 Résultats théoriques

Etape 1 : H + CO → HCO

La première étape d'hydrogénation peut synthétiser deux isomères : HCO et COH (ainsi que le montre l'exemple des calculs de Marenich & Boggs, figure 5.1). Ce dernier est calculé environ 40 kcal/mol plus haut en énergie que HCO quel que soit le niveau de calcul théorique employé. De fait, la formation de HCO sera prépondérante et les études sont concentrées sur la caractérisation d'états de transition pour la réaction H + CO → HCO. Des exemples d'études théoriques menées sont donnés dans le tableau 5.1. Il faut en retenir que cette première étape d'hydrogénation par un hydrogène atomique passe par un état de transition et présente donc une barrière d'activation, et ceci quel que soit le niveau théorique choisi.

| Méthodologie | ΔH^\ddagger | Référence |
|--|---------------------|-----------|
| MRCI/CBS | 3,6 | Wo96 |
| UMP2/mixed basis sets : cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ | 7,2 | Wo02 |
| QCISD/mixed basis sets : cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ | 4,9 | Wo02 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVQZ | 3,3 | Ma03 |
| PCM-QCISD | 5,1 | Wo02 |
| MRCI+Q/aug-cc-pV5Z (Quant, Dynamics) | 3,3 | St18 |
| Monte Carlo simulation (12K) | 0,8 ±0,1 | Fu09 |

Notes : Wo96 (Woon, 1996) ; Wo02 (Woon, 2002) ; Ma03 (Marenich & Boggs, 2003) ; St18 (Stoecklin et al., 2018) ; Os05 (Osamura et al., 2005) ; Fu09 (Fuchs et al., 2009)

TABLE 5.1 – Energie d'activation ΔH^\ddagger de la réaction H + CO → HCO (kcal/mol)

Après que la réactivité gazeuse ait été envisagée, la présence de méthanol dans les manteaux de glaces a soulevé la question de leur rôle dans cette synthèse et leur

influence sur la barrière d'activation. Les tentatives de prise en compte de cet environnement incluent : le support de la réaction par un nombre croissant de molécules d'eau, l'utilisation de modèles basés sur un continuum polarisable (PCM; Tomasi & Persico, 1994), des simulations Monte Carlo de l'addition d'un hydrogène à la surface d'une glace de CO.

Korchagina et al. (2017) ont utilisé une approche SCC- DFTB (self-consistent-charge density functional tight-binding) pour étudier par dynamique classique des clusters d'eau représentant le manteau de glace. Leur étude montre que, pour une température de 70 K et avec un cluster de 10 molécules d'eau, la probabilité de former HCO adsorbé est de 35% contre 5 % si HCO se désorbe. Cela implique que HCO peut rester disponible au sein de la glace pour les hydrogénations suivantes menant à la formation du méthanol.

Par la suite, seul l'isomère HCO sera étudié car il est montré dans la littérature que COH n'est ni stable thermodynamiquement ni possible cinétiquement (Rimola et al., 2014). Il n'a d'ailleurs pas été détecté dans les expériences présentées plus loin (Pirim & Krim, 2011a).

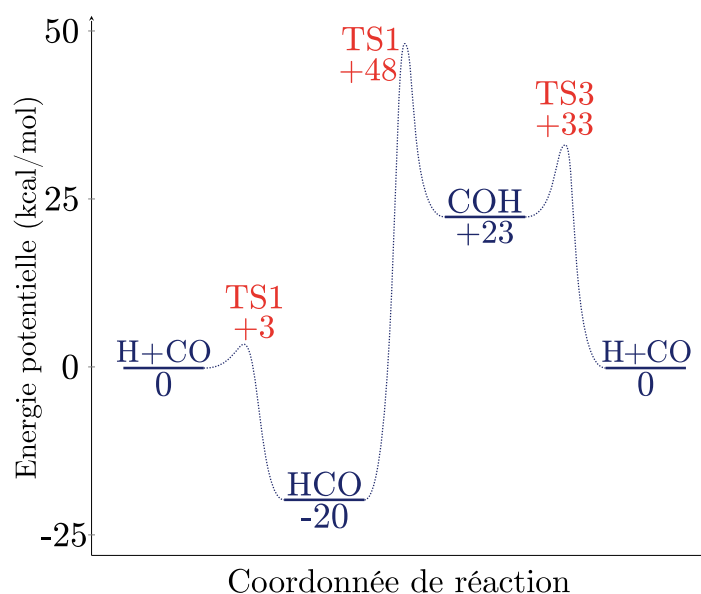


FIGURE 5.1 – **Etape 1.** Résultats de Marenich & Boggs (2003) par méthode CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Calcul des barrières d'énergie pour l'isomérisation de HCO en COH consécutive à la formation de HCO à partir de H et CO.

Etape 2 : $\text{H} + \text{HCO} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}$

Concernant la seconde étape d'hydrogénation, elle peut a priori mener à la formation de trois isomères, sans barrière (même en phase gazeuse) : H_2CO , HOCH dans ses formes *cis* et *trans*. Ces deux derniers sont calculés plus hauts en énergie d'environ

~ 51 et ~ 56 kcal/mol, respectivement (Bowman & Zhang, 2006). D'ailleurs, seul H_2CO a été observé dans le MIS (Bowman & Zhang, 2006).

Etape 3 : $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_3\text{CO}$

La troisième étape d'hydrogénation est similaire à la première par le fait qu'elle présente une barrière en phase gazeuse (tableau 5.2). Un exemple (Osamura et al., 2005) des deux chemins réactionnels possibles sont présentés dans la figure 5.2. D'un

TABLE 5.2 – Energie d'activation ΔH^\ddagger de la réaction $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_3\text{CO}$ (kcal/mol)

| Niveau théorique* | ΔH^\ddagger | Référence |
|--|---------------------|-----------|
| UMP2/mixed basis sets : cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ | 15,9 | Wo02 |
| QCISD/mixed basis sets : cc-pVTZ/aug-cc-pVTZ | 5,0 | Wo02 |
| CCSD(T)/TZ2P(f,d) | 4,2 | Pe 02 |
| CCSD(T)/aug-cc-pVTZ | 4,3 | Os05 |
| PCM-QCISD | 4,8 | Wo02 |
| Monte Carlo simulation (12K) | $0,8 \pm 0,1$ | Fu09 |

Notes : Wo02 (Woon, 2002) ; Pe02(Petraco et al., 2002) Os05 (Osamura et al., 2005) ; Fu09 (Fuchs et al., 2009)

point de vue théorique, deux isomères peuvent être formés (avec barrière d'activation) : CH_3O et CH_2OH . Jusqu'à présent, seul CH_3O est détecté dans le MIS (Cernicharo et al., 2012). Habituellement, les abondances relatives entre les différents isomères observés dans le MIS sont corrélés à leur stabilités relatives. L'isomère le plus stable est le plus abondant selon le principe de l'énergie minimale (PEM)(Lattelais et al., 2009 ; 2010). Pourtant, bien que CH_3O soit moins stable que CH_2OH de ~ 8.0 kcal/mol, CH_3O est détecté et CH_2OH ne l'est pas. Trois raisons sont envisagées :

- Une raison cinétique liée à la hauteur de la barrière d'activation : elle est d'environ 4.3 kcal/mol pour la formation de CH_3O et d'environ 6.0 kcal/mol pour celle de CH_2OH (Osamura et al., 2005 ; Figure 5.2),
- Une raison liée à l'adsorption sur la glace : celle de CH_2OH est bien plus forte. Ceci suggère qu'après formation à la surface de grains de glace, CH_3O est plus facilement relâché dans la phase gazeuse par désorption photochimique provoquée par irradiation que son homologue (Bertin et al., 2016). On trouve déjà dans la littérature des raisonnements similaires pour l'interprétation des abondances relatives du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_3\text{COCH}_3$ (Lattelais et al., 2011),
- Une raison technique : le spectre rotationnel de H_2COH n'est connu avec précision que depuis 2017 alors que H_3CO a été observé pour la première fois en 2012 par Cernicharo et al. (2012). H_2COH reste indétecté dans de nombreuses zones

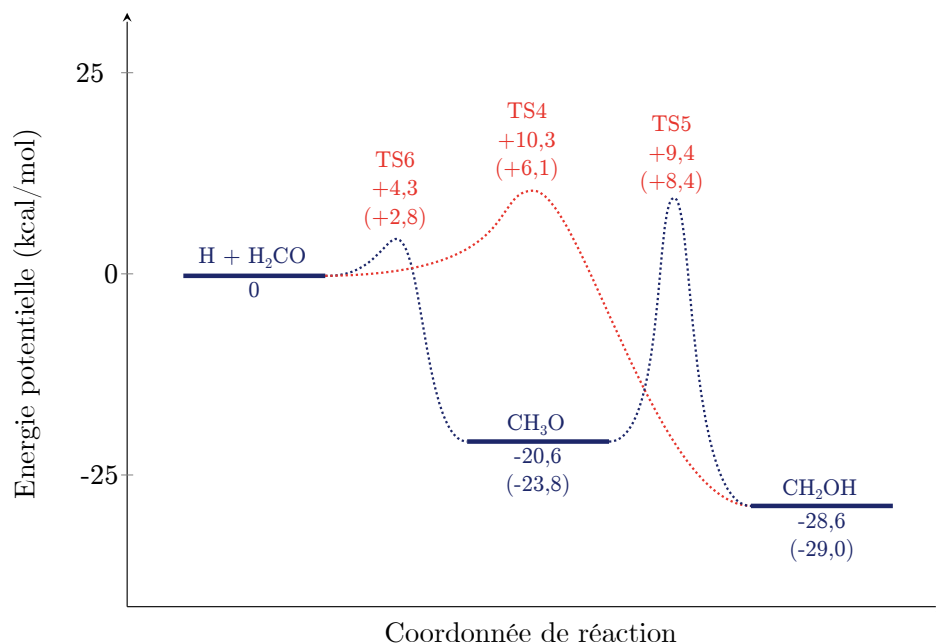


FIGURE 5.2 – **Etape 3.** Résultats de Osamura et al. (2005) par méthodes CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et B3LYP/6-311G(*d, p*). Deux chemins réactionnels sont proposés pour la formation de H₂COH à partir de H₂CO + H. Les valeurs B3LYP sont présentées entre parenthèses.

du MIS où il est pourtant attendu en grande quantité (Bermudez et al., 2017 ; Chitarra et al., 2020).

L'énergie d'isomérisation entre CH₃O et CH₂OH en phase gazeuse a été calculée par des méthodes couplé-cluster par Xu et al. (2015). Les auteurs ont obtenu une barrière d'activation autour de 29 kcal/mol, bien supérieure à la barrière d'activation de l'étape 3. On peut donc considérer qu'à faible température, ce processus d'isomérisation n'est pas le chemin préférentiel pour la production de CH₂OH. Des études expérimentales (Minissale et al., 2016) et théoriques (Wang & Bowie, 2012) avaient pourtant suggéré le passage par une telle isomérisation.

Etape 4 : $\text{H} + \text{H}_3\text{CO} \longrightarrow \text{H}_3\text{COH}$

La dernière étape d'hydrogénation mène, sans barrière, à la formation de CH₃OH à partir de CH₂OH ou de CH₃O (Woon, 1996).

5.1.2 Résultats expérimentaux

Du point de vue expérimental, Shalabiea & Greenberg (1994) ont démontré que la réactivité ionique en phase gazeuse ne peut expliquer les abondances du méthanol observées au sein du MIS. Les rapports d'abondance de branchement dus aux recombinaisons dissociatives du méthanol protoné (dernière étape menant à la formation du

méthanol) mesurés par Geppert et al. le confirment (Geppert et al., 2006 ; Garrod et al., 2006).

Watanabe & Kouchi ont étudié, en 2002, la formation du méthanol à 10 K. Ils ont observé une conversion allant jusqu'à 10% de CO en méthanol lorsqu'une surface de CO est bombardée par des atomes d'hydrogène à 10 K. Les températures supérieures à 15 K menant à une désorption de CO vers la phase gazeuse et empêchant les atomes d'hydrogène de coller à la surface, ils en concluent que le processus atteint une efficacité maximale autour de 10 à 15 K.

Par la suite, Pirim & Krim (2011b ; 2014) ont étudié la possibilité d'un rôle catalytique de l'eau dans la formation de H_2CO and CH_3OH à la surface des grains interstellaires. Leurs protocoles suivaient deux étapes. D'abord, un substrat est déposé sur un support inactif par une technique de co-injection d'un mélange de CO et de H_2O dans des proportions contrôlées, variant de 100% à 20% de CO. Ensuite, lorsque cette glace mixte est formée, de l'hydrogène atomique est produit par application d'une décharge micro-onde sur H_2 moléculaire. Le suivi de la réaction est effectué par spectroscopie IR et les différents composés menant à la formation du méthanol par hydrogénation de CO sont identifiés par cette technique. Le remplacement progressif des molécules de CO par des molécules d'eau à 3-10 K mène à une amélioration du rendement réactionnel. De plus, lorsque l'environnement est riche en molécules d'eau, une décroissance dans la signature IR de celles-ci est observée parallèlement à l'augmentation de la signature de H_2CO et CH_3OH . En 2015, Butscher et al. (2015) ont observé que l'intermédiaire majoritaire lors de la formation de CH_3OH à partir de H_2CO est CH_2OH .

L'ensemble de ces données nous a menés à considérer l'hypothèse d'une assistance de l'eau à la surface des glaces lors de processus d'hydrogénation. Cette assistance prendrait la forme d'un complexe hautement réactif formé entre l'eau et l'hydrogène adsorbé ($\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$). La représentation la plus simple d'un tel type de complexe serait $\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H} \cdots \text{OH}_2$.

5.2 Résultats

5.2.1 Le rôle majeur de la chronologie d'adsorption

A la surface des grains, la chronologie d'adsorption joue un rôle prépondérant pour les réactions entre OH et H_2 (Redondo et al., 2021) et celles entre H et HNCO (chapitre précédent). Qu'en est-il pour la formation du méthanol à partir de CO ?

Les étapes 2 et 4 de la formation du méthanol étant sans barrière, même pour une réaction en phase gazeuse, nous ne développerons pas les résultats les concernant.

La travail qui suit se concentre sur des mécanismes de type ER impliquant une réaction entre un premier protagoniste adsorbé à la surface d'un manteau de glace et un second protagoniste réagissant depuis la phase gazeuse avec le premier. Un mécanisme de type Langmuir Hinshelwood (LH) impliquant une réaction entre deux protagonistes adsorbés à la surface d'un manteau de glace réagissant après diffusion dans ce manteau pourrait aussi être envisagé. Ce type de mécanisme est en dehors du champs de notre étude. Nous nous concentrons sur la production d'une représentation d'un hydrogène hautement réactif suite à son adsorption à la surface d'un grain de glace et l'étude des conséquences d'un tel phénomène sur l'hydrogénation de molécules du MIS.

Etape 1 : $\text{H} + \text{CO} \longrightarrow \text{HCO}$

Pour cette première étape deux scénarios sont à considérer :

i) CO pré-adsorbé

Le premier scénario possible implique une molécule de CO adsorbée à la surface de la glace. On considère la molécule liée par l'oxygène pour laisser le carbone accessible à un partenaire de réaction provenant de la phase gazeuse (figure 5.3a). En effet, la formation de HCO est largement favorisée thermodynamiquement par rapport à celle de COH par la grande différence de stabilité entre HCO et COH. Bien que l'adsorption sur l'oxygène soit une position stable, il faut noter qu'elle n'est pas la plus énergétiquement favorable.

Lorsque l'on approche un hydrogène atomique depuis la phase gazeuse pour interagir avec le carbone libre de $[\text{CO}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n]$, la formation de HCO implique une barrière d'activation d'environ 2 kcal/mol. Bien que cette barrière soit inférieure à celle de la réaction entre les deux partenaires en phase gazeuse (environ 5 kcal/mol), elle reste trop élevée pour refléter les quantités de méthanol observées dans le MIS. En effet, les conditions de pression et de température du MIS ne permettent pas de franchir des barrières supérieures à 1 kcal/mol sans impliquer d'effet tunnel. Dans le cas de réactions impliquant l'effet tunnel, les rendements sont très faibles.

Les résultats obtenus ici sont cohérents avec ceux obtenus par Rimola et al. (2014) lorsqu'ils adsorbent une molécule de CO sur un cluster représentant une glace amorphe par 32 molécules d'eau.

ii) H pré-adsorbé

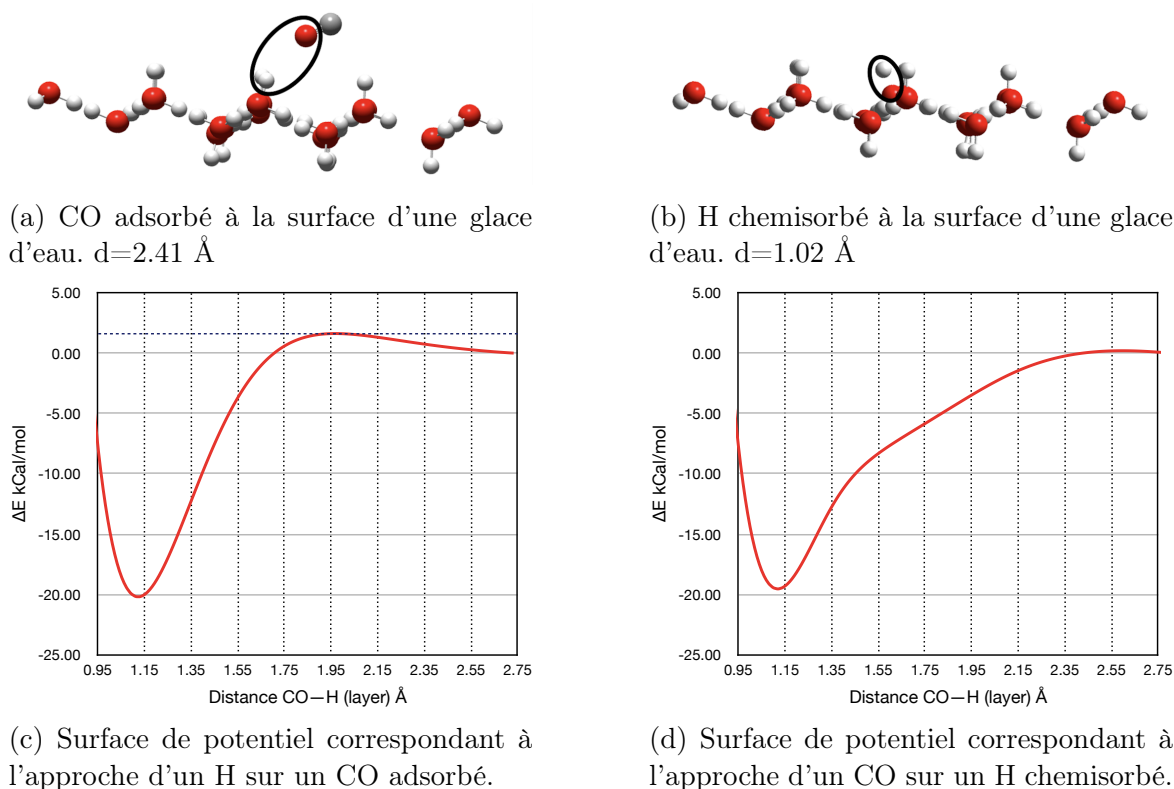


FIGURE 5.3 – Surfaces d'énergie potentielle pour la réaction d'hydrogénation de CO menant à la formation de HCO comparant les deux scénarios possibles d'adsorption sur une bicouche d'eau cristalline : à gauche, l'adsorption de CO ; à droite l'adsorption de H.

Le second scénario implique un hydrogène atomique adsorbé à la surface de la glace. Dans le chapitre 3, les deux positions d'adsorption (O et H) de l'hydrogène sur l'eau menant à la formation d'un complexe $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n]$ ont été étudiées. La liaison formée est plus ou moins forte ($1,02 \text{ \AA}$ pour l'adsorption sur O et $2,24 \text{ \AA}$ pour l'adsorption du H). Ce complexe réagit ensuite avec CO pour former HCO sans barrière d'activation. Il a été vu que l'adsorption sur O représentait une chimisorption. On se concentre donc sur ce complexe et le site d'adsorption $\text{H} \cdots \text{OH}_2$ (figure 5.3b).

L'ensemble des scénarios proposés implique des mécanismes de type ER. Le premier scénario implique une barrière énergétique (figure 5.3c) et ne peut donc être efficace. Le second scénario entraîne la formation directe de HCO (figure 5.3d). Cette différence de réactivité repose sur l'étape préliminaire durant laquelle un des réactifs est adsorbé. Ainsi, il faut que le milieu soit capable d'adsorber et de stabiliser un hydrogène atomique pour permettre la réaction $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$.

Les résultats ainsi obtenus établissent qu'une voie menant à la formation de HCO à la surface des manteaux de glace des zones les plus froides du MIS existe, sans impliquer d'effet tunnel (figure 5.4). Ces résultats sont cohérents avec les quantités de HCO détectées dans le MIS.

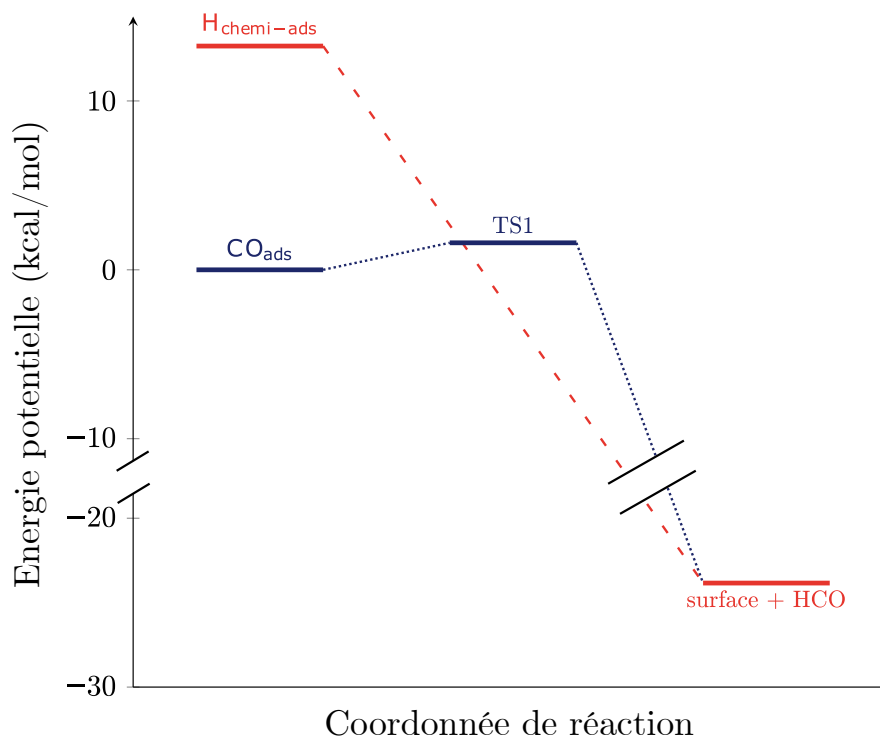


FIGURE 5.4 – Comparaison schématique des chemins réactionnels les plus stables menant à la formation du formaldéhyde. En bleu : hydrogénation de CO adsorbé à la surface de la glace par un hydrogène atomique provenant de la phase gaz. En rouge : hydrogénation d'un H chemisorbé à la surface de la glace par un CO provenant de la phase gaz.

Etape 3 : $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_3\text{CO}$

A l'instar de la partie précédente, la formation de CH_3OH nécessite deux étapes d'hydrogénation. La première implique un hydrogène radicalaire et le formaldéhyde. Cette réaction présente, à tous les niveaux théoriques, une barrière d'activation en phase gazeuse (tableau 5.2). La seconde étape est directe et sans barrière. Elle mène à la formation du méthanol. Nous nous intéressons à la première étape pour laquelle deux scénarios sont possibles :

i) H_2CO pré-adsorbé

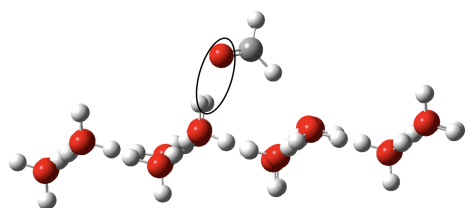
Le premier scénario possible implique l'adsorption de H_2CO à la surface d'une couche de glace via son atome d'oxygène. Cet atome d'oxygène interagit avec un hydrogène de la couche de glace (fig5.5a) laissant le groupe CH_2 accessible.

ii) H pre-adsorbé

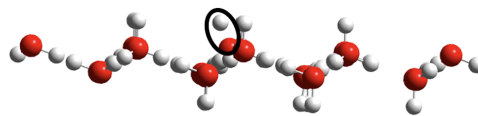
Le second scénario implique l'adsorption d'un hydrogène atomique via une liaison avec l'oxygène d'une molécule d'eau de la couche de glace (5.5b). Lorsque le second réactif (H_2CO) approche $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n]$ depuis la phase gazeuse, les produits (H_3CO et H_2COH) sont formés sans barrière (fig5.5d). Dans ce scénario, H_2COH est plus stable de ~ 10 kcal/mol par rapport à CH_3O . Le spectre rotationnel de H_2COH est connu avec précision seulement depuis 2017, cependant H_2COH reste indétecté dans de nombreuses zones du MIS où il est pourtant attendu en grande quantité (Bermudez et al., 2017 ; Chitarra et al., 2020). H_3CO a été observé pour la première fois en 2012 par Cernicharo et al. (2012). Normalement, le principe de l'énergie minimale (PEM) voudrait que l'isomère le plus stable soit le plus abondant. Cependant, ce n'est pas une garantie absolue que cet isomère sera observé. En effet, un contre-exemple existe avec CH_3OCH_3 et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Dans ce cas précis, l'éthanol est l'isomère le plus stable. Pourtant, il est très difficilement détecté alors que le diméthyléther l'est beaucoup plus facilement. Ce phénomène est dû à l'adsorption forte de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ via une forte liaison OH, démontré par expériences TPD (Lattelais et al., 2011). En effet, la détection par spectroscopie dans le MIS se fait en phase gazeuse. Ainsi, si $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est adsorbé, il ne peut pas être détecté.

Bien que la barrière d'isomérisation entre CH_2OH et CH_3O soit proche de 27 kcal/mol, une étude théorique menée par Wang & Bowie (2012) suggère que CH_3O pourrait isomériser vers CH_2OH par effet tunnel.

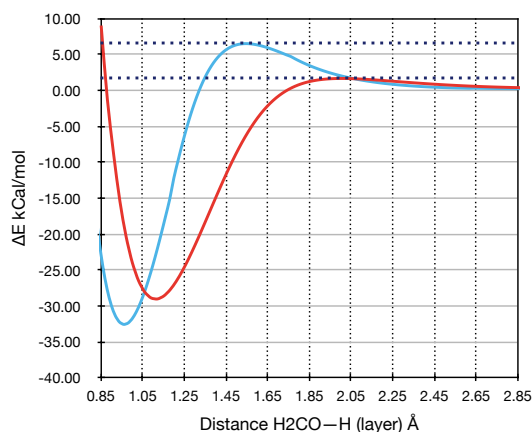
Les résultats présentés ici remettent en question le paradigme selon lequel le chemin réactionnel passe par CH_3O , moins stable que CH_2OH . Cette assertion repose sur le fait que la barrière d'activation est plus faible pour former CH_3O . Selon nos résultats, ce critère cinétique ne tient plus puisqu'aucune barrière d'activation n'est mise en évidence pour la formation de CH_2OH et CH_3O .



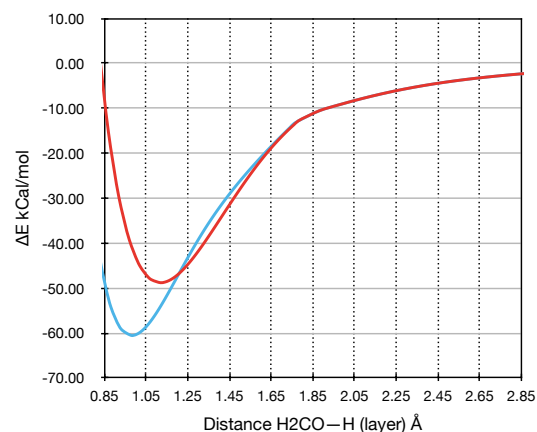
(a) H_2CO adsorbé à la surface de glace d'eau. Vue de côté. $d = 1,83 \text{ \AA}$.



(b) H chemisorbé à la surface de glace d'eau. $d = 1,02 \text{ \AA}$.



(c) Diagramme d'énergie pour l'approche de H sur H_2CO adsorbé.



(d) Diagramme d'énergie pour l'approche de H_2CO sur H chemisorbé.

FIGURE 5.5 – Surface d'énergie potentielle pour la réaction d'hydrogénation de H_2CO menant à la formation de CH_2OH (bleu) et CH_3O (rouge) comparant les deux scénarios possibles d'adsorption sur une bicouche d'eau cristalline. Les panneaux de gauche (a, c) illustrent le scénario de l'adsorption de H_2CO et les panneaux de droite (b, d) illustrent la chemisorption de H.

5.2.2 Recherche d'un modèle efficace

Nous venons de montrer dans la partie précédente que lorsque l'on adsorbe un hydrogène à la surface d'un cluster à 24 molécules d'eau représentant une structure de glace cristalline, les étapes 2 et 4 de l'hydrogénation de CO s'effectuent sans barrière. Ces mêmes réactions, bien qu'exothermiques, présentaient dans les études menées jusque là une barrière d'activation en phase gazeuse (table 5.1 et 5.2).

Ce modèle de glace est coûteux et inhérent à la structure de la glace. Sur la base des résultats obtenus au chapitre précédent, nous proposons d'étudier la possibilité d'un rôle catalytique de la glace par la formation d'une entité locale entre la glace et H, bien définie et de la forme $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$. Nous allons donc réduire le modèle utilisé pour représenter la glace jusqu'à une seule molécule d'eau.

TABLE 5.3 – Energie de réaction (ΔH , en kcal/mol) pour les 4 étapes d’hydrogénation menant à la formation de CO. n ($=1, 3, 24$) représente le nombre de molécules d’eau. Les géométries sont optimisées au niveau B3LYP/6-311++G** (A) et CCSD/aug-cc-pVTZ (B). Au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, les énergies sont obtenues à partir d’un calcul simple point sur la géométrie CCSD.

| n = | 1 | | | 3 | | | 24 |
|---|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|
| | B3LYP | CCSD | CCSD(T) | B3LYP | CCSD | CCSD(T) | B3LYP |
| Méthode | A | B | B | A | B | B | A |
| Base | | | | | | | |
| Etape 1 | | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + CO \rightarrow HCO + nH_2O$ | -37,4 | -37,9 | -37,2 | -41,6 | -41,8 | -41,1 | -37,1 |
| Etape 2 | | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + HCO \rightarrow H_2CO + nH_2O$ | -105,4 | -113,6 | -112,6 | -109,5 | -117,4 | -116,6 | -105,0 |
| $H \cdot (H_2O)_n + HCO \rightarrow HCOH_{trans} + nH_2O$ | -52,8 | -62,9 | -61,3 | -57,00 | -66,7 | -65,2 | -52,5 |
| Etape 3 | | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_2CO \rightarrow H_3CO + nH_2O$ | -42,5 | -47,8 | -44,7 | -46,7 | -51,7 | -48,6 | -42,2 |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_2CO \rightarrow H_2COH + nH_2O$ | -49,0 | -55,6 | -53,3 | -53,2 | -59,4 | -57,2 | -48,7 |
| Etape 4 | | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_3CO \rightarrow H_3COH + nH_2O$ | -119,3 | -128,8 | -129,4 | -123,5 | -132,7 | -133,4 | -119,0 |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_2COH \rightarrow H_3COH + nH_2O$ | -112,9 | -121,1 | -120,7 | -117,0 | -124,9 | -124,7 | -112,5 |

Modèle à 3 molécules d’eau

Réduisons la taille du support à 3 molécules d’eau interagissant avec un hydrogène pour représenter H_{ads} , présenté au chapitre 3. On en trouve une représentation figure 3.4(c). En utilisant cette réduction du modèle d’hydrogène adsorbé, regardons les résultats obtenus pour la réactivité de H_{ads} en présence de CO ou H_2CO en phase gazeuse.

La réactivité reste la même. Il n’y a pas de barrière d’activation pour les étapes 2 et 4 lorsque l’on utilise le modèle réduit. Les énergies, que ce soit au niveau B3LYP ou CCSD sont similaires à celles obtenues avec 24 molécules d’eau (tableau 5.3). Un écart d’environ 4-5 kcal/mol par rapport aux résultats obtenus en modélisant H_{ads} par $[H \cdot \cdot \cdot (H_2O)_{24}]$ est observé. Celui-ci peut être expliqué par la nécessité de geler les molécules d’eau $[H \cdot \cdot \cdot (H_2O)_3]$ pour garder une structure cohérente avec celle de la glace cristalline (Ih) utilisée pour le modèle à 24 molécules d’eau.

La réduction de la taille du système représentant l’hydrogène adsorbé permet l’utilisation de méthodes computationnelles plus performantes de type couplé-cluster. Ces méthodes de haut niveau donnent des résultats similaires à ceux obtenus avec la DFT.

Il faut noter que Woon (2002) avait montré que l’interaction de CO ou H_2CO avec 3 molécules d’eau ne favorisait pas son hydrogénation par un hydrogène atomique puisque la barrière d’activation restait la même, comprise entre 4 et 8 kcal/mol suivant la méthode. Au contraire, nos calculs montrent que dès 3 molécules d’eau interagissant avec un hydrogène atomique, le transfert de cet hydrogène est favorisé vers CO/ H_2CO .

Ainsi, l'utilisation d'un système $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})_3]$ rend compte de la réactivité de H_{ads} de façon similaire à $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})_{24}]$. Cette représentation permet l'utilisation de méthodes calculatoires plus précises que la DFT mais ne s'affranchit pas totalement de la structure cristalline utilisée pour la représentation de la glace par 24 molécules d'eau.

Modèle à une molécule d'eau

Si on étudie ces réactions en prenant pour modèle d'hydrogène adsorbé l'entité locale formée par interaction entre la glace et H, $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$, comme vecteur local d'hydrogénation, nous obtenons les résultats présentés dans le tableau 5.3. Aucune barrière d'activation n'est observée et les énergies de formation de HCO, CH_2OH et CH_3O sont similaires à celles obtenues avec 3 et 24 molécules d'eau.

La figure 5.6 compare l'hydrogénation de CO par un hydrogène issu de la phase gazeuse à celle obtenue par un hydrogène adsorbé, représenté par l'entité $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots \text{OH}_2]$.

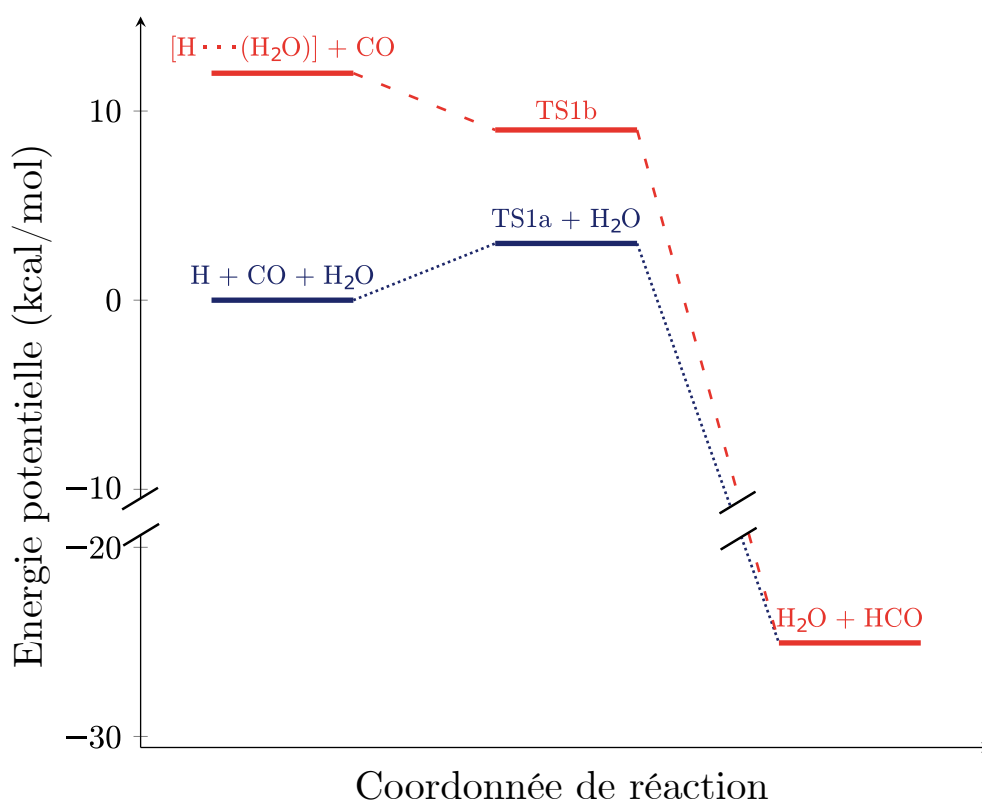


FIGURE 5.6 – Comparaison schématique des chemins réactionnels de plus basse énergie pour la première étape d'hydrogénation pour la formation de H_2CO . Bleu : profil d'hydrogénation de CO par un H atomique. Une molécule d'eau spectatrice est ajoutée pour une comparaison d'énergie directe. Rouge : profil obtenu pour $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})] + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ *i.e.* la réaction catalysée par H_2O .

L'hydrogénation de CO par un hydrogène atomique non-adsorbé passe par une barrière d'activation. Ce point selle d'ordre 1 est associé à un état de transition (noté TS1a dans la figure 5.6 et représenté sur la figure 5.7). Par opposition, lorsque l'hydrogène pré-adsorbé à la surface d'eau (représenté par $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$) rencontre une molécule CO provenant de la phase gazeuse, une nouvelle liaison se forme entre CO et l'hydrogène pré-adsorbé. Le système noté TS1b dans la figure 5.6 et illustré figure 5.7 est utilisé pour comprendre la réactivité. C'est l'équivalent du TS1a, la distance entre $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ et le carbone de CO y étant la même. Cependant, ce n'est pas un état de transition à proprement parler puisque, bien que ne possédant qu'une seule fréquence de vibration le long de la coordonnée réactionnelle, il est plus stable que les réactifs. Ainsi, ce système n'a aucune réalité physique. La formation de cette nouvelle liaison ne présente plus de barrière d'activation. Ceci provient de la pré-adsorption de l'hydrogène à la surface des glaces qui forme un complexe hautement réactif $[\text{H}_{\text{ads}} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ d'énergie supérieure à celle d'un hydrogène isolé en phase gazeuse. Simultanément à la réduction de la distance entre H et le carbone de CO, la distance entre H et l'oxygène de l'entité $[\text{H} \cdots \text{OH}_2]$ augmente. Habituellement, la réaction $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ présente elle aussi une barrière d'activation (voir chapitre 3). Cependant, ici, aucune barrière d'activation n'est observée car le départ de l'hydrogène est compensé par l'augmentation de l'interaction avec CO et la création de la nouvelle liaison CH.

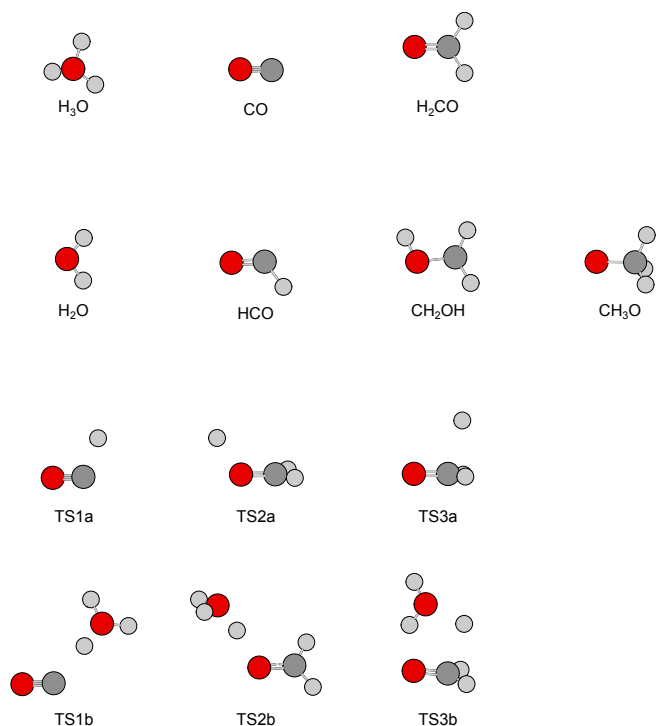


FIGURE 5.7 – Structures moléculaires des minima d'énergie et états de transition montrés dans les figures 5.6 et 5.8. Les atomes de carbone sont dessinés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

De la même manière, une comparaison schématique entre l'hydrogénation en phase

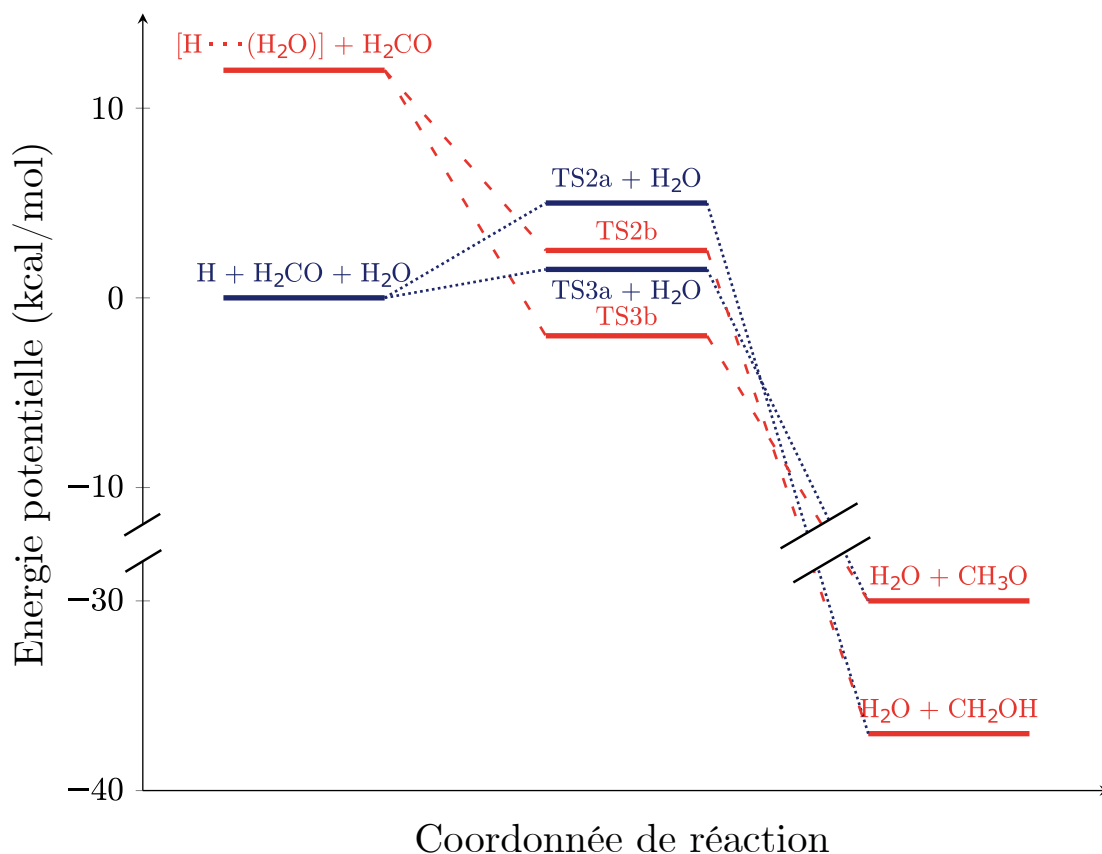


FIGURE 5.8 – Comparaison schématique des chemins réactionnels de plus basse énergie pour l'étape de troisième hydrogénation lors de la formation de H₃COH. Bleu : profils d'hydrogénation de H₂CO par un atome d'hydrogène atomique. Rouge : profils obtenus pour $[H \cdot \cdot \cdot (H_2O)] + H_2CO \rightarrow H_3CO/H_2COH + H_2O$ *i.e.* la réaction catalysée par H₂O.

gazeuse et avec H_{ads} (modélisé par $[H \cdot \cdot \cdot H_2O]$) de H₂CO est donnée dans la figure 5.8. L'hydrogénation de H₂CO par un hydrogène atomique non-adsorbé présente une barrière d'activation quel que soit l'isomère formé. Les états de transition correspondants sont notés TS2a et TS3a (figure 5.8) et sont représentés sur la figure 5.7. Cependant, lorsque l'hydrogène est pré-adsorbé à la surface de la glace puis approché par H₂CO, une nouvelle liaison se forme entre H₂CO et H_{ads}. Comme pour CO, la distance entre H_{ads} et l'oxygène de H₂CO (TS2b et TS3b) est la même que pour TS2a and TS3a, respectivement. Cependant, TS2b et TS3b ne sont pas formellement des états de transition car, bien que ne possédant qu'une seule fréquence imaginaire, ces états sont plus stables que les réactifs. Ainsi, il n'y a plus de barrière d'activation.

Ces calculs montrent que les molécules d'eau contenues dans les manteaux de glace peuvent jouer un rôle de catalyseur en créant une espèce réactive $[H_{ads} \cdot \cdot \cdot OH_2]$ par interaction avec un hydrogène atomique. De plus, la réactivité de cette espèce peut être décrite par l'interaction d'une molécule d'eau avec un hydrogène atomique.

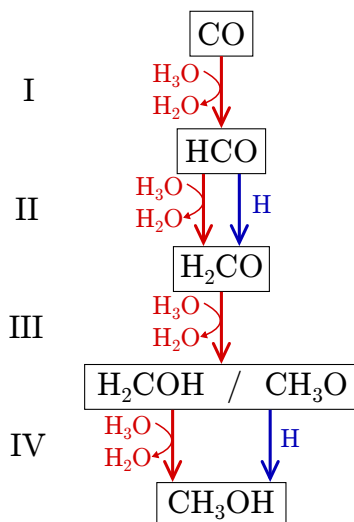


FIGURE 5.9 – Représentation schématique des réactions menant à la formation du méthanol à partir de CO. Seuls les chemins sans barrière sont représentés. Rouge : voie $\text{CO} + [\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$; Bleu : voie $\text{CO} + \text{H}$.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons traité de la formation du méthanol par hydrogénations successives de CO en présence de glace. Nous avons suivi les 4 étapes élémentaires permettant de synthétiser le méthanol à partir du monoxyde de carbone. Selon Bacmann & Faure (2016), aucun modèle disponible ne correspond aux rapports d'abondance qu'ils déduisent de l'analyse de huit échantillons de coeurs pré-stellaires. En effet, si les études expérimentales et les observations ont montré que les réactions d'hydrogénation de CO et H₂CO avaient lieu à la surface des grains, les calculs théoriques de Woon (1996 ; 2002) suggèrent que celles-ci ne sont efficaces que par implication de l'effet tunnel. Notre travail apporte un regard nouveau sur ces réactions et le rôle joué par les glaces interstellaires. Il suffit d'inverser la chronologie et de considérer l'adsorption de l'hydrogène, et non de CO, pour s'affranchir de la barrière (voir figure 5.9).

La démarche a été la suivante : tout d'abord, nous avons représenté la glace par une bicouche de 24 molécules d'eau obtenue à partir de la structure de la glace cristalline (*Ih*). L'utilisation de la DFT est imposée par la taille du système. Il résulte des calculs que lorsque l'hydrogène réagit avec CO adsorbé sur la bicouche, la barrière d'activation, bien qu'abaissée, reste trop élevée pour être franchie. Par contre, lorsque l'hydrogène est adsorbé en premier et qu'il réagit avec CO venant de la phase gazeuse, il n'y a plus de barrière d'activation. Il en est de même pour l'hydrogénation de H₂CO.

Ici, la glace (représentée par $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})_{n=24}]$) joue le rôle de réservoir à hydrogène catalysant la réaction d'hydrogénation. En effet, la pré-adsorption de l'hydrogène permet de partir d'un point assez haut en énergie pour que l'ensemble du chemin réactionnel soit d'énergie inférieure. Ainsi, les états de transition deviennent des points sta-

tionnaires cachés. Finalement, le processus d'hydrogénation s'effectue en deux étapes au lieu d'une. D'abord l'hydrogène est adsorbé sur la glace puis il est transféré sur un réactif non-saturé en hydrogène.

Dans le but de développer un modèle efficace qui permettrait de revisiter les réactions d'hydrogénation du MIS, nous avons réduit la taille du système jusqu'au minimum de molécules d'eau : $\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Ainsi, le niveau théorique a-t-il pu être augmenté jusqu'aux méthodes couplées cluster.

Ici, la chronologie d'adsorption joue un rôle clé vis-à-vis des réactions à l'interface solide-gaz puisque nous avons montré que la réaction n'a lieu que si H est d'abord adsorbé et non un co-réactant. Dans le cas précis de l'hydrogénation de CO, les rapports $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ devraient dépendre de l'évolution des objets astrophysiques, notamment de leur capacité à adsorber l'hydrogène, où ces molécules sont détectées. Les résultats obtenus sont similaires quels que soient la taille du système et le niveau théorique utilisés.

Dans ce chapitre, notre modèle a pu rendre compte des processus d'hydrogénation à la surface des glaces d'eau recouvrant les grains interstellaires menant à la formation du méthanol à partir de CO. Après HNC et CO, nous pouvons envisager l'application de ce processus à une autre hydrogénation d'intérêt prébiotique, celle de CN.

5.4 Bibliographie

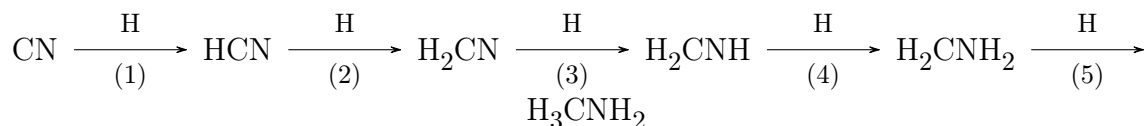
- Bacmann A., Faure A., 2016, *Astronomy & Astrophysics*, 587, A130
- Bermudez C., Bailleux S., Cernicharo J., 2017, *Astronomy & Astrophysics*, 598, A9
- Bertin M., et al., 2016, *The Astrophysical Journal Letters*, 817, L12
- Boogert A. C. A., et al., 2008, *The Astrophysical Journal*, 678, 985
- Bowman J. M., Zhang X., 2006, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 321
- Butscher T., Duvernay F., Theule P., Danger G., Carissan Y., Hagebaum-Reignier D., Chiavassa T., 2015, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 453, 1587
- Cernicharo J., Marcelino N., Roueff E., Gerin M., Jiménez-Escobar A., Caro G. M., 2012, *The Astrophysical Journal Letters*, 759, L43
- Chitarra O., Martin-Drumel M.-A., Gans B., Loison J.-C., Spezzano S., Lattanzi V., Müller H. S. P., Pirali O., 2020, *Astronomy & Astrophysics*, 644, A123
- Dartois E., et al., 1998, *Astronomy & Astrophysics*, 338, L21
- Fuchs G. W., Cuppen H. M., Ioppolo S., Romanzin C., Bisschop S. E., Andersson S., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2009, *Astronomy & Astrophysics*, 505, 629
- Garrod R., Park I. H., Caselli P., Herbst E., 2006, *Faraday Discussions*, 133, 51
- Geppert W. D., et al., 2006, *Faraday Discussions*, 133, 177
- Korchagina K. A., Spiegelman F., Cuny J., 2017, *The Journal of Physical Chemistry A*, 121, 9485
- Lattelais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C., 2009, *Astrophysical Journal*, 696, L133
- Lattelais M., Pauzat F., Ellinger Y., Ceccarelli C., 2010, *Astronomy & Astrophysics*, 519, A30/1
- Lattelais M., et al., 2011, *Astronomy & Astrophysics*, 532, A12/1
- Marenich A. V., Boggs J. E., 2003, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107, 2343
- Merrill K. M., Russell R. W., Soifer B. T., 1976, *The Astrophysical Journal*, 207, 763
- Minissale M., Moudens A., Baouche S., Chaabouni H., Dulieu F., 2016, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 458, 2953

- Oberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., Broek S. v. d., Dishoeck E. F. v., Bottinelli S., Blake G. A., Evans N. J., 2011, *The Astrophysical Journal*, 740, 109
- Osamura Y., Roberts H., Herbst E., 2005, *The Astrophysical Journal*, 621, 348
- Petraco N. D., Allen W. D., Schaefer III H. F., 2002, *The Journal of chemical physics*, 116, 10229
- Pirim C., Krim L., 2011a, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 19454
- Pirim C., Krim L., 2011b, *Chemical Physics*, 380, 67
- Pirim C., Krim L., 2014, *RSC Advances*, 4, 15419
- Redondo P., Pauzat F., Markovits A., Ellinger Y., 2021, *Astronomy & Astrophysics*, 646, A163
- Rimola A., Taquet V., Ugliengo P., Balucani N., Ceccarelli C., 2014, *Astronomy & Astrophysics*, 572, A70
- Shalabiea O. M., Greenberg J. M., 1994, *Astronomy & Astrophysics*, 290, 266
- Stoecklin T., Halvick P., Yu H.-G., Nyman G., Ellinger Y., 2018, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 475, 2545
- Tielens A. G. G. M., Hagen W., 1982, *Astronomy & Astrophysics*, 114, 245
- Tielens A. G. G. M., Whittet D. C. B., 1997, *Symposium - International Astronomical Union*, 178, 45
- Tomasi J., Persico M., 1994, *Chemical Reviews*, 94, 2027
- Wang T., Bowie J. H., 2012, *Organic & biomolecular chemistry*, 10, 3219
- Watanabe N., Kouchi A., 2002, *The Astrophysical Journal Letters*, 571, L173
- Whittet D. C. B., Bode M. F., Longmore A. J., Adamson A. J., McFadzean A. D., Aitken D. K., Roche P. F., 1988, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 233, 321
- Woon D. E., 1996, *The Journal of Chemical Physics*, 105, 9921
- Woon D. E., 2002, *The Astrophysical Journal*, 569, 541
- Xu Z. F., Raghunath P., Lin M. C., 2015, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, 7404

Chapitre 6

Formation de la méthylamine

La méthylamine (CH_3NH_2) est le premier membre de la famille des alkylamines. Cette molécule, détectée dans le nuage moléculaire Sgr B2 depuis 1974 (Fourikis et al.), est envisagée et comme précurseur et comme produit de la dégradation de la glycine. A l'instar du méthanol, sa formation pourrait avoir lieu par hydrogénation successive de CN à la surface des grains. Le chemin réactionnel suivant est proposé pour la première fois en 1973 par Godfrey et al. et conforté expérimentalement par Theule et al. (2011) :



CH_2N et CH_2NH_2 sont des radicaux dont la durée de vie devrait être courte (Yamamoto & Saito, 1992). *A contrario* la méthanimine (CH_2NH) est une espèce stable, détectée dans le MIS (Godfrey et al., 1973) et considérée, de même que CH_3NH_2 , comme précurseurs de la glycine. On sait aujourd'hui que les étapes (2) et (4) présentent par une barrière d'activation.

6.1 Etat des lieux

Les données expérimentales montrent que la formation de la méthylamine par bombardement d'hydrogène atomique sur des glaces mixtes contenant notamment HCN est possible (Bernstein et al., 2002 ; Theule et al., 2011). La méthylamine est aussi obtenue lorsque la composition de ces glaces contient les éléments nécessaires à la formation de HCN ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_3\text{OH}$) (Muñoz Caro et al., 2002 ; Sugahara et al., 2019)

Etape 1 : $\text{H} + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN}/\text{HNC}$

L'acide cyanhydrique (HCN) et l'isocyanure d'hydrogène (HNC) sont omniprésents dans le MIS. Ils sont détectés dans de nombreuses régions telles que les nuages diffus (Liszt & Lucas, 2001). L'abondance de HNC est souvent comparable à celle HCN dans les régions froides, bien qu'il soit moins stable de 13 kcal/mol et que l'isomérisation présente une barrière d'activation de l'ordre de 30 kcal/mol (Irvine & Schloerb, 1984 ; Hirota et al., 1998 ; Tennekes et al., 2006 ; Sarrasin et al., 2010). A contrario, HCN prédomine dans les régions de type coeurs chauds (Schilke, 1992) et les jeunes objets stellaires (YSOs ; Schöier et al., 2002).

HCN est considéré comme un point de départ important pour la formation de la méthylamine et de la glycine (Bernstein et al., 2002 ; Elsila et al., 2007). Bien que la réaction de $\text{H} + \text{CN}$ soit sans barrière (Vazquez & Gouyet, 1979), elle est peu étudiée par les astrochimistes qui envisagent plutôt $\text{H}_2 + \text{CN}$ à la surface des grains pour la formation de HCN et HNC. Cette réaction présente une barrière d'activation comprise entre 2 et 5 kcal/mol (Sims & Smith, 1988 ; Sun & Bowman, 1990 ; Zhu et al., 1998 ; Sumathi & Nguyen, 1998).

Etape 2 : $\text{H} + \text{HCN}/\text{HNC} \longrightarrow \text{H}_2\text{CN}$

La seconde hydrogénation peut mener formellement à la formation de 4 produits (H_2CN , *cis*-HCNH, *trans*-HCNH, CNH_2) à partir de HCN et de HNC.

L'énergétique de cette réaction est illustrée figure 6.1 pour le système en phase gazeuse. En partant de $[\text{HCN} + \text{H}]$ on a deux hydrogénations possibles :

- l'une sur C (barrière d'activation = 9 kcal/mol) qui conduit à H_2CN qui est le minimum absolu de la surface globale (pris comme référence des énergies) ;
- l'autre sur N (barrière d'activation = 12 kcal/mol) qui conduit à un intermédiaire HCNH.

En partant de $[\text{HNC} + \text{H}]$ on a également deux hydrogénations possibles :

- l'une sur N (barrière d'activation = 15 kcal/mol) qui conduit à CNH_2 ;
- l'autre sur C (barrière d'activation = 3 kcal/mol) qui conduit également à l'intermédiaire HCNH.

En fait, l'intermédiaire HCNH est un mélange des isomères *trans* et *cis*. Bien que le composé *trans* ait été calculé 5 kcal/mol plus stable que le *cis* (Bair & Dunning, 1985 ; Nguyen et al., 1996 ; Talbi et al., 1996 ; Sumathi & Nguyen, 1998), ni l'un ni l'autre n'a été observé à ce jour.

Ainsi, quelle que soit la réaction considérée, celle-ci présente une barrière d'activation. Les barrières ne sont pas significativement abaissées lors de l'ajout d'un solvant modèle continu polarisable (PCM) représentant la glace (Woon, 2002).

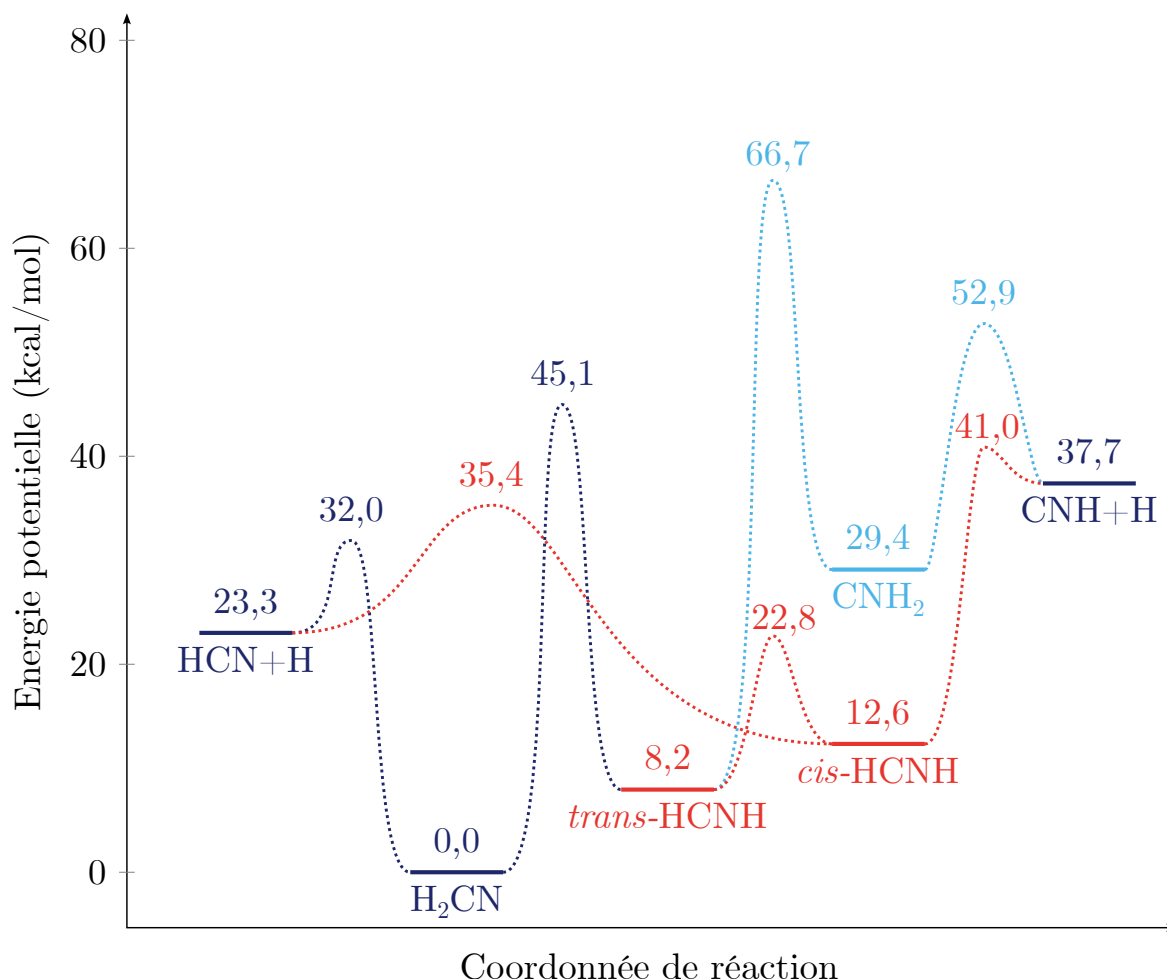


FIGURE 6.1 – **Etape 2.** Résultats de Sumathi & Nguyen (1998) par méthode CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//CCSD(T)/6-311++G(d,p)+ZPE.

Finalement, HCN étant plus stable que HNC et l'hydrogénation de HCN favorisant la formation de H₂CN (produit le plus stable et dont la formation présente la barrière la plus faible), on considère habituellement que l'hydrogénation successive de CN passe par l'intermédiaire H₂CN.

Etape 3 : $\text{H} + \text{H}_2\text{CN} \longrightarrow \text{H}_2\text{CNH}$

La troisième réaction d'hydrogénation implique deux espèces radicalaires. Elle est sans barrière, même en phase gazeuse. Le produit de cette réaction est la méthanimine, détectée dans le MIS depuis 1973. Les deux autres isomères possibles (CHNH₂ et CH₃N) sont, respectivement, ~ 47 et ~ 90 kcal/mol moins stables. CH₃N n'a aucune chance d'exister puisque son isomérisation vers H₂CNH est sans barrière.

Etape 4 : $\text{H} + \text{H}_2\text{CNH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CNH}_2/\text{H}_3\text{CNH}$

L'étape 4 permet la formation du radical amino-méthyle (H_2CNH_2) qui est envisagé pour former la glycine par réaction avec le radical HOCO (Joshi & Lee, 2022). Les

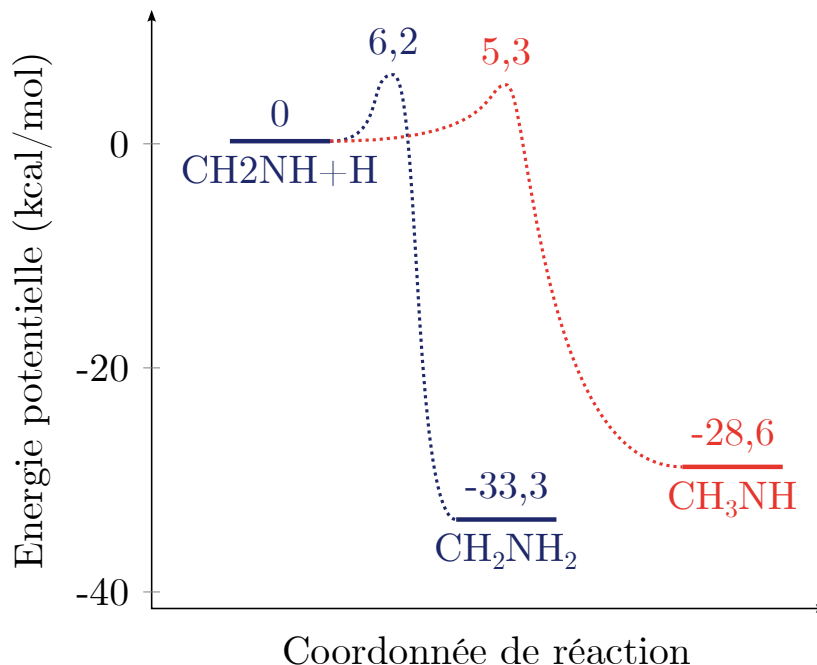
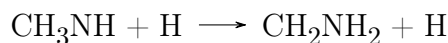


FIGURE 6.2 – **Etape 4.** Résultats de Woon (2002) par méthode QCISD(T)/aug-cc-pVDZ.

résultats théoriques sur l'hydrogénation de H_2CNH obtenus par Woon (2002) sont présentés figure 6.2. Cette réaction peut former H_2CNH_2 et HCNH_3 en passant par une barrière d'activation d'environ 5 à 6 kcal/mol. Le premier est plus stable de 5 kcal/mol. D'après Woon (2002), l'abondance de H_2CNH_2 devrait être supérieure à celle de HCNH_3 car H_2CNH_2 est plus stable ; ce qui favoriserait le processus exothermique suivant :



De plus, H_2CNH_2 pourrait jouer un rôle dans la synthèse de la glycine.

Etape 5 : $\text{H} + \text{H}_2\text{CNH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{CNH}_2$

La dernière hydrogénation mène à la formation de la méthylamine sans barrière. Elle n'a jamais été détectée dans les glaces interstellaires mais cela peut s'expliquer par le fait qu'elle est très réactive même à faible température (Bossa et al., 2009). C'est un bon nucléophile et une bonne base ; elle pourrait donc facilement réagir avec les nombreux acides présents dans les glaces (par exemple : HNCO , HCN , HCOOH).

6.2 Résultats

TABLE 6.1 – Energies de réaction (en kcal/mol) pour les 5 étapes d’hydrogénation menant à la formation de H_3CNH_2 . Les géométries sont optimisées au niveau B3LYP/6-311++G** (A) et CCSD/aug-cc-pVTZ (B). Au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, les énergies sont obtenues à partir d’un calcul non ré-optimisé sur la géométrie CCSD.

| Méthode | B3LYP | CCSD | CCSD(T) |
|--|--------|--------|---------|
| Base | A | B | B |
| Etape 1 | | | |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{CN} \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$ | -146,2 | -151,2 | -150,1 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{CN} \longrightarrow \text{HNC} + \text{H}_2\text{O}$ | -131,8 | -136,7 | -135,2 |
| Etape 2 | | | |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ | -47,6 | -51,4 | -48,6 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{HCN} \longrightarrow \text{HCNH}(\textit{trans}) + \text{H}_2\text{O}$ | -39,8 | -42,2 | -40,7 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{HCN} \longrightarrow \text{HCNH}(\textit{cis}) + \text{H}_2\text{O}$ | -34,7 | -37,3 | -35,6 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{HNC} \longrightarrow \text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | -32,8 | -36,7 | -34,0 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{HNC} \longrightarrow \text{HCNH}(\textit{trans}) + \text{H}_2\text{O}$ | -49,1 | -51,8 | -50,5 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{HNC} \longrightarrow \text{HCNH}(\textit{cis}) + \text{H}_2\text{O}$ | -54,1 | -56,7 | -55,5 |
| Etape 3 | | | |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{CN} \longrightarrow \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ | -104,7 | -112,4 | -112,8 |
| Etape 4 | | | |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{CNH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | -56,7 | -60,7 | -58,4 |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{CNH} \longrightarrow \text{H}_3\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ | -50,6 | -56,8 | -53,8 |
| Etape 5 | | | |
| $\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{CNH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | -110,3 | -120,0 | -119,6 |

Nous étudions l’hydrogénation successive de CN jusqu’à CH_3NH_2 dans le cas où un hydrogène atomique est pré-adsorbé à la surface d’une glace d’eau. Sur la base des résultats obtenus dans les chapitres précédents, nous utilisons l’entité $[\text{H} \cdot \cdot \cdot \text{H}_2\text{O}]$ pour représenter H_{ads} . L’énergie de réaction obtenue pour chacune des 5 étapes est reportée tableau 6.1.

Les étapes de numérotation impaire (1, 3, 5) sont sans barrière en phase gazeuse. Sans surprise, nous obtenons les mêmes résultats avec un hydrogène pré-adsorbé. Par contre, les étapes de numérotation paire (2, 4) présentent des barrières lors de l’hydrogénation par un hydrogène atomique en phase gazeuse. Qu’en est-il pour l’hydrogénation à partir d’un hydrogène pré-adsorbé ?

6.2.1 Etape 2 : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{HCN}/\text{HNC} \longrightarrow \text{H}_2\text{CN}$

La figure 6.3 illustre les résultats obtenus pour l’hydrogénation de HCN et de HNC par un hydrogène pré-adsorbé, représenté par $[\text{H} \cdot \cdot \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

H₂CN La formation de l'isomère le plus stable, H₂CN, est directe et sans barrière d'activation par réaction entre HCN et H_{ads}. Lors de la recherche d'un état de transition, on identifie un point selle d'ordre 1 (TS6). Bien que possédant une seule fréquence imaginaire, le long de la coordonnée réactionnelle, ce point a une énergie inférieure aux réactifs et donc pas de réalité physique. Cet état n'est d'ailleurs par retrouvé aux niveaux CCSD et CCSD(T)

HCNH Pour la formation de HCNH à partir de HCN, il faut que l'approche de HCN depuis la phase gazeuse se fasse par l'azote. Dans ce cas, dans un premier temps, un complexe intermédiaire entre H_{ads} et HCN se forme. Ce complexe est légèrement plus stable que les réactifs de 2,9 et 3,2 kcal/mol, au niveau B3LYP/6-311++G** et CCSD/aug-cc-pVTZ respectivement. Par la suite, contrairement à ce qui se passe pour l'hydrogénation en phase gazeuse, les molécules *cis*-HCNH et *trans*-HCNH peuvent toutes deux être obtenues. Au niveau B3LYP/6-311++G**, la formation de *cis*-HCNH présente une barrière d'activation de 0,8 kcal/mol. Celle-ci est cachée puisque l'énergie libérée lors de la formation du complexe entre H_{ads} et HCN est suffisante pour la franchir. Au niveau CCSD/aug-cc-pVTZ cette barrière disparaît.

La formation de HCNH à partir de HNC ne mène, dans un premier temps, qu'à la molécule *cis*-HCNH. Cette réaction est directe et sans barrière.

L'énergie libérée par ces deux réactions est suffisante pour franchir la barrière d'isomérisation entre *cis*-HCNH et *trans*-HCNH, voire celle entre *trans*-HCNH et H₂CN. La réaction devrait donc aboutir à la formation de H₂CN

CNH₂ La formation de CNH₂ par réaction entre H_{ads} et HNC est défavorisée. En effet, cette réaction présente une barrière d'activation de l'ordre de 3 kcal/mol. Cette barrière est très diminuée par rapport à une hydrogénation en phase gazeuse (~ 15 kcal/mol) mais reste infranchissable dans les conditions du MIS sans effet tunnel.

Au final, la formation d'une nouvelle liaison par addition d'un hydrogène pré-adsorbé à la surface des glaces et devenu hautement réactif (représenté par [H · · · H₂O]) est sélective. L'énergie du système de départ n'est pas assez élevée pour permettre la formation de CNH₂ à partir de HNC. Par contre *cis*-HCNH peut être formée à partir de HNC. A partir de HCN, on peut donc former les trois produits H₂CN, *trans*-HCNH et *cis*-HCNH. Cependant, le produit final de toutes ces réactions devrait être le plus stable thermodynamiquement (*i.e* H₂CN) car l'énergie libérée permet de passer toutes les barrières d'isomérisations.

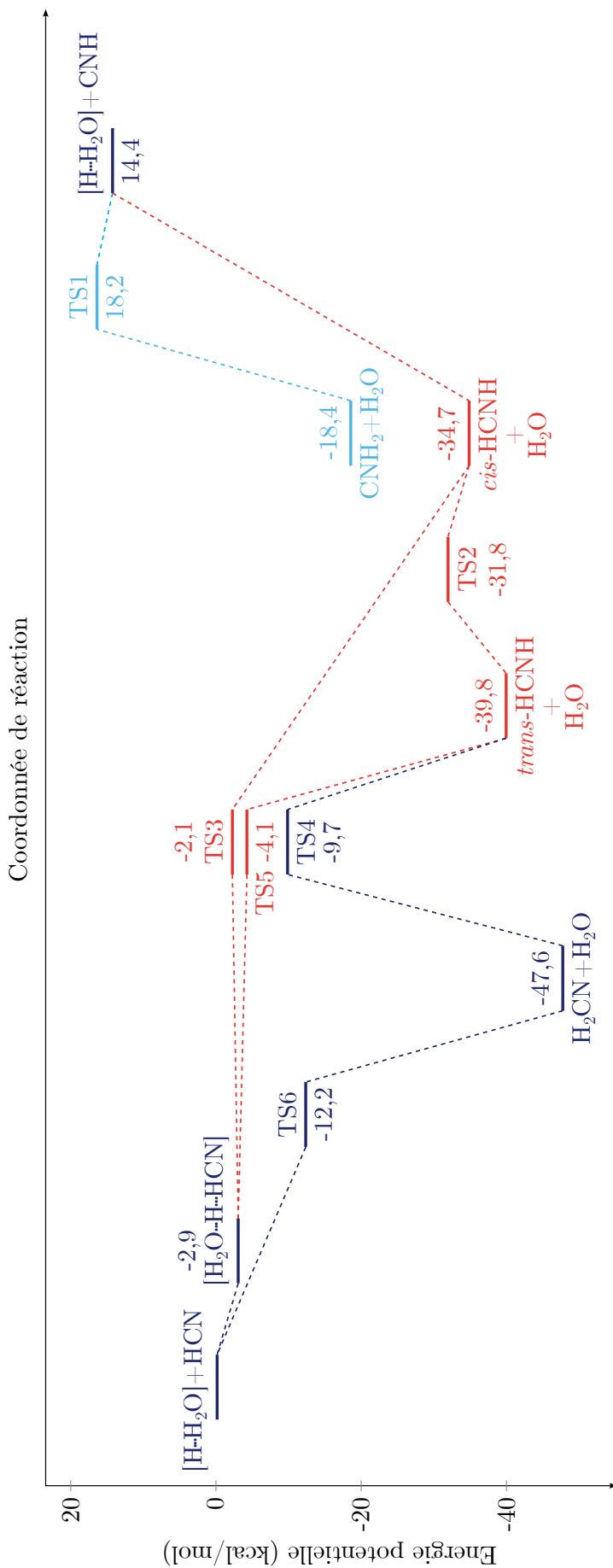


FIGURE 6.3 – Comparaison schématique des chemins réactionnels de plus basse énergie pour l'étape de deuxième hydrogénation lors de la formation de H_3CNH_2 . Bleu foncé : Chemin menant à H_2CN . Rouge : Chemin menant à HCNH . Bleu clair : Chemin menant à CNH_2

6.2.2 Etape 4 : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{CNH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CNH}_2/\text{H}_3\text{CNH}$

L'hydrogénation de H_2CNH par un hydrogène atomique non-adsorbé présente une barrière infranchissable dans les conditions du MIS, et ce quel que soit l'atome sur lequel se fait la réaction, C ou N. En revanche, lorsque nous calculons le chemin réactionnel pour une hydrogénation impliquant un hydrogène pré-adsorbé (représenté par $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$) interagissant avec H_2CNH provenant de la phase gazeuse, une nouvelle liaison se forme sans barrière que ce soit sur l'azote ou le carbone.

6.2.3 Conclusion

Dans cette partie, après avoir constaté pour les liaisons de type double liaison CO et double liaison NCO que la pré-adsorption d'un hydrogène atomique permettait de s'affranchir des barrières d'activation, nous avons étendu notre étude à la triple liaison CN. Nous avons suivi les différentes étapes d'hydrogénation menant à la formation de la méthylamine à partir de CN. Pour cette séquence, les étapes clés, qui ne peuvent avoir lieu en phase gazeuse, sont la deuxième (Etape 2 : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{HCN}/\text{HNC} \longrightarrow \text{H}_2\text{CN}$) et la quatrième (Etape 4 : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{CNH} \longrightarrow \text{H}_2\text{CNH}_2/\text{H}_3\text{CNH}$).

Puisque la méthylamine est formée lorsque des glaces mixtes contenant notamment HCN et H_2O sont bombardée par des atomes d'hydrogène (?), il était pertinent d'étudier théoriquement sa formation à la surface des glaces. Contrairement aux chapitres précédents, nous avons directement utilisé l'hypothèse d'une pré-adsorption d'un hydrogène à la surface d'un manteau de glaces. Cet hydrogène a été modélisé par l'entité hautement réactive $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$. Nous obtenons les résultats suivants :

Pour la deuxième étape, les réactifs sont assez hauts le long du chemin réactionnel pour permettre 1) une augmentation significative de l'exothermicité, 2) la disparition de la plupart des barrières d'activation et notamment celle menant à la formation de l'isomère le plus stable thermodynamiquement (H_2CN). Ainsi, la réaction 2 mène effectivement à la formation de H_2CN .

Pour la quatrième étape, quel que soit l'isomère formé, la réaction est sans barrière lors de l'addition d'un hydrogène devenu hautement réactif par pré-adsorption sur la glace et modélisé sous la forme $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$. Thermodynamiquement, le produit final majoritaire devrait être CH_2NH_2

Ainsi, nous avons constaté que l'hydrogénation des liaisons de type $\text{C}\equiv\text{N}$ à la surface des grains était une voie possible de la formation des amines. Pour aller plus loin, l'étude de l'hydrogénation de CH_3CN par H_{ads} représenté par l'entité $[\text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]$ et la comparaison avec les résultats obtenus par Nguyen et al. (2019) serait pertinente. En effet, peu d'amines sont observées alors que de nombreuses molécules de type nitriles le sont.

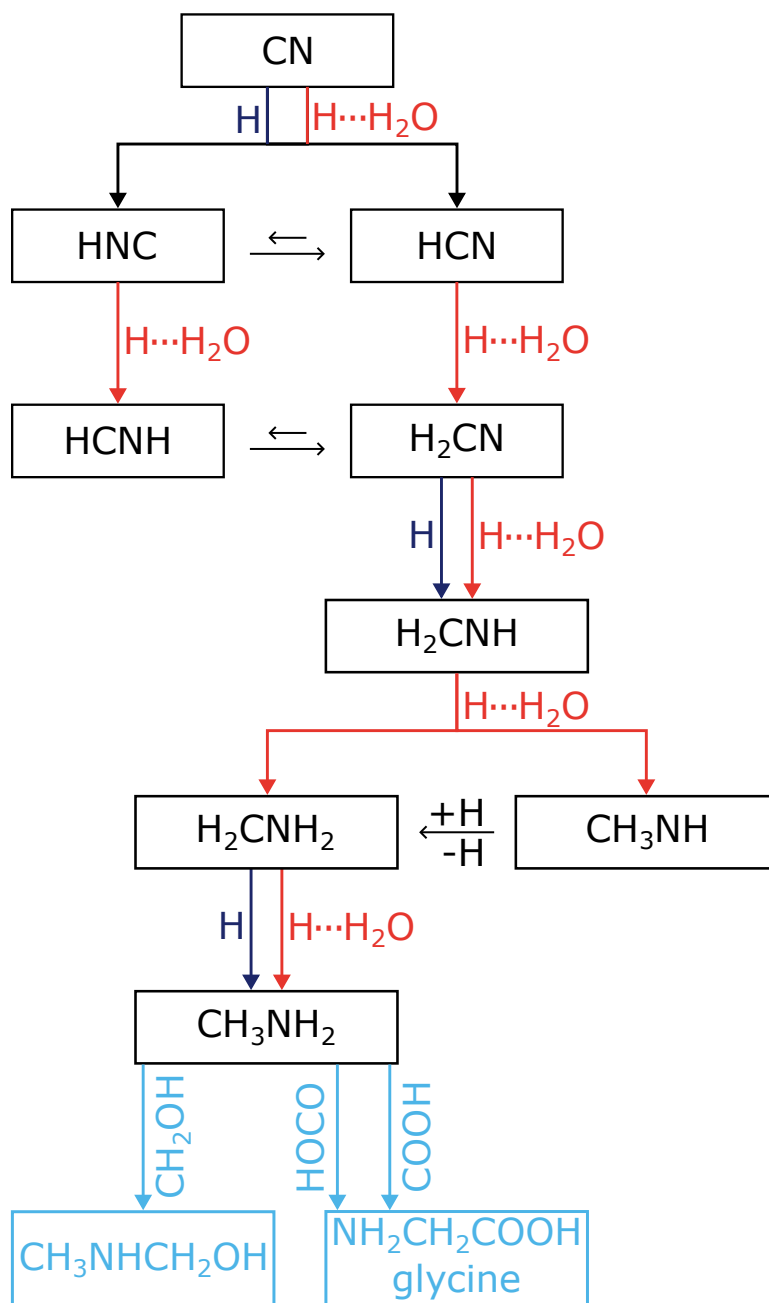


FIGURE 6.4 – Représentation des réactions menant à la formation de la méthylamine à partir de CN. Seuls les chemins sans barrière sont représentés. Rouge : voie $\text{CN} + [\text{H} \cdot \cdot \text{H}_2\text{O}]$; Bleu : voie $\text{CN} + \text{H}$. En bleu clair : molécules obtenues en laboratoire lors d'expériences sur des glaces mixtes contenant la méthylamine.

6.3 Bibliographie

- Bair R. A., Dunning T. H., 1985, *The Journal of Chemical Physics*, 82, 2280
- Bernstein M. P., Dworkin J. P., Sandford S. A., Cooper G. W., Allamandola L. J., 2002, *Nature*, 416, 401
- Bossa J.-B., Duvernay F., Theulé P., Borget F., d'Hendecourt L., Chiavassa T., 2009, *Astronomy & Astrophysics*, 506, 601
- Elsila J. E., Dworkin J. P., Bernstein M. P., Martin M. P., Sandford S. A., 2007, *The Astrophysical Journal*, 660, 911
- Fourikis N., Takagi K., Morimoto M., 1974, *Astrophys J, Lett*, 191, L139
- Godfrey R. D. J., Brown R. D., Robinson B. J., Sinclair M. W., 1973, *Astrophys. Lett.* 13 : No. 2, 119-121(Feb 1973).
- Hirota T., Yamamoto S., Mikami H., Ohishi M., 1998, *The Astrophysical Journal*, 503, 717
- Irvine W. M., Schloerb F. P., 1984, *The Astrophysical Journal*, 282, 516
- Joshi P. R., Lee Y.-P., 2022, *Communications Chemistry*, 5, 1
- Liszt H., Lucas R., 2001, *Astronomy & Astrophysics*, 370, 576
- Muñoz Caro G. M., et al., 2002, *Nature*, 416, 403
- Nguyen M. T., Sengupta D., Ha T.-K., 1996, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 6499
- Nguyen T., et al., 2019, *Astronomy & Astrophysics*, 628, A15
- Sarrasin E., Abdallah D. B., Wernli M., Faure A., Cernicharo J., Lique F., 2010, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*
- Schilke P., 1992, PhD thesis, *The Chemistry of Interstellar Hydrogen Cyanide : Observations and Theory*, Bonn, Germany
- Schöier F. L., Jørgensen J. K., van Dishoeck E. F., Blake G. A., 2002, *Astronomy & Astrophysics*, 390, 1001
- Sims I. R., Smith I. W., 1988, *Chemical Physics Letters*, 149, 565
- Sugahara H., et al., 2019, *Geochemical Journal*, 53, 5

Sumathi R., Nguyen M. T., 1998, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 8013

Sun Q., Bowman J. M., 1990, *The Journal of Chemical Physics*, 92, 5201

Talbi D., Ellinger Y., Herbst E., 1996, *Astronomy & Astrophysics*, 314, 688

Tennekes P. P., Harju J., Juvela M., Tóth L. V., 2006, *Astronomy & Astrophysics*, 456, 1037

Theule P., Borget F., Mispelaer F., Danger G., Duvernay F., Guillemin J. C., Chiavassa T., 2011, *Astronomy & Astrophysics*, 534, A64

Vazquez G. J., Gouyet J.-F., 1979, *Chemical Physics Letters*, 65, 515

Woon D. E., 2002, *The Astrophysical Journal*, 571, L177

Yamamoto S., Saito S., 1992, *The Journal of Chemical Physics*, 96, 4157

Zhu W., Zhang J. Z. H., Zhang Y. C., Zhang Y. B., Zhan L. X., Zhang S. L., Zhang D. H., 1998, *The Journal of Chemical Physics*, 108, 3509

Conclusion générale

Nous avons étudié la formation d'espèces clés du MIS par hydrogénation atomique à la surface des manteaux de glace en suivant les étapes élémentaires permettant de former les amides N-fonctionnalisées, le méthanol et la méthylamine à partir d'isocyanates N-fonctionnalisés, de monoxyde de carbone et du radical CN, respectivement. Notre travail se concentre sur les réactions à l'interface solide-gaz en prenant en compte la chronologie d'adsorption des réactants.

Ainsi, nous montrons que nombre de réactions d'hydrogénation, impossibles en phase gazeuse, peuvent se dérouler à l'interface gaz-solide à la condition que l'hydrogène atomique soit pré-adsorbé à la surface de la glace, celle-ci jouant alors le rôle de réservoir d'hydrogène atomique.

Le processus d'hydrogénation est divisé en deux étapes élémentaires successives : d'abord l'adsorption de l'hydrogène sur la glace, puis son transfert sur une molécule non saturée. Pour permettre cette seconde étape, il apparaît que le paramètre clé est la position du système initial $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})] + \text{co-réactant}$ sur l'échelle globale d'énergie. Quand l'hydrogène est pré-adsorbé sur la glace avant de réagir avec un partenaire provenant de la phase gazeuse, l'énergie du système est assez haute le long du chemin réactionnel pour s'affranchir des barrières d'activation.

Pour représenter cet hydrogène pré-adsorbé, nous avons développé en parallèle un modèle capable de décrire le comportement d'un hydrogène adsorbé à la surface de glaces d'eau et dont la simplicité permet de s'affranchir des coûteux calculs en phase solide ainsi que de la question épineuse de la structure précise des glaces du MIS.

Nous avons procédé comme suit : nous avons d'abord considéré une bicouche de 24 molécules d'eau obtenue par découpe de la glace cristalline sur laquelle un hydrogène atomique est adsorbé. Ce système permet de se rapprocher au mieux de la réalité mais il nous contraint à l'utilisation de méthodes DFT. Ensuite, pour simplifier l'environnement chimique nous avons extrait le site réactionnel, réduisant ainsi le nombre de molécules d'eau jusqu'à une seule. Nous utilisons le complexe $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ comme modèle pour représenter un hydrogène atomique adsorbé à la surface d'un manteau de glace ; ceci permet l'utilisation de calculs quantiques de haut niveau, de type couplé-

cluster CCSD et CCSD(T) pour affiner nos estimations.

En conclusion, nous avons utilisé l'entité $[\text{H} \cdots (\text{H}_2\text{O})]$ comme modèle simple mais signifiant d'un réservoir d'hydrogène adsorbé sur la surface des glaces. Ce modèle local, indépendant de la structure de la glace d'eau, permet de rendre compte d'une réaction d'hydrogénation directe et efficace (sans barrière) des liaisons de type $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$. Cette approche permet d'envisager l'hydrogénation atomique à la surface des grains comme source de complexification des molécules organiques à partir de molécules insaturées déjà détectées dans le MIS.

Notre travail ouvre donc la possibilité de ré-étudier de manière efficace des réactions d'hydrogénation qui jusqu'alors semblaient impossibles dans les conditions du MIS.

Annexe A

Hydrogénation atomique dans une cavité de la glace

A.1 Effets de solvants

L'environnement dans lequel s'effectue une réaction peut, souvent, avoir une grande influence sur les produits réactionnels et la cinétique. Il peut donc être nécessaire de prendre en compte cet environnement et ses effets. Pour ce faire, il y a deux approches possibles : la prise en compte explicite et la prise en compte implicite. Une définition explicite du solvant de la réaction décrit chaque molécule du solvant au même niveau que les réactifs. Cette méthode est coûteuse, voire prohibitive. Une définition implicite du solvant utilise un nombre de paramètres réduit pour représenter l'influence du solvant sur une réaction. Elle est moins précise mais moins coûteuse.

La prise en compte implicite des effets de solvants se fait généralement en utilisant le modèle du solvant continu (CSM). Le solvant y est décrit par une fonction de distribution et traité comme un milieu polarisable diélectrique de constante diélectrique ϵ . Le soluté se trouve dans une cavité et sa densité de charge polarise le solvant créant un potentiel électrostatique, V_R , qui agit sur le soluté. Le potentiel ainsi généré est ajouté à l'hamiltonien quantique qui décrit le soluté. La méthode CSM la plus connue est le modèle continu polarisable (polarizable continuum model ;PCM). Développé et amélioré depuis 40 ans (Tomasi & Persico, 1994 ; Miertuš et al., 1981 ; Mennucci, 2012 ; Lipparini & Mennucci, 2016), il est devenu le modèle de référence. Le PCM fut développé pour coupler une description continue d'un solvant avec une description quantique d'un soluté.

La cavité du soluté y est définie par des sphères de Van Der Waals centrées autour des atomes (voir figure A.1). Dans le cas du PCM, l'obtention de V_R découle de la

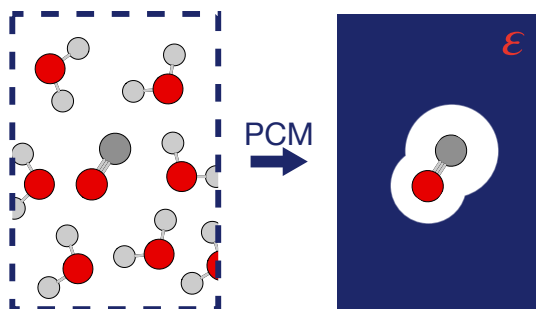


FIGURE A.1 – Représentation schématique d’un PCM. A gauche : le solvant est défini explicitement. A droite : le solvant est défini par un modèle PCM. ϵ est la constante diélectrique du solvant.

résolution de l’équation de Poisson suivante :

$$-\vec{\nabla} \times [\epsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} V_R(\vec{r})] = 4\pi\rho_M(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

Dans cette équation, $\rho_M(\vec{r})$ représente la distribution de charge du soluté et $\epsilon(\vec{r})$ est la permittivité. L’hypothèse selon laquelle $\rho_M(\vec{r})$ est contenu dans une cavité C de taille et de forme définies et entourée d’un solvant homogène et isotrope fait qu’on peut simplifier $\epsilon(\vec{r})$:

$$\epsilon(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \text{if } \vec{r} \in C \\ \epsilon, & \text{if } \vec{r} \notin C \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

avec ϵ la constante diélectrique du solvant. Des revues détaillées, présentant les différents modèles PCM, sont disponibles (Mennucci, 2012 ; Lipparini & Mennucci, 2016).

A.2 Utilisation d’un modèle continu polarisable pour représenter une réaction en cavité

Bien que notre modèle soit limité en taille, il est suffisant pour exprimer des tendances, en particulier pour les glaces moléculaires dont les effets sur leur environnement s’appliquent sur de faibles distances (Woon, 2002). L’ajout d’un traitement implicite de la glace par l’utilisation d’un PCM sur les résultats obtenus précédemment peut présenter un intérêt. Il permet la prise en compte, à faible coût, de l’influence de l’environnement de type glace moléculaire. Dans le cas d’une réaction à l’interface solide-gaz, tel que traité dans les chapitres principaux, l’ajout d’un PCM n’a pas de sens. En effet, l’un des réactants provient de la phase gazeuse et ne subit donc pas directement l’influence de la glace (voir figure 3.8b, p.38). Cependant, si l’on souhaite avoir une première approche du cas de figure présenté figure A.2 ajouter un PCM paraît pertinente puisque la glace d’eau est effective sur l’ensemble des réactants.

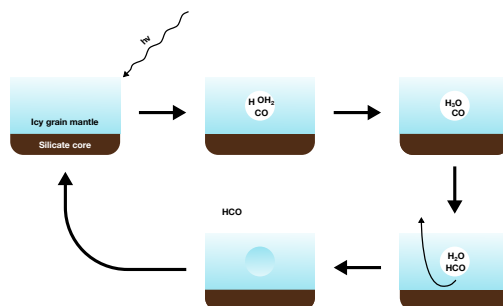


FIGURE A.2 – Schéma de H et CO réagissant dans une cavité de la glace.

Le PCM utilise sur le modèle de Tomasi & Persico (1994). La constante diélectrique utilisée pour la glace est de 600. Elle repose sur les résultats obtenus par Johari & Jones (1976) ; Johari & Whalley (1981) lors de leur étude des variations la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température.

L'influence du PCM sur les énergies de formation des diverses réactions d'hydrogénation menant à la formation du méthanol à partir de CO est faible (voir tableau A.1. Cependant, si l'on compare pour une même méthode et une même base les résultats avec ou sans PCM, on peut noter que cette influence va toujours dans le cas d'un accroissement de l'exothermicité de la réaction. Au contraire, la même comparaison avec les résultats obtenus par Woon (2002) (hydrogénation de CO/CH₂O par H sans assistance de molécules d'eau et de CO/CH₂O interagissant avec 1 à 3 molécules d'eau par H) ne montre pas d'augmentation de l'exothermicité avec l'ajout d'un PCM.

TABLE A.1 – Energie de réaction (en kcal/mol) pour les 4 étapes d'hydrogénation menant à la formation de CO avec et sans PCM. n représente le nombre de molécules d'eau. Les géométries sont optimisées au niveau B3LYP/6-311++G** (A) et CCSD/aug-cc-pVTZ (B). Au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, les énergies sont obtenues à partir d'un calcul simple point sur la géométrie CCSD.

| n = | 1 | | | 1 + PCM | | |
|---|------------|-----------|--------------|------------|-----------|--------------|
| | B3LYP A | CCSD B | CCSD(T) B | B3LYP A | CCSD B | CCSD(T) B |
| Méthode | | | | | | |
| Base | | | | | | |
| Etape 1 | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + CO \rightarrow HCO + nH_2O$ | -37,4 | -37,9 | -37,2 | -42,2 | -43,8 | -42,9 |
| Etape 2 | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + HCO \rightarrow H_2CO + nH_2O$ | -105,4 | -113,6 | -112,6 | -112,9 | -120,1 | -119,2 |
| $H \cdot (H_2O)_n + HCO \rightarrow HCOH_{trans} + nH_2O$ | -52,8 | -62,9 | -61,3 | -62,4 | -71,0 | -69,7 |
| Etape 3 | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_2CO \rightarrow H_3CO + nH_2O$ | -42,5 | -47,8 | -44,7 | -45,9 | -49,5 | -46,7 |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_2CO \rightarrow H_2COH + nH_2O$ | -49,0 | -55,6 | -53,3 | -53,2 | -58,5 | -56,5 |
| Etape 4 | | | | | | |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_3CO \rightarrow H_3COH + nH_2O$ | 119,3 | -128,8 | -129,4 | 125,7 | -134,2 | -134,8 |
| $H \cdot (H_2O)_n + H_2COH \rightarrow H_3COH + nH_2O$ | -112,9 | -121,1 | -120,7 | -118,4 | -125,3 | -125,0 |

Des résultats similaires sont obtenus pour HNCO (voir tableau A.2)

TABLE A.2 – Energie de réaction en (kcal/mol) le long du chemin réactionnel pour la double hydrogénation de HNCO par H_{ads} (représenté par $[H \cdots H_2O]$) menant à la formation de NH_2CHO avec et sans PCM.

| Méthode | UM06-2X | UCCSD | UM06-2X + PCM |
|---|-------------|-------------|---------------|
| Base | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVTZ |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow HNHCO + H_2O$ | -51,1 | -53,7 | -58,2 |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow HNCHO + H_2O$ | -28,7 | -34,9 | -36,2 |
| $[H \cdots H_2O] + NH_2CO \rightarrow NH_2CHO + H_2O$ | -118,4 | -118,5 | -126,2 |
| $[H \cdots H_2O] + NHCHO \rightarrow NH_2CHO + H_2O$ | -140,8 | -137,2 | -148,2 |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow IR1b$ | -5,0 | -3,2 | - |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow TS1b$ | -2,9 | -0,6 | - |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow IR3b$ | - | - | - |
| $[H \cdots H_2O] + HNCO \rightarrow TS3b$ | - | - | - |

A.3 Bibliographie

Johari G. P., Jones S. J., 1976, Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 349, 467

Johari G., Whalley E., 1981, The Journal of Chemical Physics, 75, 1333

Lipparini F., Mennucci B., 2016, The Journal of Chemical Physics, 144, 160901

Mennucci B., 2012, WIREs Computational Molecular Science, 2, 386

Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J., 1981, Chemical Physics, 55, 117

Tomasi J., Persico M., 1994, Chemical Reviews, 94, 2027

Woon D. E., 2002, The Astrophysical Journal, 569, 541

Liste des abréviations

B3LYP fonctionnelle de DFT de type HGGA décrite dans le tableau 2.1 p.23.

CCSD méthode post-Hartree-Fock nommée coupled cluster prenant en compte les excitations simples et doubles.

COM molécules organiques complexes.

DFT théorie de la fonctionnelle de la densité.

ER Eley-Rideal.

HF Hartree-Fock.

LH Langmuir-Hinshelwood.

M06-2X fonctionnelle de DFT de type HGGA décrite dans le tableau 2.1 p.23.

MIS milieu interstellaire.

PAH hydrocarbures aromatiques poly-cycliques.

PCM modèle continu polarisable.

ua unité astronomique.

Table des figures

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Représentation schématique d'un grain interstellaire | 11 |
| 1.2 | Processus impliqués dans les réactions d'hydrogénation à la surface des manteaux de glace | 11 |
| 3.1 | Diagramme de phase de l'eau à faible température | 29 |
| 3.2 | Structures des deux sites d'interaction entre H et H ₂ O | 32 |
| 3.3 | Scan relâché sur la distance H ··· H ₂ O au niveau B3LYP/6-311++G** . . . | 33 |
| 3.4 | Structure locale de l'atome d'hydrogène attaché à une molécule d'eau . . . | 34 |
| 3.5 | Scan relâché sur la distance H ··· H ₂ O au niveau B3LYP/6-311++G** pour un cluster à 3 molécules d'eau gelées | 35 |
| 3.6 | Scan relâché sur la distance H ··· H ₂ O au niveau B3LYP/6-311++G** pour un cluster à 6 molécules d'eau gelées | 36 |
| 3.7 | Scan relâché sur la distance H ··· H ₂ O au niveau B3LYP/6-311++G** pour un cluster à 24 molécules d'eau | 37 |
| 3.8 | Représentation schématique du modèle | 38 |
| 4.1 | Charges de Mulliken calculées au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ | 48 |
| 4.2 | Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de HNCO au niveau M06-2X/6-311++G(3df,2p) | 50 |
| 4.3 | Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de HNCO au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ pour une réaction phase gazeuse et une ré- action impliquant la pré-adsorption de H | 52 |
| 4.4 | Représentation des deux rotamères <i>cis</i> et <i>trans</i> de CH ₃ NHCHO et leurs mésomères | 54 |
| 4.5 | Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de CH ₃ NCO au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ pour une réaction en phase gazeuse et une réaction impliquant la pré-adsorption de H | 55 |
| 4.6 | Représentation des deux rotamères <i>cis</i> et <i>trans</i> de CH ₃ NHCO et leurs mésomères | 56 |
| 4.7 | Comparaison des chemins réactionnels pour l'hydrogénation de C ₂ H ₅ NCO au niveau M06-2X/aug-cc-pVTZ pour une réaction phase gazeuse et une réaction impliquant la pré-adsorption de H | 57 |
| 4.8 | Représentation schématique des réactions menant à la formation des amides N substituées (X-NHCHO) à partir d'isocyanates (X-NCO) | 59 |
| 5.1 | Etape 1. Résultats de Marenich & Boggs (2003) par méthode CCSD(T)/aug- cc-pVQZ | 65 |

| | | |
|-----|---|----|
| 5.2 | Etape 3. Résultats de Osamura et al. (2005) par méthodes CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et B3LYP/6-311G(<i>d, p</i>) | 67 |
| 5.3 | Surfaces d'énergie potentielle pour la réaction d'hydrogénation de CO menant à la formation de HCO comparant les deux scénarios possibles d'adsorption sur une bicouche d'eau | 70 |
| 5.4 | Comparaison schématique des chemins réactionnels les plus stables menant à la formation du formaldéhyde | 71 |
| 5.5 | Surface d'énergie potentielle pour la réaction d'hydrogénation de H ₂ CO menant à la formation de CH ₂ OH et CH ₃ O comparant les deux scénarios possibles d'adsorption sur une bicouche d'eau | 73 |
| 5.6 | Comparaison schématique des chemins réactionnels de plus basse énergie pour la première étape d'hydrogénation pour la formation de H ₂ CO | 75 |
| 5.7 | Structures moléculaires des minima d'énergie et états de transition montrés dans les figures 5.6 et 5.8 | 76 |
| 5.8 | Comparaison schématique des chemins réactionnels de plus basse énergie pour l'étape de troisième hydrogénation lors de la formation de H ₃ COH . . | 77 |
| 5.9 | Représentation schématique des réactions menant à la formation du méthanol à partir de CO | 78 |
| 6.1 | Etape 2. Résultats de Sumathi & Nguyen (1998) par méthode CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//CCSD(T)/6-311++G(d,p)+ZPE | 85 |
| 6.2 | Etape 4. Résultats de Woon (2002) par méthode QCISD(T)/aug-cc-pVDZ | 86 |
| 6.3 | Comparaison schématique des chemins réactionnels de plus basse énergie pour l'étape de deuxième hydrogénation lors de la formation de H ₃ CNH ₂ . | 89 |
| 6.4 | Représentation des réactions menant à la formation de la méthylamine à partir de CN | 91 |
| A.1 | Représentation schématique d'un PCM | 98 |
| A.2 | Schéma de H et CO réagissant dans une cavité de la glace | 99 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|--|-----|
| 1.1 | Abondances solaires élémentaires par rapport à l'hydrogène (Nieva & Przybilla, 2012). | 7 |
| 1.2 | Pressions et températures caractéristiques dans les différentes régions du MIS. | 8 |
| 2.1 | Fonctionnelles DFT présentées dans la suite de cette étude | 23 |
| 4.1 | Energie de réaction pour l'hydrogénation atomique en phase gazeuse de X-NCO vers X-NHCHO | 47 |
| 4.2 | Energies de réaction calculées pour l'hydrogénation de HNCO adsorbé sur deux bicouches de glace (incluant la ZPE) | 49 |
| 4.3 | Points stationnaires sur le chemin réactionnel allant de HNCO à NH ₂ CO par réaction avec un hydrogène adsorbé sur deux bicouches de glace | 50 |
| 4.4 | Energie de réaction le long du chemin réactionnel pour la double hydrogénation de HNCO par H _{ads} | 51 |
| 4.5 | Energie de réaction le long du chemin réactionnel pour une double hydrogénation de X-NCO par [H···H ₂ O] menant à X-NHCHO | 53 |
| 5.1 | Energie d'activation ΔH^\ddagger de la réaction $H + CO \rightarrow HCO$ | 64 |
| 5.2 | Energie d'activation ΔH^\ddagger de la réaction $H + H_2CO \rightarrow H_3CO$ | 66 |
| 5.3 | Energie de réaction ΔH pour les 4 étapes d'hydrogénation menant à la formation de CO | 74 |
| 6.1 | Energies de réaction pour les 5 étapes d'hydrogénation menant à la formation de H ₃ CNH ₂ | 87 |
| A.1 | Energie de réaction pour les 4 étapes d'hydrogénation menant à la formation de CO avec et sans PCM | 99 |
| A.2 | Energie de réaction en (kcal/mol) le long du chemin réactionnel pour la double hydrogénation de HNCO par H _{ads} (représenté par [H···H ₂ O]) menant à la formation de NH ₂ CHO avec et sans PCM. | 100 |

Processus d'hydrogénation atomique dans le milieu interstellaire

De nombreuses molécules organiques complexes (COMs) sont observées dans le milieu interstellaire (MIS); pourtant les connaissances actuelles amènent à conclure qu'elles ne peuvent toutes se former en phase gazeuse où la plupart des réactions de formation supposées présentent des barrières d'activation. Le rôle catalytique possible des grains interstellaires est notamment toujours soumis à débat.

Nous avons développé un modèle capable de décrire le comportement d'un hydrogène adsorbé à la surface de glaces d'eau et dont la simplicité permet de s'affranchir des coûteux calculs en phase solide ainsi que de la question épineuse de la structure précise des glaces du MIS.

Notre étude commence avec l'utilisation d'un système aussi proche que possible de l'expérience : une bicouche de 24 molécules d'eau obtenue par découpe de la glace cristalline, sur laquelle un hydrogène atomique est adsorbé. La dimension de ce système nous contraint à l'utilisation de méthodes DFT. Pour simplifier l'environnement chimique nous avons extrait le site réactionnel, réduisant le nombre de molécules d'eau jusqu'à une seule. Nous utilisons le complexe $[H \cdots (H_2O)]$ comme modèle pour représenter un hydrogène atomique adsorbé à la surface d'un manteau de glace; ceci permet l'utilisation de calculs quantiques de haut niveau, de type couplé-cluster CCSD et CCSD(T) pour affiner nos estimations.

Nous avons étudié ainsi la formation d'espèces clés du MIS par hydrogénation atomique à la surface des manteaux de glace : le méthanol, les amides N-fonctionnalisées et la méthylamine. Nous montrons que les réactions d'hydrogénation ne sont permises que si l'hydrogène atomique est pré-adsorbé sur la glace, celle-ci jouant alors le rôle de réservoir d'hydrogène atomique.

Le processus d'hydrogénation se trouve ainsi divisé en deux étapes élémentaires successives : d'abord l'adsorption de l'hydrogène sur la glace, puis son transfert sur une molécule non saturée. Pour permettre cette seconde étape, il apparaît que le paramètre clé est la position du système initial $[H \cdots (H_2O)] +$ co-réactant sur l'échelle globale d'énergie. Quand l'hydrogène est pré-adsorbé sur la glace avant de réagir avec un partenaire provenant de la phase gazeuse, l'énergie du système est assez haute le long du chemin réactionnel pour s'affranchir des barrières d'activation.

En conclusion, nous avons utilisé l'entité $[H \cdots (H_2O)]$ comme modèle simple mais signifiant d'un réservoir d'hydrogène adsorbé sur la surface des glaces. Ce modèle local, indépendant de la structure de la glace d'eau, permet de rendre compte d'une réaction d'hydrogénation directe et efficace (sans barrière) pour les composés suivants : CO, HNC, CH_3NCO , C_2H_5NCO et CN, conduisant à CH_3OH , H_2NCHO , CH_3NHCHO , C_2H_5NHCHO et CH_3NH_2 , respectivement. Cette approche permet d'envisager l'hydrogénation atomique à la surface des grains comme source de complexification des molécules organiques à partir de molécules insaturées déjà détectées dans le MIS.

Mots clés : astrochimie ; chimie quantique ; modélisation ; milieu interstellaire.

Atomic hydrogenation process in the interstellar medium

Numerous complex organic molecules (COMs) are observed in the interstellar medium (ISM). Nevertheless our current knowledge leads to conclude that they cannot all be formed in gas phase as most of the formation reactions implied present activation barriers along their formation paths. As a matter of fact the possible catalytic role of interstellar grains is still at debate.

We have developed a model able to account for the behavior of an hydrogen adsorbed at the surface of water ices and whose simplicity allows to get rid of both, expensive solid state calculations and the tricky issue of the exact structure of the ISM ices.

Our study begins with the use of a system as close as possible to experiment : a 24 water molecules bi-layer obtained by cutting a slab into crystalline ice, on which is adsorbed an atomic hydrogen. The size of this system constrains to use only DFT methods. In order to simplify the chemical environment we have extracted the reaction site, downsizing the number of water molecules to only one. We used the $[H \cdots (H_2O)]$ complex as a model to represent an atomic hydrogen adsorbed at the surface of an icy mantle. This allows the use of high level quantum calculations such as CCSD and CCSD(T) coupled-cluster approaches to refine our estimates.

We have looked at the formation of key species of the ISM by atomic hydrogenation at the surface of icy grain mantles : methanol, N-substituted amides and methylamine. We show that hydrogenations are only allowed if the atomic hydrogen is first adsorbed on ice which then plays the role of an atomic hydrogen reservoir.

The hydrogenation process is therefore divided into two primary successive steps : first the adsorption of an hydrogen on ice, then its transfer onto an unsaturated molecule. The key parameter to allow this second step is the position of the $[H \cdots (H_2O)] +$ co-reactant initial system on the global energy scale. When H is pre-adsorbed on the ice, the system appears to be high enough in energy along the reaction path to emancipate from activation barriers.

To conclude, we have used the $[H \cdots (H_2O)]$ entity as a simple but significant model of a reservoir of atomic hydrogen adsorbed at the surface of ices. This local model, independent of the water ice structure, makes it possible to report on a direct and efficient hydrogenation for the following compounds : CO, HNC, CH_3NCO , C_2H_5NCO , and CN, leading to CH_3OH , H_2NCHO , CH_3NHCHO , C_2H_5NHCHO , and CH_3NH_2 , respectively. This approach allows us to consider atomic hydrogenation at the surface of grains as a source of increasing complexity of organic molecules from unsaturated molecules already detected in the ISM.

Keywords : astrochemistry ; quantum chemistry ; modelling ; interstellar medium.