



HAL
open science

Etudes théoriques à propos de l'origine exogène des molécules prébiotiques

Marie Lattelais

► **To cite this version:**

Marie Lattelais. Etudes théoriques à propos de l'origine exogène des molécules prébiotiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066467 . tel-00812072

HAL Id: tel-00812072

<https://theses.hal.science/tel-00812072>

Submitted on 11 Apr 2013

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.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale de Chimie Physique et Analytique de Paris Centre

présentée par Marie LATTELAIS

pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

SPÉCIALITÉ : Chimie Théorique

ÉTUDES THÉORIQUES À PROPOS DE L'ORIGINE
EXOGENE DES MOLÉCULES PRÉBIOTIQUES

soutenue le 19/12/2008

devant le jury composé de :

PAUZAT Françoise	Directeur de Recherche	Directeur de Thèse
POUCHAN Claude	Professeur	Rapporteur
GARGAUD Muriel	Chargée de Recherche	Rapporteur
LACOME Nelly	Professeur	Examineur
MINOT Christian	Professeur	Examineur
HEWINS Roger	Professeur	Examineur
CECCARELLI Cecilia	Astronome	Examineur

Travaux effectués au Laboratoire de Chimie Théorique
3 rue Galilée
94200 Ivry sur Seine

RÉSUMÉ

La recherche de molécules prébiotiques dans le milieu interstellaire est importante pour comprendre le rôle potentiel de la chimie interstellaire dans la synthèse des molécules à l'origine de la vie. Aujourd'hui nous sommes confrontés à une apparente contradiction observationnelle : des acides aminés ont été identifiés dans les météorites mais aucun n'a été observé de façon certaine dans le milieu interstellaire.

Dans un premier temps, nous utilisons les méthodes de calcul moléculaire DFT et ab-initio de la chimie quantique pour étudier la stabilité relative des isomères détectés dans le milieu interstellaire, ce qui nous conduit à établir un "Principe d'Energie Minimale" (PEM) stipulant que l'isomère le plus stable thermodynamiquement est le plus abondant. En s'appuyant sur ce principe, nous évaluons les possibilités de détection de nouvelles molécules prébiotiques dans le milieu interstellaire, en particulier les acides aminés. Puis, en suivant la même démarche, nous vérifions pour les météorites, que le lien entre abondance et ordre thermodynamique est respecté au niveau des acides aminés, ce qui nous permet de contraindre les conditions de formation dans les corps parents.

Dans un second temps, nous utilisons les méthodes périodiques en ondes planes pour étudier les collages d'espèces moléculaires sur les grains carbonés et glacés interstellaires. Nous montrons l'existence d'une physisorption sélective pour certains types d'isomères. Elle entraînerait un biais observationnel sur les abondances relatives de ces isomères, ce qui nous donnerait une possibilité d'explication pour les quelques apparentes exceptions au PEM.

Mots clés : Chimie quantique ; milieu interstellaire ; exobiologie ; molécules prébiotiques ; météorites ; adsorption ; acides aminés.

THEORETICAL STUDIES ABOUT AN EXTRATERRESTRIAL ORIGIN OF PREBIOTIC SPECIES

The hunt for prebiotic species in the interstellar medium is a major concern for understanding the possible role of interstellar chemistry in the synthesis of the molecules at the origin of life. This study was motivated by the fact that some amino acids are currently identified in meteorites but none are yet observed in the interstellar medium. On the one hand, we use DFT and ab-initio methods of quantum chemical calculations to study the relative stability of the isomers detected in the interstellar medium. This study leads to a "Minimum Energy Principle" (MEP) specifying that the most thermodynamically stable isomer corresponds to the larger abundance observed. Applying this principle, we evaluate the possibility of detecting new prebiotic species, particularly amino acids, in the interstellar medium. Then, within the same approach, we verify that the link between abundance and thermodynamic order is valid for amino acids in the meteorites, which allows us to constrain the formation conditions in the parent bodies.

On the other hand, we use the plane-wave periodic method in order to study the sticking of molecular species on carbonaceous and icy interstellar grains. We show that there is an efficient selective adsorption for the different isomers. This could lead to an observational bias for the relative abundances of these isomers, which could provide a possible explanation for the few exceptions to the MEP.

Key words : Quantum chemistry ; interstellar medium ; astrobiology ; prebiotic species ; meteorites ; adsorption ; amino acids.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur Bernard Silvi pour m'avoir permis d'effectuer ce travail au sein du Laboratoire de Chimie Théorique.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à Madame Françoise Pauzat et Monsieur Yves Ellinger pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir guidée d'un bout à l'autre de ce long parcours semé d'embûches.

Je remercie Monsieur le Professeur Christian Minot et son équipe : Alexis Markovits, Monica Calatayud et Sébastien Fernandez pour leurs précieux conseils sur les méthodes périodiques, ainsi que Monsieur Julien Pilmé pour ses avis éclairés sur la Fonction de Localisation Electronique.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Roger Hewins et Madame Brigitte Landa pour leur aide concernant les météorites.

Je souhaite également remercier Madame Cecilia Ceccarelli pour m'avoir communiqué sa vue d'astronome sur ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Muriel Gargaud qui a non seulement accepté d'être rapporteur de cette thèse mais m'a également permis d'assister aux Rencontres Exobiologiques pour Doctorants et aux Ecoles Exobio, au cours desquelles j'ai beaucoup appris.

Je remercie Madame le Professeur Nelly Lacome de me faire l'honneur de présider ce jury ainsi que Monsieur le Professeur Claude Pouchan d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse.

Je remercie Monsieur Luc-Henri Jolly pour son aide informatique très précieuse.

Je remercie également les autres doctorants et stagiaires du laboratoire pour leur sympathie.

Merci à Alexandre pour les nombreuses discussions scientifiques (entre autres).

Je tiens à remercier mes parents pour leur soutien tout au long de mes études. Enfin, je remercie Boubou pour son soutien moral, informatique, ses bons petits plats et surtout sa grande patience.

Table des matières

I	Introduction	15
I.1	Origine endogène ou exogène	15
I.2	Le milieu interstellaire	17
I.3	La détection de molécules interstellaires	19
I.3.1	Spectres ultraviolet et visible	19
I.3.2	Spectres infrarouges	20
I.3.3	Spectres radio	20
I.4	Apport de la chimie théorique	22
	Références	23
II	Méthodes de la chimie quantique	27
II.1	Généralités	27
II.2	Méthodes de Hartree-Fock	28
II.2.1	Equation de Hartree-Fock	29
II.2.2	Système à couches fermées dans le formalisme RHF	30
II.2.3	Système à couches ouvertes dans le formalisme UHF	32
II.3	Bases d'orbitales atomiques	33
II.3.1	Erreur de superposition de base	35
II.3.2	Corrélation électronique	36
II.4	Méthodes post-Hartree-Fock	37
II.4.1	Théorie des perturbations	37
II.4.1.1	Méthode de Rayleigh-Schrödinger	37
II.4.1.2	Méthode de Moller Plesset	39
II.4.2	Méthode IC	40
II.4.3	Méthode "Coupled Cluster"	41
II.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité	42
II.5.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	42
II.5.2	Expression de l'énergie totale	43

II.5.3	Equations de Kohn-Sham	44
II.5.4	Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation	45
II.5.4.1	Approximation de la densité locale (LDA et LSDA)	45
II.5.4.2	Approximation du gradient généralisé (GGA)	46
II.5.4.3	Approximation adiabatique et méthodes hybrides	46
II.6	Méthode KSCED	47
II.7	Méthode DFT périodique	48
II.7.1	Pseudo-potentiels	48
II.7.2	Systèmes périodiques et bases d'ondes planes	49
II.7.3	Description du programme VASP	51
II.8	Fonction de localisation électronique (ELF)	52
II.8.1	Définition	52
II.8.2	Analyse topologique	53
II.8.3	Analyse topologique de la fonction ELF	54
	Références	56

Première Partie : Principe d'Energie Minimale et Molécules Prébiotiques 60

III	Le Principe d'Energie Minimale	63
III.1	Les isomères détectés dans le milieu interstellaire	63
III.1.1	Observations	63
III.1.2	Etude théorique	64
III.1.3	Analyse conjuguée théorie/observations	65
III.1.4	Enoncé du Principe d'Energie Minimale	70
III.1.5	Les exceptions au PEM	72
III.2	Les molécules prébiotiques	73
III.2.1	La liaison peptidique	73
III.2.1.1	Le formamide	73
III.2.1.2	L'acétamide	74
III.2.1.3	Le propanamide	75
III.2.2	Les détections discutées	78
III.2.2.1	La dihydroxyacétone	78
III.2.2.2	La glycine	80
III.3	Conclusion	83
	Références	84

IV	Les formes possibles de la Glycine	91
IV.1	La forme protonée	91
IV.2	La forme ionisée	93
IV.3	La forme anionique	94
IV.4	La forme zwitterionique	95
IV.5	Conclusion	96
	Références	97
V	Les formes possibles de l'Alanine	101
V.1	La forme neutre	101
V.2	La forme protonée	103
V.3	La forme ionisée	104
V.4	La forme anionique	106
V.5	La forme zwitterionique	106
V.6	Conclusion	107
VI	Les formes possibles de l'acide γ-amino butyrique	109
VI.1	La forme neutre	109
VI.2	La forme protonée	111
VI.3	La forme ionisée	114
VI.4	la forme zwitterionique	114
VI.5	Conclusion	115
VII	Les Précurseurs des acides aminés	117
VII.1	Les précurseurs aminonitrile	117
	VII.1.1 L'acétoacétonitrile : précurseur de la glycine	117
	VII.1.2 Le précurseur de l'alanine	118
	VII.1.3 Le précurseur de l'acide γ -aminobutyrique	119
VII.2	Le précurseur N-carboxyanhydride	120
	VII.2.1 Le NCA de la glycine neutre	121
	VII.2.2 Le NCA de la glycine protoné	122
VII.3	Conclusion	123
	Références	123
VIII	Les Acides Aminés dans les Météorites	127
VIII.1	Les chondrites carbonées	127
VIII.2	L'analyse de la matière organique	128
VIII.3	Les acides aminés dans les chondrites de type CI	130
VIII.4	Les acides aminés dans les chondrites de type CM	132

VIII.5 Conclusion	136
Références	137

Deuxième Partie : Déplétion de molécules sur la surface des grains carbonés/glacés interstellaires **140**

IX Introduction **143**

IX.1 Méthodes de calcul	143
IX.2 Modélisation des surfaces	145
IX.2.1 Modèles de surfaces graphitiques	145
IX.2.1.1 Dans les approches KS et KSCED	145
IX.2.1.2 Dans l'approche DFT périodique	145
IX.2.2 Modèle de surfaces glacées	147
IX.3 Collage de H ₂ sur une surface graphitique	148
IX.3.1 Calcul dans l'approche Kohn-Sham	149
IX.3.2 Calcul dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte	149
IX.3.3 Calcul dans l'approche DFT périodique	150
IX.3.3.1 Mise en œuvre des calculs périodiques	150
IX.3.3.2 Etude des interactions entre molécules de H ₂	150
IX.3.3.3 Etude des interactions entre le graphène et H ₂	151
IX.3.4 Conclusion	152
Références	153

X Déplétion de HCN et HNC **157**

X.1 Collage de HCN et HNC sur des surfaces carbonées	159
X.1.1 Etude dans l'approche Kohn-Sham	159
X.1.1.1 Adsorption sur une surface modèle minimale : les complexes du benzène	161
X.1.1.2 Extension du modèle : de l'anthracène à l'ovalène	161
X.1.2 Etude dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte	163
X.1.2.1 Mise en œuvre des calculs	163
X.1.2.2 Résultats	163
X.1.3 Etude dans l'approche DFT périodique	165
X.1.3.1 Mise en œuvre des calculs	165
X.1.3.2 Etude des interactions latérales en phase gazeuse	166
X.1.3.3 Etude des interactions pour HCN et HNC positionnés perpendiculairement à la surface	166

X.1.3.4	Etude des interactions pour HCN et HNC positionnés parallèlement à la surface	168
X.2	Collage de HCN et HNC sur des surfaces glacées	170
X.3	Conclusion	172
	Références	173
XI	Déplétion de HNCO et HOCN	177
XI.1	Collage de HNCO et HOCN sur des surfaces carbonées	177
XI.1.1	Etude dans l'approche Kohn-Sham	178
XI.1.2	Etude dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte	179
XI.1.3	Etude dans l'approche DFT périodique	179
XI.1.3.1	Etude des interactions latérales en phase gazeuse	180
XI.1.3.2	Etude des interactions avec une surface de graphène	181
XI.2	Collage de HNCO et HOCN sur des surfaces glacées	182
XI.3	Conclusion	183
	Références	184
XII	Les exceptions au Principe d'Energie Minimale	187
XII.1	Le cas de l'éthanol	188
XII.1.1	Etude des interactions latérales en phase gazeuse	188
XII.1.2	Etude des interactions avec la surface de glace	188
XII.2	Le cas de l'acide acétique	191
XII.2.1	Etude des interactions latérales en phase gazeuse	191
XII.2.2	Etude des interactions avec la surface de glace	192
XII.3	Conclusion	194
	Références	195
	Conclusions et Perspectives	199
	Conclusions et Perspectives	198
	Annexe	202

Chapitre I

Introduction

L'exobiologie a pour objet l'étude de l'origine, de la distribution et de l'évolution de la Vie sur Terre et dans l'Univers. Ce vaste domaine, qui nécessite les compétences de l'astrophysique, de la géologie, de la chimie et de la biologie, s'étend de l'étude des différentes formes de vie terrestre actuelles à la définition de "signatures de vie" dans les objets extraterrestres, de l'étude des conditions de la Terre Primitive à la détermination de critères d'habitabilité dans les planètes extrasolaires, de la recherche de la première forme de vie sur Terre à la compréhension des mécanismes de la chimie prébiotique et de l'origine des premières "briques" du vivant.

I.1 Origine endogène ou exogène

Depuis la première théorie moderne développée par Haldane [1] en 1929, l'intérêt n'a cessé de croître concernant les premières étapes de l'émergence de la vie. Deux hypothèses ont alors été développées.

Selon la première hypothèse, la matière organique de la Terre primitive serait issue d'une production *endogène*. L'idée de base est que l'action du rayonnement solaire sur les constituants de l'atmosphère terrestre primitive aurait donné naissance aux molécules organiques qui constituent les organismes les plus primitifs.

Dans les années 50, Stanley Miller et Harold Urey [2, 3] ont entrepris les premières expériences cherchant à reproduire la chimie d'une atmosphère primitive. Un mélange gazeux de méthane (CH_4), d'ammoniac (NH_3), d'eau (H_2O) et d'hydrogène (H_2), représentant une atmosphère réductrice de la terre primitive, a été soumis à des décharges électriques afin de simuler les éclairs atmosphériques. Après quelques semaines, les auteurs ont pu mettre en évidence la formation de molécules organiques. Le plus surprenant dans ces résultats est que les molécules formées ne sont pas un mélange aléatoire de composés organiques ; quelques unes de ces molécules sont produites

avec un rendement important, et celles-ci ont, à part quelques exceptions, une signification biologique. La glycine, à elle seule, peut représenter 2% de tout le carbone produit [4]. Miller [5] a alors proposé que les acides aminés ne soient pas formés directement, mais résultent de réactions entre de plus petites molécules (réaction de Strecker), comme HCN et H₂CO, produites par l'apport d'énergie.

De nombreuses variations de l'expérience originale de Miller ont été mises en œuvre afin de comprendre l'influence des conditions expérimentales sur le rendement en molécules organiques. Différentes sources d'"énergie violente", capables de rendre réactif un mélange gazeux stable par ailleurs, ont été étudiées. Dans les travaux originaux, cette énergie est apportée par :

- des décharges électriques pour simuler les éclairs atmosphériques [2, 3, 6, 7].
- des faisceaux de particules pour simuler les rayons cosmiques :
 - rayons X [8], rayons γ [9], électrons ~ 5 Mev [10], protons ~ 12 Mev [11].
- le rayonnement UV à des longueurs d'onde inférieures à 2000Å pour permettre la création de radicaux libres [12].
- l'énergie thermique pour simuler le volcanisme [13, 14].

La composition de l'atmosphère primitive a, elle aussi, été examinée [4, 15, 16]. NH₃ aurait été dissout dans les océans, et non pas accumulé en grande quantité dans l'atmosphère primitive. Ainsi, un mélange de CH₄, N₂, H₂O contenant des traces de NH₃ serait un modèle plus réaliste d'une atmosphère primitive réductrice. Les rendements obtenus avec un tel mélange sont plus faibles, mais les produits sont plus diversifiés. Lorsque CH₄ est remplacé par CO₂, les rendements en acides aminés dépendent de la quantité de H₂ dans le mélange initial, ou plus précisément du rapport H₂/CO₂ [4, 17]. En effet, lorsque celui-ci est inférieur à 1, le rendement est très faible, mais pour un rapport H₂/CO₂ > 1, le rendement est comparable à celui obtenu avec CH₄. Ainsi, une atmosphère qui aurait été au moins légèrement réductrice semblerait être indispensable à une synthèse prébiotique efficace sur la Terre primitive.

L'efficacité d'une production endogène des molécules prébiotiques dépend donc de façon cruciale de l'état d'oxydation de l'atmosphère primitive. Des données géologiques [17] suggèrent (mais ne prouvent pas encore) que l'atmosphère terrestre était déjà non-réductrice à la période probable de l'origine de la vie. Ceci infirmerait donc l'hypothèse endogène.

La seconde hypothèse envisage que les "briques du vivant" aient pu être d'origine *exogène*. L'hypothèse de la panspermie, proposée par Richter en 1865 puis développée par Arrhénius en 1903, a connu un regain d'intérêt lors de la découverte des premières molécules organiques dans le milieu interstellaire. Parmi les espèces les plus intéressantes découvertes, on peut citer

le premier aldéhyde H_2CO [18], le premier alcool CH_3OH [19], la première molécule conjuguée HC_3N [20], le premier acide HCOOH [21] et le premier alcanenitrile CH_3CN [22]. Un précurseur de la liaison peptidique, HNCO , a été identifié dans le milieu interstellaire [23]. L'étape suivante vers les protéines, le formamide NH_2CHO , qui est la molécule la plus simple contenant la liaison peptidique, a été elle aussi identifiée dans l'espace [24].

A ce jour, un grand nombre de molécules organiques complexes contenant des atomes d'azotes et d'oxygène, ont été découvertes dans différentes régions de l'espace. Les mêmes molécules organiques, ainsi que d'autres plus complexes, ont été observées dans les comètes [25–27]; par ailleurs, dans les météorites, plus de 70 acides aminés ont aussi été détectés [28]). Il semble également que des acides aminés puissent être formés dans des expériences de jets sur une cible de carbone [29], réalisées en absence d'eau de manière à simuler les conditions du milieu interstellaire.

Une étude très récente sur les rapports isotopiques du chlore ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) des basaltes des dorsales océaniques terrestres a permis aux auteurs [30] de proposer que les océans se soient majoritairement formés par un apport de matériel extra-terrestre riche en eau et en chlore, quelques millions d'années après la formation de la Terre. Ainsi, ce même matériel extra-terrestre aurait aussi pu apporter les "briques du vivant". L'ensemble de ces observations plaide aujourd'hui en faveur de l'hypothèse exogène.

I.2 Le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire est l'espace entre les étoiles d'une galaxie. Ce milieu est constitué d'un gaz composé d'atomes et de molécules dont la composition globale est plus ou moins proche de l'abondance cosmique des éléments. Le gaz interstellaire est mélangé à de fines poussières dont l'observation à diverses longueurs d'onde laisse penser qu'elles sont constituées de petits grains de graphite et de silicates de taille comprises entre 0,01 et $10\mu\text{m}$. Par ailleurs, ces grains pourraient comporter des inclusions métalliques et être recouverts de glaces (ce terme générique inclue ici aussi bien l'eau que des petits systèmes organiques comme CO , CO_2 ,...).

Les constituants du milieu interstellaire (gaz et poussières) sont loin d'être répartis de manière uniforme. Étant très inhomogène, ce milieu peut être découpé en plusieurs régions :

- **les nuages diffus** sont caractérisés par une très faible densité (10^2 à 10^3 particules/ cm^3) et une très basse température (30 à 50 K). Ils sont constitués essentiellement d'hydrogène neutre atomique, d'où l'appellation usuelle "région HI". Quelques molécules simples y sont

observées comme OH, CH et CO. Ces nuages clairs sont transparents aux rayons ultraviolets qui peuvent donc ioniser les atomes dont le potentiel d'ionisation est inférieur à celui de l'atome d'hydrogène (13,6 eV), ce qui est le cas du carbone, du soufre et du silicium, d'où l'observation d'ions atomiques dans le milieu diffus.

- **les nuages denses ou moléculaires** sont dus à une coalescence de nuages diffus. Leur température est plus basse que celle des nuages diffus (10 à 20K) et leur densité est plus importante (10^3 à 10^5 particules/cm³). Ils sont opaques aux rayons ultraviolets permettant ainsi aux molécules de se former et de survivre. C'est d'ailleurs dans ces régions que la plupart des molécules détectées à ce jour ont été observées. Ces nuages peuvent être le siège de formations d'étoiles. La première phase de formation d'étoiles montre des objets ayant une chimie très riche en molécules complexes. Cette phase de formation stellaire est appelée phase de "cœur chaud" (ou hot core). La température y est de 100 à 300 K. Ceci permet à certaines réactions endothermiques ou à faible barrière d'activation d'avoir lieu. On peut citer la nébuleuse d'Orion (figure I.1) et le nuage Sagittarius B2 (Sgr B2) situé au centre de notre Galaxie. Par contre le nuage moléculaire du Taureau (TMC-1) et L134N sont des nuages sombres sans formation d'étoile.
- **les régions HII** sont situées à l'intérieur des nuages denses. Elles sont composées d'ions atomiques en particulier d'hydrogène ionisé par le rayonnement d'étoiles jeunes et massives.
- **le milieu coronal** est selon toute vraisemblance un gaz constitué de restes d'explosion de supernovae. Ce milieu étant très chaud ($5 \cdot 10^5$ à 10^6 K), aucune molécule ne peut y exister. Les atomes sont ionisés plusieurs fois à cause des collisions, on peut citer l'exemple de O⁵⁺.
- **les enveloppes circumstellaires et les nébuleuses planétaires** sont des zones gazeuses assez chaudes au voisinage de certaines étoiles qui y éjectent des matériaux moléculaires. De nombreuses molécules ont été découvertes au voisinage de l'étoile géante rouge IRC+10216, par exemple.
- **les régions de photodissociation (PDR)** sont à l'interface des nuages entre les régions HII et les nuages moléculaires. Ces régions sont dominées par un rayonnement ultraviolet provenant d'une étoile située à proximité. Ces régions sont des sites privilégiés pour étudier les processus chimiques et physiques du milieu interstellaire. La chimie de ces régions diffère de celle du milieu interstellaire diffus froid et de celle des nuages moléculaires puisque les températures sont relativement élevées dans les régions de photodissociation denses (20 à 100 K). Ceci permet à la fois des processus photochimiques et des réactions présentant de

faibles barrières d'activation.



FIG. I.1 – La nébuleuse d'Orion et son amas d'étoiles jeunes dans l'infrarouge. Les quatre étoiles du Trapèze, les plus brillantes sont visibles optiquement. Les autres sont noyées dans l'émission de la région HIII et la lumière diffusée par les poussières, ou obscurcies par la poussière résiduelle de la matière où elles se sont formées. La barre située en bas à gauche de l'image correspond à la région de photodissociation qui sépare la région HIII d'un nuage moléculaire.

I.3 La détection de molécules interstellaires

Les molécules interstellaires révèlent leur présence par leurs signatures spectrales en absorption ou en émission. Leurs spectres s'étendent de l'ultraviolet lointain à la région des micro-ondes [31].

I.3.1 Spectres ultraviolet et visible

Les spectres ultraviolet et visible sont dus à des transitions électroniques. Ils sont observés en absorption dès qu'il existe une source de radiation très intense, généralement une étoile dans l'environnement du nuage moléculaire. Ainsi, les premières molécules CH [32, 33], CH⁺ [34–36] et CN [32, 33] ont été détectées par leurs raies ultraviolettes aux environs de 4300 Å, 4232 Å et 3875 Å respectivement dans le spectre de l'étoile ζ Ophiuchi. Plus tard, l'ion CS⁺ [37] a été identifié par sa raie aux environs de 6700 Å obtenue dans le spectre visible de la même étoile. Les spectres UV de

H₂ [38, 39], CO [40] et OH [41] ont pu être observés à partir de mesures effectuées hors atmosphère terrestre au moyen d'un spectromètre placé à bord du satellite Copernicus.

I.3.2 Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges correspondent à des transitions vibrationnelles. Ils sont observés en émission. Compte tenu de la très basse température du milieu interstellaire, les molécules sont en général dans leur état vibrationnel fondamental. Cependant, la présence d'une étoile dans l'environnement du nuage moléculaire provoque l'augmentation de la température permettant ainsi l'excitation des niveaux vibrationnels et par suite l'obtention des spectres infrarouges. Comme pour les spectres ultraviolets et visibles, les spectres infrarouges ne sont généralement pas observables à partir de la Terre. C'est l'emploi de satellites qui a permis d'obtenir le spectre infrarouge d'émission quadripolaire de H₂ [42] et les spectres IR de CO [43] et de C₂ [44, 45]. Ce sont également les observations de l'émission infra-rouge (UIR pour Unidentified Infrared emission) qui sont à l'origine de l'hypothèse selon laquelle environ 20% du carbone serait présent sous forme d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu interstellaire [46, 47]

I.3.3 Spectres radio

Les spectres radio résultant des transitions rotationnelles sont observés en absorption et en émission. Ils ont permis la plupart des découvertes de molécules interstellaires. Le tableau I.1 donne la liste des molécules interstellaires connues à ce jour. La majorité des molécules sont aliphatiques (chaînes ouvertes). On ne compte que cinq édifices cycliques à trois chaînons (C₃H₂, C₃H, C₂H₄O, H₂C₃O et SiC₂). Ce nombre ne comprend pas les hydrocarbures aromatiques polycycliques non observés individuellement mais considérés collectivement à l'origine des bandes d'émission infrarouge non identifiées [46, 47].

Une grande variété de molécules oxygénées est présente dans le milieu interstellaire : aldéhydes, alcools, acides, esters, sucres. Les molécules azotées sont pour la plupart de type cyané R-CN ou isocyané R-NC, parmi lesquelles on peut citer l'aminoacétonitrile NH₂CH₂CN. Sa détection récente est de la plus grande importance : il s'agit d'un précurseur de la glycine, non encore détectée à ce jour dans le milieu interstellaire. Il convient de noter qu'à cette liste de molécules interstellaires, on doit ajouter les espèces substituées isotopiques où ¹²C est remplacé par ¹³C dans les molécules ¹³CO, ¹³CN, H¹³CN, H¹³CO⁺, H₂¹³CO, etc... et ¹⁶O par ¹⁸O dans les molécules C¹⁸O, HC¹⁸O⁺, H₂¹⁸O, etc...

Tab. I.1 – Molécules détectées dans le milieu interstellaire et les enveloppes circumstellaires.

Composés hydrogénés						
H ₂	HD	H ₃ ⁺	H ₂ D ⁺			
Chaînes et cycles carbonés						
CH	CH ⁺	CH ₂	CH ₃	CH ₄		
C ₂	CCH	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄			
C ₃	l-C ₃ H	c-C ₃ H	l-C ₃ H ₂	c-C ₃ H ₂	CH ₃ CCH	CH ₂ CHCH ₃
C ₄ H	l-H ₂ C ₄	HC ₄ H	C ₄ H ⁻	C ₅	C ₅ H	CH ₃ C ₄ H
C ₆ H	C ₆ H ₂	HC ₆ H	C ₆ H ₆	C ₆ H ⁻	C ₇ H	CH ₃ C ₆ H
C ₈ H	C ₈ H ⁻					
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone						
O ₂	OH	H ₂ O	H ₃ O ⁺			
CO	CO ⁺	HCO	HCO ⁺	HOC ⁺	CO ₂	HOCO ⁺
H ₂ CO	HCOOH	H ₂ COH ⁺	CH ₃ OH			
C ₂ O	CH ₂ CO	CH ₂ CHO	CH ₃ CHO	c-C ₂ H ₄ O	HCOOCH ₃	CH ₂ OHCHO
CH ₃ COOH	CH ₂ CHOH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OH		
C ₃ O	HC ₂ CHO	(CH ₃) ₂ CO	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CH ₂ CHO	c-H ₂ C ₃ O	C ₅ O
Composés contenant de l'hydrogène, de l'azote et du carbone						
N ₂	NH	NH ₂	NH ₃	N ₂ H ⁺		
CN	HCN	HNC	HCNH ⁺	H ₂ CN	HCCN	CH ₂ NH
NH ₂ CN	CH ₃ NH ₂	CH ₂ CN	CH ₃ CN	CH ₃ NC	CH ₂ CNH	NH ₂ CH ₂ CN
C ₃ N	HC ₃ N	HC ₂ NC	C ₃ NH	HC ₃ NH ⁺	CH ₂ CHCN	CH ₃ CH ₂ CN
C ₃ N ⁻	HC ₄ N	CH ₂ CCHCN				
CH ₃ C ₃ N	C ₅ N	HC ₅ N	CH ₃ C ₅ N	HC ₇ N	HC ₉ N	HC ₁₁ N
Composés contenant de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du carbone						
NO	HNO	N ₂ O	HNCO	HCNO	OCN ⁻	CNCHO
NH ₂ CHO	CH ₃ CONH ₂					
Composés soufrés, silicés et autres espèces						
SH	CS	SO	SO ⁺	NS	H ₂ S	C ₂ S
SO ₂	OCS	HCS ⁺	H ₂ CS	HNCS	C ₃ S	CH ₃ SH
C ₅ S	SiS	SiC	SiN	SiO	c-SiC ₂	c-SiC ₃
SiCN	SiNC	SiH ₄	SiC ₄			
HCl	NaCl	AlCl	KCl	HF	AlF	CF ⁺
CP	PN	HCP	PO	CCP	PH ₃	
NaCN	MgCN	MgNC	AlNC	FeO	LiH	
Espèces deutérées						
HDO	N ₂ O ⁺	NH ₂ D	ND ₂ H	ND ₃	HDS	D ₂ S
DCO ⁺	DCN	DNC	HD ₂ CO	D ₂ CO	CH ₂ DOH	CD ₂ HOH
CH ₃ OD	HD ₂ CS	CCD	CH ₂ DCN	DC ₃ N	CH ₂ DCCH	c-C ₃ HD
C ₄ D	DC ₅ N					

I.4 Apport de la chimie théorique

La densité du milieu terrestre est de l'ordre de 10^{19} particules/cm³, et l'on peut atteindre actuellement en laboratoire un "vide" de l'ordre de 10^9 particules/cm³. En revanche, la densité du milieu interstellaire est de 10^2 à 10^7 particules/cm³ suivant les types de nuages.

Un des problèmes majeurs de l'astrophysique est que nombre de phénomènes étudiés - de la création de l'Univers à la formation des molécules prébiotiques, de l'évolution des atmosphères à l'émergence de la vie - sont basés sur des processus chimiques qui se produisent dans des conditions difficilement reproductibles expérimentalement. La compréhension de ces processus en conditions extrêmes est néanmoins primordiale.

Ainsi, les mécanismes de production et de destruction des molécules interstellaires, les processus d'accrétion des météorites ou les réactions à la surface des grains glacés interstellaires ne peuvent être reproduits en laboratoire dans les conditions exactes de l'espace. L'alternative possible aujourd'hui est celle proposée par les méthodes théoriques. Ainsi l'Exobiologie, discipline aux frontières de l'Astrophysique, de la Chimie et des Sciences de la Vie, doit s'appuyer en partie sur des simulations numériques. Si l'on veut appliquer les méthodes de la chimie quantique à une recherche interdisciplinaire telle qu'en Exobiologie, il est nécessaire de maîtriser les avantages et les limites, aussi bien théoriques que matérielles, de chacune des techniques utilisées.

En pratique, il faut considérer la finalité de la simulation numérique envisagée. Deux situations peuvent se présenter :

- soit on cherche à reproduire un résultat expérimental ou une observation et l'on attend une explication/rationalisation, c'est le domaine des post-dictions. Un accord semi-quantitatif est souvent suffisant.
- soit on ne dispose d'aucune donnée préalable et c'est le domaine des pré-dictions. La détermination de l'observable demande alors la mise en œuvre d'une série de calculs convergent vers la fonction d'onde exacte, avec si possible la détermination d'une barre d'erreur.

Dans l'état actuel de la discipline, la précision que l'on peut atteindre dépend de l'observable que l'on calcule. En particulier, on doit distinguer les propriétés énergétiques associées à un seul état (généralement l'état fondamental), de celles qui mettent en jeu différents états. Dans ce dernier cas, il faut s'assurer que l'erreur engendrée par la limitation du niveau de calcul sur l'énergie est la même sur tous les états, afin que les différences d'énergie aient un sens.

Lorsque l'on considère de petits systèmes, des méthodes d'interaction de configuration de grande dimension avec des bases atomiques étendues sont utilisées, comme par exemple pour la prévision des spectres rotationnels et IR des isomères de formule générale [HxPCO] [48] (cf Annexe) ou

la recherche de chemins de réaction dans le système $[\text{NH}+\text{CH}_3]$ [49]. Dans ce type d'études, la précision est le souci principal : dans le premier cas, les calculs de chimie quantique servent de point de départ à la recherche en laboratoire d'espèces souvent exotiques supposées ensuite être recherchées dans l'espace ; dans le deuxième cas les calculs de chimie quantique sont injectés sous forme de surfaces de potentiel, dans des traitements collisionnels très sensibles aux détails de ces surfaces pour la détermination des taux de réaction dont a besoin la chimie interstellaire.

Dans le cas des composés de plus grande taille, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) [50, 51], ou les séries de composés complexes comme les isomères d'amino acides (cf partie I de cette thèse), les méthodes utilisées sont de niveau MP2 (perturbation de type Moller Plesset d'ordre 2) ou DFT (Density Functional Theory). Cette dernière méthode en particulier est le moyen le plus économique d'inclure les effets de la corrélation électronique qui sont importants entre autres pour les calculs de spectres infra-rouge. Les résultats obtenus peuvent être corrigés si nécessaire par ajustement sur des cas connus [52] ou par des techniques d'extrapolation sur des séries voisines [53].

Le traitement des problèmes d'interface gaz-solide dont l'importance en chimie interstellaire a considérablement augmenté récemment, et dont relève la deuxième partie de cette thèse, implique des méthodes spécifiques reposant sur les techniques de la physique des solides (calculs périodiques) ; dans ce cas la préoccupation principale consiste à s'assurer de la convergence avec l'extension de la cellule de base.

Les différents aspects de la discipline mentionnés ici seront repris en détail au fil des parties de ce manuscrit.

Références

- [1] J.B.S. Haldane. The origin of life. *Rationalist Annual*, page 148, 1929.
- [2] S. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 :2351, 1953.
- [3] S. Miller and H.C. Urey. *Science*, 130 :245, 1959.
- [4] S. Miller. Major events in the history of life. page 1, 1992.
- [5] S. Miller. *Biochim. Biophys. Acta*, 23 :480, 1957.
- [6] P. Abelson. *Science*, 124 :935, 1956.
- [7] J. Oro. *Nature*, 197 :862, 1963.
- [8] K. Dose and B. Rajewsky. *Biochim. Biophys. Acta*, 25 :225, 1957.
- [9] R. Paschke. *Science*, 125 :881, 1957.
- [10] C. Palm and M. Calvin. *J. Am. Chem. Soc.*, 84 :2115, 1962.
- [11] R. Berger. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 47 :1434, 1961.
- [12] M. Groth. *Angew. Chem.*, 68 :681, 1957.
- [13] S.W. Fox. *Ed. Acad. Press.*, page 187, 1959.
- [14] K. Harada and S.W. Fox. The origin of prebiological systems and their molecular matrices. 1965.
- [15] G. Sclesinger and S. Miller. *J. Mol. Evol.*, 19 :376, 1983.
- [16] G. Sclesinger and S. Miller. *J. Mol. Evol.*, 19 :383, 1983.
- [17] J.F. Kasting. *Science*, 259 :920, 1993.
- [18] L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, and Palmer. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :679, 1969.
- [19] J.A. Ball, C.A. Gottlieb, A.E. Lilley, and H.E. Radford. *ApJ*, 162 :L203, 1970.
- [20] B.E. Turner. *ApJ*, 163 :L35, 1971.
- [21] B. Zuckerman, J.A. Ball, and C.A. Gottlieb. *ApJ*, 163 :L41, 1971.
- [22] P.M. Solomon, K.B. Jefferts, A.A. Penzias, and R.W. Wilson. *ApJ*, 168 :L107, 1971.
- [23] R.H. Rubin, G.W. Swenson Jr., R.C. Solomon, and H.L. Flygare. *ApJ*, 169 :L39, 1971.
- [24] L.E. Snyder and Buhl. *ApJ*, 177 :619, 1972.

- [25] S.A. et al. Sandford. *Science*, 314 :1720, 2006.
- [26] D.C. Lis, J. Keene, K. Young, T.G. Phillips, D. Bockelée, J. Crovisier, P. Schilke, P.F. Goldsmith, and E.A. Bergin. *Icarus*, 130 :335, 1997.
- [27] D. Bockelée, D.C. Lis, J.E. Wink, D. Despois, and Crovisier. *A&A*, 353 :1101, 2000.
- [28] S. Pizzarello, Y. Huang, L. Becker, R.J. Poreda, R.A. Nieman, G. Cooper, and M. Williams. *Science*, 293 :2236, 2001.
- [29] F.M. Devienne, C. Barnabé, M. Couderc, and G. Ourisson. *C. R. Acad. Sci.*, 11 :435, 1998.
- [30] M. Bonifacie, N. Jendrzewski, P. Agrinier, E. Humler, M. Coleman, and M. Javoy. *Science*, 318 :1518, 2008.
- [31] J. Lequeux and E. Roueff. *Phys. Rep.*, 200 :241, 1991.
- [32] A. McKellar. *Publ. Astr. Soc. Pac.*, 52 :187, 1940.
- [33] A. McKellar. *Publ. Dom. Astr. Obs.*, 7 :251, 1941.
- [34] A.E. Douglas and G. Herzberg. *ApJ*, 94 :381, 1941.
- [35] W.S. Adams. *ApJ*, 109 :354, 1949.
- [36] V.J. Bortolot and P. Thaddeus. *ApJ Lett.*, 155 :L17, 1969.
- [37] R. Ferlet, E. Roueff, M. Horani, and J. Rostas. *A&A*, 125 :L5, 1983.
- [38] G.R. Carruthers. *ApJ Lett.*, 166 :L81, 1970.
- [39] B.D. Savage, R.C. Bohlin, J.F. Drake, and W. Budich. *ApJ*, 216 :291, 1977.
- [40] A.M. Smith and T.P. Stecher. *ApJ Lett.*, 164 :L43, 1971.
- [41] J.A. Black and A. Dalgarno. *ApJ Lett.*, 15 :79, 1973.
- [42] T.N. Gauthier III, U. Fink, R.R. Treffers, and H.P. Larson. *ApJ Lett.*, 207 :L129, 1976.
- [43] T. Geballe, E.R. Wollman, and D.M. Rank. *ApJ*, 183 :499, 1973.
- [44] S.P. Souza and B.L. Lutz. *ApJ Lett.*, 216 :L49, 1977.
- [45] E.H. Chaflee and B.L. Lutz. *ApJ Lett.*, 221 :L91, 1978.
- [46] A. Leger and J.L. Puget. *Astronom. Astrophys.*, 137 :L5, 1984.
- [47] L.J. Allamandola, A.G.G.M. Tielens, and J.R. Barker. *Astrophys. J. Lett.*, 290 :L25, 1985.
- [48] M. Lattelais, F. Pauzat, J. Pilmé, and Y. Ellinger. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :2089, 2008.
- [49] C. Redondo, F. Pauzat, and Y. Ellinger. *Planetary and Space Science*, 54 :181, 2006.
- [50] F. Pauzat, D. Talbi, M.D. Miller, D.J. DeFrees, and Y. Ellinger. *J. Phys. Chem.*, 96 :7882, 1992.
- [51] D.J. DeFrees, M.D. Miller, D. Talbi, F. Pauzat, and Y. Ellinger. *ApJ*, 408 :173, 1989.
- [52] D.J. DeFrees and A.D. McLean. *Chem. Phys. Lett.*, 158 :540, 1989.
- [53] J.M. Chiramello, D. Talbi, G. Berthier, and Y. Ellinger. *Int. J. Astrobiology*, 4 :125, 2005.

Chapitre II

Méthodes de la chimie quantique

II.1 Généralités

L'équation de Schrödinger pour des états stationnaires d'un système polyélectronique moléculaire s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi$$

où H est l'hamiltonien, Ψ la fonction d'onde et E l'énergie totale du système.

Pour un système de n électrons et M noyaux, l'hamiltonien moléculaire non relativiste en unités atomiques a la forme suivante :

$$H = - \sum_{K=1}^M \frac{\nabla_K^2}{2M_K} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L<K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (\text{II.1})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_K . Le second désigne l'énergie cinétique des n électrons. Le troisième terme décrit l'attraction coulombienne noyaux-électrons, $\sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$ représente la répulsion coulombienne électron-électron. Le dernier terme est la répulsion coulombienne noyau-noyau.

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est donc une fonction de $3(n+M)$ variables. Si on note \mathbf{R} l'ensemble des coordonnées nucléaires et \mathbf{r} l'ensemble des coordonnées électroniques, on a :

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] est basée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. On considère alors les noyaux comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule.

Dans cette approximation, le premier terme de l'équation (II.1), l'énergie cinétique des noyaux,

peut être négligé, et la répulsion coulombienne noyau-noyau peut être considérée comme une constante. Les termes restants de l'équation (II.1) représentent l'hamiltonien électronique, décrivant le mouvement de n électrons dans un champ des M noyaux fixes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.2})$$

La solution de l'équation de Schrödinger concernant l'hamiltonien électronique H_e :

$$H_e(r, R) \Psi_e(r, R) = E(R) \Psi_e(r, R)$$

est la fonction d'onde électronique $\Psi_e(r, R)$ qui décrit le mouvement des électrons. Les coordonnées nucléaires \mathbf{R} sont des paramètres fixes.

Une fois le problème électronique résolu, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux et d'atteindre notamment le spectre vibrationnel de la molécule.

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode Hartree-Fock, qui fournit le premier niveau des calculs moléculaires ab-initio, ainsi que les méthodes employées pour affiner cette fonction d'onde (théorie des perturbations, interactions de configurations, "coupled cluster"). Nous exposerons ensuite deux méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et que nous avons utilisées pour l'étude d'interactions de molécules avec un support (PAH, glace) : la méthode KSCED et une méthode périodique utilisant des bases d'ondes planes dans le code VASP.

II.2 Méthodes de Hartree-Fock

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger pour un système polyélectronique est impossible. On cherche alors une solution approchée dans laquelle la fonction d'onde Ψ est écrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques χ_i qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron. La fonction d'onde approchée la plus simple d'un système polyélectronique est un déterminant de Slater construit sur des spinorbitales orthonormées :

$$\Psi = |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_n| \quad (\text{II.3})$$

avec $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ (condition d'orthonormalité).

Cette fonction satisfait, par construction, au principe d'exclusion de Pauli mais ne permet pas de rendre compte des effets de corrélation dus à l'interaction coulombienne instantanée des électrons.

II.2.1 Equation de Hartree-Fock [2, 3]

L'énergie électronique associée à la fonction Ψ de l'équation (II.3) est évaluée au moyen de la relation :

$$E = \langle \Psi | H_e \Psi \rangle \quad (\text{II.4})$$

On définit pour chaque électron, un hamiltonien dit "de cœur" décrivant le mouvement de cet électron dans le seul champ des \mathbf{M} noyaux par :

$$H^c(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{i,K}}$$

L'hamiltonien électronique du système (équation (II.2)) devient :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H^c(i) + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Le calcul de l'énergie électronique selon la relation (II.4) conduit à

$$E = \sum_{i=1}^n H_{ii}^c + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \chi_i(1) \chi_j(2) \right. \right\rangle - \left\langle \chi_i(1) \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \chi_j(1) \chi_i(2) \right. \right\rangle \right) \quad (\text{II.5})$$

avec

$$H_{ii}^c = \langle \chi_i(1) | H^c(1) \chi_i(1) \rangle$$

H_{ii}^c représente l'intégrale monoélectronique de cœur.

D'après le principe variationnel, l'ensemble des spinorbitales χ_i sera optimal quand l'énergie E sera minimale. Pour cela, il faut qu'à une variation $\delta\chi_i$ de χ_i corresponde une variation de l'énergie nulle au premier ordre et positive au second ordre.

On montre alors que cette condition revient à résoudre l'équation aux valeurs propres d'un opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock :

$$F\chi_i = e_i\chi_i$$

avec

$$F = H^c(1) + \sum_{j=1}^n (J_j(1) - K_j(1)) \quad (\text{II.6})$$

$$J_j(1)\chi_i(1) = \chi_i(1) \int_{\tau_2} \chi_j^*(2) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

$$K_j(1)\chi_i(1) = \chi_j(1) \int_{\tau_2} \chi_j^*(2)\chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

J_j et K_j sont appelés respectivement opérateurs de Coulomb et d'échange. L'opérateur de Coulomb prend en compte la répulsion coulombienne entre les électrons, et l'opérateur d'échange représente la modification de l'énergie due aux effets de corrélation de spin. Il est à noter que l'opérateur F dont on cherche les fonctions propres χ_i est défini à partir de celles-ci. Les solutions sont trouvées par un processus itératif que l'on appelle méthode du champ autocohérent (SCF). On peut se placer soit dans le cadre Hartree-Fock avec contrainte de spin (RHF pour Restricted Hartree-Fock) soit dans le cadre Hartree-Fock sans contrainte de spin (UHF pour Unrestricted Hartree-Fock) selon l'utilisation ou non du même jeu d'orbitales pour décrire les électrons α et β . Nous exposerons ici le formalisme RHF pour les systèmes à couches fermées et UHF pour les systèmes à couche ouverte.

II.2.2 Système à couches fermées dans le formalisme RHF

Dans le cadre RHF, chaque orbitale moléculaire doit représenter deux électrons de spins opposés. En d'autres termes, deux spinorbitales successives ont la même fonction d'espace, elles ne diffèrent que par la fonction de spin : si χ_1 est égale au produit $\Phi_1\alpha$ où Φ_1 est une orbitale moléculaire (OM), χ_2 sera égale au produit $\Phi_1\beta$ noté $\overline{\chi_1}$. La fonction polyélectronique d'un système à couches fermées présentant un nombre pair d'électrons n est donné par le déterminant de Slater suivant :

$$\Psi = \left| \chi_1 \overline{\chi_1} \dots \chi_{\frac{n}{2}} \overline{\chi_{\frac{n}{2}}} \right|$$

La relation (II.5) de l'énergie totale et (II.6) de Fock exprimées en fonction des OM Φ_i doublement occupées prennent respectivement les formes :

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} 2H_{ii}^c + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.7})$$

avec

$$\begin{aligned} H_{ii}^c &= \langle \Phi_i(1) | H^c(1) | \Phi_i(1) \rangle \\ J_{ij} &= \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) \right. \right\rangle \\ K_{ij} &= \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(1)\Phi_i(2) \right. \right\rangle \end{aligned}$$

et

$$F = H^c(1) + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_j(1) - K_j(1)) \quad (\text{II.8})$$

avec

$$J_j(1)\Phi_i(1) = \Phi_i(1) \int_{\tau_2} \Phi_j^*(2)\Phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

$$K_j(1)\Phi_i(1) = \Phi_j(1) \int_{\tau_2} \Phi_j^*(2)\Phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

Tous les opérateurs et toutes les intégrales sont maintenant exprimés en fonction des OM et non plus en fonction des spinorbitales.

En remplaçant chaque OM par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)

$$\Phi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \phi_p \quad \text{avec } m \geq n/2,$$

les équations de Hartree-Fock $F\phi_i = \epsilon_i\phi_i$ conduisent alors aux équations de Roothaan [4] données sous forme matricielle par :

$$FC_i = \epsilon_i SC_i \quad (\text{II.9})$$

où S est la matrice des intégrales de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{pq} = \langle \phi_p | \phi_q \rangle$$

et F est la matrice de Fock dont les éléments sont :

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m P_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs) \right]$$

avec

$$H_{pq} = \langle \phi_p | H^c \phi_q \rangle$$

$$P_{rs} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{rs}^* c_{sj}$$

$$(pq|rs) = \left\langle \phi_p(1)\phi_q(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_r(2)\phi_s(2) \right. \right\rangle$$

Une transformation unitaire des bases d'orbitales atomiques permet de ramener la résolution des équations (II.9) à un problème aux valeurs propres.

$$F' C'_i = \epsilon_i C'_i \quad (\text{II.10})$$

où F' est une matrice symétrique telle que :

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$$

La résolution de l'équation (II.10) donnera les ϵ_i et les C'_i qui sont reliés aux C_i par :

$$C'_i = S^{1/2} C_i$$

L'énergie totale du système électronique donnée par la relation (II.7) peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} (H_{ii}^c + \epsilon_i)$$

En effet, la valeur propre ϵ_i correspond à :

$$\epsilon_i = \langle \Phi_i | F \Phi_i \rangle = \sum_{i=1}^{n/2} \left[H_{ii}^c + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right]$$

D'après le théorème de Koopmans [5], cette énergie est égale au potentiel d'ionisation (au signe près) d'un électron occupant l'OM Φ_i et peut donc représenter l'énergie de l'orbitale moléculaire.

II.2.3 Système à couches ouvertes dans le formalisme UHF

Dans le cadre UHF, l'occupation des orbitales par deux électrons de spin opposés est abandonnée : chaque orbitale n'est plus occupée que par un seul électron. Pour un système présentant t électrons α et u électrons β ($t > u$), la fonction polyélectronique du système est un déterminant de Slater construit sur deux ensembles orthonormés de spin-orbitales, l'un décrivant les électrons α ($\Phi_1^\alpha \Phi_2^\alpha \dots \Phi_t^\alpha$) et l'autre décrivant les électrons β ($\Phi_1^\beta \Phi_2^\beta \dots \Phi_u^\beta$).

L'énergie totale du système est exprimée par la relation :

$$E = \sum_{i=1}^{t+u} H_{ii} + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{t+u} \sum_{j=1}^{t+u} J_{ij} - \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^t K_{ij}^\alpha - \sum_{i=1}^u \sum_{j=1}^u K_{ij}^\beta \right] \quad (\text{II.11})$$

avec

$$K_{ij}^\sigma = \left\langle \Phi_i^\sigma(1) \Phi_j^\sigma(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \Phi_j^\sigma(1) \Phi_i^\sigma(2) \right. \right\rangle$$

où σ désigne les fonctions de spin usuelles α ou β .

L'application du principe variationnel conduit, dans ce cas, à deux équations, l'une relative aux électrons α et l'autre aux électrons β .

$$F^\sigma \Phi_i^\sigma = \epsilon_i^\sigma \Phi_i^\sigma$$

F^α et F^β se distinguent uniquement dans la partie faisant intervenir le terme d'échange :

$$F^\sigma(1) = H^c(1) + \sum_{j=1}^{t+u} J_j(1) - \sum_{j=1}^{t+ouu} K_j^\sigma(1)$$

avec

$$K_j^\sigma(1)\Phi_i^\sigma(1) = \Phi_j^\sigma(1) \int_{\tau_2} \frac{1}{r_{12}} \Phi_i^{\sigma*}(2)\Phi_i^\sigma(2) d\tau_2$$

Le développement des orbitales de type α et β sur une base d'orbitales atomiques

$$\Phi_i^\sigma = \sum_{p=1}^m c_{pi}^\sigma \phi_p$$

aboutit aux équations de Berthier-Pople-Nesbet [6, 7] données sous forme matricielle par :

$$F^\sigma C^\sigma = \epsilon^\sigma S C^\sigma$$

avec

$$F_{pq}^\sigma = H_{pq} + \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m [P_{rs}(pq|rs) - P_{rs}^\sigma(pr|qs)]$$

$$P_{rs}^\sigma = \sum_{j=1}^{t+ouu} c_{rj}^{\sigma*} c_{sj}^\sigma \quad \text{et} \quad P_{rs} = P_{rs}^\alpha + P_{rs}^\beta$$

A cause de la matrice densité P dont les éléments sont les P_{rs} , les équations de Berthier-Pople-Nesbet sont couplées ; elles se résolvent simultanément et de façon itérative.

Compte tenu de la relation (II.11), l'énergie électronique du système est égale à :

$$E = \sum_{i=1}^{t+u} H_{ii} + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^t \epsilon_i^\alpha + \sum_{i=1}^u \epsilon_i^\beta \right]$$

II.3 Bases d'orbitales atomiques

Dans la méthode de Roothaan, les orbitales moléculaires sont développées sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Deux types d'orbitales sont communément utilisées : les orbitales de Slater (STO pour Slater Type Orbital) [8] et les orbitales Gaussiennes (GTO pour Gaussian Type Orbital) [9]. Lorsque les fonctions de base sont les STO, le calcul des intégrales biélectroniques à quatre centres est très laborieux. Cette difficulté est surmontée avec l'emploi des GTO. En effet, le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux A et B est égal à une gaussienne centrée sur un point C situé entre A et B. Ainsi, les intégrales à quatre centres se ramènent à des intégrales à deux centres qui se calculent facilement.

Cependant, ces fonctions présentent des différences avec l'exponentielle : elles décroissent plus vite

quand on s'éloigne du noyau, mais surtout, elles n'ont pas le même comportement pour $r = 0$ (par exemple, leur dérivée est nulle). Pour atteindre une qualité semblable à celle d'un calcul effectué avec les STO, il faut un nombre important de GTO. Mais dans ce cas, il apparaît des problèmes liés au stockage des intégrales biélectroniques, au nombre important de coefficients à optimiser dans la procédure SCF ainsi qu'au grand nombre d'orbitales moléculaires virtuelles, ce qui rend impossible le traitement de l'interaction de configuration.

L'utilisation des gaussiennes contractées (CGTO pour Contracted Gaussian Type Orbital) [10, 11] permet de régler une partie de ces problèmes.

Une CGTO ϕ_r est une combinaison linéaire de gaussiennes dites primitives G_g :

$$\phi_r = \sum_g c_{rg} G_g$$

où c_{rg} est le coefficient de contraction

$$G_g = x^i y^j z^k \exp(-\alpha_g r^2)$$

si $i = j = k = 0$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale s

si $i + j + k = 1$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type p

si $i + j + k = 2$, la gaussienne est de symétrie d

α_g est l'exposant de la gaussienne primitive G_g

Selon le nombre de gaussiennes contractées qui intervient dans la base, on distingue :

- la base minimale ou simple Zeta (SZ) où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- La base de type N-Zeta (DZ, TZ, QZ) où chaque orbitale atomique est représentée par N (2, 3, 4) fonctions gaussiennes contractées.
- La base de type split-valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction ; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

L'utilisation de fonctions de polarisation [12] donne une plus grande flexibilité à la base et permet de rendre compte de la déformation des orbitales atomiques dans une molécule. Elles sont de nombre quantique l supérieur à celui des orbitales atomiques occupées dans l'atome libre. Leur introduction dans la base est indispensable au calcul de la plupart des observables moléculaires.

La nécessité d'ajouter des fonctions diffuses dans la base lorsque l'on étudie des espèces chargées négativement a été démontrée [13]. Elles permettent une bonne description de l'espace au-delà des orbitales de valence. Les fonctions diffuses sont des gaussiennes de même nombre quantique que les orbitales de valence mais munies d'exposants faibles qui leur permettent de balayer cet espace.

II.3.1 Erreur de superposition de base

Lorsque l'on étudie l'interaction entre deux molécules ou fragments, si la base d'orbitales atomiques décrivant les deux fragments n'est pas complète (ce qui est toujours le cas dans la pratique), il peut apparaître des erreurs de superposition de base (en anglais Basis Set Superposition Errors - notées BSSE). Les fonctions de base servant à décrire les atomes des deux objets en interaction se superposent. Chaque fragment "emprunte" les fonctions de base du fragment voisin, accroissant de manière effective sa base et améliorant le calcul de l'énergie. Les énergies à courte distance déduites des bases obtenues par mélange doivent être comparées aux énergies à longue distance à partir des bases non mélangées, et cette différence induite introduit une erreur.

Pour corriger cette erreur, Boys et Bernardi [14] ont proposé une méthode dite de contrepoises (counterpoise correction) où l'énergie de chaque fragment est calculée dans la base de la supermolecule ou dimère.

L'énergie corrigée du dimère est :

$$E_{corr} = E_D(B_D) - \sum_{M=1,2} (E_M(B_D) - E_M(B_M))$$

où D et M se rapportent au dimère et au monomère respectivement (B_D est la base du dimère et B_M celle de chacun des monomères). Le premier terme correspond à l'énergie du dimère dans la base du dimère B_D . Le second terme est la somme des énergies des monomères dans la même base B_D . Le dernier terme est la somme des énergies des monomères dans la base de chaque monomère B_M .

L'énergie d'interaction est donnée par :

$$\Delta E = E_{corr} - \sum_{M=1,2} E_M(B_M)$$

est alors :

$$\Delta E = E_D(B_D) - \sum_{M=1,2} E_M(B_D)$$

Cette dernière formule est valable tant que la géométrie des monomères à distance finie dans le dimère est la même que leur géométrie à distance infinie.

La correction de l'erreur de superposition de base peut se faire de deux manières : a priori, c'est à dire en chaque point de la courbe d'énergie potentielle, ou a posteriori, c'est à dire uniquement sur le minimum de la courbe d'énergie potentielle, déterminée par un calcul non corrigé. Dans la figure II.1, sont représentés, dans le cas du complexe benzène...HCN calculé dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau PW91PW91/6-311G**, les deux courbes d'énergie potentielle, corrigée de la BSSE a priori (courbe a) et non corrigée de la BSSE (courbe

b), ainsi que leurs minimums respectifs (point c et d respectivement). Le point e est obtenu en corrigeant a posteriori le minimum de la courbe b. Etant donné que ce dernier point ne se confond pas avec le point c, on peut conclure que la correction a posteriori de la BSSE ne reproduit pas les mêmes résultats qu'une correction a priori de la BSSE, dont les valeurs sont plus fiables. Ceci est en accord avec des travaux antérieurs [15, 16], qui ont montré que la correction a posteriori conduit à des résultats erronés en particulier dans le cas des systèmes présentant des interactions faibles.

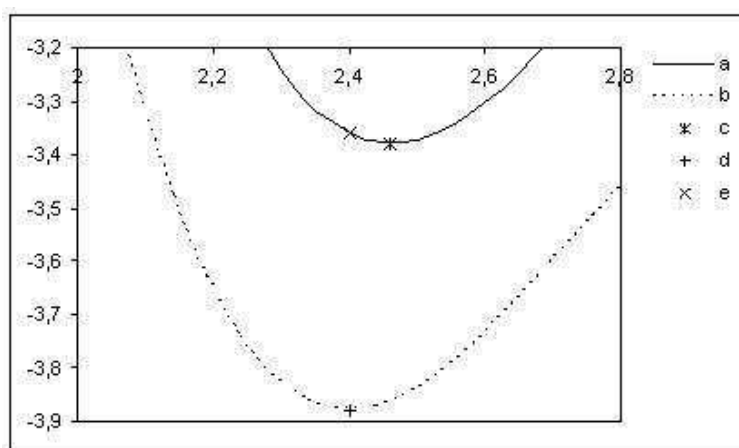


FIG. II.1 – Energie d'interaction en kcal/mol en fonction de la distance en Å.

- a : courbe d'énergie potentielle avec correction de la BSSE a priori
- b : courbe d'énergie potentielle sans correction de la BSSE
- c : point d'équilibre de la courbe a
- d : point d'équilibre de la courbe b
- e : point d'équilibre de la courbe b corrigée a posteriori

Il est important de noter que l'erreur de superposition de base dépend de la méthode de calcul : celle-ci est faible lorsque l'on utilise la méthode DFT, mais devient beaucoup plus importante pour les méthodes MP2, Coupled Cluster, etc... comme le montrent les travaux sur les gaz rares [17].

On peut signaler qu'il existe des traitements ab initio où les équations de Roothaan ont été modifiées en vue d'éliminer l'erreur due à la superposition de base [18].

II.3.2 Corrélation électronique

Dans le modèle Hartree-Fock, la probabilité de présence d'un électron dans un volume élémentaire dv_1 est calculée indépendamment de celle d'un autre électron dans un volume dv_2 . La prise en compte du principe de Pauli dans ce modèle fait que la probabilité de présence de deux électrons de même spin au même point de l'espace est nulle. Cependant, rien n'empêche deux électrons de spins contraires de se trouver au même point de l'espace. En réalité, les mouvements des

électrons ne sont pas indépendants les uns des autres. Ces derniers ont tendance à ajuster leurs positions de façon à être à chaque instant aussi éloignés que possible les uns des autres, à cause des répulsions électrostatiques entre eux. L'énergie Hartree-Fock est alors surestimée par rapport à l'énergie exacte. La différence entre les deux énergies est appelée énergie de corrélation :

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$$

Dunning et al. [19–23] ont mis au point des bases d'orbitales atomiques adaptées pour le traitement de la corrélation. Différentes tailles de ces bases sont disponibles. Elles sont connues sous les acronymes : cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z et cc-PV6Z (correlation consistent polarised Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple/Sextuple zeta). Ces bases peuvent être étendues par addition de fonctions diffuses. Le préfixe aug- est alors ajouté à l'acronyme de la base. L'énergie de corrélation peut être évaluée au moyen de la méthode d'interaction de configuration. Cette méthode peut être traitée variationnellement [24, 25], ce que l'on appelle usuellement IC, ou par la théorie des perturbations [26]. Ces méthodes sont présentées ci-après.

II.4 Méthodes post-Hartree-Fock

II.4.1 Théorie des perturbations

II.4.1.1 Méthode de Rayleigh-Schrödinger

On veut résoudre l'équation :

$$H\Psi_i = (H_0 + V)\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (\text{II.12})$$

où l'on connaît les fonctions propres et les valeurs propres de H_0 :

$$H_0\Phi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Phi_i^{(0)}$$

Si la perturbation V est petite, on s'attend à ce que Ψ_i et E_i soient proches de $\Phi_i^{(0)}$ et $E_i^{(0)}$, respectivement. On introduit alors un paramètre λ :

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V$$

Les solutions exactes de $H(\lambda)$ sont développées en série de Taylor par rapport à λ :

$$\begin{aligned} \Psi_i(\lambda) &= \Phi_i^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \Phi_i^{(n)} \\ E_i(\lambda) &= E_i^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n E_i^{(n)} \end{aligned}$$

En substituant ces séries dans l'équation (II.12), on obtient

$$\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(H^{(0)} \Phi_i^{(k)} + V \Phi_i^{(k-1)} - \sum_{j=0}^k E_i^j \Phi_i^{(k-j)} \right) = 0$$

Pour que cette équation soit vérifiée indépendamment de la valeur de λ , il faut que tous les coefficients des λ^k soient nuls, ce qui engendre la suite d'équations :

$$\begin{aligned} H_0 \Phi_i^{(0)} &= E_i^{(0)} \Phi_i^{(0)} \\ H_0 \Phi_i^{(1)} + V \Phi_i^{(0)} &= E_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \Phi_i^{(0)} \\ (H_0 - E_i^{(0)}) \Phi_i^{(k)} + (V - E_i^{(1)}) \Phi_i^{(k-1)} - \sum_{j=2}^k E_i^{(j)} \Phi_i^{(k-j)} &= 0 \quad k \geq 2 \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

On introduit la condition de normalisation :

$$\langle \Phi_i^{(0)} | \Phi_i^{(k)} \rangle = 0$$

En multipliant les équations (II.13) par $\langle \Phi_i^{(0)} |$ et avec la condition de normalisation, on obtient les expressions suivantes pour l'énergie d'ordre n :

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | H_0 \Phi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(1)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | V \Phi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | V \Phi_i^{(1)} \rangle \\ E_i^{(3)} &= \langle \Phi_i^{(0)} | V \Phi_i^{(2)} \rangle \quad \dots \end{aligned}$$

En introduisant le projecteur $\sum_l |\Phi_l^{(0)}\rangle \langle \Phi_l^{(0)}|$ dans les équations (II.13), on obtient, pour le premier ordre :

$$\sum_l (H_0 - E_i^{(0)}) |\Phi_l^{(0)}\rangle \langle \Phi_l^{(0)} | \Phi_i^{(1)} \rangle + |\Phi_l^{(0)}\rangle \langle \Phi_l^{(0)} | V \Phi_i^{(0)} \rangle = 0$$

donc

$$\Phi_i^{(1)} = \sum_l \frac{|\Phi_l^{(0)}\rangle \langle \Phi_l^{(0)} | V \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}}$$

et

$$E_i^{(2)} = \sum_l \frac{\langle \Phi_i^{(0)} | V \Phi_l^{(0)} \rangle \langle \Phi_l^{(0)} | V \Phi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}} = \sum_l \frac{|\langle \Phi_i^{(0)} | V \Phi_l^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}}$$

II.4.1.2 Méthode de Moller Plesset

Dans la théorie de Moller-Plesset [26], la méthode de Rayleigh-Schrödinger est appliquée à l'opérateur hamiltonien de Hartree-Fock dans le but de traiter la corrélation électronique par perturbation. Dans l'équation (II.12), H_0 est pris sous la forme d'une somme des opérateurs mono-électroniques de Fock $F(i)$:

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_i F(i) \\ &= \sum_i (H^c(i) + \sum_j (J_j(i) - K_j(i))) \end{aligned}$$

La fonction d'onde de Hartree-Fock Φ_0 est une fonction propre de H_0 :

$$H_0 \Phi_0 = E_0^{(0)} \Phi_0$$

avec la valeur propre

$$E_0^{(0)} = \sum_a \epsilon_a$$

qui est l'énergie de perturbation d'ordre zéro.

L'énergie d'ordre 1 est :

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | V \Phi_0 \rangle$$

On rappelle que

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_{i=1}^n H^c(i) + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \\ \lambda V &= H_e - H_0 = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \end{aligned}$$

λ vaut 1 dans la méthode de Moller-Plesset.

La correction au premier ordre de l'énergie s'écrit alors après développement :

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} \left(\left\langle \phi_a(1) \phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_a(1) \phi_b(2) \right\rangle - \left\langle \phi_a(1) \phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \phi_b(1) \phi_a(2) \right\rangle \right) \right)$$

Il s'en suit que la somme

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | (H_0 + \lambda V) \Phi_0 \rangle$$

est égale à l'énergie HF

La première correction à l'énergie Hartree-Fock apparait donc à l'ordre 2 de la théorie de perturbation :

$$E_0^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle \Phi_0^{(0)} | V \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

où la somme se fait sur tous les états du système à l'exception de l'état fondamental. Les états n ne sont pas des simples excitations à cause du théorème de Brillouin car les spinorbitales sont des fonctions propres de l'opérateur de Fock. Ce sont des doubles excitations de la forme Φ_{ab}^{rs} , où les indices a,b,... représentent les orbitales occupées dans le déterminant HF et r,s,... les orbitales virtuelles.

Comme on a

$$H_0 \Phi_{ab}^{rs} = \left(E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) \right) \Phi_{ab}^{rs}$$

l'énergie du second ordre est donnée par :

$$E_0^{(2)} = \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} \frac{\left| \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} (\phi_r(1)\phi_s(2) - \phi_s(1)\phi_r(2)) \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

L'énergie au second ordre (l'énergie MP2) est donc égale à :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}$$

II.4.2 Méthode IC

La fonction d'onde électronique totale de l'état fondamental ou des états excités d'un système polyélectronique est développée sur la base de tous les déterminants possibles de Slater. Ceux-ci sont construits en excitant un (déterminant simplement excité) ou plusieurs électrons (déterminant doublement, triplement... excité) des spinorbitales occupées vers les spinorbitales inoccupées (appelées orbitales virtuelles) :

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \sum_{a,p} C_{a,p} \Psi_{a,p} + \sum_{ab,pq} C_{ab,pq} \Psi_{ab,pq} + \sum_{abc,pqr} C_{abc,pqr} \Psi_{abc,pqr} + \dots \quad (\text{II.14})$$

où $C_0, C_{a,p}, C_{ab,pq}, C_{abc,pqr}$ sont des coefficients à déterminer.

$\Psi_0, \Psi_{a,p}, \Psi_{ab,pq}, \Psi_{abc,pqr}$ sont les déterminants décrivant respectivement l'état fondamental, un état simplement excité, doublement excité ou triplement excité etc...

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \chi_c \dots \chi_n| \\ \Psi_{a,p} &= |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_p \chi_b \chi_c \dots \chi_n| \\ \Psi_{ab,pq} &= |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_p \chi_q \chi_c \dots \chi_n| \\ \Psi_{abc,pqr} &= |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_p \chi_q \chi_r \dots \chi_n|\end{aligned}$$

L'équation (II.14) peut s'écrire de manière simplifiée :

$$\Psi = \sum_{j=1}^L C_j \Psi_j$$

Cette fonction, qui permet d'atteindre la valeur exacte de l'énergie si une base complète de déterminants a été utilisée pour son développement, correspond donc à une valeur de L en principe infinie. En pratique et à cause des difficultés de traitement de matrices de très grande taille, le développement est limité à un nombre de déterminants bien choisi. Par exemple, dans la méthode CIS, seuls les déterminants simplement excités sont ajoutés au déterminant Hartree-Fock, alors que des déterminants simplement, doublement et triplement excités sont inclus dans la méthode CISDT.

La méthode des variations est utilisée pour déterminer le poids de chaque configuration par le calcul des C_j et de l'énergie totale du système qui sont les solutions de l'équation séculaire :

$$\sum_j^L C_j (H_{JI} - ES_{JI}) = 0$$

avec

$$\begin{aligned}H_{JI} &= \langle \Psi_J | H | \Psi_I \rangle \\ S_{JI} &= \langle \Psi_J | \Psi_I \rangle\end{aligned}$$

II.4.3 Méthode "Coupled Cluster"

La méthode "Coupled Cluster" constitue une variante de la méthode d'interaction de configuration permettant de déterminer les coefficients C_j par une technique alternative à la méthode variationnelle. Pour cela, on définit l'opérateur exponentiel e^T qui agit sur la fonction de référence Ψ^{HF} :

$$e^T \Psi^{HF} = \Psi^{CC}$$

L'opérateur exponentiel est développé en série de Taylor :

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \dots$$

T est défini comme la somme des opérateurs excitation T_i :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

T_1 est l'opérateur de toutes les excitations simples, T_2 est l'opérateur de toutes les excitations doubles et ainsi de suite.

Le développement de T en opérateurs d'excitation individuels ne se fait que rarement au delà de quatre excitations. Cette approche peut être justifiée par le fait que même si le système admet plus de quatre excitations, la contribution des ordres supérieurs à l'opérateur T est faible.

La classification des méthodes de cluster couplé repose sur le nombre le plus élevé d'excitations permises dans la définition de T. Les abréviations utilisées pour les désigner commencent par les lettres CC, pour "Coupled Cluster", suivies par S, pour les excitations simples, D, pour les doubles, T pour les triples et Q pour les quadruples. Les termes entre parenthèses indiquent qu'ils sont calculés en se basant sur la théorie des perturbations. Ainsi, une approche CCSD(T) signifie une méthode cluster couplé incluant des simples et doubles excitations totalement prises en compte, avec des triples excitations dont les contributions sont calculées par la théorie des perturbations. Le niveau CCSD(T) s'avère une des techniques les plus efficaces pour le calcul de la corrélation dynamique.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Contrairement aux méthodes de fonctions d'ondes, qui utilisent un opérateur hamiltonien exact et font des approximations sur la fonction d'onde, les méthodes DFT font des approximations sur l'opérateur hamiltonien et calculent exactement la densité associée.

II.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Rappelons que l'hamiltonien d'un système de n électrons de coordonnées \mathbf{r} se déplaçant dans un potentiel engendré par M noyaux supposés fixes est défini par :

$$H = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(r_i) \right] + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.15})$$

où

$$v(r_i) = - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_K - r_i}$$

On définit la densité électronique $\rho(r)$ à partir de la fonction d'onde multiélectronique de l'état fondamental $\Psi(1, 2, \dots, n)$:

$$\rho(r) = n \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) dr_2 \dots dr_n$$

L'expression (II.15) montre que si l'on connaît le nombre n d'électrons d'un système et le potentiel externe auquel il est soumis (l'attraction électrons-noyaux), l'hamiltonien est déterminé, et donc la fonction d'onde de l'état fondamental et la densité électronique associée le sont aussi.

La réciproque a été démontrée par Hohenberg et Kohn [27] :

Théorème 1 *Le potentiel externe est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique.*

Ainsi, la connaissance de la densité électronique exacte suffit pour déterminer le nombre n d'électrons, la charge et la position des noyaux. Dans ces conditions, on connaît l'hamiltonien exact et on peut en déduire toutes les propriétés du système.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn pose le principe variationnel pour les méthodes DFT :

Théorème 2 *Pour une densité électronique d'essai telle que $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = n$, on a $E[\rho] \geq E_0$*

Dans cette expression, E_0 est l'énergie exacte (que l'on ne connaît pas).

Il est à noter que la fonctionnelle reliant la densité à l'énergie est inconnue. C'est l'objet des développements DFT que de construire des fonctionnelles qui satisfassent cette relation.

II.5.2 Expression de l'énergie totale

L'énergie électronique totale d'un système de M noyaux et n électrons s'écrit :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons, $V_{ne}[\rho]$, l'énergie d'attraction électrons-noyaux et $V_{ee}[\rho]$, l'énergie d'interaction entre électrons.

Le terme décrivant l'attraction entre les électrons et les noyaux s'écrit :

$$V_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr = \sum_{K=1}^M \int \frac{Z_K \rho(r)}{|R_K - r|} dr \quad (\text{II.17})$$

Comme dans les méthodes de fonctions d'ondes, le terme qui pose problème est l'interaction entre les électrons. On introduit un terme de répulsion coulombien comme suit :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + (V_{ee} - J[\rho])$$

Le terme coulombien est donné par :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.18})$$

Les termes $T[\rho]$ et $(V_{ee} - J[\rho])$, qui décrivent l'énergie cinétique des électrons et la part non coulombienne de l'interaction électronique, sont d'origine quantique. On doit donc rechercher la meilleure approximation possible de ces termes afin de pouvoir calculer le minimum de la fonctionnelle énergie et déterminer la densité électronique et l'énergie du système.

II.5.3 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [28] ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn (II.16), de telle sorte que l'énergie cinétique puisse être calculée.

$$T[\rho] = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \Psi \right. \right\rangle$$

où Ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental. On va supposer qu'il existe une fonction d'onde à un seul déterminant $\Psi_s = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n|$ qui reproduit la densité électronique de la fonction d'onde exacte dans le cadre d'une description où les électrons associés aux orbitales Φ_i n'interagissent pas entre eux.

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \Phi_i \right. \right\rangle$$

La fonctionnelle de l'énergie totale peut être mise sous la forme d'une expression exacte connue sous le nom de fonctionnelle de Kohn-Sham E_{KS} :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.19})$$

où $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{II.20})$$

Cette fonctionnelle a la particularité de rassembler tous les termes dont les expressions analytiques sont inconnues.

Les composantes qui constituent l'essentiel de la fonctionnelle énergie totale, $T_s[\rho]$, $J[\rho]$ et $V_{ne}[\rho]$ peuvent être calculées exactement à partir de la densité électronique qui est obtenue facilement dans le modèle orbitalaire :

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\Phi_i|^2$$

La spécificité des différentes méthodes DFT découle des différentes formes données à la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

Le fait d'introduire une représentation orbitale transforme la minimisation de l'énergie par rapport à une densité électronique en une minimisation de l'énergie par rapport à un jeu d'orbitales. De même que l'on obtient les équations de Hartree-Fock dans les méthodes de fonctions d'onde, on arrive aux équations similaires de la DFT, les équations de Kohn-Sham :

$$H_{KS}\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i$$

avec

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}$$

où V_{eff} est appelé potentiel effectif de Kohn-Sham. Le terme H_{KS} est un opérateur monoélectronique dont les Φ_i sont les fonctions propres.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham est de la forme

$$V_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}\rho(r)$$

où $v(r)$ est le potentiel externe d'attraction noyaux-électrons, le deuxième terme est le potentiel de répulsion coulombienne et le dernier est le potentiel d'échange-corrélation.

Le processus de résolution des équations de Kohn-Sham est itératif, comme celui des équations Hartree-Fock.

L'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - J[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr$$

II.5.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

II.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA et LSDA)

Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation inconnue est approximée par la fonctionnelle exacte connue pour un gaz d'électrons uniforme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_V \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho)dV$$

avec

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$$

où $\epsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange donnée exactement par Dirac [29] et $\epsilon_c(\rho)$ l'énergie de corrélation que l'on obtient par ajustement sur un gaz d'électrons uniforme [30]. L'expression de Vosko, Wilk et Nusair [31] est la plus couramment utilisée (VWN).

L'approche LDA fournit des énergies totales et des énergies d'interaction en général surestimées. Les énergies de liaison sont trop fortes [32] et les distances entre atomes trop courtes. Dans le cas des systèmes à électrons non appariés, les résultats sont insuffisants ; la solution de considérer séparément les densités de spin α et β comme dans les méthodes UHF sans contrainte de spin améliore les résultats (Local Spin Density Approximation), mais de façon trop aléatoire selon les systèmes étudiés.

II.5.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les méthodes reposant sur l'approximation LDA supposent que dans chaque élément infinitésimal de volume dV , la densité électronique est constante. Cette hypothèse est levée dans les méthodes de gradient généralisé (GGA) où l'on postule que l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation dépendent non seulement de la densité mais également de la dérivée de cette densité (Generalized Gradient Approximation). Cette façon de procéder est souvent considérée comme une approche non-locale.

En dehors de la dépendance des dérivés de la densité, la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA est très semblable à la fonctionnelle LDA. Mais, au contraire de cette dernière, il en existe de nombreuses expressions. On peut citer les fonctionnelles d'échange de Perdew et Wang, PW86 [33] et PW91 [34], et celle de Becke [35] B88. La fonctionnelle de corrélation la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr [36]. Perdew et Wang [37] ont proposé une fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN.

II.5.4.3 Approximation adiabatique et méthodes hybrides

La connexion adiabatique (ACF pour Adiabatic Connection Formula) [38] exprime l'énergie d'échange-corrélation en fonction du potentiel correspondant connectant le système d'électrons non interagissant et le système réel. Dans cette approche, on écrit que la répulsion entre électrons va dépendre d'un paramètre λ tel que pour $\lambda = 1$, il y a interaction et pour $\lambda = 0$, il n'y en a pas. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit en fonction du paramètre λ continu :

$$E_{xc} = \int_0^1 (\langle \Psi_\lambda | V_{ee} \Psi_\lambda \rangle - J[\rho]) d\lambda$$

Dans cette équation, Ψ est la fonction d'onde exacte. Dans l'approche "half & half" proposée par Becke [39], l'intégrale est remplacée par la moyenne des deux termes correspondant à $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$. Pour $\lambda = 0$, on retrouve l'approximation Hartree-Fock des électrons indépendants. Dans ce cas, ϵ_{xc} ne contient aucune énergie de corrélation. En revanche, l'échange est pris en compte. Comme la fonction d'onde est dans ce cas un simple déterminant construit sur les orbitales de Kohn-Sham, l'énergie d'échange peut être calculée exactement à partir de la théorie Hartree-Fock. Pour $\lambda = 1$, la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} peut être assimilée à la fonctionnelle GGA.

Le nom de méthodes hybrides donné aux développements de ce type traduit le fait que les deux approches, fonction d'onde et DFT, sont utilisées pour évaluer E_{xc} .

Une autre fonctionnelle hybride, B3LYP, qui a été proposée par Becke [40], est largement employée pour des applications dans tous les domaines de la chimie. Trois fonctionnelles d'échange différentes sont utilisées, E_x^{LDA} , $E_x^{exact(HF)}$ et E_x^{B88} ainsi que deux fonctionnelles de corrélation E_c^{LYP} et E_c^{VWN} . La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LDA} + aE_x^{exact(HF)} + b(E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + E_c^{VWN} + c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN})$$

Les valeurs des paramètres a , b et c valent 0,2, 0,7 et 0,8 respectivement. Ils ont été déterminés de façon empirique pour reproduire au mieux les résultats énergétiques expérimentaux sur des séries de molécules contenant des atomes de la première et de la seconde ligne.

II.6 Méthode KSCED

Lorsque l'on veut étudier un dimère ou encore l'interaction d'une molécule avec un support (PAH par exemple), il peut être pratique de diviser le système en sous-systèmes. L'approche KSCED ("Kohn Sham constrained electron density") [41] est basée sur le formalisme DFT.

Elle consiste à diviser le système électronique global à n électrons en deux sous-systèmes comprenant, respectivement, n_1 et n_2 électrons. La densité totale $\rho(r)$, correspondant à $n = n_1 + n_2$, peut être écrite :

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r)$$

En suivant l'idée de la méthode Kohn-Sham, la densité électronique ρ_J ($J = 1, 2$) peut être exprimé selon :

$$\rho_J(r) = \sum_{i=1}^{n_J} |\Phi_i|^2$$

où Φ_i est la fonction d'onde d'un électron dans le sous système J composé de n_J électrons.

En remplaçant $\rho(r)$ par $\rho_1(r) + \rho_2(r)$ dans l'expression de la fonctionnelle de Kohn-Sham de l'énergie (II.19)

$$\begin{aligned} E^{KSCED}[\rho_1, \rho_2] &= T_s[\rho_1] + T_s[\rho_2] + T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2] \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{(\rho_1(r) + \rho_2(r))(\rho_1(r') + \rho_2(r'))}{|r - r'|} dr dr' \\ &+ E_{xc}[\rho_1 + \rho_2] - \sum_{K=1}^M \int \frac{Z_K(\rho_1(r) + \rho_2(r))}{|R_K - r|} dr \end{aligned}$$

où $E^{KSCED}[\rho_1, \rho_2]$ est une bi-fonctionnelle de ρ_1 et ρ_2 [42].

$T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2]$ désigne l'énergie cinétique non-additive, elle est définie par :

$$T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2] = T_s[\rho_1 + \rho_2] - T_s[\rho_1] - T_s[\rho_2]$$

Comme dans le cas de la fonctionnelle d'échange-corrélation, la forme analytique de $T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2]$ n'est pas connue et doit être approchée.

La partition de la densité électronique rend possible la minimisation avec contrainte de l'énergie totale $E[\rho_1, \rho_2]$. Cette minimisation est effectuée par rapport à la variation de l'une des densités électroniques (ρ_1 par exemple), l'autre, ρ_2 étant maintenue gelée [43].

Des étapes similaires à celles du formalisme KS conduisent aux équations monoélectroniques suivantes [43, 44] :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff(J)}^{KSCED}(r) \right) \Phi_{i(J)}(r) = \epsilon_{i(J)}(r) \Phi_{i(J)}(r)$$

où

$$v_{eff(J)}^{KSCED}(r) = \int \frac{\rho_1(r')}{|r-r'|} dr' + \int \frac{\rho_2(r')}{|r-r'|} dr' - \sum_K \frac{Z_K}{|R_K - r|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho_1 + \rho_2]}{\delta \rho_J(r)} + \frac{\delta T_s^{nadd}[\rho_1, \rho_2]}{\delta \rho_J(r)}$$

L'utilisation des équations KSCED pour minimiser l'énergie totale du système est effectué en plusieurs étapes :

Etape 0 : La densité ρ_1 du sous-système 1 (le support) est minimisée par la méthode KS traditionnelle.

Etape 1 : La densité du sous-système 2 (la molécule en interaction) est minimisée dans le champ du sous-système 1 par les équations KSCED.

Etape 2 : Le rôle des deux sous-systèmes 1 et 2 est permuté et l'énergie est minimisée par les équations KSCED.

Le procédé est répété jusqu'à convergence (stabilité) des densités ρ_1 et ρ_2 [45].

II.7 Méthode DFT périodique

II.7.1 Pseudo-potentiels

Dans les molécules et les composés solides, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, ne sont que peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation

que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham précédemment décrites pour les électrons de valence seulement. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudo-potentiels. Un pseudo-potentiel est un potentiel effectif remplaçant les électrons de cœur, considérés comme gelés. Son rôle est d'imiter le vrai potentiel engendré par le noyau et les électrons de cœur afin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome. A l'extérieur de la région de cœur, qui peut se définir par un rayon de coupure (r_c en général une à deux fois plus grand que le rayon ionique), l'orbitale de valence exacte et la pseudo-orbitale doivent coïncider. Les pseudo-potentiels doivent, de plus, prendre en compte la composante angulaire des électrons. Par exemple, si l'on considère un atome de carbone, les électrons de cœur sont constitués par les électrons 1s. Ainsi les électrons de valence 2s et 2p vont subir de manière différente le potentiel généré par ces électrons 1s de cœur. Donc, les pseudo-potentiels prennent l'expression générale suivante :

$$V_{NL} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\rangle V_l \langle Y_{l,m}|$$

où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques et V_l est la composante radiale du pseudo-potentiel associé au moment angulaire l . Si on utilise le même V_l pour tous les moments angulaires le pseudo-potentiel est dit local, par contre, si V_l dépend de l , le pseudo-potentiel est dit non-local. On peut aussi imposer une condition de "conservation de la norme" pour la pseudo-fonction d'onde Ψ , dont l'intégrale doit correspondre à celle de la fonction d'onde réelle Φ .

$$\int \Psi^*(r)\Psi(r)dr = \int \Phi^*(r)\Phi(r)dr$$

Ces potentiels ont de grandes difficultés à représenter à peu de frais les éléments lorsque l'on utilise des ondes planes. Pour cela, deux familles de pseudopotentiels, ne conservant pas la norme, ont été créées : les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou US [46] et les pseudo-potentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) [47]. Ces derniers sont généralement plus précis que les pseudopotentiels US. Nous avons donc utilisé les pseudopotentiels PAW dans cette thèse, avec le code VASP que nous allons décrire dans ce chapitre.

II.7.2 Systèmes périodiques et bases d'ondes planes

Un système périodique (cristal parfait par exemple) doit être invariant par translation de toute combinaison linéaire des vecteurs fondamentaux du système. Du point de vue quantique, cela impose que l'hamiltonien H du système commute avec les opérateurs de translation T :

$$[H, T] = 0$$

On peut alors exprimer la fonction d'onde du système sur la base des fonctions de Bloch de la manière suivante :

$$\Phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}.\vec{r})}\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

où Φ est la fonction d'onde du système périodique, \vec{r} est la position dans le cristal, \vec{k} est le vecteur de l'espace réciproque de ce cristal et $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique de même période que le système.

Pour définir la fonction d'onde totale Φ , il faut déterminer Ψ . Or Ψ est une fonction périodique donc on peut la décomposer en série de Fourier :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, n) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g},\vec{k}} e^{i\vec{g}.\vec{r}}$$

On remarque que la base de décomposition des séries de Fourier est tout simplement une base d'ondes planes. A partir de là, on obtient la fonction d'onde totale :

$$\Phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g},\vec{k},n} e^{i(\vec{g}+\vec{k}).\vec{r}}$$

Cette fonction totale apparaît comme une décomposition sur la base des ondes planes. Cette décomposition est censée être infinie, mais dans la pratique, on la considère convergée pour un $|\vec{g} + \vec{k}|$ suffisamment grand. On définit usuellement une énergie de coupure :

$$E_{cutt} = \frac{\hbar^2}{2M_e} G_{cutt}^2$$

C'est l'énergie d'un électron libre définie par une fonction d'onde plane. Celle-ci permet de borner ces vecteurs : $|\vec{g} + \vec{k}| < G_{cutt}$.

Les bases d'ondes planes ont des avantages :

- elles décrivent l'espace de manière uniforme, contrairement aux bases localisées qui décrivent mieux les zones de l'espace où la densité d'orbitales de bases est la plus importante : il n'y a pas de problème de superposition de base.
- les calculs se retrouvent simplifiés pour une onde plane : la partie cinétique de l'hamiltonien est triviale à calculer et la partie "potentiel" a un coût modéré particulièrement pour les calculs périodiques.

Ces bases ont aussi de légers inconvénients :

- le nombre d'ondes planes que l'on doit utiliser est énorme par rapport aux bases localisées (plusieurs milliers contre quelques dizaines).
- les problèmes non périodiques ou contenant des zones vides importantes nécessitent un coût de calcul important en raison de la nécessité de décrire le vide avec la même précision que les zones de forte densité électronique.

II.7.3 Description du programme VASP

Le code ab initio VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est développé depuis 1991 à l'Institut de Physique Théorique de l'Université Technique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [48–50]. C'est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les fonctions d'onde, développées dans l'espace réciproque, sont définies en principe sur un nombre infini de points k de la zone de Brillouin. Les états occupés en chacun de ces points contribuent au potentiel électronique à partir duquel sera calculée l'énergie totale.

Pour réaliser ces calculs, il faut donc évaluer des intégrales portant sur les états occupés. Les intégrations permettent aussi de déterminer les densités d'états et les densités de charges. Pour être évaluées numériquement, les intégrales sont calculées sur une grille de points k de taille finie.

Dans cette thèse, pour générer les mailles de points k , nous avons utilisé des grilles Gamma, car les supports étudiés (graphène, glace) sont de maille hexagonale.

La performance remarquable du code VASP repose principalement sur l'efficacité des algorithmes utilisés pour déterminer l'état fondamental électronique, c'est-à-dire pour résoudre les équations de Kohn-Sham. La procédure générale suivie dans VASP pour obtenir l'état fondamental peut être résumée ainsi :

- à la première itération, la densité de charge initiale est construite par superposition des densités de charge atomiques. Des fonctions d'onde initiales indépendantes sont générées aléatoirement.
- la densité de charge permet de construire l'hamiltonien de Kohn-Sham.
- sur la base de cet hamiltonien, les fonctions d'onde sont optimisées de façon itérative ; c'est dans cette étape qu'interviennent les diagonalisations.
- le nouveau jeu de fonctions d'ondes optimisées est utilisé pour construire une nouvelle densité de charge et calculer l'énergie électronique.
- cette nouvelle densité de charge est alors combinée à la précédente. Par rapport à une simple mise à jour de la densité de charge, ce mélange assure une meilleure stabilité de la méthode numérique.
- le processus itératif peut alors être recommencé jusqu'à ce que la densité de charge en sortie soit égale à la densité de charge en entrée.

Pour la diagonalisation de l'hamiltonien de Kohn-Sham, nous avons choisi la minimisation par gradient conjugué, algorithme séquentiel proposé par Teter, Payne et Allan [51], car il donne une convergence très stable.

II.8 Fonction de localisation électronique (ELF)

II.8.1 Définition

La fonction de localisation électronique (ELF), introduite par Becke et Edgecombe [52], a été construite pour quantifier la localisation des paires électroniques dans l'espace à trois dimensions. Dans le cadre d'une fonction d'onde décrite par un déterminant de Slater (Hartree-Fock ou Kohn-Sham), la densité de probabilité de trouver deux électrons de même spin σ à la position $\mathbf{1}$ et à la position $\mathbf{2}$ dans un système à plusieurs électrons est donnée par :

$$P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \rho_\sigma(\mathbf{1})\rho_\sigma(\mathbf{2}) - |\rho_\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2$$

$P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ est la probabilité de paires d'électrons de même spin, et $\rho_\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ est la matrice de densité à une particule de spin σ . Pour un déterminant décrit par un ensemble de spin-orbitales ϕ_i :

$$\rho_\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \phi_i^*(\mathbf{1})\phi_i(\mathbf{2})$$

où N_σ est le nombre de spin-orbitales σ . La probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ en $\mathbf{2}$ sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en $\mathbf{1}$ est :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{P_2^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2})}{\rho_\sigma(\mathbf{1})} = \rho_\sigma(\mathbf{2}) - \frac{|\rho_\sigma(\mathbf{1}, \mathbf{2})|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{1})}$$

Deux électrons de même spin ne peuvent pas avoir la même position. C'est le principe d'exclusion de Pauli, deux fermions ne peuvent occuper le même état :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{1}) = 0$$

Le laplacien $\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{1}, \mathbf{2})$ représente une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin lorsque $\mathbf{2}$ tend vers $\mathbf{1}$. Pour une fonction d'onde exprimée par un déterminant de Slater, le laplacien peut s'écrire :

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_\sigma} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}$$

Comme l'ont remarqué Savin et al. [53], cette expression peut être réinterprétée en terme d'excès d'énergie cinétique locale dû à la répulsion de Pauli,

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = D_\sigma(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}$$

c'est à dire la différence entre $t(\mathbf{r})$, l'énergie cinétique locale définie positive du système de fermions, telle qu'elle apparait dans les équations de Kohn-Sham, et la fonctionnelle de von Weizsacker [54] qui est la quantité équivalente pour un système de particules de même densité en

l'absence de principe de Pauli.

$D_\sigma(\mathbf{r})$ est toujours positive et tend vers zéro dans les régions où une seule spin-orbitale σ prédomine. On définit la fonction ELF (notée η) de manière à ce qu'elle soit bornée par 0 et 1, et qu'elle croisse avec la localisation électronique.

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma(\mathbf{r})}{D_\sigma^0(\mathbf{r})}\right)^2}$$

avec D_σ^0 la valeur de D_σ correspondant à un gaz uniforme d'électrons sans interaction, où la densité de spin est égale à la valeur locale : $\rho_\sigma(\mathbf{r})$

$$D_\sigma^0 = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{2/3}\rho_\sigma^{5/3}$$

La valeur $\eta = \frac{1}{2}$ correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 indique des régions de présence des paires ou des cœurs atomiques (fort appariement) et une faible valeur indique les régions situées entre les paires.

Au delà des modèles de particules indépendantes (fonctions corrélées) et des fonctions d'onde décrites par un seul déterminant, la fonction ELF n'est pas bien définie. En effet, plusieurs propositions pour définir une expression de ELF et son interprétation ont été présentées dans la littérature [55, 56]. Toutefois, ces interprétations sont toujours équivalentes pour un système à un seul déterminant et à couches complètes.

II.8.2 Analyse topologique

L'analyse topologique est l'application à la chimie de la théorie des systèmes dynamiques gradient. Cette analyse permet de découper l'espace moléculaire en volumes (appelés bassins) suivant les propriétés mathématiques d'une fonction scalaire v continue et dérivable (densité électronique ou ELF). Ces bassins sont généralement centrés sur les extrema de la fonction appelés attracteurs qui sont des points critiques de la fonction (norme du gradient nulle). Plus généralement, la classification des points critiques se fait en calculant les valeurs propres de la matrice hessienne de la fonction v :

$$H(v) = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 v}{\delta x^2} & \frac{\delta^2 v}{\delta x \delta y} & \frac{\delta^2 v}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta^2 v}{\delta y \delta x} & \frac{\delta^2 v}{\delta y^2} & \frac{\delta^2 v}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta^2 v}{\delta z \delta x} & \frac{\delta^2 v}{\delta z \delta y} & \frac{\delta^2 v}{\delta z^2} \end{pmatrix}$$

Le rang (r) de la matrice hessienne est le nombre de valeurs propres non nulles, sa signature (s),

est l'excès de valeurs propres positives par rapport aux valeurs propres négatives. En ces termes, chaque point singulier est caractérisé par le couple (r,s) . Pour un point singulier dont la matrice hessienne est de rang 3 ($r=3$), il y a donc 4 possibilités :

- $(3,+3)$: 3 valeurs propres positives.
repousseur : minimum local.
- $(3,-3)$: 3 valeurs propres négatives.
attracteur : maximum local.
- $(3,+1)$: 2 valeurs propres positives et 1 valeur propre négative.
point selle : minimum dans le plan défini par les vecteurs propres associés aux valeurs propres positives et maximum suivant la direction perpendiculaire.
- $(3,-1)$: 2 valeurs propres négatives et 1 valeur propre positive.
point selle : maximum dans le plan défini par les vecteurs propres associés aux valeurs propres négatives et minimum suivant la direction perpendiculaire.

En un point, si l'on suit le chemin proposé par la direction du gradient, on arrive forcément à un attracteur ou à un point selle. Toutes les trajectoires qui finissent sur le même attracteur définissent la variété stable qui est un bassin. Les trajectoires qui aboutissent sur un point selle définissent la variété instable qui est une séparatrice (surface de flux nul). La séparatrice est donc une frontière entre bassins (figure II.2).

II.8.3 Analyse topologique de la fonction ELF

L'analyse topologique de la fonction ELF permet une partition de l'espace moléculaire en bassins de localisation dont les attracteurs correspondent aux régions de l'espace où l'excès d'énergie cinétique dû au Principe de Pauli est minimum. Il est possible de donner une signification chimique à ces attracteurs en fonction de leur position par rapport aux noyaux [57].

Les bassins se répartissent en bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) et bassins de valence. Un bassin est dit protoné s'il englobe un atome d'hydrogène. Les bassins de cœur sont

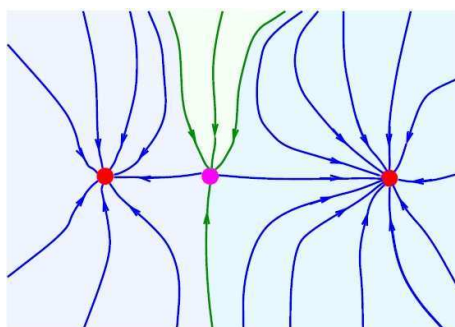


FIG. II.2 – Exemple de deux bassins partagés par une séparatrice en deux dimensions

notés $C(X)$. Un bassin de valence est connecté à un cœur si les deux attracteurs sont limités par une séparatrice commune et si le domaine qui entoure l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont caractérisés par leur ordre synaptique [58], c'est à dire le nombre de bassins de cœur qui leur sont connectés. Le tableau II.1 présente la classification des différents bassins de valence.

ordre synaptique	nomenclature	symbole	liaison
1	monosynaptique	$V(X)$	paire libre
2	disynaptique	$V(X,Y)$	liaison bicentrique
≥ 3	polysynaptique	$V(X,Y,Z,...)$	liaison polycentrique

TAB. II.1 – Nomenclature des bassins de valence

On peut connaître la nature des liaisons du système grâce à l'ordre synaptique. Les bassins monosynaptiques ne sont connectés qu'à un seul bassin de cœur, ils représentent des paires libres. Une liaison entre deux atomes est révélée par un bassin disynaptique connecté à leurs deux bassins de cœur. A contrario, l'absence d'un tel bassin indique une liaison sans partage d'électrons (par exemple ionique).

On peut intégrer la densité électronique dans les bassins pour connaître la population des bassins de la fonction ELF.

Exemple : Analyse topologique de la fonction ELF de H_2O

Les domaines de localisation de H_2O sont illustrés dans la figure II.3.

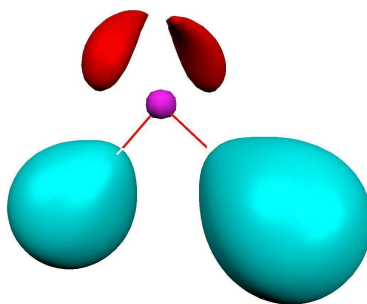


FIG. II.3 – Domaines de localisation de la molécule de H_2O , $\eta=0.88$

La molécule d'eau H_2O possède cinq bassins : le bassin de cœur de l'oxygène $C(O)$ (magenta), deux bassins monosynaptiques $V(O)$ (rouge) correspondants aux domaines de paires libres de l'oxygène et deux bassins disynaptiques protonés $V(O,H)$ (bleu) correspondants aux deux liaisons O-H. On peut remarquer que la position des paires libres et des liaisons est conforme au modèle VSEPR qui prédit un arrangement tétraédrique des paires d'électrons pour la molécule d'eau.

Une application détaillée de l'analyse de la fonction ELF est présentée dans l'annexe sur les dérivés de HPCO.

Références

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 :457, 1927.
- [2] V. Fock. *Z. Physik*, 61 :126, 1930.
- [3] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89, 1928.
- [4] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69, 1951.
- [5] T.A. Koopmans. *Physica*, 1 :104, 1933.
- [6] G. Berthier. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 238 :91, 1954.
- [7] J.A. Pople and R.K. Nesbet. *J. Chem. Phys.*, 22 :571, 1954.
- [8] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, 36 :57, 1930.
- [9] S.F. Boys. *Proc. R. Soc. (London)*, page 542, 1950.
- [10] S. Huzigana. *J. Chem. Phys.*, 42 :1293, 1965.
- [11] S.F. Boys. *J. Chem. Phys.*, 53 :2823, 1970.
- [12] P.C. Hariharan and J.A. Pople. *Theor. Chim. Acta*, 28 :213, 1973.
- [13] W.J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, and J.A. Pople. *Molecular orbital theory* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [14] S.F. Boys and F. Bernardi. *Mol. Phys.*, 19 :553, 1970.
- [15] O. Couronne and Y. Ellinger. *Chem. Phys. Lett.*, 306 :71, 1999.
- [16] S. Simon, M. Duran, and J. Tannenberg. *J. Chem. Phys.*, 105 :11024, 1996.
- [17] F. Pauzat and Y. Ellinger. *J. Chem. Phys.*, 127 :014308, 2007.
- [18] E. Gianinetti, M. Raimondi, and E. Tornaghi. *Int. J. Quant. Chem.*, 60 :157, 1996.
- [19] D.E. Woon and T.H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 98 :1358, 1993.
- [20] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr, and R. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 96 :6796, 1992.
- [21] T.H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007, 1989.
- [22] K.A. Peterson and T.H. Woon, D.E. and Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 100 :7410, 1994.
- [23] A. Wilson and T.H. van Mourik, T. and Dunning Jr. *Theochem*, 388 :339, 1997.
- [24] J.A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, page 11, 1977.

- [25] J.R. Foresman, M.H. Gordon, and M.J. Frisch. *J. Phys. Chem.*, 96 :135, 1992.
- [26] C. Moller and M.S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46 :618, 1934.
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, page 864, 1964.
- [28] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, page 1133, 1965.
- [29] P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 :376, 1930.
- [30] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :1200, 1980.
- [31] S.J. Volko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58 :1200, 1980.
- [32] F. Jensen. Introduction to computational chemistry (John Wiley & Sons, 1999).
- [33] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev.*, page 8800, 1986.
- [34] J.P. Perdew and Y. Wang. Electronic structure of solids'91, Academy Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin, 1991).
- [35] A.D. Becke. *Phys. Rev.*, page 3098, 1988.
- [36] C. Lee, W.Y. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev.*, page 785, 1988.
- [37] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev.*, page 13244, 1992.
- [38] J. Harris. *Phys. Rev.*, page 1648, 1984.
- [39] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :1372, 1992.
- [40] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648, 1993.
- [41] T.A. Wesolowski. *J. Chem. Phys.*, 106 :8516, 1997.
- [42] R.G. Gordon and Y.S. Kim. *J. Chem. Phys.*, 56 :3122, 1972.
- [43] T.A. Wesolowski and A. Warshel. *J. Phys. Chem.*, 97 :8050, 1993.
- [44] P. Cortona. *Phys. Rev.*, page 8454, 1991.
- [45] T.A. Wesolowski and J. Weber. *Chem. Phys. Lett.*, 248 :71, 1996.
- [46] D. Vanderbilt. *Phys. Rev.*, page 8412, 1985.
- [47] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59 :1758, 1999.
- [48] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev.*, page 14251, 1994.
- [49] G. Kresse and J. Furthmüller. *Comput. Mat. Sci.*, 6 :15, 1996.
- [50] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev.*, page 11169, 1996.
- [51] M.P. Teter, M.C. Payne, and D.C. Allan. *Phys. Rev.*, page 12255, 1989.
- [52] A.D. Becke and K.E. Edgecombe. *J. Chem. Phys.*, 92 :5397, 1990.
- [53] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, and H.G. von Schnring. *Angew. Chem.*, 104 :186, 1992.
- [54] von Weizsacker. *Z. Phys.*, 96 :431, 1934.

- [55] M. Kohout and A. Savin. *Int. J. Q. Chem.*, 60 :875, 1996.
- [56] V. Tsirelson and A. Stash. *Chem. Phys. Lett.*, 351 :142, 2002.
- [57] B. Silvi and A. Savin. *Nature*, 371 :683, 1994.
- [58] A. Savin, B. Silvi, and F. Colonna. *Can. J. Chem.*, 74 :1088, 1996.

Première Partie :
Principe d'Énergie Minimale et
Molécules Prébiotiques

Chapitre III

Le Principe d'Énergie Minimale

Grâce à la croissante amélioration des techniques et des seuils de détection, environ 150 molécules ont été détectées, à ce jour dans le milieu interstellaire. Cependant, malgré l'augmentation constante des moyens matériels et humain mis en jeu, les nombreuses tentatives de détection de certaines molécules, présentant un grand intérêt (notamment pour l'exobiologie), sont restées infructueuses.

Parmi les molécules détectées, certaines sont présentes sous la forme de plusieurs isomères. Dans ce contexte, nous cherchons à établir l'existence d'un lien entre la stabilité thermodynamique de molécules complexes et notre capacité à les détecter dans le milieu interstellaire, en nous appuyant sur l'étude de ces isomères, au moyen des méthodes de la chimie quantique.

III.1 Les isomères détectés dans le milieu interstellaire

III.1.1 Observations

Le tableau III.1 rassemble les rapports d'abondance observés des molécules de même formule brute. Les abondances pouvant dépendre de la source où les isomères ont été détectés, nous avons divisé schématiquement ces sources en 4 classes, correspondant à des conditions environnementales différentes (température, densité, ...) : les nuages moléculaires (notés MC pour Molecular Clouds), les Hot Cores ou les Hot Corinos (HC), les régions de photodissociation (notés PDR pour Photo-Dissociation Region) et les Etoiles AGB (Asymptotic Giant Branch - branche asymptotique des géantes).

Par ailleurs, les abondances publiées ne tiennent souvent pas compte de l'opacité des raies et l'on ne sait pas toujours si les isomères sont effectivement observés au même endroit à l'intérieur de la source étudiée. En général, les rapports d'abondances sont le résultat d'une moyenne sur la ligne de visée qui peut recouvrir des zones où les conditions de température et de densité sont

très différentes. Nous avons donc considéré au moins un facteur 2 d'incertitude dans toutes les mesures reportées dans tableau III.1.

Tab. III.1 – Rapports d'abondance des molécules observées sous forme de plusieurs isomères. Le rapport d'abondance est donné comme le rapport entre l'abondance de la première molécule observée et son isomère.

Molécule (1)	Date	Isomère (2)	Date	Rapport d'Abondance (1)/(2)	Objet ^a	Reference
HCO ⁺	1970	HOC ⁺	1983	350-6000	MC	[1]
				150-1800	HC	[2]
				50-7000	PDR	[3], [4], [5]
HCN	1971	HNC	1973	0.6-3	MC	[6], [7]
				5-80	HC	[8], [9]
				10-300	AGB	[10], [11], [12]
HC ₃ N	1971	HC ₂ NC	1992	20-60	MC	[13]
				20-200	AGB	[14], [15]
		HNC ₃	1992	160-450	MC	[16]
				1000	AGB	[14]
CH ₃ CN	1971	CH ₃ NC	1988	50	MC	[6], [10], [17]
				> 50	HC	[17]
				> 50	HC	[18]
HNCO	1972	CH ₂ CNH	2006	> 50	HC	[18]
		HCNO	2008	40-90	MC	[19]
CH ₃ CHO	1973	cyc-C ₂ H ₄ O	1997	2-10	HC	[20], [21]
		CH ₂ CHOH	2001	2-10	HC	[22]
CH ₃ OCH ₃	1974	CH ₃ CH ₂ OH	1975	0.3-30	HC	[23], [24], [21], [25], [26]
HCOOCH ₃	1975	CH ₃ COOH	1997	10-100	HC	[27], [28], [29], [30]
		CH ₂ OHCHO	2000	0.2-2	MC	[31]
				0.2-2	HC	[31], [32]
CH ₂ CHCN	1975	CH ₂ CHNC	2005	200	HC	[17]
CH ₃ -CC-CN	1984	CH ₂ =C=CHCN	2006	0.25	MC	[33]
cyc-C ₃ H ₂	1985	1-C ₃ H ₂	1991	10-70	MC	[34]
				50-150	HC	[34]
				30	PDR	[35]
				30	AGB	[34]
C ₃ H	1985	cyc-C ₃ H	1987	0.07-0.2	MC	[36], [37]
				0.5	PDR	[35]
MgNC	1986	MgCN	1995	20	AGB	[38], [39]
HC ₂ CHO	1988	cyc-H ₂ C ₃ O	2006	5	MC	[40], [41]
SiCN	2000	SiNC	2004	1	AGB	[42], [43]

^aMC : Molecular Clouds ; HC : Hot Core/Corino ; PDR : Photo-Dissociation Region ; AGB : Asymptotic Giant Branch star.

III.1.2 Etude théorique

Nous avons étudié d'un point de vue théorique toutes les molécules observées listées dans le tableau III.1. Pour chaque isomère, nous avons optimisé la géométrie et calculé l'énergie de l'état fondamental ainsi que le moment dipolaire μ qui est important pour comprendre les abondances relatives observées. En effet, l'intensité spectrale des spectres radio est proportionnelle au carré du moment dipolaire.

Les différences d'énergie entre isomères sont calculées (en prenant le premier détecté comme

référence) par des méthodes de la fonctionnelle de la densité, avec la fonctionnelle hybride B3LYP ainsi que par la méthode Coupled Cluster, CCSD(T), pour des valeurs plus précises. Toutes les différences d'énergie entre isomères reportées dans cette partie tiennent compte de l'énergie de point zéro (ZPE) calculée en B3LYP et les moments dipolaires sont reportés au centre de masse pour les ions. Les valeurs ainsi obtenues et le moment dipolaire calculé pour chaque molécule sont reportés dans le tableau III.2.

TAB. III.2 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères détectés, par ordre chronologique. Les énergies relatives tiennent compte de la ZPE.

Molécule	μ	Isomère	μ	ΔE	ΔE	ΔE
	B3LYP ^{a/b}		B3LYP ^{a/b}	B3LYP ^a	B3LYP ^b	CCSD(T) ^c
HCO ⁺	3.7/3.7	HOC ⁺	2.6/2.6	37.25	36.66	37.96
HCN	2.9/3.0	HNC	3.1/3.1	14.32	13.63	14.47
HC ₃ N	3.8/3.9	HC ₂ NC	2.9/2.9	25.52	24.98	26.84
		HNCCC	5.4/5.5	45.95	44.84	51.42
		CH ₃ CN	3.9/3.9	24.07	23.55	24.32
CH ₃ CN	3.9/4.0	CH ₂ CNH	1.5/1.4	23.49	22.14	27.15
		HNCO	2.2/2.1	67.8	68.0	69.0
CH ₃ CHO	2.7/2.8	HOCN	3.9/4.0	28.7	28.7	24.8
		cyc-C ₂ H ₄ O	2.0/1.9	30.49	29.24	27.78
CH ₃ OCH ₃	1.3/1.2	CH ₂ CHOH	1.0/0.9	11.58	10.49	10.31
		CH ₃ CH ₂ OH	1.6/1.6	-9.87	-10.43	-12.01
HCOOCH ₃	1.8/1.9	CH ₃ COOH	1.6/1.7	-16.01	-16.08	-17.14
		CH ₂ OHCHO	2.4/2.4	12.51	11.15	10.10
CH ₂ CHCN	3.9/4.0	CH ₂ CHNC	3.5/3.5	21.2	20.7	21.8
CH ₃ -CC-CN	5.2/5.3	CH ₂ =C=CHCN	4.3/4.4	2.95	2.57	3.76
cyc-C ₃ H ₂	3.3/3.5	l-C ₃ H ₂	4.2/4.4	11.08	11.77	13.75
C ₃ H	3.6/3.6	cyc-C ₃ H	2.3/2.3	1.75	1.05	-1.25
MgNC	5.2/5.3	MgCN	5.2/5.4	1.92	2.32	1.42
HC ₂ CHO	2.8/2.9	cyc-H ₂ C ₃ O	4.0/4.2	4.85	5.21	6.79
SiCN	2.9/3.1	SiNC	2.6/2.7	1.16	1.29	1.54

^abasis set : 6-311G(d,p)

^bbasis set : cc-pVQZ

^cbasis set : cc-pVQZ

Les différences d'énergie ne sont que très peu affectées par la base utilisée et la stabilité des valeurs de moment dipolaire permet de vérifier la cohérence des calculs. Dans la suite, nous discuterons les valeurs obtenues en CCSD(T), car ce sont les meilleures estimations de l'énergie relative des isomères.

III.1.3 Analyse conjuguée théorie/observations

Dans cette section, nous comparons les différences d'énergies obtenues (tableau III.2) avec les abondances relatives observées dans le milieu interstellaire (tableau III.1). Les différents cas sont discutés par ordre chronologique de la première observation du premier isomère détecté.

Le premier couple d'isomères listé, HCO⁺/HOC⁺, correspond à la protonation de la molécule

CO de part et d'autre. L'isomère le plus stable, HCO^+ , est le premier ion polyatomique détecté [44]. Ce résultat peut sembler surprenant au premier abord, car le proton est attaché préférentiellement à l'atome le moins électronégatif. Cependant, la direction du moment dipolaire de CO, donnée par des calculs quantiques de haut niveau [45] permet de rationaliser la stabilité de la protonation sur le carbone. Le fait que le potentiel électrostatique soit plus grand sur le carbone [46] est cohérent avec ce résultat.

HCO^+ est vraisemblablement formé en phase gazeuse : dans les nuages moléculaires froids, il est principalement formé par la réaction entre CO et H_3^+ , alors que dans les régions de photodissociation (PDR), HCO^+ est issu des réactions de C^+ avec H_2O et de CO^+ avec H_2 [47]. Cependant, ces dernières réactions produisent préférentiellement HOC^+ [48]. De plus, HCO^+ et HOC^+ ont des vitesses de destruction différentes dans les différents environnements. Des études théoriques [49] et expérimentales [50] concernant l'isomérisation de HOC^+ en HCO^+ par réaction avec H_2 ont établi qu'elle n'a pas de barrière d'énergie.

Dans ce cas, H_2 joue un rôle de médiateur en formant un complexe $\text{H}_3^+\dots\text{OC}$ qui se réarrange en $\text{OC}\dots\text{H}_3^+$ permettant ainsi le transfert du proton de l'oxygène vers le carbone avec une barrière négligeable au lieu des ~ 40 kcal/mol dans le cas du transfert intramoléculaire.

Le fait que des régions de photodissociation, plus denses et plus chaudes, aient aussi un rapport $[\text{HCO}^+]/[\text{HOC}^+]$ [3] plus bas conforte l'idée selon laquelle l'isomérisation de HOC^+ régit principalement le rapport $[\text{HCO}^+]/[\text{HOC}^+]$ dans les sources astronomiques.

Au début des années 70, un second couple d'isomères, isoélectronique de $\text{HCO}^+/\text{HOC}^+$, HCN/HNC , est détecté [51, 52]. Le rapport d'abondance observé $[\text{HCN}]/[\text{HNC}]$, varie de ~ 300 dans IRC+10216 [12] à $\sim 0,5$ dans TMC-1 [6]. Cette dernière valeur ne va pas dans le même sens que la différence d'énergie calculée (HCN plus stable de ~ 14 kcal/mol). Un examen plus approfondi de cette question sera fait dans la deuxième partie de cette thèse.

Il est toutefois intéressant de noter que d'une part la recombinaison dissociative de HCNH^+ [53] donne HCN et HNC en quantités égales et que d'autre part la réaction d'addition-élimination [54] ($\text{HNC} + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{NCH}$) réduit d'un ordre de grandeur la barrière s'opposant au transfert intramoléculaire de l'hydrogène de l'azote vers le carbone.

Par ailleurs, il n'est pas impossible que des processus hors équilibre jouent un rôle important comme le suggère la variation du rapport $[\text{HCN}]/[\text{HNC}]$ dans les comètes avec leur distance au Soleil [55].

Le premier système conjugué observé, HCCCN [56], possède deux isomères contenant le groupe fonctionnel isonitrile, HCCNC et HNCCC, observés tous les deux dans TMC-1 et IRC+10216. Les rapports d'abondance $[HCCCN]/[HCCNC] \sim 20 - 60$ et $[HCCCN]/[HNCCC] \sim 160 - 450$ dans les nuages moléculaires, de même que les rapports $[HCCCN]/[HCCNC] \sim 20 - 200$ et $[HCCCN]/[HNCCC] \sim 1000$ dans les étoiles AGB, correspondent tout à fait à l'ordre énergétique calculé des isomères, HCCNC et HNCCC étant ~ 27 et ~ 50 kcal/mol respectivement au dessus de l'espèce la plus stable.

L'acétonitrile CH_3CN [57] possède deux isomères qui sont tous deux ~ 25 kcal/mol au dessus de la structure la plus stable. L'isocyanure de méthyle, CH_3NC , a été observé dans Sgr B2 avec un rapport d'abondance $[CH_3CN]/[CH_3NC] > 50$, en accord avec les stabilités relatives. Le troisième isomère est la cétèneimine CH_2CNH , identifiée récemment [18], dans Sgr B2 également. Les auteurs estiment un rapport d'abondance $[CH_3CN]/[CH_2CNH] > 50$ en soulignant qu'une comparaison précise des abondances relatives des isomères de formule brute C_2H_3N nécessiterait des observations interférométriques complémentaires. Cependant, les évaluations des rapports d'abondances sont en accord avec les différences d'énergies calculées par rapport à CH_3CN .

L'acide isocyanique HNCO est longtemps resté le seul isomère connu de sa famille. Au cours de la rédaction de cette thèse, nous avons appris la découverte de l'un de ses isomères, l'acide fulminique HCNO. Cet isomère, situé ~ 70 kcal/mol plus haut en énergie existe en très faible proportion avec un rapport $[HNCO]/[HCNO] > 1000$ dans les Hot Cores [19], ce qui est cohérent avec la valeur de l'écart énergétique. Le fait qu'il n'existe pas de détection certaine de l'isomère HOCN à ce jour, pourtant plus stable que HCNO de ~ 45 kcal/mol pourrait être lié à un phénomène d'adsorption différentielle sur les grains présents dans le milieu, ce qui sera traité dans la deuxième partie de cette thèse.

La formule brute C_2H_4O compte trois isomères observés. L'isomère le plus stable, l'acétaldéhyde, CH_3CHO , a été observé le premier, il y a plus de 25 ans, dans Sgr B2 [58]. L'oxyde d'éthylène, $c-C_2H_4O$, isomère cyclique, qui est ~ 30 kcal/mol plus haut en énergie, a été identifié dans Sgr B2N en 1997 [59]. L'alcool vinylique CH_2CHOH , qui est la forme énol de l'acétaldéhyde, a été identifié récemment dans Sgr B2N [22]. Il est à ~ 10 kcal/mol au dessus de celui-ci. Les auteurs soulignent la difficulté de comparer les abondances, bien que les isomères aient été tous trois détectés dans les mêmes conditions. Les résultats donnent en moyenne des rapports d'abondance $[CH_3CHO]/[CH_2CHOH]/[c-C_2H_4O] = 10/1/1$. Le fait que l'acétaldéhyde CH_3CHO soit l'isomère le plus abondant est en accord avec sa stabilité thermodynamique.

D'après les différences d'énergie mises en jeu, on pourrait s'attendre à ce que l'abondance de CH_2CHOH soit plus grande que celle de $c-C_2H_4O$. Cependant, il est possible que la chimie des

grains joue un rôle important. En effet, l'adsorption à la surface des grains par liaison hydrogène pourrait expliquer une faible abondance.

Deux isomères de formule brute C_2H_6O , l'éther méthylique CH_3OCH_3 [60] et l'éthanol CH_3CH_2OH [61] ont été détectés. Leur rapport d'abondance varie avec la source étudiée. En effet, $[CH_3OCH_3]/[CH_3CH_2OH]$ vaut ~ 1 dans W51M et Sgr B2, et ~ 30 dans Orion-KL. Ces premiers résultats sont contradictoires avec les énergies relatives, CH_3OCH_3 étant ~ 12 kcal/mol au dessus de CH_3CH_2OH .

Des mesures plus récentes dans des "hot cores" ont mis en évidence une abondance supérieure de CH_3CH_2OH d'un facteur 3 par rapport à CH_3OCH_3 en accord cette fois-ci avec les données énergétiques. La technique utilisée pour déterminer les abondances relatives pourrait fournir une explication plausible de ces différences. En effet, les spectres radio, qui ont permis la découverte de la plupart des molécules interstellaires connues à ce jour, ne concernent que les molécules libres. Ainsi, toute molécule collée sur le manteau de glace des grains ou sur les poussières ne pourrait être vue. Cette hypothèse sera considérée en détail dans la seconde partie de la thèse.

Le formiate de méthyle, $HCOOCH_3$, est le premier ester détecté [62]. Deux de ses isomères ont également été observés : l'acide acétique CH_3COOH [27], qui conduit à la glycine en laboratoire par addition de NH_2^+ , et le glycolaldéhyde CH_2OHCHO [63], premier sucre. Les observations donnent une estimation du rapport d'abondance $[CH_3COOH]/[HCOOCH_3]/[CH_2OHCHO]$ à 1/50/50 en moyenne. Le fait que CH_3COOH ait la plus faible abondance par rapport à ses isomères n'est pas cohérent avec l'ordre énergétique des trois molécules. Ici également, on peut envisager que les abondances observées soient faussées par un phénomène de collage sur les grains. Ce point sera abordé dans la seconde partie de la thèse.

Deux composés comportant trois atomes de carbone et un groupement CN ont été identifiés dans le hot core de Sagittarius B2 : le dérivé cyané CH_2CHCN et son isomère isocyané CH_2CHNC dont le rapport des abondances ~ 200 est en accord avec la différence d'énergie de ~ 20 kcal/mole.

On trouve deux isomères contenant quatre atomes de carbone et un groupement cyano, le méthylcyanoacétylène CH_3C_2CN [64], et le cyanoallène CH_2CCHCN [33]. Les observations dans la direction de TMC-1 ont conduit à un rapport d'abondance $[CH_3C_2CN]/[CH_2CCHCN] \sim 0,25$, ce qui est surprenant au vu de la plus grande stabilité du méthylcyanoacétylène. Il n'y a pas d'explication simple à ces résultats, et s'ils sont confirmés, cela pourrait signifier que les structures acétyléniques et alléniques sont obtenues via des routes chimiques différentes.

Une des molécules les plus curieuses jamais découvertes est le carbène cyclique $c-C_3H_2$ [65],

omniprésente dans le milieu interstellaire. Elle est ~ 13 kcal/mol plus stable que son isomère linéaire de structure allénique $l\text{-CH}_2\text{CC}$ [66]. Le rapport d'abondance $[c\text{-C}_3\text{H}_2]/[l\text{-CH}_2\text{CC}]$ varie selon le type de source observé mais reste très supérieur à 1, ce qui est tout à fait en accord avec la plus grande stabilité de la molécule cyclique.

Un autre couple cyclique/linéaire d'isomères diffère du précédent d'un atome d'hydrogène. L'isomère linéaire $l\text{-C}_3\text{H}$ [65] a été découvert avant la molécule cyclique $c\text{-C}_3\text{H}$ [67]. Le rapport d'abondance $[c\text{-C}_3\text{H}]/[l\text{-C}_3\text{H}]$ a été déterminé à plusieurs positions le long des filaments de TMC-1. Les valeurs obtenues sont réparties entre 5 et 13, avec une moyenne de 8,7. Dans les régions de photodissociation, ce rapport a été évalué à ~ 2 .

Le fait que les abondances dépendent de l'environnement local est cohérent avec l'étude récente de la réaction possible de formation [68] : $\text{C} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow l\text{-C}_3\text{H} + \text{H} / c\text{-C}_3\text{H} + \text{H}$.

Du point de vue théorique, la différence d'énergie est très faible. D'après notre meilleure estimation (CCSD(T)/cc-pVQZ), l'isomère cyclique est plus stable de ~ 1 kcal/mol, ce qui est compris entre la valeur obtenue par extrapolation de la valeur CCSD(T) avec une base complète [68] ($\sim 2,6$ kcal/mol) et celle obtenue par extrapolation à la limite de l'interaction de configuration complète [69] ($\sim 0,88$ kcal/mol).

Toutes les valeurs du rapport $[c\text{-C}_3\text{H}]/[l\text{-C}_3\text{H}]$ déduites des observations sont supérieures à 1, relativement proche de l'unité, ce qui s'accorde avec la faible différence d'énergie calculée entre les deux isomères.

Les premiers isomères contenant un métal, le magnésium, présentent une structure non-intuitive. L'isocyanure MgNC [38, 39] est plus abondant que le cyanure MgCN [70]. La différence d'énergie calculée de $\sim 1,4$ kcal/mol est cohérente avec le rapport d'abondance $[\text{MgNC}]/[\text{MgCN}] = 20$, déduit (mais probablement surestimé) des dernières observations de IRC+10216.

Un composé contenant un groupe carbonyle conjugué à une triple liaison, HC_2CHO , a été détecté, tout d'abord dans TMC-1 [71]. L'isomère cyclique correspondant, la cyclopropénone $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ a été identifié plus tard dans Sgr B2(N), en même temps que deux autres aldéhydes [40]. Le rapport d'abondance entre les deux isomères de l'ordre de ~ 5 en faveur de la structure linéaire est cohérent avec l'écart énergétique de ~ 7 kcal/mol entre les isomères.

Les isomères contenant du silicium, le cyanure SiCN [43] et l'isocyanure SiNC [42], ont été détectés avec un rapport d'abondance $[\text{SiCN}]/[\text{SiNC}] \sim 1$ dans IRC+10216. L'abondance similaire des deux isomères est cohérente avec leur faible différence d'énergie de ~ 1 kcal/mol.

III.1.4 Enoncé du Principe d'Énergie Minimale

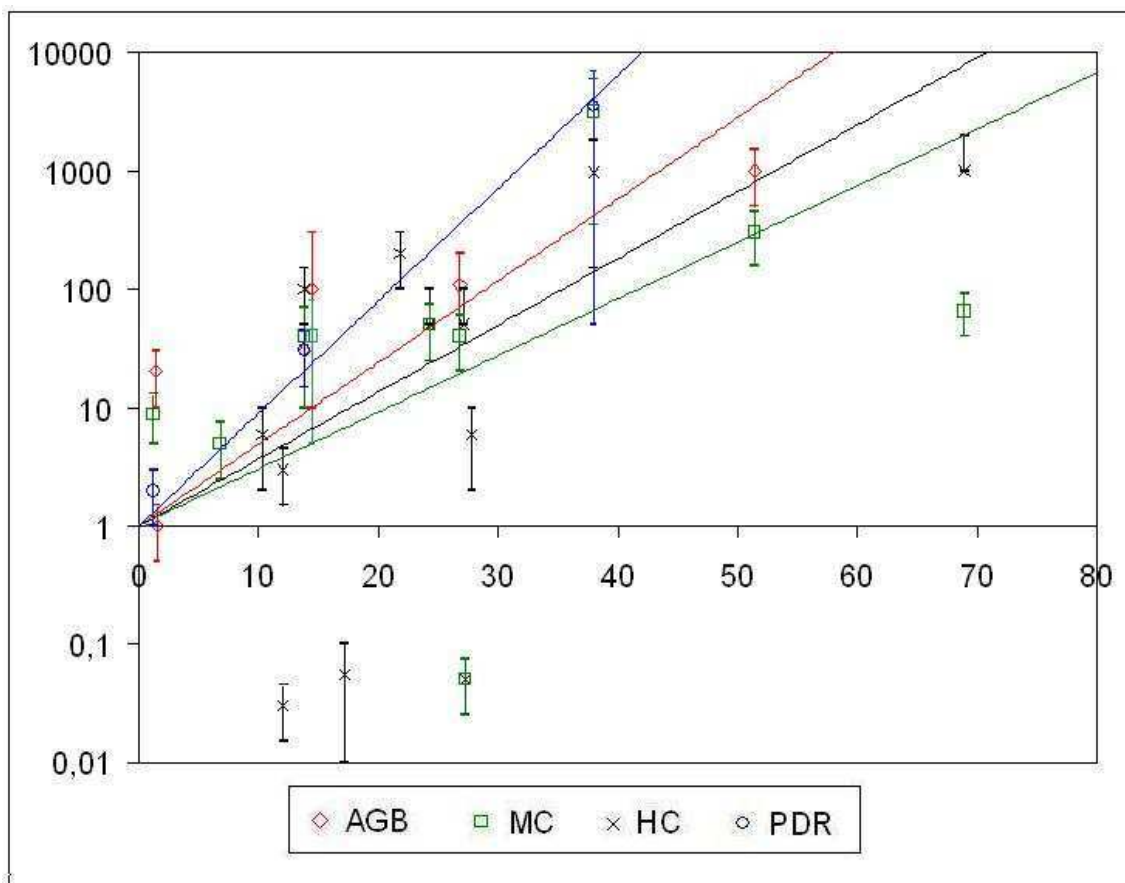


FIG. III.1 – Rapports d'abondance mesurés (échelle logarithmique) en fonction de la différence d'énergie (en kcal/mol) de chaque isomère par rapport au composé le plus stable de la famille.

Une vue synthétique de l'ensemble des résultats exposés ci-dessus est donnée sur la figure III.1. Chaque point représente la valeur moyenne (pour un type de source) du rapport d'abondance entre le composé le plus stable et son isomère considéré en fonction de la différence d'énergie entre ces deux isomères. Les intervalles de valeurs pour les rapports d'abondance (tableau III.1) sont également reportés. Lorsque nous ne disposons que d'une seule valeur du rapport d'abondance, un intervalle correspondant à une incertitude de 100% est reporté. La valeur correspondant au couple $\text{CH}_3\text{CCCN}/\text{CH}_2\text{CCHCN}$ n'a pas été reportée dans la figure car une abondance déterminée sur une seule raie ne peut être considérée comme une valeur confirmée.

En dépit des incertitudes relativement grandes sur les abondances mesurées, cette figure illustre l'existence d'une corrélation entre la différence d'énergie entre un isomère donné et l'isomère le plus stable et le rapport des abondances de ces mêmes isomères. On distingue

clairement sur la figure les exceptions relevées précédemment ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et CH_3COOH) dont l'abondance relative par rapport à un isomère moins stable est inférieure à 1. En se plaçant dans l'hypothèse simple d'une corrélation quasi linéaire et en ne tenant pas compte de ces exceptions, on peut tracer des droites de régression, représentées pour chaque type de source sur la figure III.1. On peut noter que la pente varie légèrement avec le type de source considéré (donc avec les conditions de température et de densité du milieu observé).

Nous posons alors le *Principe d'Énergie Minimale* selon lequel :

- i) *l'isomère le plus stable est également le plus abondant.*
- ii) *il existe une relation entre le rapport d'abondance de l'isomère le plus stable aux autres isomères de même formule brute et la différence d'énergie entre les deux isomères : plus cet écart énergétique est important, plus le rapport d'abondance est élevé.*

On peut donc déduire de cette étude que la différence d'énergie entre isomères est primordiale pour déterminer le rapport de leurs abondances. Il n'y a que 2 molécules faisant exception sur les 15 familles d'isomères détectées à ce jour. Cette conclusion n'est pas évidente a priori dans un environnement tel que le milieu interstellaire, où le fait que l'on soit à l'équilibre thermodynamique est pour le moins discutable compte tenu de la densité de matière de $\sim 10^{-3}$ - 10^{-6} .

On pense généralement que les différents isomères de même formule chimique sont les produits de chemins de formation et de destruction différents. A contrario, le Principe d'Énergie Minimale (PEM) suggère que ces chemins de formation et de destruction ne jouent qu'un rôle secondaire. Trois raisons possibles, au moins, pourraient expliquer les résultats observés :

- i) les isomères de même formule générique ont un intermédiaire commun sur leur chemin de formation et le rapport de branchement à partir de cet intermédiaire détermine les abondances relatives des produits dans le milieu.
- ii) il existe un mécanisme d'équilibration après que la formule générique a été atteinte : isomérisation interne avec une faible barrière d'activation, isomérisation assistée ou isomérisation catalytique à la surface des grains/glaces. Un tel mécanisme requiert un équilibre thermodynamique local (LTE) au temps de l'équilibration [72, 73].
- iii) il se produit un phénomène de déplétion sélective d'un isomère par rapport à l'autre.

Vraisemblablement, c'est une conjonction de ces facteurs, pondérée par l'environnement, qui conduit aux abondances observées selon le type d'objet.

Le cas (i) est typiquement celui de HCN/HNC dont l'intermédiaire commun HCNH^+ conduit

à un rapport d'abondance ~ 1 dans les nuages moléculaires froids, la réaction de recombinaison dissociative $\text{HCNH}^+ + \text{e}^-$ fournissant autant de HCN que de HNC.

Le cas (ii) est représenté par le couple HCO^+/HO^+ pour lequel le médiateur H_2 permet l'isomérisation en effaçant la barrière d'activation.

Le cas (iii) est celui où l'observation d'un isomère susceptible de se coller sur une surface par liaison hydrogène peut être faussée, et la détermination de son abondance sous-estimée. Par exemple, dans le cas du couple éthanol/éther méthylique, seul l'éthanol possède un H acide capable de former une liaison hydrogène avec une surface.

III.1.5 Les exceptions au PEM

Les exceptions au PEM concernent deux familles d'isomères :

- La première des exceptions est celle de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCN}$ qui a été trouvée 4 fois plus abondant que son isomère CH_3CCCN [33]. Cette anomalie serait le fruit de chemins de formation totalement déconnectés, sans équilibrage possible, ni en phase gazeuse ni sur les grains ; ceci paraît curieux compte tenu des contre-exemples observés dans les nuages moléculaires. Il faut noter que l'abondance de $\text{CH}_3\text{-CC-CN}$ est basée sur une seule transition observée, ce qui est loin d'être suffisant ; cette anomalie au PEM demande à être confirmée par d'autres observations.
- La seconde exception au PEM concerne le cas de l'acide acétique, (CH_3COOH), du formiate de méthyle (HCOOCH_3) et du glycolaldéhyde (CH_2OHCHO). Selon nos calculs, l'acide acétique est l'isomère le plus stable. Cependant, dans tous les objets où il a été recherché, l'acide acétique présente une abondance au moins dix fois plus faible que le formiate de méthyle et le glycolaldéhyde. Aucun chemin de formation efficace du formiate de méthyle en phase gazeuse n'ayant pu être mis en évidence [74], la conclusion logique est que cette molécule doit se former à la surface des grains. Comme il en est de même des autres isomères, il est raisonnable de penser que le collage de ces molécules pourrait être différent. Ce point, qui relève du cas (iii), est présenté dans la seconde partie de la thèse.

En supposant que la deuxième exception est effectivement liée à des liaisons hydrogènes avec la surface des grains, on peut dire qu'il n'y a pas de "vraie" exception au "Principe d'Énergie Minimale" (PEM).

Ce principe d'énergie minimale sera appliqué dans la suite afin d'analyser la possibilité de détection de différentes familles de molécules complexes à l'origine de processus prébiotiques.

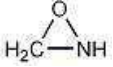
III.2 Les molécules prébiotiques

III.2.1 La liaison peptidique

III.2.1.1 Le formamide

Le formamide NH_2CHO est la molécule la plus simple contenant une liaison peptidique. Elle a été identifiée dans Sgr B2 [75]. Aucun isomère de cette espèce n'a encore été détecté dans le milieu interstellaire. L'étude systématique de la stabilité relative des isomères de formule brute $[\text{CH}_3\text{ON}]$, effectuée précédemment au laboratoire dans le cadre d'une étude concernant la liaison peptidique et ses analogues soufrés et phosphorés [76], dont les résultats sont reportés dans le tableau III.3, peut fournir une explication probable.

Tab. III.3 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères du formamide NH_2CHO . Les différences d'énergie tiennent compte de la ZPE.

Molécule	$\mu^{a/b}$	ΔE^a	ΔE^b	ΔE^c
NH_2CHO	3.9/3.9	0.0	0.0	0.0
NHCHOH	1.0/1.0	13.4	12.9	10.8
CH_2NOH	0.2	51.0		
CH_3NO	2.4	62.8		
CH_2NHO	3.4	61.6		
	2.6	74.1		

^aB3LYP/basis set : 6-311G(d,p)

^bB3LYP/basis set : cc-pVQZ

^cCCSD(T)/basis set : cc-pVQZ

Le système $[\text{CH}_3\text{NO}]$ possède six isomères stables : cinq possèdent un enchaînement linéaire des trois atomes lourds, le dernier est une molécule cyclique. Le système le plus stable est sans conteste le formamide. L'isomère suivant sur l'échelle énergétique, $\text{HN}=\text{CH}-\text{OH}$, possède la même connectivité N-C-O ; il correspond à la forme énolique du formamide (11 kcal/mol plus haut en énergie).

Le troisième isomère, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ est la forme oxime. Les deux isomères suivants sont des oxydes d'azote : la nitrone, $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}-\text{O}$, et le composé nitroso $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$ correspondant. Le dernier isomère est une forme cyclique. On peut remarquer que les deux systèmes possédant la connectivité N-C-O, c'est-à-dire l'enchaînement d'atomes qui conduit à une structure prébiotique, sont de loin les plus stables. Les autres connectivités sont à plus de 50 kcal/mol au-dessus du formamide.

La différence d'énergie entre le formamide NH_2CHO et sa forme énolique NHCHOH est similaire à celle qui existe entre l'acétaldéhyde CH_3CHO et sa forme énolique CH_2CHOH . De plus, on peut noter que le moment dipolaire des deux formes énoliques est proche de 1 Debye.

Ainsi, l'énol du formamide devrait être la prochaine molécule de cette famille à être détectée et l'on pourrait prédire un rapport d'abondance $[\text{NH}_2\text{CHO}]/[\text{NHCHOH}]$ du même ordre de grandeur que $[\text{CH}_3\text{CHO}]/[\text{CH}_2\text{CHOH}]$, c'est-à-dire de l'ordre de 10.

III.2.1.2 L'acétamide

En ajoutant un carbone et deux hydrogènes au jeu d'atomes constitutifs du formamide, on peut obtenir un modèle plus complexe de liaison peptidique. Une étude complète des 13 isomères d'intérêt prébiotique de formule brute $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ a été réalisée. Les résultats sont reportés dans le tableau III.4 et illustrés dans la figure III.2.

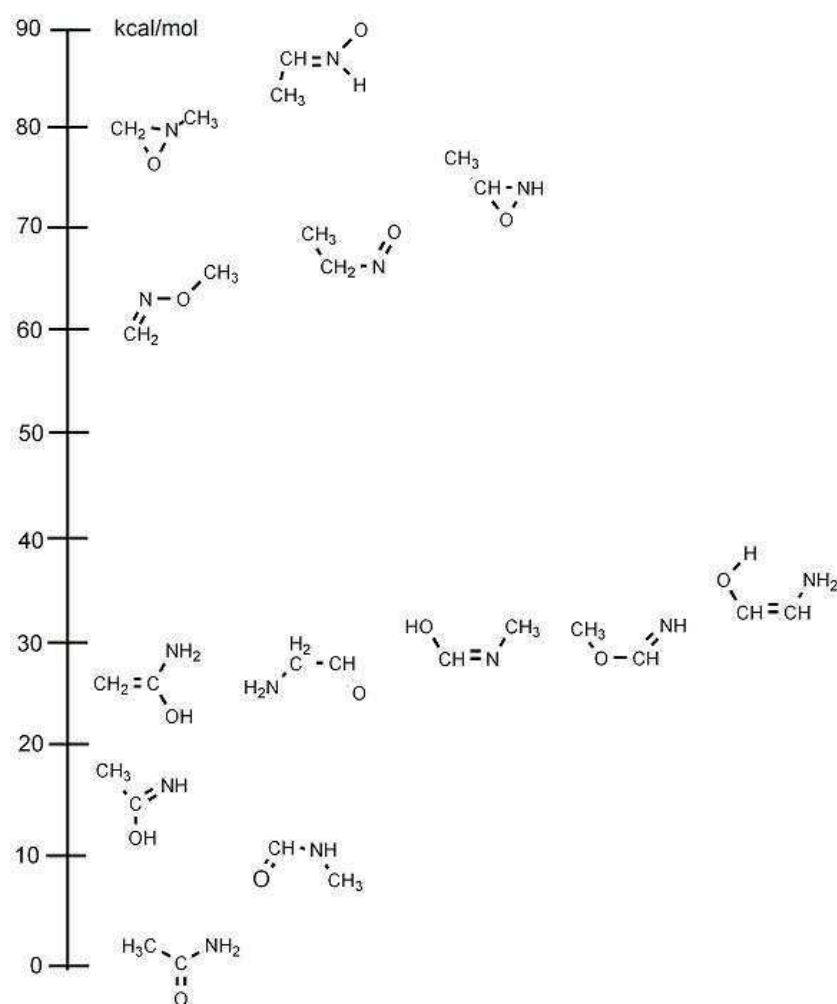


FIG. III.2 – Echelle énergétique (kcal/mole) des isomères $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$

Les deux isomères les plus stables contiennent la liaison peptidique. L'acétamide CH_3CONH_2 , qui est le plus bas en énergie, a été identifié [77] dans Sgr B2. Le N-méthyl formamide CH_3NHCHO est le deuxième sur l'échelle énergétique, ~ 10 kcal/mol au dessus, une différence

Tab. III.4 – Stabilité relative (kcal/mol) and moments dipolaires(Debye) des isomères de l'acétamide CH₃CONH₂ calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	3.8	0.0
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	3.9	10.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.7	15.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.1	26.1
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	2.7	27.2
$\text{HO}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$	2.3	27.7
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.7	28.1
$\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$	2.3	32.0
$\text{CH}_2=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_3$	0.2	63.5
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}=\text{O}$	2.5	67.0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	2.5	72.5
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}^{\text{CH}_3} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	2.5	80.0
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}-\text{O}$	1.6	88.8

d'énergie confirmée par le calcul CCSD(T)/cc-pVQZ. En troisième position, à ~ 16 kcal/mol au dessus de l'acétamide, on trouve la forme tautomère CH₃COH=NH. Il est intéressant de noter que l'acétaldéhyde NH₂CH₂CHO, qui est un précurseur possible de la glycine, se trouve à plus de 1eV au dessus de l'acétamide. Toutes les molécules contenant une liaison NO sont $\sim 2 - 3$ eV au dessus de ceux contenant une liaison peptidique, et ne seront pas considérés comme des candidats possibles pour la détection.

Avec un moment dipolaire de 3,9 Debye, proche de celui de l'acétamide, le N-méthyl formamide pourrait être la prochaine molécule détectée contenant une liaison peptidique.

III.2.1.3 Le propanamide

Une étape supplémentaire vers la complexité est atteinte en ajoutant un autre groupement CH₂ à la structure précédente, conduisant à la formule brute C₃H₇NO. La même étude systématique des isomères d'intérêt prébiotique a été menée, conduisant aux résultats présentés dans le tableau III.5 et illustrés dans la figure III.3.

Tab. III.5 – Stabilité relative(kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères du propanamide calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
	3.6	0.0
	3.7	4.1
	3.8	8.7
	2.1	18.6
	2.7	21.6
	1.2	22.4
	1.7	24.6
	0.8	26.0
	2.0	26.0
	2.5	28.4
	3.5	31.0
	2.9	31.3
	1.7	32.5
	1.0	32.6
	2.6	35.8
	2.1	37.7
	2.1	40.4
	0.7	46.9
	4.0	57.2
	0.7	58.4
	3.5	60.6
	2.6	65.4
	2.7	67.2
	2.4	72.6
	2.4	76.3

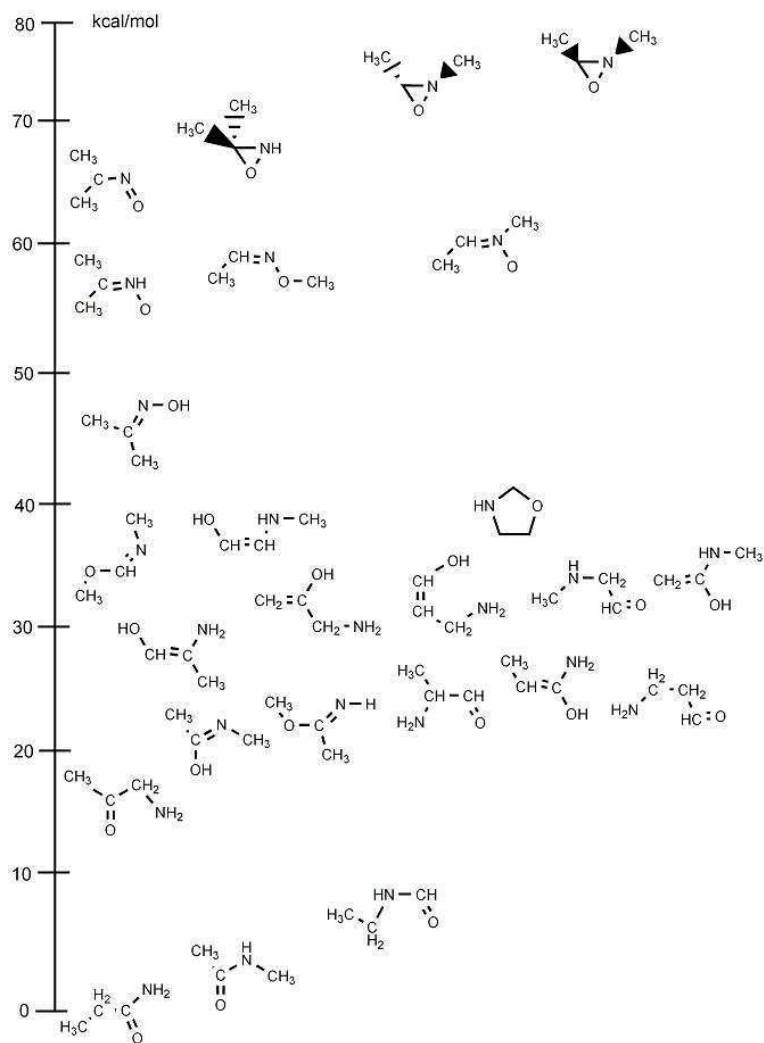


FIG. III.3 – Echelle énergétique (kcal/mole) des isomères de C_3H_7NO

Les trois isomères les plus stables contiennent une liaison peptidique. Le propanamide $CH_3CH_2CONH_2$ est l'isomère le plus stable, suivi du N-méthyl acétamide $CH_3CONHCH_3$ et du N-éthyl formamide CH_3CH_2NHCHO . Les trois isomères se trouvent dans un intervalle de ~ 9 kcal/mol. Plus l'atome d'azote est substitué, moins l'amide correspondant est stable. Cela va dans le même sens que dans la série précédente, où CH_3CONH_2 était plus stable que CH_3NHCHO .

Les molécules dont le groupement carbonyle n'est pas substitué (-CHO) sont moins stables de $\sim 9 - 10$ kcal/mol par rapport à celles qui comportent un substituant alkyle (-CO-R). Cette tendance est identique pour les structures C_2H_5NO et C_3H_7NO . Les énergies des structures énoliques sont supérieures à celles des amides correspondants d'au moins ~ 15 kcal/mol. Toute structure contenant une liaison NO possède une énergie plus de 2 eV au dessus de celle de l'amide le plus stable.

On peut donc conclure de cette étude systématique que les structures les plus stables sont celles qui contiennent une liaison peptidique. Cela montre sans ambiguïté que la liaison peptidique que l'on trouve dans les systèmes biologiques conduit à la structure moléculaire de plus basse énergie. Ce n'est donc pas par hasard que ces systèmes prébiotiques sont les seuls observés : ce sont simplement les plus stables que l'on puisse former.

Dans les 2 premières séries, la molécule la plus stable (respectivement NH_2CHO et CH_3CONH_2) a été détectée dans le milieu interstellaire. Cela confirme que la molécule la plus stable est toujours observée. Ainsi, on peut s'attendre à ce que le propanamide, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, qui est l'isomère le plus stable de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, soit détectée très prochainement.

D'autre part, il est bien connu que les aminoaldéhydes sont d'importants précurseurs des acides aminés. En effet, une réaction d'oxydation transforme le groupement aldéhyde en acide carboxylique. On note que la différence d'énergie de ~ 1 eV entre le précurseur de l'alanine, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, et l'amide le plus stable correspondant, est la même qu'entre le précurseur de la glycine, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, et l'acétamide. Une telle différence d'énergie jette le doute sur le fait que les acides aminés puissent être obtenus par oxydation dans le milieu interstellaire, à moins que cela n'ait eu lieu sur les grains, ce qui reste à prouver.

III.2.2 Les détections discutées

III.2.2.1 La dihydroxyacétone

La dihydroxyacétone (DHA), $\text{CO}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, est un monosaccharide ou sucre, plus précisément un triose, car elle est composée de 3 atomes de carbone. Elle est couramment utilisée en cosmétique, notamment pour l'élaboration des autobronzants actuels. Les monosaccharides sont des aldéhydes et des cétones polyhydroxylés, appelés respectivement aldoses et cétooses, de formule générale $\text{H}-(\text{CHOH})_k-\text{CHO}$ et $\text{H}-(\text{CHOH})_l-\text{CO}-(\text{CHOH})_m$, respectivement. La DHA est utilisée dans de nombreuses voies biologiques dont la production de l'ATP, et est synthétisée par glycolyse.

La découverte de la dihydroxyacétone dans Sgr B2 (N-LMH) a été annoncée récemment [78] puis rapidement contestée [79]. C'est dans ces circonstances que nous avons entrepris une étude des isomères de la DHA, afin d'avoir d'avantage d'informations sur l'aspect énergétique de ce problème. L'étude des isomères possibles d'intérêt prébiotique de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ a été effectuée afin d'obtenir leur stabilité relative. Les résultats concernant les 8 isomères les plus stables sont reportés dans le tableau III.6 et illustrés dans la figure III.4.

Les deux structures les plus stables contiennent toutes deux un groupement acide carboxylique

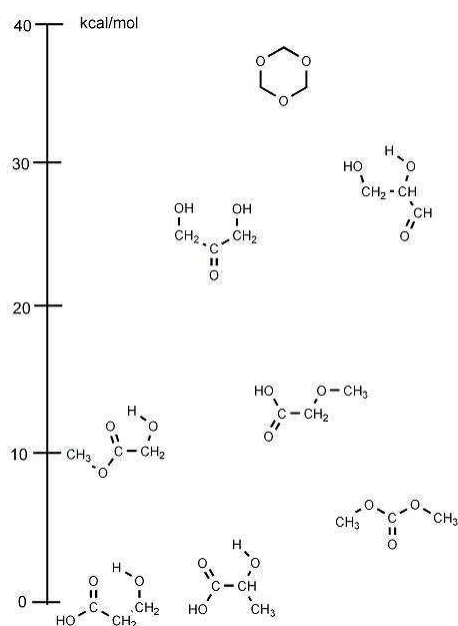



FIG. III.4 – Echelle énergétique (kcal/mole) des isomères $C_3H_6O_3$

libre. L'acide hydroxypropanoïque CH_2OHCH_2COOH est l'isomère le plus stable, suivi de l'acide lactique $CH_3CHOHCOOH$ ~ 2 kcal/mol au dessus. En troisième position se trouve le diméthyl carbonate $CO(OCH_3)_2$ ~ 6 kcal/mol au dessus du composé le plus stable, puis l'hydroxy éthanoate de méthyle $CH_2OHCOOCH_3$ ~ 5 kcal/mol plus haut. Le suivant sur l'échelle énergétique est l'acide méthoxyacétique CH_3OCH_2COOH à ~ 13 kcal/mol.

TAB. III.6 – Stabilité relative (kcal/mol) et moments dipolaires (Debye) des isomères de la 1,3-dihydroacétone $CO(CH_2OH)_2$ calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$HO-CH_2-CH_2-C(=O)-OH$	2.6	0.0
$HO-CH(CH_3)-C(=O)-OH$	4.9	1.7
$CH_3-O-C(=O)-O-CH_3$	0.3	5.7
$CH_3-O-C(=O)-CH_2-OH$	3.0	10.6
$CH_3-O-CH_2-C(=O)-OH$	5.1	12.8
$HO-CH_2-C(=O)-CH_2-OH$	3.4	26.7
$HO-CH_2-CH(OH)-CHO$	2.6	28.5
	2.0	36.9

La dihydroxyacétone $\text{CO}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ et le glycéraldéhyde $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$, le cétose et l'aldose les plus simples, sont proches en énergie, vers ~ 28 kcal/mol. Cette différence d'énergie a été confirmée par un calcul au niveau CCSD(T)/cc-pVQZ.

La dihydroxyacétone est thermodynamiquement beaucoup moins stable que plusieurs de ses isomères. Ainsi, sa formation en phase gazeuse nécessiterait un chemin réactionnel très spécifique sans connexion avec les autres structures. Les observations de molécules complexes dans la direction de proto-étoiles de faible masse [30, 80], où les échelles de temps dynamiques sont courtes, et une étude parallèle des réactions potentielles conduisant à HCOOCH_3 semblent indiquer des synthèses sur le manteau des grains [74]. Il est intéressant de noter que les composants de tous ces systèmes, CO , HCOOH , CH_3OH sont des constituants abondants de ces mêmes manteaux [78]. Si la détection de la dihydroxyacétone était confirmée, d'autres isomères devraient aussi être observés. Cependant, toutes ces molécules possèdent des atomes d'hydrogène acides capables d'interagir par liaison hydrogène avec les grains où elles sont formées. Ainsi, la majeure partie des molécules resterait collée sur les grains, et seul le carbonate de méthyle $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$, qui n'a pas de H acide pouvant former des liaisons hydrogène, serait en phase gaz. Malheureusement, son moment dipolaire (0,3 Debye) est probablement trop faible pour la détection radio.

Ainsi, la détection de la dihydroxyacétone, qui est actuellement mise en doute pour des raisons de confusion de raies et d'absence de certaines raies, est également discutable du point de vue énergétique.

III.2.2.2 La glycine

La glycine est le plus simple des acides aminés. Sa détection dans le milieu interstellaire aiderait à mieux comprendre l'exobiologie du système solaire et les processus chimiques prébiotiques de la Terre primitive.

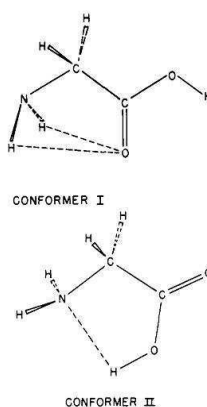


Fig. III.5 – Conformères I et II de la glycine [81]

Le premier spectre de la glycine observé en laboratoire a été celui d'un conformère de haute énergie (appelé ultérieurement conformère II, voir figure III.5) [82, 83]. Le conformère I a été analysé plus tard [81]. Lovas et al. [84] ont montré que le conformère I de la glycine est 705cm^{-1} (1012K) plus bas en énergie que le conformère II, et que leurs moments dipolaires sont respectivement 0,9 D et 5,4 D. Étant donné que l'intensité des raies moléculaires est proportionnelle au carré du moment dipolaire, le conformère II serait plus facilement détecté. En laboratoire, le spectre du conformère II domine à cause de son grand moment dipolaire et de la grande température dans la cellule ($\geq 450\text{K}$). L'intensité des raies des deux conformères s'égalise à $\sim 285\text{K}$. Ainsi, si la température d'une source moléculaire interstellaire est inférieure à 100K, les transitions du conformère I de la glycine seraient les raies les plus probablement détectées.

Après les premières mesures expérimentales, les recherches de la glycine dans le milieu interstellaire ont commencé. Dans les années 80, plusieurs tentatives de détection du conformère I [85, 86] et du conformère II [87–89] ont été effectuées avec des télescopes à élément unique. Chacune d'elles a conduit, non pas à l'observation de la glycine, mais à une limite haute de détection. L'étude approfondie effectuée par Combes et al. [90] dans la direction d'Orion et de Sgr B2 a donné les limites hautes de densité de colonne des conformères I et II de la glycine. Les auteurs précisent que la limite haute qu'ils ont obtenue ne peut être diminuée, car ils ont atteint la limite de confusion de raies, c'est-à-dire que leur sensibilité spectrale est limitée par une forêt de raies d'émission faibles non identifiées qui masquent les fréquences de la glycine. Ils concluent que cette confusion de raies dans le spectre millimétrique, en particulier dans la position d'Orion, pourrait rendre impossible la détection de la glycine, car les raies de celle-ci seraient en dessous de la limite de confusion. La première tentative de détection à l'aide d'un réseau interférométrique reportée par Snyder [91, 92] indique la détection possible d'une transition de la glycine dans Sgr B2(N). Les auteurs émettent cependant des réserves à cause des incertitudes sur la fréquence de repos de la raie de la glycine et sur les constantes de vitesse dans Sgr B2(N) mais aussi à cause de la confusion avec d'autres raies. Les recherches de la glycine dans la proto-étoile de type solaire IRAS16293-2422 par Ceccarelli et al. [93] ainsi que celles de Hollis et al. [94, 95] dans la direction de Sgr B2(N-LMH) et de OMC-1 ont donné des résultats négatifs. En 2003, Kuan et al. [96] ont reporté la détection du conformère I de la glycine dans Sgr B2(N-LMH), Orion KL et W51 e1/e2. Cette détection a alors été discutée, tout d'abord par Snyder [97], qui a conclu que, si la glycine était présente dans ces noyaux chauds compacts, alors elle ne pourrait l'être que sous la forme la plus énergétique, le conformère II. Puis les résultats de Jones [98] et Cunningham [99] ont montré que le conformère II n'est pas présent dans le gaz étendu aux niveaux détectés par Kuan pour le conformère I. Ainsi, la présence dans l'espace de la glycine reste à confirmer.

Nous avons étudié la question du point de vue énergétique. La glycine possède 17 isomères.

Les énergies relatives de la glycine et de ses isomères qui auraient pu jouer un rôle important dans la chimie prébiotique sont reportés dans le tableau III.7.

TAB. III.7 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de la glycine. Les différences d'énergie tiennent compte de la ZPE.

Molecule	μ	ΔE	ΔE	ΔE
	B3LYP ^{a/b}	B3LYP ^a	B3LYP ^b	CCSD(T) ^c
CH ₃ NHCOOH	2.4/2.5	0.0	0.0	0.0
CH ₃ OC(NH ₂)O	2.4/2.4	4.7	4.4	4.9
NH ₂ CH ₂ COOH	1.2/1.1	10.6	10.3	8.8
HOCH ₂ C(NH ₂)O	4.4/4.4	12.0	10.6	10.3
HOCH ₂ NHCHO	3.1/3.1	18.0	17.0	16.7
NH ₂ CH ₂ OCHO	1.7/1.8	18.1	18.0	17.7
NH ₂ CH(OH)CHO	1.6/1.7	30.8	29.9	27.6
NH ₂ CH=C(OH) ₂	1.3/1.3	33.1	31.8	30.7

^abasis set : 6-311G(d,p)

^bbasis set : cc-pVQZ

^cbasis set : cc-pVQZ

Nous avons écarté les isomères cycliques ainsi que ceux contenant une liaison NO, qui sont tous supposés être de bien plus haute énergie, d'après les études précédentes sur la liaison peptidique [76].

Il est clair que l'isomère le plus stable n'est pas la glycine. C'est l'acide méthyl carbamique CH₃NHCOOH. A notre connaissance, cet isomère n'a pas été observé dans le milieu interstellaire, et aucune limite haute de son abondance n'a été donnée. Le second sur l'échelle énergétique est CH₃OC(NH₂)O (~5 kcal/mol au dessus). La glycine est en troisième position avec une énergie relative de ~9 kcal/mol (confirmée en CCSD(T)/cc-pVQZ). Nous avons vérifié que le conformère le plus stable de la glycine correspond bien au conformère I décrit par Suenram et al. [81].

Il est intéressant de noter que les systèmes contenant un groupement -COOH ou -CONH₂ sont plus stables que les systèmes contenant un groupement -CHO. La forme énolique de la glycine, NH₂CH=C(OH)₂, est très haute en énergie.

L'application du Principe d'énergie minimale à la glycine suggère que l'échec dans la recherche de la glycine dans le milieu interstellaire est logique et devrait continuer jusqu'à ce que les limites observationnelles permettent l'observation d'abondances beaucoup plus faibles. De plus, on peut noter que la glycine peut former des liaisons hydrogène avec la surface des grains, ce qui diminue d'autant plus les chances de l'observer. Le meilleur candidat à l'observation est l'acide méthyl carbamique, qui a de plus un moment dipolaire relativement important de ~2,5 Debye, même si son intérêt exobiologique est moindre.

III.3 Conclusion

Cette étude, qui montre que, à part quelques exceptions, les structures moléculaires les plus stables ont toujours été observées et que leurs abondances sont les plus grandes, suggère qu'un Principe d'Énergie Minimale gère in fine les abondances des molécules interstellaires. Il est bien connu que la chimie varie considérablement d'un objet à un autre. Le fait que l'isomère le plus stable soit toujours observé avec la plus grande abondance est une forte indication qu'un équilibre thermodynamique local gère les abondances. Ceci n'implique pas que le LTE soit réalisé dans les conditions des observations aujourd'hui, mais qu'il l'a été au moment où ces systèmes sont nés. De tels modèles ont été proposés dans le passé [72], puis réactualisés [100, 101].

On trouve les exceptions dans les cas où des liaisons hydrogènes sont possibles avec les grains, ce qui maintiendrait en partie les molécules à leur surface.

L'autre cas particulier remarquable est le couple d'isomères HCN/HNC dont les abondances sont grandement gouvernées par la recombinaison dissociative de l'ion HCNH^+ , loin de faire partie d'une chimie de la surface de potentiel de l'état fondamental.

En considérant que l'abondance des molécules du milieu interstellaire est gouvernée par ce principe d'énergie minimale, on peut estimer les possibilités d'observation, ou de non observation, de molécules organiques relativement complexes. Ainsi :

- Les molécules contenant une liaison peptidique, c'est-à-dire les amides, étant les composés les plus stables que l'on puisse former à partir des systèmes $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}]$, le prochain modèle peptidique à rechercher pourrait être le N-méthyl formamide CH_3NHCHO dont le moment dipolaire de ~ 4 Debye devrait être assez grand pour la détection. Le propanamide est le candidat à la détection le plus probable avec une chaîne carbonée plus grande.
- la détection de la dihydroxyacétone est douteuse du point de vue énergétique, ce qui s'ajoute au désaccord mis en évidence sur l'interprétation des spectres observés. De plus, la présence de deux hydrogènes acides pourrait permettre à la molécules de rester attachée à la surface des grains interstellaires par liaison hydrogène (tout particulièrement dans des milieux froids). L'acide hydracrylique, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$, serait potentiellement un meilleur candidat selon le critère énergétique, mais possède lui aussi une structure propice à la formation de liaisons hydrogène. En définitive, le carbonate de méthyle $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$, bien que légèrement plus haut en énergie, est un candidat à considérer car c'est le premier isomère ne possédant pas de H acide capable de former une liaison hydrogène. Il ne serait donc pas déplété sur les grains.

- La glycine, objet des recherches les plus intenses, n'est pas favorisée thermodynamiquement. De plus, si celle-ci est formée sur les manteaux de glace, elle pourrait très bien rester collée sur les grains, éventuellement sous forme zwitterionique $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Dans ces conditions, CH_3NHCOOH et $\text{CH}_3\text{OC}(\text{NH}_2)\text{O}$ sont les candidats les plus probables, ayant tous deux un moment dipolaire relativement grand $\sim 2,5$ Debye.

Références

- [1] L.M. Ziurys and A.J. Apponi. *ApJ*, 455 :L73, 1995.
- [2] A.J. Apponi and L.M. Ziurys. *ApJ*, 481 :800, 1997.
- [3] C. Savage and L.M. Ziurys. *ApJ*, 616 :966, 2004.
- [4] A. Fuente, A. Rodriguez-Franco, S. Garcia-Burillo, J. Martin-Pintado, and J.H. Black. *A&A*, 406 :899, 2003.
- [5] A. Fuente, S. Garcia-Burillo, M. Gerin, D. Teyssier, A. Usero, J.R. Rizzo, and P. de Vicente. *Astrophys. J.*, 619 :L155, 2005.
- [6] W.M. Irvine and F.P. Schloerb. *ApJ*, 282 :516, 1984.
- [7] P. P. Tennekes, J. Harju, M. Juvela, and L. V. Tóth. *A&A*, 456 :1037, 2006.
- [8] P. F. Goldsmith, W. M. Irvine, A. Hjalmarson, and J. Ellder. *ApJ*, 310 :383, 1986.
- [9] P. Schilke, C.M. Walmsley, G. Pineau des Forêts, E. Roueff, D.R. Flower, and S. Guilloteau. *A & A*, 256 :595, 1992.
- [10] J. Cernicharo, C. Kahane, M. Guélin, and J. Gomez-Gonzalez. *A&A*, 189 :L1, 1988.
- [11] J. R. Pardo, J. Cernicharo, and J. R. Goicoechea. *ApJ*, 628 :275, 2005.
- [12] H. Olofsson, L.E.B. Johansson, A. Hjalmarson, and Nguyen-Quang-Rieu. *A&A*, 107 :128, 1982.
- [13] K. Kawaguchi, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, and N. Kaifu. *ApJ*, 386 :L51, 1992.
- [14] P.D. Gensheimer. *ApJ Lett.*, 479 :L75, 1997.
- [15] J. R. Pardo, J. Cernicharo, J. R. Goicoechea, M. Guélin, and A. Asensio Ramos. *ApJ*, 661 :250, 2007.
- [16] K. Kawaguchi, S. Takano, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, K. Miyazawa, N. Kaifu, S. Yamashita, S. Saito, Y. Ohshima, and Y. Endo. *ApJ*, 396 :L49, 1992.
- [17] A. Remijan, J.M. Hollis, E.J. Lovas, D.F. Plusquellic, and Jewell. *ApJ*, 632 :333, 2005.
- [18] E.J. Lovas, J.M. Hollis, A.J. Remijan, and P.R. Jewell. *ApJ*, 645 :L137, 2006.
- [19] N. Marcelino, J. Cernicharo, B. Tercero, and E. Roueff. *Communication privée*, 2008.

- [20] A. Nummelin, J. E. Dickens, P. Bergman, A. Hjalmarson, W. M. Irvine, M. Ikeda, and M. Ohishi. *A&A*, 337 :275, 1998.
- [21] M. Ikeda, M. Ohishi, A. Nummelin, J. E. Dickens, P. Bergman, Å. Hjalmarson, and W. M. Irvine. *ApJ*, 560 :792, 2001.
- [22] B.E. Turner and A.J. Apponi. *ApJ*, 561 :L207, 2001.
- [23] T.J. Millar, P.D. Brown, H. Olofson, and A. Hjalmarson. *A&A*, 205 :L5, 1988.
- [24] M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, S. Yamamoto, S. Saito, and T. Amano. *ApJ*, 446 :L43, 1995.
- [25] A. Nummelin, P. Bergman, A. Hjalmarson, P. Friberg, W. M. Irvine, T. J. Millar, M. Ohishi, and S. Saito. *ApJ*, 117 :427, 1998.
- [26] G. J. White, M. Araki, J. S. Greaves, M. Ohishi, and N. S. Higginbottom. *A&A*, 407 :589, 2003.
- [27] D.M. Mehringer, L.E. Snyder, Y. Miao, and F. Lovas. *ApJ*, 480 :L71, 1997.
- [28] A. Remijan, L. E. Snyder, S.-Y. Liu, D. Mehringer, and Y.-J. Kuan. *ApJ*, 576 :264, 2002.
- [29] A. Remijan, L. E. Snyder, D. N. Friedel, S.-Y. Liu, and R. Y. Shah. *ApJ*, 590 :314, 2003.
- [30] S. Cazaux, A.G.G.M. Tielens, C. Ceccarelli, A. Castets, V. Wakelam, E. Caux, and D. Teyssier. *ApJ*, 593 :L51, 2003.
- [31] J.M. Hollis, S.N. Vogel, L.E. Snyder, P.R. Jewell, and F. Lovas. *ApJ*, 554 :L81, 2001.
- [32] J. M. Hollis, P. R. Jewell, F. J. Lovas, and A. Remijan. *ApJ*, 613 :L45, 2004.
- [33] F. J. Lovas, A. J. Remijan, J. M. Hollis, P. R. Jewell, and L. E. Snyder. *ApJ*, 637 :L37, 2006.
- [34] P. Cernicharo, P. Cox, D. Fossé, and R. Güsten. *A&A*, 351 :341, 1999.
- [35] D. Teyssier, D. Fossé, M. Gérin, J. Pety, A. Abergel, and E. Roueff. *A&A*, 417 :135, 2004.
- [36] B. E. Turner. *ApJ*, 542 :837, 2000.
- [37] D. Fossé, J. Cernicharo, M. Gérin, and P. Cox. *ApJ*, 552 :168, 2001.
- [38] M. Guélin, J. Cernicharo, C. Kahane, and J. Gomez-Gonzalez. *A&A*, 157 :L17, 1986.
- [39] K. Kawaguchi, E. Kagi, T. Hirano, S. Takano, and Saito. *ApJ*, 406 :L39, 1993.
- [40] J.M. Hollis, A.J. Remijan, P.R. Jewell, and F. Lovas. *ApJ*, 642 :933, 2006.
- [41] B. E. Turner. *ApJ*, 76 :617, 1991.
- [42] M. Guélin, S. Muller, J. Cernicharo, M.C. McCarthy, and P. Thaddeus. *A&A*, 426 :L49, 2004.
- [43] M. Guélin, S. Muller, J. Cernicharo, A.J. Apponi, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, and P. Thaddeus. *A&A*, 363 :L9, 2000.
- [44] D. Buhl and L.E. Snyder. *Nature*, 228 :267, 1970.
- [45] A.K.Q. Siu and E.R. Davidson. *Int. J. Quantum Chem.*, 4 :223, 1970.
- [46] F. Pauzat, D. Talbi, and Y. Ellinger. *A&A*, 159 :246, 1986.

- [47] A.J. Apponi, T.C. Pesch, and L.M. Ziurys. *ApJ*, 519 :L89, 1999.
- [48] C.G. Freeman, J.S. Knight, J.G. Love, and M.J. McEwan. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, 80 :255, 1987.
- [49] E. Herbst and D.E. Woon. *ApJ*, 463 :L113, 1996.
- [50] M.A. Smith, S. Schlemmer, J. v. Richthofen, and D. Gerlich. *Bulletin of the American Astronomical Society*, 34 :1179, 2002.
- [51] L.E. Snyder and D. Buhl. *ApJ*, 163 :L47, 1971.
- [52] L.E. Snyder and D. Buhl. *Nature Phys. Sci.*, 243 :45, 1973.
- [53] J. Semaniak, B.F. Minaev, A.M. Derkach, F. Hellberg, A. Neau, S. Rosén, R. Thomas, M. Larsson, H. Danared, and A. Paal. *ApJS*, 135 :275, 2001.
- [54] D. Talbi and Y. Ellinger. *Chem. Phys. Lett.*, 263 :385, 1996.
- [55] D. Bockelée-Morvant, N. Biver, J. Crovisier, M. Gunnarsson, D.C. Lis, S. Charnley, and S. Rodgers. In *Colloque PNP Nancy*, 2006.
- [56] B.E. Turner. *ApJ*, 163 :L35, 1971.
- [57] P.M. Solomon, K.B. Jefferts, A.A. Penzias, and R.W. Wilson. *ApJ*, 168 :L107, 1971.
- [58] C.A. Gottlieb. Molecules in the galactic environment. page 181, 1973.
- [59] J.E. Dickens, W.M. Irvine, M. Ohishi, M. Ikeda, S. Ishikawa, A. Nummelin, and A. Hjalmarsson. *ApJ*, 489 :753, 1997.
- [60] L.E. Snyder, D. Buhl, P.R. Schwartz, F.O. Clark, D.R. Johnson, E.J. Lovas, and P.T. Giguere. *ApJ*, 191 :L79, 1974.
- [61] B. Zuckerman, B.E. Turner, D.R. Johnson, E.J. Lovas, N. Fourikis, P. Palmer, M. Morris, A.E. Lilley, J.A. Ball, and F.O. Clark. *ApJ*, 196 :L99, 1975.
- [62] R.D. Brown, J.G. Crofts, P.D. Godfrey, F.F. Gardnery, B.J. Robinson, and J.B. Whiteoak. *ApJ*, 197 :L29, 1975.
- [63] J.M. Hollis, F. Lovas, and P.R. Jewell. *ApJ*, 540 :L107, 2001.
- [64] N.W. Broten, J.M. MacLeod, L.W. Avery, W.M. Irvine, B. Höglund, P. Friberg, and A. Hjalmarsson. *ApJ*, 276 :L25, 1984.
- [65] P. Thaddeus, J.M. Vrtilek, and C.A. Gottlieb. *ApJ*, 299 :L63, 1985.
- [66] P. Cernicharo, C.A. Gottlieb, M. Guélin, T.C. Killian, G. Paubert, P. Thaddeus, and J.M. Vrtilek. *ApJ*, 368 :L39, 1991.
- [67] S. Yamamoto, S. Saito, M. Ohishi, H. Suzuki, S.-I. Ishikawa, N. Kaifu, and A. Murakami. *ApJ*, 322 :L55, 1987.
- [68] A.M. Mebel, V.V. Kisloov, and M. Hayashi. *J. Chem. Phys.*, 126 :204310, 2007.

- [69] K. Aoki, S. Ikuta, and A. Murakami. *J. Mol. Struct.*, 365 :103, 1996.
- [70] L.M. Ziurys, A.J. Apponi, M. Guélin, and J. Cernicharo. *ApJ*, 445 :L47, 1995.
- [71] W.M. Irvine, R.D. Brown, D.M. Craig, P. Friberg, P.D. Godfrey, N. Kaifu, H.E. Matthews, M. Ohishi, S. Saito, H. Suzuki, and H. Takeo. *ApJ*, 335 :L89, 1988.
- [72] T. Tsuji. *A&A*, 23 :411, 1973.
- [73] L.M. Ziurys. *PNAS*, 103 :12274, 2006.
- [74] A. Horn, H. Mollendal, O. Sekiguchi, E. Uggerud, H. Roberts, E. Herbst, A.A. Viggiano, and T.D. Fridgen. *ApJ*, 611 :605, 2004.
- [75] R.H. Rubin, G.W. Swenson Jr., R.C. Solomon, and H.L. Flygare. *ApJ*, 169 :L39, 1971.
- [76] J.M. Chiamarello, D. Talbi, G. Berthier, and Y. Ellinger. *Int. J. Astrobiology*, 4 :125, 2005.
- [77] J.M. Hollis, F. Lovas, A.J. Remijan, P.R. Jewell, V.V. Ilyushin, and I. Kleiner. *ApJ*, 643 :L25, 2006.
- [78] S.L. Widicus Weaver and G.A. Blake. *ApJ*, 624 :L33, 2005.
- [79] A.J. Apponi, D.T. Halfen, L.M. Ziurys, J.M. Hollis, A.J. Remijan, and F.J. Lovas. *ApJ*, 643 :L29, 2006.
- [80] E.L. Schöier, J.K. Jorgensen, E.F. van Dishoeck, and G.A. Blake. *A&A*, 390 :1001, 2002.
- [81] R.D. Suenram and F.J. Lovas. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 :7180, 1980.
- [82] R.D. Brown, P.D. Godfrey, J.W.V. Storey, and M.-P. Bassez. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, page 547, 1978.
- [83] R.D. Suenram and F.J. Lovas. *J. Mol. Spectrosc.*, 72 :372, 1978.
- [84] F.J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R.D. Suenram, G.T. Fraser, and E. Hirota. *ApJ*, 455 :L201, 1995.
- [85] J.M. Hollis, L.E. Snyder, R.D. Suenram, and F. Lovas. *ApJ*, 241 :1001, 2001.
- [86] M. Guélin and J. Cernicharo. *The Physics and Chemistry of Interstellar Molecular Clouds*, eds. G. Winnewisser & J.T. Armstrong (Berlin :Springer). page 337, 1989.
- [87] R.D. Brown, P.D. Godfrey, J.W.V. Storey, M.-P. Bassez, B.J. Robinson, R.A. Batchelor, and M.G. McCulloch. *MNRAS*, 186 :5P, 1979.
- [88] L.E. Snyder, J.M. Hollis, R.D. Suenram, F.J. Lovas, L.W. Brown, and D. Buhl. *ApJ*, 268 :123, 1983.
- [89] I.I. Berulis, G. Winnewisser, V.V. Krasnov, and R.L. Sorochenko. *Soviet Astron. Lett.*, 11 :251, 1985.
- [90] F. Combes, Nguyen-Q-Rieu, and G. Wlodarczak. *A&A*, 308 :618, 1996.
- [91] Y. Miao, L.E. Snyder, Y.-J. Kuan, and F.J. Lovas. *BAAS*, 26 :906, 1994.

- [92] L.E. Snyder. *Origins of Life and Evolution Biosphere*, 27 :115, 1997.
- [93] C. Ceccarelli, L. Loinard, A. Castets, A. Faure, and B. Lefloch. *A&A*, 362 :1122, 2000.
- [94] J.M. Hollis, J.A. Pedelty, L.E. Snyder, P.R. Jewell, FJ Lovas, P. Palmer, and S.-Y. Liu. *ApJ*, 588 :353, 2003.
- [95] J.M. Hollis, J.A. Pedelty, D.A. Boboltz, S.-Y. Liu, L.E. Snyder, P. Palmer, P.R. Jewell, and FJ Lovas. *ApJ*, 596 :L235, 2003.
- [96] Y.-J. Kuan, S.B. Charnley, H.-C. Huang, W.-L. Tseng, and Z. Kisiel. *ApJ*, 593 :848, 2003.
- [97] L.E. Snyder, FJ. Lovas, J.M. Hollis, D.N. Friedel, P.R. Jewell, A. Remijan, V.V. Ilyushin, E.A. Alekseev, and S.F. Dyubko. *ApJ*, 619 :914, 2005.
- [98] P.A. Jones, M.R. Cunningham, P.D. Godfrey, and D.M. Cragg. *MNRAS*, 374 :579, 2007.
- [99] M.R. Cunningham, P.A. Jones, P.D. Godfrey, D.M. Cragg, I. Bains, M.G. Burton, P. Calisse, N.H.M. Crighton, S.J. Curran, T.M. Davis, J.T. Dempsey, B. Fulton, M.G. Hidas, T. Hill, L. Kedziora-Chudczer, V. Minier, M.B. Pracy, C. Purcell, J. Shobbrook, and T. Travouillon. *MNRAS*, 376 :1201, 2007.
- [100] A.E. Glassgold. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 34 :241, 1996.
- [101] T.J. Millar, E. Herbst, and R.P.A. Bettens. *MNRAS*, 316 :195, 2000.

Chapitre IV

Les formes possibles de la Glycine

L'application du PEM à la glycine indique clairement que son abondance doit être très faible dans la phase gazeuse interstellaire. Cependant le fait qu'on ne puisse pas l'observer sous forme neutre dans les domaines millimétriques et sub-millimétriques du spectre radio n'implique pas qu'elle n'ait pas pu être synthétisée sous une autre forme dans la phase gazeuse (voire à la surface des grains) pour ensuite être incorporée dans les corps parents des météorites à la condensation de la nébuleuse primitive. Dans ce qui suit, nous envisageons plusieurs formes possibles en fonction de l'environnement :

- la forme protonée dans les régions riches en H^+ , H_3^+ ;
- la forme ionisée dans les régions soumises au rayonnement ;
- la forme anionique dans les régions riches en électrons ;
- la forme zwitterionique pour tenir compte de la présence des glaces.

IV.1 La forme protonée

Comme de nombreuses molécules contenant des hétéroatomes, en particulier l'azote ou l'oxygène, la glycine pourrait exister sous une forme protonée. Elle pourrait avoir été synthétisée directement sous forme protonée par une suite de réactions ion-molécule, l'un des mécanismes chimiques les plus probables dans le milieu interstellaire ou protonée a posteriori dans un milieu riche en H_3^+ . Il est à noter que tous les cations détectés dans le milieu interstellaire, à l'exception de CO^+ et SO^+ , sont des espèces protonées.

Ainsi nous avons étudié le système $[C_2H_5O_2N]H^+$, c'est-à-dire la protonation des isomères de la glycine neutre étudiés précédemment. Pour chaque molécule, les différents sites possibles de protonation ont été envisagés.

D'une manière générale, la protonation sur le groupement OH ne produit pas de molécule

stable, mais conduit soit à un transfert de proton vers l'azote, soit à la dissociation de la molécule. Lorsque le groupement C=O est lié à l'azote, la protonation sur l'oxygène de C=O est plus favorable que celle sur l'azote de l'amine. Par contre, lorsque l'azote n'est pas directement lié au groupement C=O, c'est la protonation sur l'azote qui donne la forme la plus stable. Ceci peut être expliqué par le fait que lorsque l'azote possède une liaison avec le carbone du groupe C=O, la paire libre de l'azote permet la stabilisation de l'ion positif -C=OH⁺ par mésomérie. Dans le cas de la protonation sur l'azote, si NH₃⁺ et C=O sont liés, le groupement carbonyle attire les électrons, ce qui déstabilise l'amine protonée. De plus, lorsque les deux groupements sont éloignés, une liaison hydrogène stabilisante peut être créée entre les deux groupements.

TAB. IV.1 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères protonés de la glycine calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molécule	μ	ΔE
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	5.6	0.0
$\text{CH}_3 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}^+$	1.4	2.2
$\text{CH}_3 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$	1.9	4.7
$\text{HO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$	3.2	6.0
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$	5.7	15.4
$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}^+$	3.2	16.0
$\text{NH}_3^+ - \text{CH} = \overset{\text{OH}}{\diagup}{\text{C}} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \end{matrix}$	4.6	19.9
$\text{NH}_3^+ - \overset{\text{OH}}{\text{I}}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$	3.6	27.9

Nous avons reporté dans le tableau IV.1 les formes protonées les plus stables des isomères de la glycine. On peut noter que, comme sous forme neutre, les isomères les plus bas en énergie sont ceux qui contiennent un groupement acide -COOH ou un groupement amide -CONH₂.

Sous forme protonée, la glycine devient plus stable que l'acide méthyl carbamique protoné, qui était l'isomère le plus stable sous forme neutre. $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2 \text{COOH}$ est donc la structure de plus basse énergie que l'on puisse former avec un système $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]\text{H}^+$. Ainsi le principe de l'énergie

minimale suggère que l'on pourrait détecter la glycine sous forme protonée dans le milieu interstellaire. De plus, son grand moment dipolaire (5,6 Debye) pourrait faciliter sa détection. Cependant, la vérification radioastronomique de cette possibilité est difficile. La glycine protonée étant manifestement capable de former des liaisons hydrogène avec les surface de glace, la quantité de molécules libres (donc détectables) dans le milieu interstellaire serait très faible, sauf éventuellement dans les régions chaudes.

Une fois formée, la glycine protonée pourrait être neutralisée par la suite durant le processus d'accrétion et donner la forme neutre que l'on obtient dans les analyses des météorites tombées sur Terre.

IV.2 La forme ionisée

Ce type d'ions radicalaires est plus à même de donner des liaisons peptidiques entre acides aminés que des formes protonées sur le groupement amine. En effet, la charge étant localisée du côté du carbone de la fonction acide carboxylique, la liaison avec la fonction amine d'un autre acide aminé, via le doublet libre, est favorisée.

Les énergies relatives des isomères d'intérêt prébiotique de formule brute $[C_2H_5O_2N]^+$ sont reportées dans le tableau IV.2. La forme énolique de la glycine $[NH_2CH=C(OH)_2]^+$ est l'isomère le plus stable, suivie de la forme énolique de $HOCH_2CONH_2$, à ~ 4 kcal/mol au dessus. Les deux isomères les plus stables suivants sont des composés issus d'un réarrangement de NH_2CH_2COOH et $HOCH_2CONH_2$. La forme ionisée de la glycine est alors en cinquième position, avec une énergie relative de ~ 22 kcal/mol. $CH_3NHCOOH$, qui était l'isomère le plus stable sous forme neutre, est alors moins stable que la glycine sous forme de radical cation, et sa forme énolique $CH_3N=C(OH)_2$ est encore plus déstabilisée. La stabilité particulière de la forme énolique de la glycine peut être expliquée par le fait que le carbone α , sur lequel est centré le radical, est lié à la fois à un groupement π donneur, NH_2 , et à un groupement π accepteur, $C(OH)_2^+$, ce qui conduit à une plus grande délocalisation électronique. L'énol $[HOCH=C(NH_2)OH]^+$ possède une structure similaire. L'isomère $[NH_2CH(OH)CHO]^+$ ne figure pas dans le tableau IV.2 car il n'est pas stable et se fragmente en $[HCO]^\cdot + NH_2^+CH-OH$.

La forme énolique de la glycine est donc aussi un bon candidat à la détection dans le milieu interstellaire, beaucoup plus stable que tous ses autres isomères, et pourvu d'un moment dipolaire, relativement grand (2,2 Debye), qui ne défavorise pas la détection. Cependant, comme pour la glycine protonée, sa détection peut être rendue difficile dans les environnements où les phénomènes de collage interviennent. Il peut être envisagé que, une fois formé dans le milieu interstellaire, le

TAB. IV.2 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de la glycine ionisée (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE	ΔE
	B3LYP ^{a/b}	B3LYP ^a	B3LYP ^b
NH ₂ CH=C(OH) ₂ ⁺	2.2/2.2	0.0	0.0
HOCH=C(NH ₂)OH ⁺	3.0/2.9	3.6	3.5
HOCHCONH ₃ ⁺	4.4/4.5	15.8	17.7
NH ₃ CHCOOH ⁺	6.2/6.2	17.7	19.2
NH ₂ CH ₂ COOH ⁺	4.3/4.3	21.7	23.7
CH ₃ NHCOOH ⁺	3.9/4.0	25.2	27.3
HOCH ₂ C(NH ₂)O ⁺	2.2/—	30.6	
CH ₃ N=C(OH) ₂ ⁺	1.0/—	33.9	
NH ₂ CH ₂ OCHO ⁺	2.6/—	34.5	
CH ₃ OC(NH ₂)O ⁺	2.7/—	38.9	
HOCH ₂ NHCHO ⁺	3.7/—	42.0	

^abasis set : 6-311G(d,p)

^bbasis set : cc-pVQZ

radical cation de l'énol soit neutralisé sur les grains et isomérisé en glycine dans les chondrites ou éventuellement lors des traitements acides effectués pour l'analyse de la matière organique de ces météorites.

Par ailleurs, on notera que cette forme de glycine est du type prochiral, c'est-à-dire susceptible de conduire à des molécules chirales par addition d'un substituant (autre que l'hydrogène) sur le carbone α .

IV.3 La forme anionique

La mise en évidence récente d'ions négatifs dans le milieu interstellaire amène à considérer le système [C₂H₄O₂N]⁻. Les énergies relatives des isomères de l'anion de la glycine ont été reportées dans le tableau IV.3.

Les isomères contenant un groupement acide -COO⁻ sont les plus stables, suivis des isomères contenant un groupement amide -CONH⁻, et enfin, les isomères contenant un groupement aldéhyde -CHO sont, encore une fois, les moins stables.

La glycine n'est pas l'isomère le plus stable, à ~4 kcal/mol au dessus de l'anion de l'acide méthyl carbamique, CH₃NHCOO⁻, qui est le plus stable. Ceci peut s'expliquer par le fait que, pour l'acide méthyl carbamique, l'azote, lié au groupement -COO⁻, attire les électrons et donc stabilise la charge.

Ainsi, l'espèce anionique la plus susceptible d'être détectée dans le milieu interstellaire est CH₃NHCOO⁻.

Tab. IV.3 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de la glycine sous forme anionique calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}^-$	4.8	0.0
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}^-$	3.3	4.3
$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}^-$	1.2	14.8
$\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}^-$	3.1	18.6
$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	1.0	21.1
$\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	2.0	41.1
$\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$	1.9	60.5

IV.4 La forme zwitterionique

Les études précédentes sur les différentes formes de la glycine ont eu pour but de proposer des alternatives à la forme neutre de la glycine pour la recherche dans le milieu interstellaire gazeux. La forme zwitterionique des acides aminés n'étant pas stable en phase gaz, le zwitterion de la glycine ne peut en aucun cas être présent dans le milieu interstellaire. On sait par ailleurs que la forme zwitterionique est majoritaire dans la glace en laboratoire. La présence de grains recouverts de glace dans le milieu interstellaire conduit cependant envisager cette éventualité pour tous les isomères. Cette structure pourrait s'avérer primordiale pour les météorites dans lesquelles l'eau est supposée être présente à l'état liquide lors de la phase d'altération aqueuse.

Nous avons donc calculé les énergies relatives des espèces $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ et $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{COO}^-$ en présence d'eau en utilisant la méthode du champ de réaction (ou SCRF pour Self Consistent Reaction Field) où le solvant (ici l'eau/la glace) est traité comme un continuum caractérisé par sa constante diélectrique. Le soluté (ici le zwitterion de la glycine et de son isomère) est placé dans une cavité créée à l'intérieur du solvant, dans laquelle la densité de solvant est nulle. Nous avons utilisé le modèle appelé "Polarizable Continuum Model" (PCM) développée par Tomasi et ses collaborateurs [1–3] dans lequel la cavité est formée par l'union de sphères centrées sur chaque atome lourd.

Les calculs effectués avec ce modèle de cavité et à l'aide des méthodes DFT ne donnent pas de minimum stable pour l'isomère $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{COO}^-$. Par contre, en MP2 avec la base 6-311G**, un minimum stable est obtenu pour les deux isomères et on constate que le zwitterion de la glycine n'est pas l'isomère le plus stable, puisqu'il se trouve à 4,6 kcal/mol au dessus de $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{COO}^-$. Ce résultat nous a quelque peu surpris, compte tenu du fait que la plus grande séparation des charges dans le zwitterion de la glycine, induisant un moment dipolaire supérieur, devrait conduire à une meilleure stabilisation dans l'eau. Le modèle de cavité nous ayant semblé être le maillon faible du calcul, nous avons repris ce modèle en ajoutant une sphère pour chaque atome d'hydrogène. Avec ce nouveau modèle de cavité, les méthodes DFT et MP2 donnent tous deux le zwitterion de la glycine comme l'isomère le plus stable. On reporte dans le tableau IV.4 les valeurs de la différence d'énergie entre les deux isomères, calculée en B3LYP et en MP2, avec les bases 6-311G** et 6-311+G**. Pour chacun des deux isomère, les différentes méthodes et bases donnent des géométries optimisées équivalentes, mais l'ajout de fonctions diffuses sur les atomes lourds devrait mieux décrire les zwitterions puisque la charge négative est localisée sur les atomes d'oxygène et donc les résultats obtenus avec la plus grande base devraient être plus fiables.

TAB. IV.4 – Différence d'énergie entre $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ et $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{COO}^-$ calculée en B3LYP et en MP2, avec les bases 6-311G** et 6-311+G** (ZPE incluse).

Méthode	B3LYP		MP2	
	6-311G**	6-311+G**	6-311G**	6-311+G**
Base				
ΔE	0.80	3.26	0.02	2.62

En B3LYP comme en MP2, lorsque la cavité est modélisée plus précisément (en ajoutant des sphères pour les atomes d'hydrogène), *c'est le zwitterion de la glycine, $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, qui est le composé le plus stable.*

IV.5 Conclusion

La glycine, le plus simple des acides aminés, est une des cibles favorites des radioastronomes. Présente dans les météorites, elle n'a pas encore été observée dans le milieu interstellaire. Notre étude suggère qu'en fait, elle pourrait être présente dans le milieu interstellaire sous une autre forme que sa forme neutre, qui la seule à avoir été recherchée alors qu'elle est défavorisée énergétiquement.

Sous forme protonée, la glycine est l'isomère le plus stable que l'on puisse former. Il nous paraîtrait donc raisonnable de réorienter la recherche de la glycine dans le milieu interstellaire vers la glycine protonée $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$, dont le moment dipolaire (5,6 Debye) est particulièrement attractif. Sous forme radicalaire, l'isomère le plus stable n'est pas la glycine, mais l'énol de

la glycine $[\text{NH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OH})_2]^+$. Ce dernier, qui possède un moment dipolaire relativement grand (2,2 Debye), nous semble être également une cible intéressante pour la détection dans la mesure où, une fois neutralisé, il pourrait être facilement transformé en glycine sur les grains.

Enfin, sous forme de zwitterion, la glycine est bien l'isomère le plus stable en phase aqueuse. Mais cette forme ne peut être présente que sur les manteaux de glace et n'est donc pas concernée par la détection en radioastronomie.

Afin de contribuer à la recherche par radioastronomie de la forme protonée de la glycine ainsi que du cation radicalaire de l'énol de la glycine, nous présentons dans le tableau IV.5 ci-dessous les constantes rotationnelles A_e , B_e et C_e , calculées en B3LYP/cc-pVQZ, de ces deux molécules.

TAB. IV.5 – Constantes rotationnelles de $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ et $[\text{NH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OH})_2]^+$ calculées en B3LYP/cc-pVQZ.

Molécule	A_e	B_e	C_e
$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	10.3543	3.9036	2.9318
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	10.6308	4.0556	2.9772

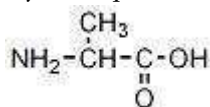
Références

- [1] S. Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi. *J. Chem. Phys.*, 55 :117, 1981.
- [2] J. Tomasi and M. Persico. *Chem. Rev.*, 94 :2027, 1994.
- [3] R. Cammi and J. Tomasi. *J. Comp. Chem.*, 16 :1449, 1995.

Chapitre V

Les formes possibles de l'Alanine

La recherche d'un lien entre milieu interstellaire et météorites nous a conduit à examiner également les formes possibles d'autres acides aminés, notamment l'alanine, qui, comme la glycine, a été identifiée dans les météorites mais pas dans le milieu interstellaire. C'est l'acide aminé biologique le plus simple après la glycine, puisqu'il est substitué, en position α , par un groupement méthyle, ce qui en fait le premier acide aminé chiral.



V.1 La forme neutre

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'alanine neutre. C'est un système comportant 13 atomes [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$]. Différentes structures que l'on peut obtenir à partir de ce système d'intérêt prébiotique ont donc été calculées afin de les positionner énergétiquement les unes par rapport aux autres (tableau V.1).

Les structures étudiées sont celles obtenues à partir des isomères de la glycine considérés précédemment, auxquels on a substitué un H par un groupement CH_3 . Nous ne considérons ici que les isomères contenant un groupement acide ou amide car nous avons montré dans le cas de la glycine que les isomères contenant un groupement aldéhyde sont plus hauts en énergie.

De la même manière que pour la glycine, l'isomère le plus stable est un aminoacide, mais ce n'est pas l'alanine. On peut remarquer que cet aminoacide s'obtient par substitution d'un H du groupement méthyle par CH_3 dans le composé CH_3NHCOOH , l'acide qui est l'isomère le plus stable de la glycine neutre. Comme dans le cas du système [$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$], la molécule suivante est un amide-ester, obtenu lui aussi par substitution d'un H du groupement méthyle par CH_3 dans

TAB. V.1 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de l'alanine calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-C(=O)-OH}$	2.3	0.0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C(=O)-NH}_2$	2.4	3.3
$\text{H}_3\text{C-N(CH}_3\text{)-C(=O)-OH}$	2.4	7.0
$\text{HO-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-NH}_2$	4.3	10.3
$\text{CH}_3\text{-O-C(=O)-NH-CH}_3$	2.3	10.6
$\text{NH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-OH}$	5.3	10.8
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	6.5	11.5
$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-NH}_2$	4.9	11.7
$\text{HO-CH}_2\text{-C(=O)-NH-CH}_3$	4.5	17.8
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	1.1	18.3
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-C(=O)-NH}_2$	3.6	21.2

le composé $\text{CH}_3\text{OCONH}_2$, deuxième isomère de la glycine le plus stable.

On trouve ensuite $(\text{CH}_3)_2\text{NCOOH}$, le lactamide $\text{HO-CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ et $\text{CH}_3\text{OCONHCH}_3$. L'alanine biologique et la β -alanine sont proches en énergie, soit 11 kcal/mol environ au dessus de la structure la plus stable. Il faut noter que la molécule biologique n'arrive qu'en 6^{ème} position sur l'échelle des énergies.

Comme dans le cas de la glycine neutre, ce n'est pas la structure α -aminoacide qui a l'énergie la plus basse.

V.2 La forme protonée

Comme pour la glycine, nous avons ensuite considéré les isomères de l'alanine étudiés précédemment sous forme protonée. Le moment dipolaire des différents isomères, ainsi que leurs énergies relatives ont été reportés dans le tableau V.2.

Tab. V.2 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de l'alanine protonée calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	5.6	0.0
$\text{NH}_3^+ - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} - \text{OH}$	4.8	5.8
$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$	2.8	6.5
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$	2.3	9.5
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	1.2	9.6
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	4.6	10.2
$\text{HO} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} - \text{NH}_2$	2.8	11.2
$\text{H}_3\text{C} - \text{N}(\text{H}_3) - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	1.6	14.2
$\text{HO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH} - \text{CH}_3$	3.0	16.2
$\text{CH}_3 - \text{O} - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH} - \text{CH}_3$	1.7	16.3
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} = \overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$	4.9	21.5
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}^+}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$	3.8	22.3
$\text{NH}_3^+ - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \overset{\text{OH}}{\text{C}}$	4.0	26.1

De la même manière que pour le système $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]\text{H}^+$, lorsque les groupements C=O et amine sont liés, la protonation se fait préférentiellement sur l'oxygène du groupement C=O, sinon

la protonation sur le groupement amine est favorisée.

L'espèce la plus basse en énergie est une alanine ; ce n'est pas l'alanine biologique, mais la β -alanine se trouvant environ 6 kcal/mol en dessous. Dans des conditions permettant la formation de la β -alanine protonée, l'abondance relative en alanine biologique protonée devrait être faible, au vu de la grande différence d'énergie relative entre les deux isomères.

Le fait que la β -alanine soit plus stable que l'alanine biologique peut être expliqué en considérant la liaison hydrogène qui peut se former entre un hydrogène de l'amine protonée et l'oxygène du groupement C=O. Dans le cas de l'alanine biologique, la formation de cette liaison hydrogène crée un cycle à 5 atomes, alors que pour la β -alanine, c'est un cycle à 6 atomes, plus stable, qui est formé.

Le résultat obtenu avec la glycine n'est pas généralisable à l'alanine biologique. On ne peut alors pas conclure que les acides aminés biologiques ont pu être formés sous forme protonée en phase gazeuse.

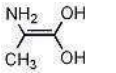
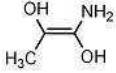
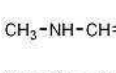
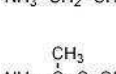
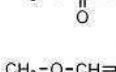
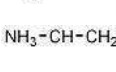
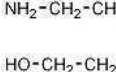
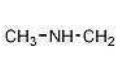
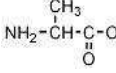
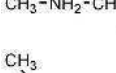
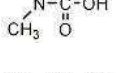
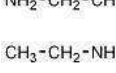
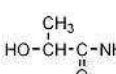
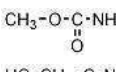
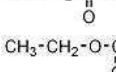
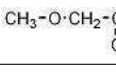



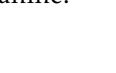
V.3 La forme ionisée

L'étude des stabilités relatives des différents isomères pouvant être formés à partir du système $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}]^+$ a conduit aux résultats reportés dans le tableau V.3. L'isomère le plus stable est l'énol de l'alanine biologique $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OH})_2^+$, obtenu par substitution d'un hydrogène par un groupement CH_3 sur $\text{NH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OH})_2^+$, qui est l'espèce de plus basse énergie pour le système $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]^+$. On trouve ensuite les énols du lactamide et de la sarcosine, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2^+$ et $\text{CH}_3\text{NHCH}=\text{C}(\text{OH})_2^+$, qui sont aussi issus d'une substitution d'un H par CH_3 sur $\text{NH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OH})_2^+$ et $\text{HOCH}=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2^+$, les deux isomères de la glycine les plus stables sous forme d'ion radicalaire.

De la même manière, les isomères suivants sur l'échelle énergétique, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH}^+$ et $\text{NH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}^+$, sont apparentés à $\text{NH}_3\text{CHCOOH}^+$ qui est en 4^{ème} position dans le cas de la glycine. On trouve la β -alanine ionisée à 17,8 kcal/mol au dessus de l'isomère le plus stable. L'alanine biologique est alors reléguée en 11^{ème} position avec une énergie supérieure d'environ 23 kcal/mol par rapport au cation radicalaire le plus stable.

Ainsi, comme dans le cas de la glycine, *ce n'est pas l'alanine qui est la plus stable sous forme ionisée, mais sa forme énolique $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OH})_2^+$. On peut alors envisager, de la même façon, que l'énol de l'alanine ait pu être formé sous forme de radical cation dans le milieu interstellaire, neutralisé*

Tab. V.3 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de l’alanine ionisée calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
	1.4	0.0
	2.0	2.2
	1.3	6.8
	5.9	9.6
	5.4	12.9
	2.6	14.1
	5.3	15.6
	3.3	17.8
	2.1	19.5
	4.8	20.3
	4.0	22.9
	5.0	23.4
	3.3	23.5
	2.0	26.2
	3.1	27.6
	2.5	28.8
	4.5	35.2
	2.2	37.5
	1.8	39.0
	2.1	39.5

sur les grains, puis isomérisé en alanine.

V.4 La forme anionique

Les isomères de l'alanine ont été étudiés sous forme d'anion. Nous avons vu dans le cas de la glycine que les isomères les plus stables sont ceux qui possèdent un groupement acide carboxylique. Nous ne reportons donc, dans le tableau V.4, que les isomères contenant un groupement -COO^- pour le système $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N}]^-$.

TAB. V.4 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères du système $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N}]^-$ calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molécule	μ	ΔE
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCOO}^-$	6.2	0.0
$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$	4.2	4.2
$(\text{CH}_3)_2\text{NCOO}^-$	5.2	4.8
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	4.6	5.4
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO}^-$	6.0	11.8

L'anion de l'alanine biologique n'est pas l'isomère le plus stable. Il a une énergie relative de 4,2 kcal/mol par rapport à l'isomère le plus stable, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCOO}^-$. Il faut remarquer que cette espèce est également celle de plus basse énergie sous forme neutre, de même que CH_3NHCOOH est l'isomère le plus stable sous forme neutre et sous forme anionique.

V.5 La forme zwitterionique

Si l'on considère maintenant les acides aminés en présence de H_2O , et non plus en phase gazeuse, les zwitterions peuvent être envisagés. Nous avons montré que le zwitterion de la glycine est l'isomère le plus stable que l'on puisse former. La même étude a été réalisée sur les isomères de l'alanine sous forme zwitterionique. Ainsi, en utilisant le même modèle de cavité que pour le zwitterion de la glycine (modèle PCM avec ajout de sphères pour les atomes d'hydrogène), nous avons calculé l'énergie relative des différents isomères de l'alanine sous forme de zwitterion, en B3LYP et en MP2, avec la base 6-311+G**. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.5.

TAB. V.5 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des zwitterions des isomères du système $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2]$ calculées en B3LYP et en MP2 avec la base 6-311+G** (ZPE incluse).

Molécule	μ	ΔE	ΔE
	B3LYP/MP2	B3LYP	MP2
$\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$	15.3/15.8	0.6	0.0
$\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	17.3/17.6	0.0	0.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{COO}^-$	10.6/11.0	3.2	3.7
$\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	16.1/16.0	7.4	8.7
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{COO}^-$	10.5/11.0	10.7	10.2

L'ordre de stabilité des zwitterions des isomères de l'alanine est similaire en B3LYP et en MP2.

Les isomères contenant une amine primaire sont plus stables que ceux contenant une amine secondaire. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{COO}^-$, contenant une amine tertiaire, est l'isomère le moins stable. Cependant, l'isomère le plus stable est différent selon la méthode de calcul utilisée. En effet, en B3LYP, le zwitterion de la β -alanine est plus stable que celui de l'alanine biologique de $\sim 0,6$ kcal/mol alors qu'en MP2, c'est le zwitterion de l'alanine biologique qui est le plus stable et le zwitterion de la β -alanine se trouve $\sim 0,5$ kcal/mol au dessus. Même si l'on peut considérer que les résultats obtenus à l'aide de la méthode MP2 sont plus proches de la réalité, le modèle de type PCM reste trop grossier pour que des différences d'énergie aussi faibles permette une conclusion tranchée. Dans un environnement où la forme zwitterionique est prépondérante, on pourrait observer des abondances proches pour les deux alanines.

V.6 Conclusion

Au vu de ces études énergétiques, il apparaît que l'alanine biologique n'a pas pu être formée, sous quelque forme que ce soit (neutre, protonée, ion radicalaire, anion) en phase gazeuse dans des conditions pouvant conduire aux produits thermodynamiquement les plus stables, à partir de seuls constituants atomiques.

Cependant, sous forme de cation radicalaire, le composé le plus stable que l'on puisse former

est la forme énolique de l'alanine biologique : $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} \right]^{**}$ Cette molécule à la géométrie plane est prochirale et pourrait donc être l'intermédiaire qui pourrait conduire à un excès énantiomérique selon le support sur lequel l'énol est adsorbé avant d'être neutralisé et isomérisé.

En présence de H_2O , quand les formes zwitterioniques prédominent, les deux types d'alanine (α et β) devraient être présents en quantités équivalentes.

Chapitre VI

Les formes possibles de l'acide γ -amino butyrique

Nous avons complété cette étude en ajoutant un groupement méthyle au système précédent, ce qui conduit au système $[C_4H_9O_2N]$. Il n'existe pas d'acide aminé biologique correspondant à ce système, mais on peut citer cependant l'acide γ -amino butyrique ou γ -ABA, $NH_2CH_2CH_2CH_2COOH$. Cet acide aminé n'est pas un constituant des protéines, mais est présent dans les neurones où il est synthétisé à partir de l'acide glutamique. Le γ -ABA et la glycine sont les principaux neurotransmetteurs inhibiteurs du système nerveux central. L'acide γ -amino butyrique a également été détecté dans les météorites, accompagné de 4 de ses isomères : l'acide β -amino butyrique (β -ABA), $NH_2CH(CH_3)CH_2COOH$, l'acide α -amino butyrique (α -ABA), $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$, l'acide amino isobutyrique (AIB), $NH_2C(CH_3)_2COOH$ et l'acide β -amino isobutyrique (β -AIB), $NH_2CH_2CH(CH_3)COOH$.

VI.1 La forme neutre

Nous avons calculé les énergies relatives des structures correspondant au système $[C_4H_9O_2N]$ obtenues par substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle sur les isomères neutres de l'alanine. Les résultats sont reportés dans le tableau VI.1.

L'isomère de plus basse énergie est l'acide N-isopropyl carbamique, $(CH_3)_2CHNHCOOH$, qui correspond à la substitution d'un H par CH_3 sur l'acide N-éthyl carbamique, $CH_3CH_2NHCOOH$, structure la plus stable pour le système $[C_3H_7O_2N]$. De la même manière, le second isomère sur l'échelle énergétique, le carbamate d'isopropyle, $(CH_3)_2CHOCONH_2$, est issu du carbamate d'éthyle, $CH_3CH_2OCONH_2$, deuxième isomère de l'alanine neutre le plus stable.

Tab. VI.1 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) calculée en B3LYP/6-311G** des isomères de l'acide γ -amino butyrique (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
	2.3	0.0
	2.3	1.9
	2.3	2.0
	2.5	5.4
	2.5	7.8
	3.2	8.9
	4.9	9.7
	6.6	10.7
	5.2	10.8
	4.1	12.1
	6.3	12.3
	1.3	13.9
	7.0	14.0
	4.6	14.1
	5.8	14.4
	1.1	18.3
	5.3	18.5
	1.1	18.7
	3.7	19.7
	3.5	20.6
	4.5	22.0
	1.0	25.3

Le carbamate d'isopropyle est très proche en énergie (0,1 kcal/mol) de l'acide N-propyl carbamique, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-COOH}$, issu lui aussi de l'acide N-éthyl carbamique. Le carbamate de propyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$, l'isomère suivant du point de vue énergétique, est issu lui aussi du carbamate d'éthyle. Le premier acide α -aminé, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, l'acide amino-isobutyrique (AIB), se trouve à 10,8 kcal/mol au dessus de l'isomère le plus stable. Cette différence d'énergie est similaire à celle séparant la glycine de la structure de plus basse énergie pour le système $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]$ (10,6 kcal/mol), ainsi qu'à l'énergie relative de l'alanine biologique (10,8 kcal/mol). L'acide γ -amino butyrique est plus haut en énergie, à ~ 14 kcal/mol.

Ainsi, le meilleur candidat à la détection dans le milieu interstellaire est l'acide N-isopropyl carbamique, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCOOH}$.

VI.2 La forme protonée

Nous nous sommes intéressé ensuite aux isomères précédents sous forme protonée, de formule brute $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}]\text{H}^+$. Leur moment dipolaire, ainsi que leurs énergies relatives ont été reportées dans le tableau VI.2.

L'isomère le plus stable est l'acide γ -amino butyrique protoné ($\gamma\text{-ABAH}^+$) $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, suivi par les formes protonées de l'acide β -amino butyrique ($\beta\text{-ABAH}^+$), $\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$, l'acide β -amino isobutyrique ($\beta\text{-AIBH}^+$), $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ puis la N-méthyl β -alanine protonée, $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Ces 3 derniers isomères correspondent à la β -alanine protonée substituée par un groupement méthyle sur les différents sites possibles.

Dans le cas du système $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]\text{H}^+$, l'isomère le plus stable est la β -alanine protonée. Sa stabilité particulière peut être expliquée par le cycle à 6 atomes, particulièrement stable, qui peut se former avec la liaison hydrogène entre un hydrogène de l'amine protonée et l'oxygène du groupement C=O. En ce qui concerne le $\gamma\text{-ABAH}^+$, le cycle ainsi formé est un cycle à 7 atomes, connu pour être moins stable que le cycle à 6 atomes. Les dérivés de la β -alanine ($\beta\text{-ABAH}^+$, $\beta\text{-AIBH}^+$ et N-méthyl β -alanine protonée), forment, comme la β -alanine protonée elle-même, un cycle à 6 atomes. Cependant, les substituants méthyle peuvent déstabiliser les cycles à 6 atomes par encombrement stérique. Les α -aminoacides : l' AIBH^+ (~ 9 kcal/mol), l' $\alpha\text{-ABAH}^+$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ (~ 12 kcal/mol), la N-méthyl alanine protonée, $\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (~ 13 kcal/mol), la N-éthylglycine protonée, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (~ 13 kcal/mol), et la NN-diméthylglycine protonée, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (~ 18 kcal/mol), sont plus hauts en énergie.

Ainsi la structure de plus basse énergie sous forme protonée est un acide aminé linéaire, l'acide γ -aminobutyrique, comme la β -alanine et la glycine.

Tab. VI.2 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) calculées en B3LYP/6-311G** des isomères protonés de l'acide γ -aminobutyrique (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	5.3	0.0
$\text{NH}_3^+-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	4.3	2.4
$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	5.3	5.9
$\text{CH}_3-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	4.5	6.6
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	2.5	7.8
$\text{NH}_3^+-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ H_3C	4.2	8.6
$\text{HO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	3.2	9.2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_3^+}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	3.9	12.5
$\text{CH}_3-\text{NH}_2^+-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	4.1	12.9
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	3.4	13.0
$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	1.9	13.0
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	2.4	14.1
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	1.5	15.4
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$ HO	2.5	15.9
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ OH^+	2.9	17.6
$\text{CH}_3-\overset{\text{NH}^+}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ CH_3	3.7	17.7
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	3.8	17.8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{HO}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	3.5	18.9
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	3.9	20.2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ OH^+	0.9	20.4
$\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	3.4	26.5
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2^+$	5.6	26.6

Tab. VI.3 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse) des isomères de l'acide γ -aminobutyrique sous forme de cation radicalaire.

Molecule	μ	ΔE
	0.3	0.0
	1.6	1.1
	0.8	1.9
	1.9	4.2
	0.8	10.9
	3.4	12.1
	1.4	13.5
	2.8	14.2
	3.5	15.4
	3.4	15.6
	4.3	16.3
	3.5	16.6
	3.7	18.6
	3.0	20.0
	2.4	21.7
	1.4	21.9
	3.7	22.4
	1.2	22.6
	2.4	22.8
	2.9	23.6
	3.2	25.0
	1.7	25.8

VI.3 La forme ionisée

Nous avons montré que sous forme d'ion radicalaire, les formes énol de la glycine et de l'alanine biologique sont les structures les plus stables que l'on puisse former à partir des systèmes $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]^+$ et $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}]^+$, respectivement. Nous nous sommes alors intéressé au système $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}]^+$, et nous reportons dans le tableau VI.3 les isomères les plus stables, et en particulier les formes énoliques des aminoacides étudiés précédemment sous forme neutre.

L'isomère le plus stable est l'ion de la forme énolique de l'acide α -aminobutyrique (α -ABA⁺), $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)=\text{C}(\text{OH})_2)]^+$, suivi de l'énol du 2-hydroxybutanamide $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ ~ 1 kcal/mol au dessus. Ces deux isomères sont issus d'une substitution d'un H par CH_3 sur l'ion de l'énol de l'alanine $[\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OH})_2]^+$ et l'énol du lactamide $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ respectivement. Ces deux structures sont celles de plus basse énergie pour le système $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}]^+$. Le radical cation de l'énol de la N-méthyl alanine, $[\text{CH}_3\text{NHC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OH})_2]^+$, se trouve en troisième position, à ~ 2 kcal/mol. Cette molécule est elle aussi issue de l'énol de l'alanine. L'isomère suivant sur l'échelle énergétique est l'ion de l'énol de la N-éthyl glycine, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}=\text{C}(\text{OH})_2]^+$, qui correspond à l'ajout d'un groupement méthyle à l'énol de la N-méthyl glycine, $[\text{CH}_3\text{NHCH}=\text{C}(\text{OH})_2]^+$, qui se trouve en 3^{ème} position sur l'échelle énergétique des isomères de l'alanine ionisée. Le γ -ABA ionisé est alors en 6^{ème} position avec une énergie relative de ~ 12 kcal/mol.

Ainsi, le meilleur candidat à la détection de radicaux cations dans le milieu interstellaire est la forme énolique de l' α -ABA. Cependant, son moment dipolaire ($\sim 0,3$ Debye) est probablement trop faible pour la détection radio.

VI.4 la forme zwitterionique

De même que pour les séries de la glycine et de l'alanine, nous avons considéré les isomères de formule brute $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}]$ sous forme de zwitterion en présence de H_2O . Dans ce but, le modèle de cavité PCM, avec ajout de sphères pour les atomes d'hydrogène, a été utilisé. Les énergies relatives des différents zwitterions isomères, calculées au niveau MP2/6-311+G**, sont reportées dans le tableau VI.4.

On remarque que, de la même manière que pour les isomères de l'alanine sous forme zwitterionique, les zwitterions des amines primaires sont les plus stables, suivis des zwitterions des amines secondaires, et enfin, les formes zwitterioniques des amines tertiaires sont les composés les plus hauts en énergie. *L'isomère le plus stable est le zwitterion de l'acide amino isobutyrique (AIB), suivi du zwitterion du β -ABA, $\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$ avec une énergie relative de 0,8 kcal/mol.*

Tab. VI.4 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères du zwitterion de l'acide γ -aminobutyrique. Les énergies relatives tiennent compte de la ZPE.

Molecule	μ	ΔE
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ - \text{C} - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \end{array}$	15.5	0.0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	17.5	0.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	17.3	3.2
$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	15.7	3.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{NH}_2^+ - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	11.1	4.0
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^-$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}$	17.6	4.9
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2^+ - \text{C} - \text{O}^-$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}$	10.9	7.1
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^-$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}$	17.8	10.5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{NH}_2^+ - \text{CH} - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	16.0	10.6
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^-$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}$	16.1	10.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}^+ - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	11.0	11.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	16.2	17.3

On trouve ensuite la forme zwitterionique du β -AIB, $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ et celle de l' α -ABA, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$. Le zwitterion du γ -ABA, $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, est encore plus haut en énergie, avec une énergie relative de 4,9 kcal/mol.

VI.5 Conclusion

Cette dernière étude confirme les tendances que nous avons dégagées dans les deux études précédentes quant à la structure la plus stable des isomères des aminoacides sous forme neutre, protonée et ionisée, ainsi que sous forme de zwitterion.

En effet, sous forme neutre, les structures les plus stables sont les acides alkyl carbamiques, de forme R-NH-COOH. Les molécules les plus stables sous forme protonée sont les acides aminés

linéaires, de forme générale $\text{NH}_3^+\text{-R-COOH}$. Si l'on considère les cations radicalaires, les formes les plus stables sont des énols d'acides α -aminés, dont la forme est $[\text{NH}_2\text{CH(R)=C(OH)}_2]^+$. En ce qui concerne les zwitterions, les structures les plus stables correspondent elles aussi à des acides α -aminés de forme générale $\text{NH}_3^+\text{CR}_1\text{R}_2\text{COO}^-$. Les isomères de plus basse énergie pour les différentes formes sont données dans le tableau récapitulatif VI.5.

TAB. VI.5 – Molécules les plus stables sous forme neutre, sous forme protonée, sous forme d'ion radicalaire et de zwitterion pour les systèmes à 2, 3 et 4 carbones.

Nombre de carbones du système	Forme neutre	Forme protonée	Cation radicalaire	Zwitterion
2	$\text{CH}_3\text{-NH-C(=O)-OH}$	$\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O}^-$
3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-C(=O)-OH}$	$\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+\text{-CH-C(=O)-O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-NH-C(=O)-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_3^+\text{-C-C(=O)-O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Chapitre VII

Les Précurseurs des acides aminés

La recherche des acides aminés dans le milieu interstellaire ne saurait se limiter aux formes étudiées précédemment. Nous avons considéré également la possibilité d'observer l'un de ses précurseurs, dont l'abondance pourrait être déterminante pour la formation ultérieure des acides aminés eux-mêmes. Deux systèmes ont alors été étudiés : les aminonitriles et les N-carboxyanhydrides.

VII.1 Les précurseurs aminonitrile

La synthèse de Strecker, qui a été avancée pour expliquer la formation des acides aminés dans les météorites [1–3], produit un aminonitrile à partir d'un composé carbonyle, de HCN et de NH_3 , puis donne un acide aminé après hydrolyse.







VII.1.1 L'aminoacétonitrile : précurseur de la glycine

Bien que très tôt proposé comme précurseur direct possible de la glycine dans le milieu interstellaire [4], l'aminoacétonitrile $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ n'a été détecté que récemment dans la direction de Sgr B2 [5]. Dans ce qui suit, nous présentons une étude systématique de ses isomères, de formule brute $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$, afin de vérifier si le principe d'énergie minimale s'applique dans le cas de ce composé.

Les énergies relatives de différents isomères sont reportées dans le tableau VII.1. On remarque que les espèces les plus stables sont celles contenant un groupement cyano ($-\text{CN}$). $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ est l'isomère le plus stable, suivi de $\text{CH}_3\text{NH}\text{CN}$, ~ 3 kcal/mol au dessus. Comme on aurait pu le prédire, les cycles sont hauts en énergie. Les molécules contenant un groupement $-\text{NC}$, le sont aussi, tout comme HNC est plus haut que HCN du point de vue énergétique.

Ainsi, l'aminoacétonitrile, qui a été détecté dans le milieu interstellaire, est bien la molécule

TAB. VII.1 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères de l'aminocétonitrile calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	2.6	0.0
$\text{CH}_3\text{-NH-CN}$	4.8	3.1
$\text{CH}_3\text{-N=C=NH}$	2.1	3.3
HN=CH-CH=NH	0.0	11.3
HN=CH-N=CH_2	2.8	13.6
$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-NC}$	2.7	18.5
$\text{H}_2\text{N-CH=C=NH}$	1.0	24.2
$\text{CH}_3\text{-CH=N=N}$	2.1	25.2
	3.8	27.9
	2.7	29.3
$\text{CH}_2\text{=N-N=CH}_2$	0.0	30.8
	2.9	33.1
$\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{C-NH}_2$	1.4	33.8
	2.0	37.6
	1.2	38.8
	3.3	45.5
$\text{CH}_3\text{-NH-NC}$	4.3	45.8

la plus stable que l'on puisse former pour le système $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2]$. Aucun de ses isomères n'a été observé à notre connaissance. Ici encore, le principe d'énergie minimale est vérifié.

L'aminocétonitrile a alors pu être adsorbée sur le corps parent des météorites, puis transformée en glycine soit sur les météorites elles-mêmes, qui contiennent de l'eau, soit lors de l'hydrolyse acide effectuée pour l'analyse de la matière organique.

VII.1.2 Le précurseur de l'alanine

De la même façon que $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ peut être un précurseur de la glycine, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ peut être un précurseur de l'alanine, puisqu'il conduit à l'alanine $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ par hydrolyse acide. Nous avons donc étudié le système $[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2]$. Nous ne reportons dans le tableau VII.2 que les énergies relatives des isomères contenant le groupement cyano $-\text{CN}$, car dans le cas du précurseur de la glycine, ceux-ci étaient les plus stables.

L'isomère le plus stable est le 2-aminopropionitrile, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$. Celui-ci est proche en

TAB. VII.2 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) de quelques isomères du système [C₃H₆N₂]. Les énergies relatives tiennent compte de la ZPE.

Molécule	$\mu^{a/b}$	ΔE^a	ΔE^b	ΔE^c
NH ₂ CH(CH ₃)CN	2.7/2.9	0.0	0.0	0.0
NH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	3.4/3.6	0.4	0.2	0.7
CH ₃ CH ₂ NHCN	5.0/—	3.4		
CH ₃ NHCH ₂ CN	4.3/—	9.2		
(CH ₃) ₂ NCN	4.8/—	9.5		

^aB3LYP/basis set : 6-311G(d,p)

^bB3LYP/basis set : cc-pVQZ

^cCCSD(T)/basis set : cc-pVQZ

énergie de l'aminopropionitrile NH₂CH₂CH₂CN (0,7 kcal/mol en CCSD(T)/cc-pVQZ), précurseur de la β -alanine.

On constate que la stabilité des molécules est liée à la catégorie de l'amine : les amines primaires sont les plus stables, suivies des amines secondaires et enfin de l'amine tertiaire (CH₃)₂NCN.

Cette étude suggère que l'on pourrait observer les précurseurs aminonitriles de l'alanine biologique et de la β -alanine dans le milieu interstellaire, de la même manière que le précurseur de la glycine NH₂CH₂CN a été détecté.

VII.1.3 Le précurseur de l'acide γ -aminobutyrique

Après avoir étudié les systèmes [C₂H₄N₂] et [C₃H₆N₂], nous étudions [C₄H₈N₂] qui inclue NH₂CH₂CH₂CH₂CN. Cet aminonitrile peut être transformé en acide γ -amino butyrique (γ -ABA) par hydrolyse acide. Dans le tableau VII.3, nous reportons les énergies relatives des précurseurs aminonitriles des aminoacides étudiés précédemment.

De la même manière que pour le système [C₃H₆N₂], les amines primaires sont plus stables que les amines secondaires, et les amines tertiaires sont les plus hautes en énergie. Le précurseur de l'AIB, NH₂C(CH₃)₂CN, est la structure la plus stable que l'on puisse former. Le précurseur du β -ABA, NH₂CH(CH₃)CH₂CN, est très proches en énergie. Le précurseur du β -AIB, NH₂CH₂CH(CH₃)CN, se trouve en 3^{ième} position avec une énergie relative de 2,1 kcal/mol. Les deux isomères suivants, NH₂CH₂CH₂CH₂CN et CH₃CH₂CH(NH₂)CN, sont également très proches en énergie, avec des énergies relatives de 2,3 et 2,4 kcal/mol respectivement par rapport à l'isomère le plus stable.

Cette étude suggère que les précurseurs aminonitriles de l'AIB et du β -ABA pourraient être observés dans le milieu interstellaire.

TAB. VII.3 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères du précurseur aminonitrile de l'acide γ -aminobutyrique calculés en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molecule	μ	ΔE
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.8	0.0
$\text{NH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CN}$	3.5	0.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN} \end{array}$	3.5	2.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2-\text{CH}-\text{CN} \end{array}$	2.8	2.3
$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	4.7	2.4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{NH}-\text{CN} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.9	3.2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CN}$	5.1	5.9
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	4.2	8.5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}-\text{CN} \end{array}$	3.0	8.8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	4.4	9.6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CN} \end{array}$	4.7	10.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CN} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.2	13.7

VII.2 Le précurseur N-carboxyanhydride

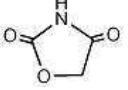
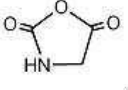
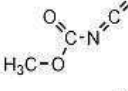
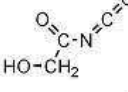
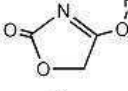
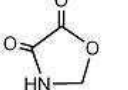
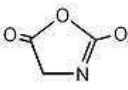
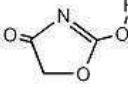
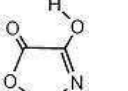
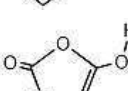
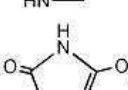
Il est également possible que les N-carboxyanhydrides (NCA) soient des précurseurs des acides aminés. De même que pour les aminonitriles, l'hydrolyse d'un NCA conduit à un acide aminé [6].

Les NCA des acides α -aminés présentent également d'autres intérêts prébiotiques :

- il a été montré que ce sont des espèces activées qui peuvent produire des polypeptides [?] avec un haut degré de polymérisation. Dans des conditions spécifiques, la condensation de NCA d' α -aminoacides hydrophobes racémiques peut conduire à des oligopeptides avec un excès de séquences homochirales [7].
- l'activation des acides aminés par l'adenosine triphosphate (ATP) pour former des anhydrides mixtes aminoacyl-adénylates (AA-AMP), indispensables dans la traduction du code génétique, est très improbable aux premiers stades de la synthèse prébiotique puisque celle-ci nécessite la participation d'enzymes. Biron et al. ont alors reporté [8, 9] que les NCA sont des précurseurs des anhydrides mixtes, proposant ainsi une alternative prébiotique à leur formation.

VII.2.1 Le NCA de la glycine neutre

Tab. VII.4 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères du NCA de la glycine calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molécule	μ	ΔE
	1.5	0.0
	5.1	1.6
	2.4	9.1
	1.4	16.1
	5.2	16.5
	6.2	17.0
	2.8	18.3
	2.9	19.4
	1.1	22.3
	3.1	23.3
	5.4	26.3

Nous avons étudié les isomères du NCA de la glycine, de formule brute $[C_3H_3O_3N]$ et reporté les énergies relatives des isomères de plus basse énergie dans le tableau VII.4. L'isomère le plus stable est un cycle, l'oxazolidinedione, mais ce n'est pas le NCA, qui est en deuxième position avec une énergie relative de 1,6kcal/mol. Les deux isomères suivants sont des molécules linéaires, contenant le groupement $-N=C=O$. On peut noter que les formes énoliques $-N=C(OH)-$ sont plus stables que les formes énoliques $-C=C(OH)-$.

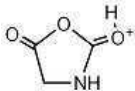
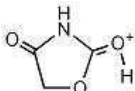
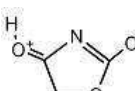
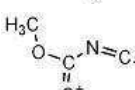
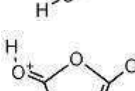
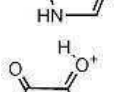
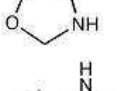
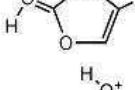
Ainsi, la recherche de cycles dans le milieu interstellaire pourrait révéler la présence de

l'oxazolidinedione. Si celui-ci est observé, il serait éventuellement possible de détecter aussi le NCA de la glycine, étant donné la faible différence d'énergie entre les deux isomères. De plus, le grand moment dipolaire du NCA (~5 Debye) pourrait faciliter sa détection.

VII.2.2 Le NCA de la glycine protoné

D'autre part, tout comme nous avons étudié la forme protonée de la glycine, nous avons aussi étudié la forme protonée des isomères du NCA de la glycine. Les résultats sont reportés dans le tableau VII.5. Comme dans le cas de la glycine, pour chaque isomère, la protonation qui donne la molécule de plus basse énergie est celle sur l'oxygène du groupement C=O qui est lié à l'azote. De plus, sous forme protonée, le NCA de la glycine est plus stable que l'oxazolidinedione, qui était l'isomère le plus stable sous forme neutre.

TAB. VII.5 – Stabilité relative (kcal/mol) et moment dipolaire (Debye) des isomères protonés du NCA de la glycine calculées en B3LYP/6-311G** (ZPE incluse).

Molécule	μ	ΔE
	4.4	0.0
	3.8	2.3
	2.0	8.4
	3.0	9.6
	2.2	12.9
	5.5	13.9
	0.6	14.2
	3.4	14.9

L'application du principe d'énergie minimale au système $[C_3H_3O_3N]H^+$ nous mène à la

conclusion que la forme protonée du N-carboxyanhydride de la glycine pourrait être détecté dans le milieu interstellaire, détection facilitée par un moment dipolaire de $\sim 4,5$ Debye.

VII.3 Conclusion

L'aminocétonitrile, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, détecté récemment dans la direction de Sgr B2(N), est l'isomère le plus stable que l'on puisse former avec le système $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2]$ conformément au principe d'énergie minimale. De même, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ et $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ dont la présence pourrait être mise en évidence dans le milieu interstellaire, sont des précurseurs envisageables des premiers acides aminés complexes que l'on trouve dans les météorites (cf. Chapitre suivant).

Par ailleurs, cette étude montre que la glycine et le NCA de la glycine ne sont pas, sous forme neutre, les espèces les plus stables que l'on puisse former à partir des systèmes $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$ et $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}]$ respectivement, mais qu'elles le deviennent sous forme protonée. Bien qu'il n'existe pas, à notre connaissance de mécanisme proposé pour la formation de NCA dans le milieu interstellaire, ce travail suggère que la recherche de formes protonées ne doit pas être négligée.

Références

- [1] E.T. Peltzer, J.L. Bada, G. Schlesinger, S.L. Miller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, and C. Hieret. *Advances in Space Research*, 4 :69, 1984.
- [2] P. Ehrenfreund, D.P. Glavin, O. Botta, G.W. Cooper, and J.L. Bada. *PNAS*, 98 :2138, 2001.
- [3] M.P. Bernstein, S.F.M. Ashnourn, S.A. Sandford, and L.J. Allamandola. *ApJ*, 601 :365, 2004.
- [4] R.D. Brown, P.D. Godfrey, A.L. Ottrey, and J.W.V. Storey. *J. Mol. Spectrosc.*, 68 :359, 1977.
- [5] A. Belloche, K.M. Menten, C. Comito, H.S.P. Müller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, and C. Hieret. *A & A*, 482 :179, 2008.
- [6] M. Lattalais, Y. Ellinger, and B. Zanda. *Int. J. Astrobio.*, 6 :37, 2007.
- [7] M. Blocher, T. Hitz, and P.L. Luisi. *Helv. Chim. Acta*, 84 :842, 2001.
- [8] J.P. Biron and R. Pascal. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :9199, 2004.
- [9] J.P. Biron, A.L. Parkes, R. Pascal, and J.D. Sutherland. *Angew. Chem.*, 117 :6889, 2005.

Chapitre VIII

Les Acides Aminés dans les Météorites

VIII.1 Les chondrites carbonées

Les chondrites carbonées sont parmi les objets les plus anciens du système solaire, avec un âge de 4,57 milliards d'années. Elles ont une composition chimique proche de celle du soleil, sauf pour les éléments volatils, difficiles à piéger dans les solides, comme l'hydrogène, l'hélium, les gaz rares ou le carbone. Cette ressemblance géochimique avec le soleil atteste que ces météorites sont issues de corps parents non différenciés, n'ayant jamais été fondus ou n'ayant jamais subi une cristallisation fractionnant leurs phases silicatées et métalliques. La température de ces planétoïdes n'a vraisemblablement pas pu s'élever au dessus de 400K, à cause de leur petite taille ou de leur formation tardive (donc dans un environnement dépourvu d'aluminium 26, important fournisseur de chaleur par désintégration).

La minéralogie des chondrites carbonées est très variable et dépend du type de chondrite. Ainsi les CI (du type d'Ivuna), très hydratées (plus de 20% d'eau dans des minéraux hydroxylés) et peu chauffées, contiennent essentiellement des silicates hydratés phylliteux, de la magnétite et de la troïlite. Les chondres sont absents dans les CI. On trouve aussi dans la matrice des sulfates de magnésium et de calcium hydratés ainsi que des carbonates de calcium, de fer et de magnésium. Les CM (du type de Mighei), sont moins riches en eau que les CI (environ 13%). Elles sont caractérisées par l'assemblage de chondres d'olivine et de pyroxène, formés à haute température, avec une matrice de minéraux hydratés semblable à ceux des CI. Les CV (du type de Vigarano) sont à peine hydratées (environ 1% d'eau pour Allende) et sont plus métamorphisées. En plus des chondres, les CM et surtout les CV contiennent des inclusions blanches, appelées inclusions réfractaires, assemblages de plagioclases, de spinelle et de pérovskite. Ces inclusions de haute

température sont les objets les plus anciens du système solaire, ce sont elles qui permettent de le dater. Les autres catégories de chondrites carbonées se différencient par leur signature isotopique en oxygène, leur teneur en métaux et surtout en éléments volatils (dont le carbone dans les conditions présumées de condensation dans le système solaire).

VIII.2 L'analyse de la matière organique

La particularité la plus importante de ces météorites est leur grande abondance en carbone, sous forme de carbonates et d'une grande variété de composés organiques [1] parmi lesquels ont été caractérisés des acides carboxyliques, des acides dicarboxyliques, des acides hydroxylés, des acides sulfoniques, des acides phosphoniques, des amines, des amides, des hétérocycles azotés incluant purines et pyrimidines, des alcools, des sucres, des composés carbonylés, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, mais également des aminoacides et des hydantoïnes.

Parmi tous ces composés organiques présents dans les chondrites carbonées, les acides aminés ont été particulièrement étudiés. Dès les années 70, plusieurs études ont établi que les acides aminés détectés dans les météorites n'étaient pas des contaminants [2, 3] sur la base de plusieurs arguments (mélanges racémiques, composition isotopique en ^{13}C , inconnus à l'état naturel sur Terre). Ces acides aminés abiotiques contenus dans les chondrites carbonées sont associés à une part de contamination facilement mise en évidence par sa composition isotopique. Depuis, 74 acides aminés ont été mis en évidence dans Murchison [4] (chondrite de type CM tombée en 1969). Sur ce nombre, 8 sont communs dans le monde vivant, c'est-à-dire utilisés comme constituants des protéines (glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, proline, acide aspartique et acide glutamique), 11 sont moins communs, comme la β -alanine et l'acide γ -aminobutyrique (γ -ABA) et les 55 autres n'existent pas dans le monde vivant sur Terre. Ces acides aminés sont présents sous deux types structuraux simples : une fonction azotée (amine avec des formes N-cycliques et N-alkyl) et soit une soit deux fonctions acide carboxylique. Une grande diversité structurale est observée, avec pratiquement tous les isomères possibles identifiés [5].

La méthode d'extraction qui est couramment utilisée pour l'isolation d'acides aminés à partir des météorites a été basée à l'origine sur une technique développée pour l'analyse d'échantillons lunaires [2] et a été adaptée et améliorée au fil des années [6]. L'échantillon de météorite est broyé en fine poudre, chauffée dans de l'eau distillée pendant 24h à 100-110°C, puis le résidu est chauffé en présence de HCl (6M). Après cette hydrolyse acide, les extraits obtenus peuvent être analysés par chromatographie en phase gaz (GC) ou en phase liquide (HPLC).

TAB. VIII.1 – Concentrations moyennes en acides aminés dans les extraits hydrolysés à chaud, en présence de HCl, des chondrites carbonées (en ppb). Les incertitudes sont basées sur l'écart à la valeur moyenne pour deux à cinq mesures distinctes [7].

Acide Aminé	CM					CI		CR	CV	?
	Murchison	Murray	Nogoya	Mighei	Essebi	Orgueil	Ivuna	Renazzo	Allende	Tagish Lake
D-Asp	100 ± 15	51 ± 31	163 ± 135	105 ± 62	72 ± 33	28 ± 16	30 ± 2	49 ± 12	<7	11 ± 1
L-Asp	342 ± 103	65 ± 16	418 ± 106	145 ± 22	134 ± 12	54 ± 18	146 ± 8	173 ± 80	100 ± 42	83 ± 8
Ser	436 ± 227	92 ± 32	327 ± 84	68 ± 23	<62	51 ± 26	217 ± 12	195 ± 112	241 ± 149	n.d.
D-Glu	537 ± 117	135 ± 50	211 ± 74	111 ± 48	49 ± 21	15 ± 6	8 ± 1	<26	<7	16 ± 2
L-Glu	801 ± 200	261 ± 15	1003 ± 110	279 ± 24	130 ± 83	61 ± 31	372 ± 11	856 ± 188	329 ± 41	306 ± 48
Gly	2919 ± 433	2110 ± 144	1118 ± 729	788 ± 66	495 ± 6	707 ± 80	617 ± 83	875 ± 188	457 ± 121	147 ± 17
D-Ala	720 ± 95	617 ± 79	125 ± 92	240 ± 18	128 ± 13	69 ± 9	82 ± 22	<38	<4	20 ± 5
L-Ala	956 ± 171	647 ± 58	332 ± 120	347 ± 57	113 ± 10	69 ± 9	157 ± 14	<132	127 ± 92	75 ± 18
β-Ala	1269 ± 202	1063 ± 268	796 ± 97	897 ± 72	1396 ± 157	2052 ± 311	1401 ± 146	223 ± 55	317 ± 28	64 ± 10
D-α-ABA	295 ± 98	463 ± 68	<151	100 ± 70	<11	13 ± 11	12 ± 7	<89	<4	84 ± 40
L-α-ABA	347 ± 98	-	-	101 ± 78	<18	-	-	-	-	-
β-ABA	708 ± 171	424 ± 18	283 ± 144	487 ± 150	389 ± 180	332 ± 99	438 ± 142	534 ± 24	<6	<26
γ-ABA	1331 ± 472	717 ± 192	1548 ± 187	1136 ± 351	6425 ± 645	628 ± 294	~ 600	1092 ± 243	307 ± 129	77 ± 10
AIB	2901 ± 328	1968 ± 350	458 ± 346	740 ± 219	208 ± 26	39 ± 37	46 ± 33	<73	<10	<27
β-AIB	343 ± 102	147 ± 88	<124	-	-	148 ± 70	84 ±	<40	<6	-
D-Isovaline	350 ± 183	2834 ± 780	<72	136 ± 49	<11	<194	<163	349 ± 33	<35	<56
L-Isovaline	458 ± 209	-	-	159 ± 136	<18	-	-	-	-	-
Total	15270	11599	6782	5839	9539	4266	4347	4753	1957	883

Nous reportons dans le tableau VIII.1 les concentrations des principaux acides aminés ainsi déterminées dans différents types de chondrites carbonées [7]. Les concentrations totales en acides aminés dans les météorites ont été obtenues en additionnant les abondances de chaque acide aminé. La distribution des acides aminés est différente selon les classes de chondrites. Ainsi les acides aminés les plus abondants dans Murchison (CM) sont la glycine, l'alanine, l'isovaline et l'acide α -aminoisobutyrique (AIB) [2, 4]. Dans les chondrite de type CI ce sont la β -alanine, la glycine et l'acide γ -aminobutyrique qui dominent [3, 7, 8]. Les réactions chimiques mises en jeu dans la formation des acides aminés météoritiques ne sont pas connues à ce jour, bien que la réaction de Strecker reste encore une des plus probables pour les acides aminés α .

Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux différentes compositions en acides aminés selon le type de chondrite, et plus particulièrement aux teneurs de ceux étudiés dans les chapitres précédents (glycine, alanine, γ -ABA et leurs isomères parmi lesquels se trouvent les plus abondants dans les chondrites carbonées). Nous comparerons les abondances en acides aminés isomères mesurées dans les différentes chondrites carbonées aux différences d'énergie calculées entre ces mêmes isomères sous les différentes formes étudiées dans les chapitres précédents, afin d'établir un lien similaire à celui du PEM entre ces deux grandeurs. Cette étude nous permettra d'émettre des hypothèses quant aux conditions de formation des acides aminés identifiés dans les chondrites carbonées.

VIII.3 Les acides aminés dans les chondrites de type CI

Les abondances en acides aminés des chondrites carbonées de type CI ont été particulièrement étudiées par Ehrenfreund et al. [8]. La composition en acides aminés des deux chondrites CI étudiées (Ivuna et Orgueil) sont très similaires. En effet, dans ces deux météorites, l'acide aminé le plus abondant est la β -alanine, suivie de la glycine et du γ -ABA. Ces trois acides aminés sont les composés les plus stables que l'on puisse former sous forme protonée, avec les systèmes $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]\text{H}^+$, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2]\text{H}^+$ et $[\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2]\text{H}^+$ respectivement (voir chapitres IV, V et VI).

Ainsi, la β -alanine, plus stable que l'alanine biologique, sous forme protonée, est également plus abondante dans Orgueil et Ivuna. De la même manière, en comparant l'ordre d'abondance des isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ identifiés dans les chondrites CI avec leur ordre de stabilité sous forme protonée, on peut conclure que plus un isomère protoné est bas en énergie, plus il est abondant dans les météorites de type CI. Nous reportons dans le tableau VIII.2 les abondances des 5 isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ présents dans les météorites Orgueil et Ivuna, les rapports d'abondance par rapport au plus abondant (γ -ABA) ainsi que les énergies relatives des formes protonées correspondantes.

TAB. VIII.2 – Abondances (en ppb) des 5 isomères de formule brute C₄H₉NO₂ présent dans les météorites Orgueil et Ivuna, rapports d’abondance par rapport au plus abondant (γ -ABA) et énergies relatives (en kcal/mol) des formes protonées correspondantes.

Molécule	ΔE molécule protonée	Abondance		Rapport d’Abondance	
		Orgueil	Ivuna	Orgueil	Ivuna
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	0.0	628 \pm 294	~600	1	1
$\text{NH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-C(=O)-OH}$	2.4	332 \pm 99	438 \pm 142	1.9	1.4
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-C(=O)-OH}$	5.9	148 \pm 70	84 \pm 12	4.2	7.1
$\text{NH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}}\text{-C(=O)-OH}$	8.6	39 \pm 37	46 \pm 33	16.1	13.0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-C(=O)-OH}$	12.5	13 \pm 11	12 \pm 7	48	50

Il est intéressant de noter que les abondances relatives des isomères, par rapport au plus abondant (γ -ABA), sont similaires dans Orgueil et Ivuna. La figure VIII.1 représente ces abondances relatives en fonction de l’écart énergétique de chaque isomère, par rapport au plus stable. Les incertitudes relatives sont calculées comme les rapports entre les valeurs extrémales des abondances mesurées pour l’isomère considéré et la valeur moyenne mesurée pour le plus abondant. Malgré les incertitudes relativement grandes sur les abondances mesurées, cette figure montre qu’il existe une relation linéaire liant la différence d’énergie entre un isomère donné sous forme protonée et l’isomère protoné le plus stable avec le rapport des abondances de ces mêmes isomères. De plus, la pente de la droite de régression est approximativement la même pour Orgueil et Ivuna ($\sim 0,3$). Ceci confirme que la répartition des abondances de ces 5 isomères est équivalente pour les deux chondrites CI étudiées ici. Ainsi, les concentrations des acides aminés isomères dans les chondrites CI semblent être soumises à une relation de type Boltzmann relativement à leur énergie sous forme protonée :

On pourrait alors conclure que les acides aminés présents dans les chondrites carbonées de type CI ont pu être formés sous forme protonée, soit dans le milieu interstellaire avant la phase d’accrétion, soit dans la météorite ou le corps parent au cours de la phase d’altération aqueuse. Dans ce dernier cas, on peut supposer que le milieu était suffisamment acide pour que les acides aminés soient sous forme protonée, c’est-à-dire que son pH aurait été inférieur à 2 (valeur typique du pKa de la fonction acide carboxylique d’un acide aminé).

aminés, la glycine et l'AIB sont les isomères les plus stables que l'on puisse former sous forme de zwitterion (chapitres IV et VI). L'alanine biologique et la β -alanine sont les deux isomères les plus stables que l'on puisse former sous forme de zwitterions, et leurs énergies sont très proches (V). D'autre part, les précurseurs aminonitriles de la glycine et de l'AIB, l'acétonitrile et le 2-amino isobutanenitrile, sont plus stables que tous leurs isomères respectifs (chapitre VII). De même que pour les zwitterions, les précurseurs aminonitriles des alanines α et β sont les deux isomères les plus stables que l'on puisse former et sont proches en énergie. Les stabilités particulières de toutes ces molécules correspondent donc bien aux abondances mesurées dans les chondrites CM.

De plus, si l'on considère les 5 acides aminés isomères contenant 4 atomes de carbone identifiés dans les chondrites CM, de formule brute $[C_4H_9O_2N]$, on constate que leur ordre de stabilité relative est le même sous forme de zwitterion et sous forme de précurseur aminonitrile ($AIB > \beta\text{-ABA} > \alpha\text{-ABA} > \beta\text{-AIB} > \gamma\text{-ABA}$). Cet ordre est à peu de chose près celui de leurs abondances dans les chondrites de type CM, à l'exception du $\gamma\text{-ABA}$, qui a une abondance relativement haute dans ces météorites. Dans la suite, nous allons considérer le $\gamma\text{-ABA}$ comme une exception.

Dans le tableau VIII.3, nous comparons les abondances en AIB, $\beta\text{-ABA}$, $\alpha\text{-ABA}$ et $\beta\text{-AIB}$ dans les chondrites de Murray et de Murchison aux énergies relatives des zwitterions de ces composés et à celles des aminonitriles correspondants (dans les autres chondrites CM présentées dans le tableau VIII.1, soit il n'existe que des limites supérieures pour les abondances des isomères $\alpha\text{-ABA}$ et $\beta\text{-AIB}$ soit ces abondances n'ont pas été mesurées).

Tab. VIII.3 – Abondances (en ppb) des isomères de formule brute $C_4H_9NO_2$ présents dans les météorites Murchison et Murray, rapports d'abondance par rapport au plus abondant (AIB), énergies relatives (en kcal/mol) des formes zwitterioniques et des aminonitriles correspondants.

Zwitterion	ΔE^a	Aminonitrile	ΔE^b	Abondance		Rapport d'Abondance	
				Murchison	Murray	Murchison	Murray
	0.0		0.0	2901 ± 328	1968 ± 350	1	1
	0.8		0.3	708 ± 171	424 ± 18	4.1	4.6
	3.8		2.3	642 ± 209	463 ± 68	4.5	4.3
	3.2		1.7	343 ± 102	147 ± 88	8.5	13.4

^aMP2/6-311+G**

^bB3LYP/6-311G**

Les figures VIII.3 et VIII.4 suggèrent qu'il existe une relation quasi-linéaire entre les abondances relatives des isomères de l'AIB dans les météorites de Murchison et de Murray et les énergies relatives de ces isomères sous forme zwitterionique d'une part, et les énergies relatives des aminonitriles correspondants d'autre part. Dans les deux cas, les pentes des droites de régression pour Murchison et Murray sont proches. Elles valent $\sim 0,6$ si l'on considère les zwitterions, et $\sim 0,9$ si l'on considère les aminonitriles. Ceci confirme que la répartition des abondances des acides aminés est équivalente pour ces deux chondrites de type CM. Les coefficients de corrélation sont plus faibles que dans le cas des chondrites CI avec les énergies relatives des acides aminés protonés. Cependant, dans la limite des marges d'incertitude particulièrement grandes, il reste possible d'envisager que les abondances des acides aminés dans les chondrites CM aient pu être réparties de façon boltzmannienne, relativement à leur énergie sous forme zwitterionique ou à l'énergie des aminonitriles correspondants, à un moment de leur histoire.

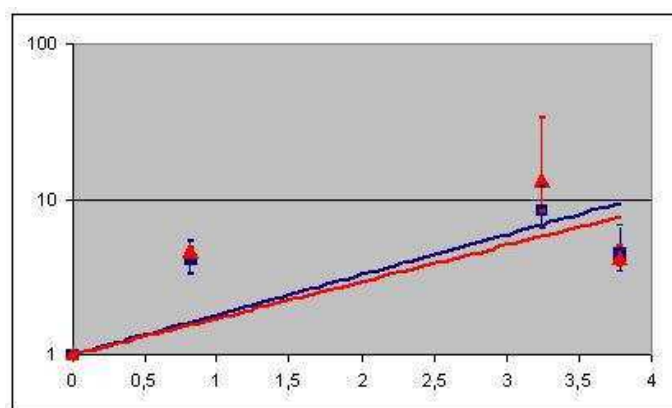


FIG. VIII.3 – Abondance relative par rapport à l'AIB (échelle logarithmique) en fonction de l'énergie relative des zwitterions des isomères dans Murchison (■) et dans Murray (▲)

Dans le cas des zwitterions, les écarts à la linéarité pourraient être en partie dus au modèle utilisé pour le calcul des zwitterions dans l'eau. En effet, bien que le modèle PCM soit un des modèles les plus réalistes pour l'interaction électrostatique, une des plus importantes limitations de ce type de modèle est qu'il ne permet pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant, comme par exemple les liaisons hydrogène.

Une telle répartition des abondances des acides aminés relativement à leur énergie sous forme zwitterionique pourrait permettre de conclure que les acides aminés présents dans les chondrites CM ont pu être formés sous forme de zwitterion, en phase aqueuse, dans les chondrites elles-mêmes ou dans leurs corps parents. Ceci tend à prouver que le pH de cette phase aqueuse serait comprise entre 2 et 10 (valeurs typiques des pKa des fonctions $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$ d'un acide aminé, respectivement).

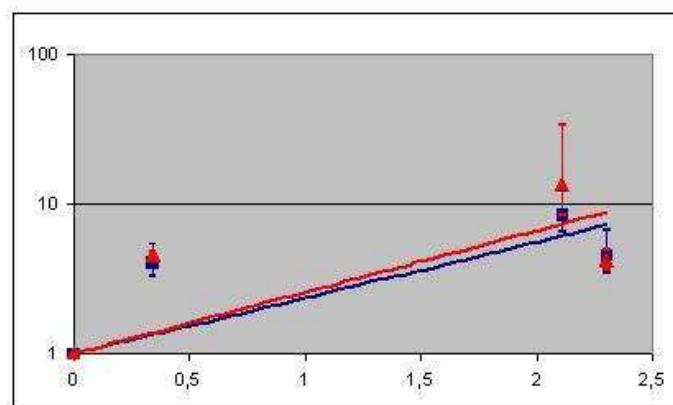


FIG. VIII.4 – Abondance relative par rapport à l'AIB (échelle logarithmique) en fonction de l'énergie relative des aminonitriles correspondants dans Murchison (■) et dans Murray (▲)

Si l'on considère la relation entre les abondances des acides aminés et les énergies relatives de leur précurseur aminonitrile, on peut alors conclure que les acides aminés analysés dans les chondrites de type CM pourraient avoir pour origine des aminonitriles. Ceux-ci ont pu être formés dans le milieu interstellaire puis être adsorbés sur les corps parents des météorites. En effet, les aminonitriles sont susceptibles d'être présents dans le milieu interstellaire (l'α-aminoacétonitrile a été détecté récemment dans la direction du nuage Sgr B2 [14]). D'autre part, les aminonitriles ont pu être formés dans le corps parent des chondrites CM. Ceci va dans le sens de l'hypothèse de Miller d'une réaction de Strecker pour la formation des acides aminés α. Cependant, la répartition des abondances tend à faire penser que, quelle que soit la voie de synthèse des différents aminonitriles, une fois formés, ceux-ci ont pu être isomérisés en une espèce plus stable.

Les aminonitriles ont alors pu être hydrolysés en acides aminés dans la phase aqueuse des météorites ou de leur corps parent. S'il persiste des aminonitriles non transformés dans les chondrites, ceux-ci ont été hydrolysés en acides aminés lors de l'hydrolyse acide effectuée pour l'analyse des échantillons.

Le fait que l'abondance du γ-ABA soit particulièrement grande dans les chondrites CM pourrait être expliqué en partie par des contaminations terrestres. En effet, Glavin et al. [6] ont montré que le γ-ABA était une contamination terrestre répandue, d'origine bactérienne. D'autre part, la grande abondance en γ-ABA dans les chondrites CM pourrait être due au fait qu'une trop grande barrière énergétique empêche le γ-ABA de s'isomériser en une espèce plus stable. Ceci serait cohérent avec la différence structurale entre le γ-ABA et ses isomères : le γ-ABA est linéaire alors que tous ses isomères sont ramifiés.

VIII.5 Conclusion

La comparaison entre les abondances des acides aminés dans les chondrites CI et les énergies relatives de ces acides aminés sous forme protonée permet de conclure que ces acides aminés ont pu être formés sous forme protonée. La répartition boltzmannienne des abondances pourrait montrer que le mécanisme de formation des acides aminés ne joue qu'un rôle secondaire et qu'après leur formation, ils sont isomérisés vers l'isomère protoné le plus stable. La formation des acides aminés sous forme protonée a pu avoir lieu dans la phase aqueuse des météorites elles-mêmes ou de leur corps parent. Cela permettrait de conclure que le pH de la phase aqueuse des chondrites ou de leur corps parent était inférieur à 2. Un tel pH semble cependant trop acide pour ce type de milieu. Leur formation a aussi pu avoir lieu en phase gazeuse dans le milieu interstellaire (par une suite de réactions ion-molécule). Dans ce cas, les abondances relatives des différents isomères protonés dans le milieu interstellaire pourraient être équivalentes à celles mesurées dans les chondrites. Il pourrait alors y avoir une relation linéaire entre le rapport de l'abondance de l'isomère le plus abondant aux autres isomères et la différence d'énergie entre les deux isomères. En d'autres termes, le Principe d'Énergie Minimale s'appliquerait aux acides aminés protonés.

Dans les chondrites de type CM, les acides aminés ont pu être formés sous forme de zwitterions au cours de la phase d'altération aqueuse du corps parent. Il est intéressant de noter qu'il existe une forte ressemblance entre les acides aminés présents dans Murchison et les acides aminés formés dans les expériences de Miller avec des décharges électriques [9], et que ces derniers sont vraisemblablement formés après condensation dans la phase aqueuse.

La formation de zwitterions impliquerait que le pH de cette phase d'altération aqueuse serait comprise entre 2 et 10, ce qui est cohérent avec l'étude [15] qui a suggéré un intervalle de pH de 6 à 10 pour la phase aqueuse des chondrites CM.

D'autre part, en ce qui concerne les chondrites CM, ce sont les aminonitriles qui ont pu être formés en premier. Comme les acides aminés protonés, les aminonitriles ont pu être formés soit dans les météorites elles-mêmes ou leur corps parent, soit en phase gazeuse dans le milieu interstellaire. Les aminonitriles étant hydrolysés en acides aminés en phase aqueuse au niveau des météorites et/ou lors des traitements pour l'analyse, les abondances relatives en acides aminés déterminées après analyse de la matière organique des météorites devraient correspondre aux abondances relatives initiales en aminonitriles lors de la phase d'accrétion. Ainsi, les abondances relatives des aminonitriles isomères dans le milieu interstellaire pourraient être liées linéairement à leurs énergies relatives. Le Principe d'Énergie Minimale s'appliquerait donc également aux aminonitriles. L'aminoacétonitrile, précurseur de la glycine, ayant été détecté récemment, il

semble important de rechercher d'autres aminonitriles dans le milieu interstellaire.

Il est très important de souligner que le fait que des aminonitriles puissent être présents dans les chondrites carbonées ne peut pas être vérifié avec les méthodes d'analyses actuelles. En effet, l'hydrolyse acide effectuée lors de ces analyse transformerait tout aminonitrile en acide aminé. Ceci pourrait expliquer en partie le fait que la quantité d'acide aminés récupérables augmente (et même double pour certains acides aminés [16]) après l'hydrolyse acide des extraits. De manière plus générale, de telles conditions d'analyse (haute température, pH très acide) peuvent induire des transformations chimiques de la matière organique présente dans les chondrites. Il semble donc important d'étudier les réactions susceptibles de se produire lors des analyses et de mettre au point des méthodes d'analyse plus "douces", afin de s'assurer de la composition réelle de la matière organique des météorites.

Références

- [1] J.R. Cronin and S. Chang. *The Chemistry of Life's Origin*, Eds. Greenberg, J.M., Mendoza-Gomez, C.X. & Pirronello, V. (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands). page 209, 1993.
- [2] K.A. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampuruma, I.R. Kaplan, and C. Moore. *Nature*, 228 :923, 1970.
- [3] J. Lawless, K.A. Kvenvolden, E. Peterson, C. Ponnampuruma, and E. Jarosewich. *Nature*, 236 :66, 1972.
- [4] J.R. Cronin, S. Pizzarello, and D.P. Cruikshank. *Meteorites and the early solar system* (ed. J.F. Kerridge et M.S. Mathews). University of Arizona press). page 819, 1988.
- [5] J.R. Cronin and S. Pizzarello. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 :2419, 1986.
- [6] D.P. Glavin, J.L. Bada, K.L.F. Brinton, and G.D. McDonald. *PNAS*, 96 :8835, 1999.
- [7] O. Botta, D. P. Glavin, G. Kminek, and J. L. Bada. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 32 :143–163, 2002.
- [8] P. Ehrenfreund, D.P. Glavin, O. Botta, G.W. Cooper, and J.L. Bada. *PNAS*, 98 :2138, 2001.
- [9] Y. Wolman, W.J. Haverland, and S. Miller. *PNAS*, 69 :809, 1972.
- [10] A. Strecker. *Ann. Chem.*, 75 :27, 1850.
- [11] E.T. Peltzer, J.L. Bada, G. Schlesinger, S.L. Miller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, and C. Hieret. *Advances in Space Research*, 4 :69, 1984.
- [12] E.T. Peltzer and J.L. Bada. *Nature*, 272 :443, 1978.
- [13] J.R. Cronin, G.W. Cooper, and S. Pizzarello. *Adv. Space Res.*, 15 :91, 1995.
- [14] A. Belloche, K.M. Menten, C. Comito, H.S.P. Müller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, and C. Hieret. *A & A*, 482 :179, 2008.
- [15] E.R. DuFresne and E. Anders. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26 :1083, 1962.
- [16] M.A. Sephton. *Nat. Prod. Rep.*, 19 :292, 2002.

Deuxième Partie :
Déplétion de molécules sur la surface
des grains carbonés/glacés
interstellaires

Chapitre IX

Introduction

L'hypothèse la plus souvent avancée pour l'interprétation des bandes d'émission infrarouge non identifiées (ou UIR pour Unidentified InfraRed emission) [1, 2] est la présence d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (ou PAH pour Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) dans le milieu interstellaire [3, 4]. L'intervention des poussières et grains interstellaires (dont les PAH) est généralement admise pour expliquer la formation de certaines molécules observées dans l'espace, particulièrement celles dont la formation en phase gazeuse est peu probable [5]. Il est plus inhabituel de considérer les grains carbonés ou glacés comme raison possible de non détection de certaines espèces moléculaires. Cependant, il convient de noter que seules les molécules "libres" peuvent être observées par radioastronomie qui est la méthode de détection de la plupart des molécules observées à ce jour. Les molécules adsorbées sur des surfaces sont "figées" et ne peuvent donc pas être détectées au moyen de leur spectre rotationnel. Ainsi, dans cette partie, nous allons étudier les interactions de molécules avec des surfaces carbonées ou glacées comme explication possible de l'abondance observée de certaines molécules ou de leur non détection dans le milieu interstellaire. Après avoir effectué quelques tests sur la molécule de H_2 , nous étudierons d'abord le couple d'isomères HCN/HNC dont le rapport d'abondance varie fortement en fonction de la source, puis nous nous intéresserons à la non détection à ce jour de HOCN dans le milieu interstellaire. Enfin, nous reviendrons sur des "exceptions" au Principe d'Énergie Minimale : l'éthanol, l'acide acétique et leurs isomères respectifs.

IX.1 Méthodes de calcul

Compte tenu de la taille des systèmes à considérer dans l'étude des propriétés des grains (plusieurs cycles benzéniques pour les grains carbonés, plusieurs couches de molécules d'eau pour les grains glacés), la mise en œuvre de méthodes comme l'interaction de configuration ou la méthode Coupled Cluster ne peut être faite en pratique, car les temps de calcul sont prohibitifs. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) peut être utilisée comme alternative. En dépit des

applications remarquables dans les systèmes covalents et les structures solides, l'approche Kohn-Sham pose plusieurs problèmes d'ordre pratique et conceptuel dans la description des interactions faibles [6]. Les fonctionnelles locales et semi-locales de l'énergie d'échange et de corrélation ont des difficultés à représenter les forces de dispersion de London en $-C/R^6$. Cette difficulté peut être illustrée dans le cas de deux gaz rares [7] où aucune fonctionnelle semi-locale ne conduit à une attraction entre les deux atomes. De plus, dans les complexes de type $C_6H_6...X_2$ [8], l'approche LDA conduit systématiquement à une attraction trop forte alors que les résultats obtenus pour les GGA dépendent de manière critique du choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Par exemple, la fonctionnelle B88/B86 surestime la répulsion. Ainsi, le léger minimum obtenu dans la surface de potentiel disparaît lorsque celle-ci est corrigée de l'erreur de superposition de base.

Plusieurs travaux récents ont mis en valeur des fonctionnelles d'échange et de corrélation avec lesquelles il est possible d'obtenir des géométries et des énergies de liaison des dimères de gaz rares [7] ainsi que des complexes de Van der Waals tels que $C_6H_6...X_2$ [8]. Tous ces travaux ont montré que la fonctionnelle PW91 apparaît comme la fonctionnelle la plus appropriée pour le traitement des interactions faibles. Ceci est dû à son bon comportement (non divergent à l'infini) pour les grandes valeurs du gradient réduit. Ces valeurs, correspondant à de faibles valeurs de la densité ρ , décrivent la zone inter fragment. Ainsi, toutes les études présentées dans cette partie ont été effectuées en DFT à l'aide de la fonctionnelle PW91.

Trois approches ont été envisagées pour l'étude de l'interaction entre une molécule et une surface :

- l'approche Kohn-Sham, où l'on considère le système constitué par l'adsorbat et le support comme une "supermolécule".
- l'approche Kohn-Sham avec densité électronique restreinte (KSCED), où le système est divisé en deux sous-systèmes : l'adsorbat d'une part et le support d'autre part.
- l'approche DFT périodique.

Il n'existe pas de données expérimentales concernant l'adsorption des molécules qui nous intéressent sur des surfaces carbonées ou glacées, auxquelles nous pourrions comparer nos résultats théoriques. Afin de nous assurer que les méthodes de calcul envisagées estiment correctement les interactions faibles que nous souhaitons évaluer, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la molécule la plus simple pour laquelle il existe des valeurs expérimentales de collage sur une surface de graphite : H_2 . Ainsi, après avoir présenté les modèles de surfaces carbonées et glacées qui seront utilisés dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus dans les trois approches envisagées pour l'adsorption de H_2 sur une surface graphitique, que nous comparerons aux valeurs expérimentales.

IX.2 Modélisation des surfaces

IX.2.1 Modèles de surfaces graphitiques

Des calculs précédemment effectués au laboratoire sur la modélisation d'une surface graphitique par une ou deux couches de graphène ayant conduit à des résultats similaires en terme d'énergie de collage de H_2 sur la surface [9], nous nous appuyerons sur ces résultats pour modéliser simplement la surface par un système monocouche (PAH ou surface de graphène).

IX.2.1.1 Dans les approches KS et KSCED

De petits PAH tels que le benzène, l'anthracène, le phénanthrène et le pyrène, dont on suppose l'existence à l'état libre dans le milieu interstellaire, ont été considérés (figure IX.1). Le coronène et l'ovalène constituent des modèles pour de plus gros grains éventuellement graphitiques.

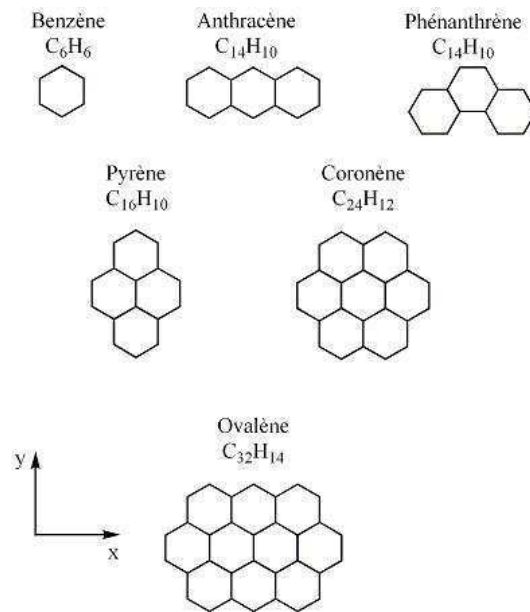


FIG. IX.1 – Structures géométriques des différents PAH. L'axe z est perpendiculaire au plan des PAH

IX.2.1.2 Dans l'approche DFT périodique

Nous avons considéré différentes mailles bidimensionnelles (présentées dans la figure IX.2). La plus petite, la maille 1 (1×1) est la maille primitive contenant 2 atomes de carbone. Les mailles 3 et 5 représentent respectivement 2 et 4 fois la maille primitive dans les deux directions du plan. La maille 2 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) contient 6 atomes de carbone, et les mailles 4 et 6 sont obtenues en répétant cette maille 2 et 4 fois dans les deux directions du plan. Cette méthode étant périodique dans les 3 directions de l'espace, pour étudier un système bidimensionnel tel qu'une surface de graphène, le feuillet doit être séparé de son image voisine d'un vide suffisamment grand pour éviter les interactions inter-feuillets. La maille 5 tridimensionnelle est représentée à la figure IX.3. Pour

chaque maille, la distance entre deux atomes de carbone est fixée à 1,42 Å, et ni la maille, ni la position des atomes de carbone dans la maille n'ont été optimisées.

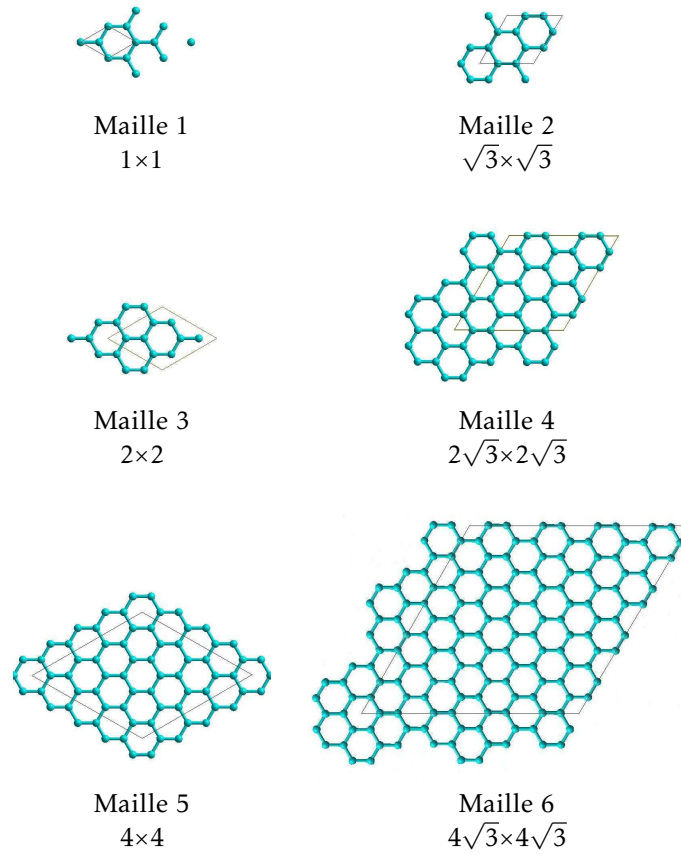


FIG. IX.2 – Représentation des différentes mailles de graphène étudiées

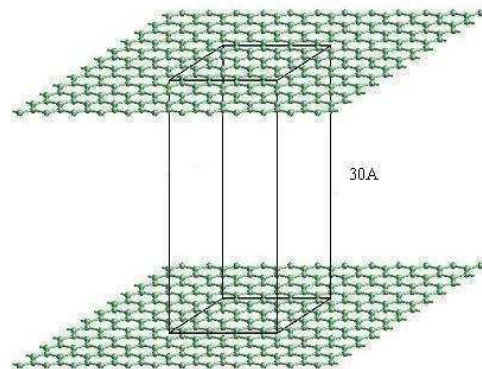


FIG. IX.3 – Représentation tridimensionnelle de la maille 5 de graphène 4×4

IX.2.2 Modèle de surfaces glacées

Dans le milieu interstellaire, le manteau de glace des grains provient de la recondensation des glaces (initialement amorphes) évaporées à proximité de la nébuleuse primitive. Dans ces conditions, cette condensation se ferait sous forme cristalline. La forme cristalline exacte de cette glace d'eau est impossible à déterminer. En effet, les méthodes d'analyse permettent difficilement de différencier la glace hexagonale de la glace cubique au laboratoire.

Ainsi, dans cette étude, nous considérons un cristal parfait de glace hexagonale. La méthode périodique est naturellement la meilleure approche pour la modélisation d'un tel solide. Dans la glace hexagonale, chaque atome d'oxygène est lié à quatre atomes d'hydrogènes différents, deux par liaison covalente (ce qui forme la molécule d'eau), et deux par liaison hydrogène. Il y a un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène. Chaque molécule d'eau est donc entourée de quatre autres molécules d'eau disposées aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure IX.4). La glace est formée d'un empilement régulier de ces tétraèdres.

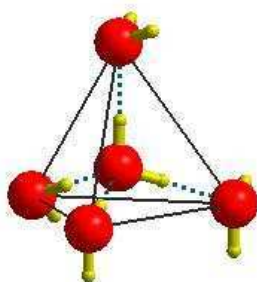


FIG. IX.4 – Agencement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés.

Parmi les différentes configurations possibles de la glace hexagonale, nous avons considéré la glace hexagonale apolaire (figure IX.5), qui semble être une forme probable de glace interstellaire, compte tenu des conditions de cristallisation dans le milieu interstellaire. La glace apolaire possède à sa surface une alternance de sites hydrogène et de sites oxygène. La glace hexagonale est composée de bicouches de molécules d'eau. Nous avons choisi de modéliser la surface de glace par une maille contenant deux bicouches de molécules d'eau et d'un vide suffisamment grand pour qu'il n'y ait pas d'interaction avec l'image voisine dans la direction perpendiculaire à la surface. On considère qu'une épaisseur de 2 bicouches de glace est suffisante pour évaluer correctement les interactions avec la surface, tout en contenant un nombre d'atomes raisonnable, afin que le temps de calcul ne soit pas prohibitif.

La longueur de liaison covalente O-H est d'environ 0,95 Å et la longueur d'une liaison hy-

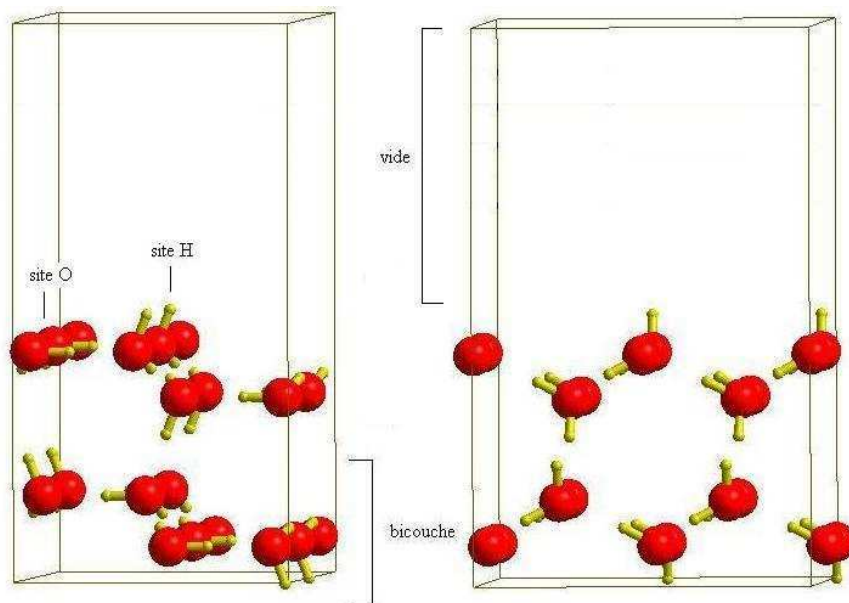


FIG. IX.5 – Maille de glace hexagonale apolaire composée de deux bicouches. La vue de droite montre bien l'arrangement hexagonal des molécules d'eau.

drogène est d'environ 1,7 Å. La distance entre 2 atomes d'oxygène est alors d'environ 2,65 Å. Les paramètres de la maille ainsi obtenue, que nous noterons maille 1G (figure IX.5) sont : $a = 7,145$ Å et $b = 8,73$ Å. La hauteur de la maille (donc l'épaisseur de vide entre deux surfaces de glaces voisines) est prise telle qu'il n'y a pas d'interaction entre elles.

IX.3 Collage de H₂ sur une surface graphitique

L'étude de l'adsorption de H₂ sur des PAH dans les approches Kohn-Sham et Kohn-Sham avec densité électronique contrainte (KSCED) a été effectuée précédemment dans notre laboratoire [9]. Nous présentons brièvement les principaux résultats dans ces deux approches (paragraphes IX.3.1 et IX.3.2), avant d'exposer l'étude que nous avons effectuée dans l'approche DFT périodique. Les résultats obtenus seront comparés aux valeurs expérimentales déduites des expériences de "scattering" d'hydrogène moléculaire sur une surface (0001) de graphite [10, 11], soit -1,19 kcal/mol pour l'énergie d'interaction et de 2,87Å pour la distance d'équilibre.

Dans les trois approches, la longueur de liaison de H₂ a été fixée à 0,74Å, comme dans la molécule isolée. Pour chaque PAH, la liaison CC a été fixée à 1,42Å, ce qui correspond à la distance CC dans le graphite, et la liaison CH à 1,10Å.

IX.3.1 Calcul dans l'approche Kohn-Sham

Le tableau IX.1 donne les énergies d'interaction calculées entre H₂ et trois différents PAH : le coronène et l'ovalène modélisant une surface graphitique, et l'anthracène, modèle pour les PAH de petite taille. En s'appuyant sur l'étude précédente, nous avons choisi de considérer dans chaque cas H₂ positionné au dessus du centre d'un cycle aromatique, et orienté perpendiculairement au plan du PAH.

TAB. IX.1 – Energies d'interaction (ΔE) pour les complexes PAH-H₂ considérés calculées par la méthode KS (PW91PW91/6-311++G**) avec correction BSSE. H₂ est orienté perpendiculairement au plan du PAH. Z_m représente sa distance verticale au plan du PAH.

PAH	Complexe	Z_m (Å)	ΔE (kcal/mol)
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀ -H ₂	3.41	-0.57
Coronène	C ₂₄ H ₁₂ -H ₂	3.50	-0.47
Ovalène	C ₃₂ H ₁₄ -H ₂	3.46	-0.48

L'optimisation de la distance verticale entre le centre de masse de H₂ et la surface conduit à une valeur d'équilibre de 3,45±0,05Å pour chacun des complexes. Cette distance est supérieure de 0,6Å à la valeur expérimentale observée pour le graphite, qui est de 2,87Å. On constate que l'énergie d'interaction est plus grande pour l'anthracène que pour les plus grands PAH, censés représenter le graphène. Celle-ci a une valeur de l'ordre de 0,5 kcal/mol. Ainsi, la méthode KS semble sous-estimer l'énergie de physisorption (-1,19 kcal/mol déduit de ces mêmes expériences), ce qui est cohérent avec la surestimation de la distance PAH...H₂.

IX.3.2 Calcul dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte

Les résultats obtenus avec la méthode KSCED pour les mêmes PAH que précédemment sont reportés dans le tableau IX.2.

TAB. IX.2 – Energies d'interaction (ΔE) pour les complexes PAH-H₂ considérés, calculées par la méthode KSCED avec une base triple zeta. H₂ est situé au dessus du centre d'un cycle aromatique, orienté perpendiculairement au plan du PAH.

PAH	Complexe	Z_m (Å)	ΔE (kcal/mol)
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀ -H ₂	2.89	-1.00
Coronène	C ₂₄ H ₁₂ -H ₂	2.89	-0.92
Ovalène	C ₃₂ H ₁₄ -H ₂	2.89	-0.92

Quelque soit le PAH considéré, la distance Z_m est constante et très proche de la valeur expérimentale (2,87 Å). De la même manière que dans l'approche KS, l'énergie d'interaction diminue

lorsque l'on passe de l'anthracène aux plus grands PAH. Une énergie d'interaction calculée de l'ordre de 1 kcal/mol reproduit assez bien la valeur expérimentale.

IX.3.3 Calcul dans l'approche DFT périodique

IX.3.3.1 Mise en œuvre des calculs périodiques

Nous avons utilisé une grille Gamma pour la détermination des positions des points k car la maille est hexagonale. La grille est de $n \times n \times 1$, où n dépend du rapport entre la hauteur (paramètre c) et le paramètre a de la maille considérée. En fait, n est pris comme l'entier le plus proche de $\frac{c}{a}$ afin d'avoir une répartition équivalente du nombre de points k dans les 3 directions de l'espace réciproque.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre II, les pseudopotentiels PAW ont été utilisés pour tous les calculs périodiques. Les géométries ont été optimisées selon un algorithme de gradient conjugué, avec la fonctionnelle PW91, comme dans les autres approches. Nous avons utilisé un critère de convergence basé sur les forces, ainsi l'optimisation s'arrête lorsque les forces deviennent inférieures à 0,01 eV/Å. Étant donné les faibles différences d'énergie que nous voulons déterminer, nous avons effectué, pour chaque calcul, une deuxième optimisation, à partir de la géométrie optimisée, avec une précision de calcul dans VASP de type High, ce qui correspond à une valeur de l'énergie de coupure plus importante.

Il est important de noter que, lors d'un calcul d'énergie d'adsorption de molécules sur une surface, afin de minimiser les erreurs, les calculs de l'énergie de la molécule isolée, de la surface seule et du complexe adsorbat/surface doivent être faits en utilisant le même cutoff. Ainsi, nous avons dû modifier l'énergie de cutoff de l'hydrogène pour le calcul de l'énergie de H_2 seul, car les énergies de coupure prédéterminées pour le carbone et l'hydrogène ne sont pas les mêmes.

Le système étant périodique, une molécule de H_2 a pour plus proches voisins 6 autres molécules de H_2 , distantes du paramètre de maille a . Il peut donc exister une interaction entre les molécules de H_2 , appelées interactions latérales. Ces interactions latérales sont en principe différentes en phase gazeuse (molécule "libre", sans interaction avec une surface) et lorsque la molécule est en interaction avec la surface. Ainsi, avant de nous intéresser aux interactions avec la surface de graphène, nous étudions les interactions entre molécules de H_2 en phase gazeuse.

IX.3.3.2 Etude des interactions entre molécules de H_2

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux interactions latérales en phase gazeuse, c'est-à-dire, les interactions entre molécules de H_2 voisines par périodicité de la méthode.

La figure IX.6 représente l'énergie relative d'une molécule de H₂ dans une maille de paramètre a par rapport à une molécule de H₂ seule (dans une maille infinie). En d'autres termes, cette courbe représente les interactions latérales entre molécules de H₂ en fonction de la distance entre les plus proches voisins (a). Les points reportés correspondent aux valeurs obtenues pour les mailles 1 à 6. Le minimum du puits de potentiel, c'est-à-dire la distance d'équilibre entre les molécules pour le "polymère" de H₂, vaut $\sim 3,4$ Å, ce qui correspond sensiblement à la distance d'équilibre pour le dimère de H₂ [12]. La profondeur du puits de potentiel est de 0,70 kcal/mol. Cette valeur représente environ 6 fois le potentiel intermoléculaire de (H₂)₂ [13], ce qui est cohérent avec le fait qu'une molécule de H₂ possède 6 plus proches voisins.

A longue distance, les interactions latérales doivent être nulles. On retrouve bien qu'une molécule de H₂ n'a pas d'interaction avec ses voisins dans les mailles 4, 5 et 6. Par contre, pour la maille 1 ($a = 2,4595$ Å), l'interaction est répulsive et pour les mailles 2 et 3, l'interaction est attractive, l'interaction la plus forte étant obtenue pour la maille 2, qui correspond à la distance intermoléculaire la plus proche de la distance d'équilibre pour un dimère de H₂.

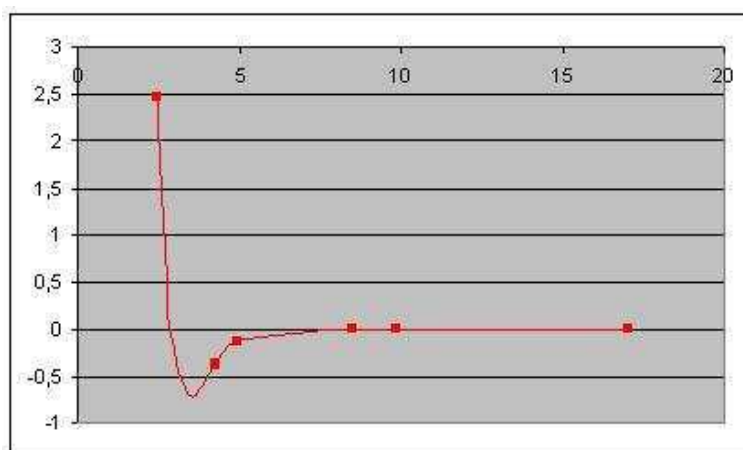


FIG. IX.6 – Interactions latérales pour une molécule de H₂ (en kcal/mol) en fonction de sa distance avec ses six plus proches voisins (en Å)

IX.3.3.3 Etude des interactions entre le graphène et H₂

Si l'énergie d'interaction entre le graphène et H₂ est calculée comme suit :

$\Delta E = E_{Graphene...H_2} - E_{Graphene} - E_{H_2}$ avec E_{H_2} l'énergie de H₂ seul en phase gazeuse, sans interactions latérales (donc par exemple, l'énergie obtenue avec la maille 6), alors, ΔE représente l'énergie d'interaction entre une molécule de H₂ et la surface de graphène ainsi que les interactions latérales éventuelles.

TAB. IX.3 – Energies d’interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de H_2 au plan du graphène (Z_m en Å) pour les différentes mailles du complexe graphène- H_2 , calculées par la méthode DFT périodique avec la fonctionnelle PW91.

Orientation de H_2	a	Maille 1 2.4595	Maille 2 4.26	Maille 3 4.919	Maille 4 8.52	Maille 5 9.838	Maille 6 17.04
X	Z_m	3.21	3.26	3.24	3.23	3.24	3.23
	ΔE	2.42	-0.88	-0.79	-0.74	-0.74	-0.74
Y	Z_m	3.27	3.26	3.25	3.23	3.24	3.23
	ΔE	2.34	-0.87	-0.79	-0.74	-0.74	-0.74
Z	Z_m	4.69	3.4	3.59	3.45	3.38	3.40
	ΔE	2.61	-0.88	-0.81	-0.77	-0.76	-0.76

Pour chaque maille, nous avons optimisé la distance entre le centre de masse de H_2 et le plan de graphène et calculé l’énergie d’interaction ΔE pour H_2 orienté selon X, Y et Z (définies dans la figure IX.1). H_2 a été positionné au dessus du centre d’un cycle aromatique comme dans les approches précédentes. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IX.3.

Pour les mailles 4, 5 et 6, l’énergie d’interaction est constante, ce qui montre qu’il n’y a pas d’interaction latérale entre molécules de H_2 voisines, comme dans l’étude des molécules de H_2 en phase gazeuse. ΔE représente donc l’énergie d’adsorption entre une unique molécule de H_2 et la surface de graphène. Ces valeurs peuvent être comparées directement aux valeurs obtenues pour les plus gros PAH (coronène et ovalène) dans les autres approches. L’énergie d’interaction entre H_2 et le graphène est de l’ordre de -0,76 kcal/mol, et la distance entre le centre de masse de H_2 et le plan du graphène est de l’ordre de 3,40 Å.

Dans la maille 1, ΔE est positif, H_2 ne s’adsorbe pas sur la surface car les interactions latérales répulsives entre les molécules de H_2 prédominent. Il ne peut donc pas y avoir une molécule de H_2 adsorbée par cycle benzénique. Pour les mailles 2 et 3, l’énergie d’interaction calculée est plus grande que pour les plus grandes mailles. Ceci montre qu’il existe des interactions latérales attractives entre molécules de H_2 , comme pour H_2 en phase gazeuse. Ainsi, l’adsorption d’une molécule de H_2 sur le graphène est favorisée par les interactions latérales attractives entre molécules de H_2 voisines. La configuration la plus stable, dans la présente étude, est celle de la maille 2 avec une énergie d’interaction d’environ 0,9 kcal/mol.

IX.3.4 Conclusion

L’estimation de l’énergie d’interaction pour une unique molécule de H_2 adsorbée sur une surface carbonée est de -0,5 kcal/mol dans l’approche KS, de -0,9 kcal/mol dans l’approche KSCED et de -0,75 kcal/mol dans l’approche périodique. Ainsi, les trois approches donnent le

même ordre de grandeur pour l'énergie d'interaction. Ces valeurs sont également du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale mesurée sur le graphite (-1,19 kcal/mol), mais semblent toutes la sous-estimer.

Cependant, il est intéressant de souligner que les mesures expérimentales [10, 11] ont été faites, non pas pour une unique molécule de H_2 adsorbée sur la surface de graphite, mais pour une surface entièrement couverte de molécules de H_2 . Il est donc plus judicieux de comparer la valeur expérimentale aux valeurs obtenues dans l'approche périodique lorsque les molécules de H_2 sont en interaction (c'est-à-dire pour les mailles 2 et 3). La valeur obtenue pour la maille 2 (-0,90 kcal/mol) est alors la plus proche de la valeur expérimentale, ce qui est cohérent car elle représente un taux de couverture plus important de la surface en molécules de H_2 . De même, dans les deux autres approches, de petits PAH tels que l'anthracène modélisent mieux l'expérience.

Nous souhaitons préciser que l'étude du collage de H_2 sur une surface de graphène, présentée ici comme un test des approches de calcul envisagées, présente un intérêt particulier en astrophysique. En effet, l'abondance observée de H_2 dans le milieu interstellaire est bien inférieure à celle attendue. Les interactions gaz/surface pouvant affecter la composition du gaz interstellaire, l'interaction entre l'hydrogène moléculaire et les surfaces de graphite ou les PAH libres est de la plus grande importance car son collage pourrait affecter significativement l'abondance de H_2 en phase gazeuse dans une grande variété d'objets astrophysiques. Cependant, ce problème ne relevant pas de l'exobiologie, nous avons choisi de ne présenter ici que quelques résultats montrant que les trois méthodes de calcul envisagées estiment correctement les interactions faibles et peuvent être utilisées pour l'étude des systèmes considérés dans cette thèse. Nous signalons simplement à titre indicatif que la poursuite de cette étude nous a conduit à suggérer un taux de recouvrement optimal de l'ensemble des surfaces carbonées de type graphitique d'environ un tiers (c'est-à-dire une molécule de H_2 pour trois cycles benzéniques).

Références

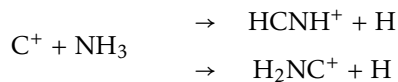
- [1] A. Leger and J.L. Puget. *Astronom. Astrophys.*, 137 :L5, 1984.
- [2] L.J. Allamandola, A.G.G.M. Tielens, and J.R. Barker. *Astrophys. J. Lett.*, 290 :L25, 1985.
- [3] L.J. Allamandola. *Top. Curr. Chem.*, 153 :1, 1990.
- [4] F. Salama. Solid Interstellar Matter : ISO Revolution, Les Houches Workshop ; D'Hendecourt, L., Joblin, C., Jones, A., Eds ; Springer : Berlin. page 65, 1999.
- [5] M.J. Barlow and J. Silk. *Astrophys. J.*, 207 :131, 1976.
- [6] T.A. Wesolowski. *J. Chem. Phys.*, 113 :1666, 2000.
- [7] Y. Zhang, W. Pan, and W. Yang. *J. Chem. Phys.*, 107 :7921, 1997.
- [8] T.A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, and J. Weber. *J. Phys. Chem. A*, 101 :7818, 1997.
- [9] F. Tran, J. Weber, T.A. Wesolowski, F. Cheikh, Y. Ellinger, and F. Pauzat. *J. Phys. Chem. B*, 106 :8689, 2002.
- [10] L. Mattera, F. Rosatelli, C. Salvo, F. Tommazini, U. Valbusa, and G. Vidali. *Surf. Sci.*, 93 :515, 1980.
- [11] G. Vidali, G. Ihm, H.K. Kim, and M.W. Cole. *Surf. Sci. Rep.*, 12 :135, 1991.
- [12] I. Roeggen and P. Wind. *Chem. Phys.*, 167 :247, 1992.
- [13] P. Wind and I. Roeggen. *Chem. Phys.*, 167 :263, 1992.

Chapitre X

Déplétion de HCN et HNC

Comme nous l'avons souligné dans la première partie de cette thèse, le rapport d'abondance entre les deux isomères HCN et HNC présente de très fortes variations (de $\sim 0,5$ à ~ 300) en fonction de la source. En particulier, $[\text{HCN}]/[\text{HNC}]$ vaut $\sim 0,65$ dans le nuage moléculaire sombre et froid TMC-1 [1] où la température est de l'ordre de 10K, et varie dans OMC-1, une région de formation d'étoile de grande masse, de ~ 80 à proximité d'Orion KL, où la température peut atteindre 200K, à ~ 5 dans les positions des crêtes adjacentes [2, 3]. Ces observations indiquent une variation importante du rapport d'abondance avec la température. De telles fluctuations du rapport d'abondance $[\text{HCN}]/[\text{HNC}]$ ont motivé de nombreuses études expérimentales et théoriques concernant les différents chemins de formation et de destruction de HCN et HNC.

La réaction qui contribue majoritairement à la formation des deux molécules est :

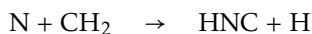
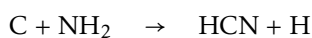


Une fois ces ions formés, ils peuvent subir des réactions de recombinaison dissociative pour conduire à HCN et HNC :



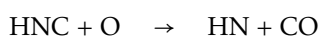
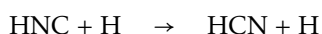
La recombinaison dissociative de HCNH^+ produit HCN et HNC en quantités égales [4]. Le fait que H_2NC^+ conduise uniquement à HNC pourrait expliquer certaines mesures de rapports d'abondance $[\text{HCN}]/[\text{HNC}] \leq 1$. Cependant, des calculs ont montré [5] que H_2NC^+ , métastable, s'isomérisse quasi totalement en son isomère HCNH^+ , plus stable.

La formation de HCN et HNC a également été envisagée par des réactions entre molécules neutres :



Cependant, il y a un tel excès d'énergie disponible lors de ces deux réactions que les produits HCN et HNC subissent des réactions d'isomérisation efficaces après leur production, ce qui conduit à une production en quantités quasi égales des deux isomères [6].

Deux mécanismes de destruction sélective de HNC ont été proposés :



Mais des calculs montrent [7] que la première réaction n'affecte pas le rapport d'abondance $[\text{HCN}]/[\text{HNC}]$ de façon notable à moins que la température ne soit supérieure à 300K. La deuxième réaction possède une haute barrière énergétique et ne peut conduire à une destruction sélective de HNC à une température de l'ordre de 100K.

D'autre part, un mécanisme d'isomérisation catalysée par des molécules d'eau en phase gazeuse a été étudié [8] : $\text{HNC} + [\text{H}_2\text{O}]_n \rightarrow \text{HCN} + [\text{H}_2\text{O}]_n$. Lorsque l'on augmente le nombre de molécules d'eau, la barrière énergétique diminue mais vaut encore $\sim 15\text{kcal/mol}$ pour $n=4$. Il semble donc que cela ne puisse pas modifier significativement les abondances relatives de HCN et HNC.

Ainsi, toutes les tentatives d'explications des variations du rapport d'abondance utilisant la chimie interstellaire ont échoué, puisqu'elles conduisent à la quasi équivalence des deux isomères : $[\text{HCN}]/[\text{HNC}] = 1$.

La présence des grains et des poussières interstellaires n'a pas été prise en compte jusqu'à présent. Or HCN et HNC sont deux molécules polaires capables de former des liaisons faibles de type liaison hydrogène avec des surfaces de glace ou des surfaces graphitiques. Ces deux isomères présentent cependant des différences chimiques qui pourraient induire une différence dans leurs capacités de collage. Si cette hypothèse était vérifiée, cela pourrait affecter leurs abondances relatives dans la phase gazeuse selon le milieu dans lequel elles sont observées. Dans ce but, nous avons étudié l'adsorption de HCN et HNC sur des surfaces graphitiques et des PAH libres, ainsi que sur une surface de glace d'eau.

X.1 Collage de HCN et HNC sur des surfaces carbonées

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où HCN et HNC peuvent être adsorbées sur une surface graphitique par l'intermédiaire d'une liaison faible entre l'atome d'hydrogène de HCN (ou HNC) et le système π du PAH ou de la surface graphitique des grains carbonés. Pour chacune des deux molécules, plusieurs positions par rapport à la surface sont examinées : au dessus du centre d'un cycle aromatique (noté O), au dessus d'un atome de carbone (noté C) et au dessus du centre d'une liaison (noté L). Afin de nous assurer de la fiabilité des résultats obtenus pour les énergies d'interaction de HCN et HNC avec une surface carbonée, nous avons utilisé les trois approches présentées précédemment.

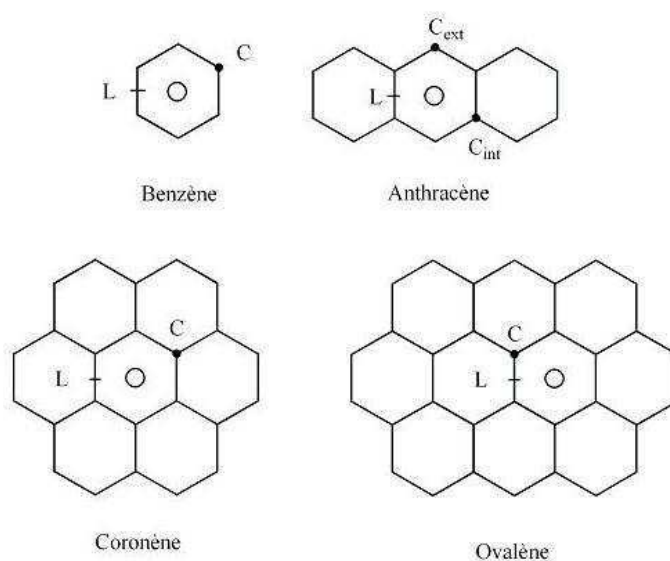


FIG. X.1 – Positions possibles de HCN et HNC sur les différents PAH modèles.

X.1.1 Etude dans l'approche Kohn-Sham

Dans cette approche, nous nous limiterons au cas où HCN et HNC sont orientés perpendiculairement au plan de la surface, l'atome d'hydrogène pointant vers la surface, comme l'ont montré des calculs précédents [9]. Les géométries des molécules isolées (PAH, HCN et HNC) ont été optimisées. Puis, dans les complexes, nous n'avons optimisé que les longueurs de liaisons de HCN et HNC, ainsi que leur distance au plan du PAH. L'énergie d'interaction entre HCN (ou HNC) et le PAH est alors calculée comme $\Delta E_{HCN} = E_{PAH...HCN} - E_{PAH} - E_{HCN}$ pour chacune des positions (O, L et C). Les positions possibles pour les différents PAH sont illustrées dans la figure X.1.

On note Z_H la distance d'équilibre entre l'hydrogène de HCN ou HNC et le plan du PAH. La différence d'énergie d'interaction entre HCN et HNC est calculée comme $\Delta E_{HCN-HNC} = \Delta E_{HCN} - \Delta E_{HNC}$.

Tab. X.1 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HCN et HNC au plan du benzène (Z_H en Å), calculées par la méthode KS (PW91PW91)^a.

Base	position	sans BSSE					avec BSSE ^b				
		HCN		HNC		$\Delta E_{HCN-HNC}$	HCN		HNC		$\Delta E_{HCN-HNC}$
		Z_H	ΔE	Z_H	ΔE		Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	
6-311G**	○	2.41	-3.9	2.30	-4.9	1.0	2.46	-3.4	2.37	-4.1	0.8
	L	2.51	-3.3	2.30	-4.6	1.3	2.56	-2.9	2.35	-4.0	1.1
	C	2.52	-3.1	2.30	-4.4	1.3	2.57	-2.7	2.36	-3.8	1.1
6-311+G**	○	2.44	-3.6	2.35	-4.4	0.8	2.48	-3.3	2.39	-4.0	0.7
	L	2.54	-3.1	2.34	-4.3	1.2	2.57	-2.8	2.36	-3.9	1.1
	C	2.55	-3.0	2.34	-4.1	1.1	2.58	-2.6	2.36	-3.7	1.1
Aug-cc-pVDZ	○	2.39	-3.8	2.30	-4.8	1.0	2.47	-3.2	2.38	-3.9	0.7
	L	2.51	-3.2	2.28	-4.8	1.6	2.56	-2.7	2.34	-3.9	1.2
	C	2.51	-3.1	2.29	-4.6	1.5	2.57	-2.6	2.34	-3.7	1.1

^aLa valeur calculée de la correction de l'énergie de point zéro (ZPE) pour la différence d'énergie $\Delta E_{HCN-HNC}$ est faible ($\sim 0,1$ kcal/mol) et est de plus sensiblement conservée quelque soit le complexe considéré. Elle ne sera donc pas discutée dans la suite.

^bLa BSSE a été corrigée a priori.

X.1.1.1 Adsorption sur une surface modèle minimale : les complexes du benzène

Nous avons dans un premier temps étudié l'adsorption de HCN et HNC sur le plus petit PAH, c'est-à-dire le benzène, et comparé les résultats obtenus avec différentes bases (tableau X.1). Les résultats montrent que HCN et HNC s'adsorbent tous deux quelle que soit la base utilisée et quelle que soit la position de la molécule sur le benzène.

Pour les deux molécules et dans chacune des géométries des complexes étudiés, on constate une variation de l'énergie d'interaction avec la base utilisée, lorsque la BSSE n'est pas corrigée. Après correction, cette variation diminue. De la même manière, la différence d'énergie d'interaction entre HCN et HNC ($\Delta E_{HCN-HNC}$), qui est la valeur qui nous intéresse particulièrement dans cette étude, varie avec la base lorsque la BSSE n'est pas corrigée. Après correction, la variation de cette différence d'énergie avec la base est très faible. On peut alors conclure que l'effet de l'ajout de fonctions diffuses et de l'utilisation d'une base à corrélation consistante sur $\Delta E_{HCN-HNC}$ est compensé par la correction de l'erreur de superposition de base. Ceci nous autorise alors à nous contenter d'utiliser la base 6-311G**, moins coûteuse en terme de temps de calcul, pour les plus gros PAH. Nous ne discuterons dans la suite que les valeurs corrigées de la BSSE.

Quelle que soit la base utilisée, la géométrie la plus stable pour HCN comme pour HNC (celle pour laquelle l'énergie d'interaction est la plus grande), est celle où la molécule est placée au dessus du centre du cycle benzénique (noté \odot).

Cette première étude sur le plus petit des modèles montre que HNC est plus fortement adsorbé que HCN. L'énergie de collage de HNC sur le benzène est en moyenne supérieure à celle de HCN d'environ 0,9 kcal/mol lorsque l'on tient compte de la BSSE et de l'énergie de point zéro.

X.1.1.2 Extension du modèle : de l'anthracène à l'ovalène

Nous avons ensuite augmenté la taille du PAH. Le tableau X.2 rassemble les énergies d'interaction de HCN et HNC dans les différentes positions sur chacun des PAH (figure X.1).

Lorsque la taille du PAH augmente, la distance d'équilibre augmente pour HCN et HNC tandis que l'énergie d'interaction diminue pour HCN et HNC. Quelle que soit la taille du PAH, l'interaction de HNC avec le PAH reste plus forte que celle de HCN. De plus, la variation d'énergie d'interaction entre les différentes positions considérées (\odot , L et C) diminue. Ceci suggère l'existence d'effets de bord pour les petits PAH. Ainsi, les grands PAH modélisent mieux la surface graphitique en éliminant les effets de bord.

Pour les plus grands PAH (coronène et ovalène), on constate cependant une légère préférence

Tab. X.2 – Energies d’interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HCN et HNC au plan du PAH (Z_H en Å), calculées par la méthode KS (PW91PW91) avec correction BSSE.

PAH	position	HCN		HNC		$\Delta E_{HCN-HNC}$
		Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	
anthracène	○	2.55	-2.8	2.46	-3.4	0.6
	L	2.62	-2.7	2.47	-3.4	0.7
	C_{ext}	2.55	-2.6	2.33	-3.7	1.1
	C_{int}	2.58	-2.7	2.44	-3.5	0.8
coronène	○	2.67	-2.4	2.56	-2.7	0.3
	L	2.65	-2.5	2.47	-3.1	0.6
	C	2.67	-2.5	2.46	-3.1	0.6
ovalène	○	2.67	-2.2	2.56	-2.6	0.4
	L	2.69	-2.2	2.50	-2.8	0.6
	C	2.68	-2.3	2.48	-2.9	0.6

pour les positions L et C par rapport à la position ○. L’analyse topologique de la fonction ELF du coronène représentée dans la figure X.2 montre que les électrons π du coronène (susceptibles de former une liaison de type hydrogène avec l’atome d’hydrogène de HCN et HNC) sont localisés entre les atomes de carbone, autrement dit, au centre des liaisons entre atomes de carbone. De plus, un atome de carbone du cycle central est entouré de trois domaines de localisation des électrons π . Ceci est cohérent avec le fait que la liaison faible entre HCN ou HNC et le coronène est favorisée lorsque la molécule est placée au dessus d’une liaison CC ou d’un tel atome de carbone.

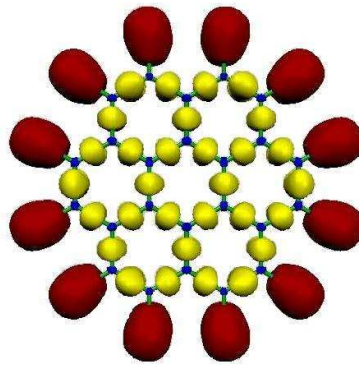


FIG. X.2 – Domaines de localisation du coronène, $\eta=0.70$. Les domaines de localisation du système π sont représentés en jaune.

Ainsi, HNC se colle plus fortement sur une surface de graphène que HCN et la différence d’énergie d’adsorption entre HCN et HNC sur le coronène vaut $\sim 0,5$ kcal/mol lorsque la BSSE et la ZPE sont corrigées.

X.1.2 Etude dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte

X.1.2.1 Mise en œuvre des calculs

Les bases utilisées sont de type triple zéta avec polarisation sur l'atome de carbone. Elles sont construites selon le schéma (311/1) pour l'atome d'hydrogène et (7111/411/1*) pour les atomes lourds (carbone et azote). Les coefficients des fonctions auxiliaires sont (5,1;0,0) pour l'atome d'hydrogène et (4,4;0,0) pour les atomes lourds.

Dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte, l'énergie d'interaction entre une molécule (HCN ou HNC) et un support (PAH) est calculée comme la différence entre l'énergie de la molécule obtenue dans le champ du support et celle de la molécule seule (calculée par la méthode KS traditionnelle). On rappelle que la méthode KSCED est itérative. Les étapes de calcul sont répétées jusqu'à convergence. La figure X.3 représente, dans le cas du complexe anthracène...HNC, les courbes d'énergie potentielle obtenues après une, deux et trois étapes de calcul effectuées sur HNC en chaque point. Les points a, b et c représentent le minimum de la courbe pour les étapes 1, 2 et 3 respectivement. On remarque une grande différence, tant en énergie qu'en distance d'équilibre entre la première étape et les suivantes. Ceci peut être expliqué par le fait que HNC est une molécule fortement polaire (tout comme HCN), qui modifie relativement fortement la densité du PAH. Nous considérerons dans la suite que la convergence est obtenue à partir de la deuxième étape de calcul effectuée sur l'adsorbat. La distance d'équilibre obtenue après la première étape de calcul étant très différente de celles obtenues après plusieurs étapes, il n'est pas possible de n'effectuer une deuxième étape de calcul qu'au point d'équilibre obtenu à l'étape 1.

Comme dans l'approche Kohn-Sham, nous limitons ici l'étude des complexes à la géométrie telle que la molécule (HCN ou HNC) est orientée perpendiculairement au plan du PAH. Chacun des PAH, HCN et HNC ont été optimisés par la méthode KS traditionnelle, puis les énergies d'interaction ont été calculées pour différentes distances séparant l'hydrogène de HCN (ou HNC) et le PAH, afin d'obtenir des courbes d'énergie potentielle, dont le minimum donne l'énergie d'interaction ΔE et la distance d'équilibre Z_H .

X.1.2.2 Résultats

Comme dans l'approche Kohn-Sham, les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau X.3, montrent que HCN et HNC se collent sur tous les PAH, y compris le plus petit qui est le benzène.

Les résultats obtenus avec la méthode KSCED sont similaires à ceux obtenus dans l'approche Kohn-Sham. En effet, pour les plus petits PAH (benzène et anthracène), la différence d'énergie

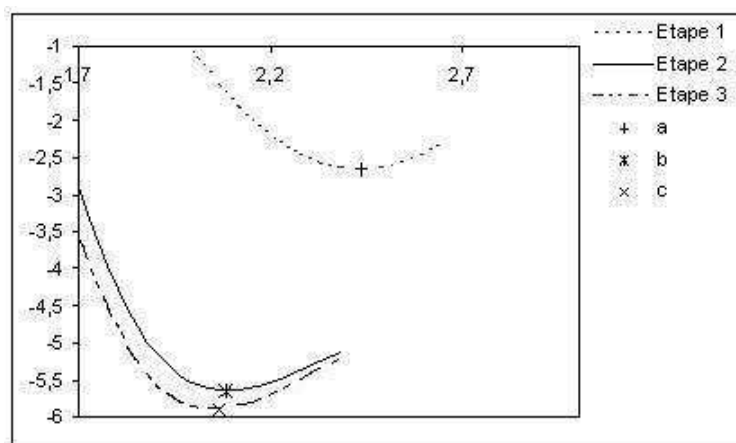


FIG. X.3 – Energie d'interaction en kcal/mol en fonction de la distance en Å.

- a : point d'équilibre à l'étape 1
- b : point d'équilibre à l'étape 2
- c : point d'équilibre à l'étape 3

TAB. X.3 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HCN et HNC au plan du PAH (Z_H en Å), calculées par la méthode KSCED.

PAH	position	HCN		HNC		$\Delta E_{HNC-HCN}$
		Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	
benzène	○	2.14	-5.1	2.11	-5.8	0.9
	L	2.19	-4.7	2.11	-5.9	1.2
	C	2.20	-4.5	2.10	-5.7	1.2
anthracène	○	2.18	-4.4	2.15	-5.0	0.6
	L	2.25	-4.4	2.18	-5.3	0.9
	C_{ext}	2.19	-4.3	2.08	-5.7	1.3
	C_{int}	2.22	-4.4	2.12	-5.5	1.1
coronène	○	2.23	-4.0	2.19	-4.4	0.4
	L	2.26	-4.1	2.15	-5.1	1.0
	C	2.22	-4.1	2.12	-5.1	1.0
ovalène	○	2.23	-3.9	2.18	-4.4	0.5
	L	2.26	-3.9	2.15	-4.8	0.9
	C	2.24	-3.9	2.14	-4.9	1.0

entre les différentes positions suggère l'existence d'effets de bord. Pour les plus grands PAH, les trois positions considérées deviennent quasiment équivalentes, avec une légère préférence pour les positions L et C, comme dans l'approche KS. Ainsi, pour les plus grands PAH modélisant une surface graphitique, on obtient une différence d'énergie d'interaction entre HCN et HNC de 1 kcal/mol.

X.1.3 Etude dans l'approche DFT périodique

X.1.3.1 Mise en œuvre des calculs

Dans cette étude, les mailles bidimensionnelles de graphène utilisées sont les mailles 2 à 6 présentées précédemment (figure IX.3). Nous avons également considéré la maille 8 obtenue en répétant la maille 6 deux fois dans les deux directions du plan, afin de nous assurer de la convergence de nos résultats. Pour chaque maille, la distance entre deux atomes de carbone du graphène est fixée à 1,42 Å (ce qui correspond à la distance dans le graphite), et ni la maille, ni la position des atomes de carbone dans la maille n'ont été optimisées. En revanche, les longueurs de liaison pour HCN et HNC seules dans une maille, ont été optimisées. Au niveau des complexes, la distance entre HCN (ou HNC) et le plan du graphène a été optimisée, ainsi que les longueurs de liaison de HCN et HNC. La mise en œuvre des calculs est la même que pour l'étude du collage de H₂ présentée précédemment.

Dans un premier temps, nous avons étudié HCN et HNC orientés perpendiculairement à la surface de graphène, comme dans les approches précédentes, puis nous nous sommes intéressés à l'orientation des molécules parallèlement à la surface. HCN et HNC sont des molécules polaires susceptibles d'interagir avec leurs images voisines dans toutes les directions de l'espace. Il nous faut donc dans un premier temps choisir une hauteur de maille telle qu'il n'y ait pas d'interaction entre la molécule de HCN (ou HNC) dans la maille considérée et ses images dans la direction perpendiculaire au plan. Nous considérons d'abord le cas où les molécules sont orientées selon l'axe z (qui est celle prise par les molécules lorsque l'on considère HCN et HNC perpendiculairement au plan du graphène). La figure X.4 représente l'énergie relative d'une molécule de HCN seule (sans graphène) dans la maille 6, par rapport à la molécule isolée, en fonction de la hauteur de la maille.

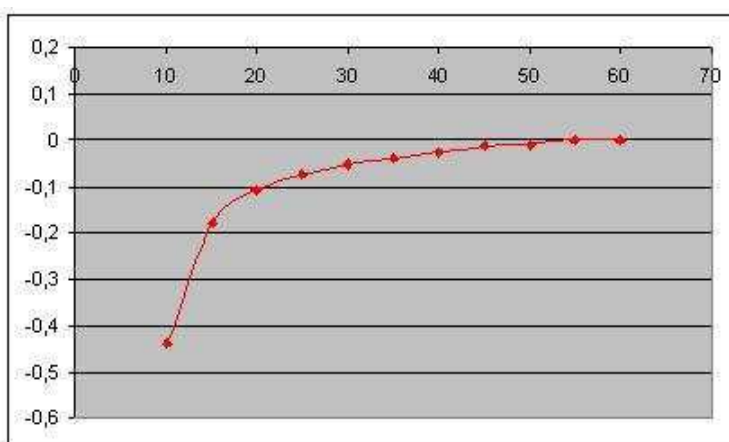


FIG. X.4 – Énergie relative de HCN (en kcal/mol) dans la maille 6 en fonction de la hauteur de la maille.

Lorsque l'on utilise une base d'ondes planes, plus la zone de vide est importante, plus le coût de calcul est important car le vide est nécessairement décrit avec la même précision que les zones de forte densité électronique. Nous avons alors choisi une hauteur de maille de 30 Å, qui reste relativement raisonnable en terme de coût de calcul et pour laquelle il n'existe quasiment plus d'interactions verticales entre molécules de HCN (ou HNC) voisines dans la direction perpendiculaire au plan.

X.1.3.2 Etude des interactions latérales en phase gazeuse

Il peut également exister des interactions entre une molécule et ses images dans les deux autres directions de l'espace. Les mailles considérées étant hexagonales, une molécule de HCN (ou HNC) placée dans une maille possède six plus proches voisins à une distance égale au paramètre de maille a . La figure X.5 représente les courbes d'énergie potentielle de HCN et HNC orientées selon l'axe z , en fonction de la distance avec ses plus proches voisins. Les points reportés correspondent aux différentes mailles étudiées.

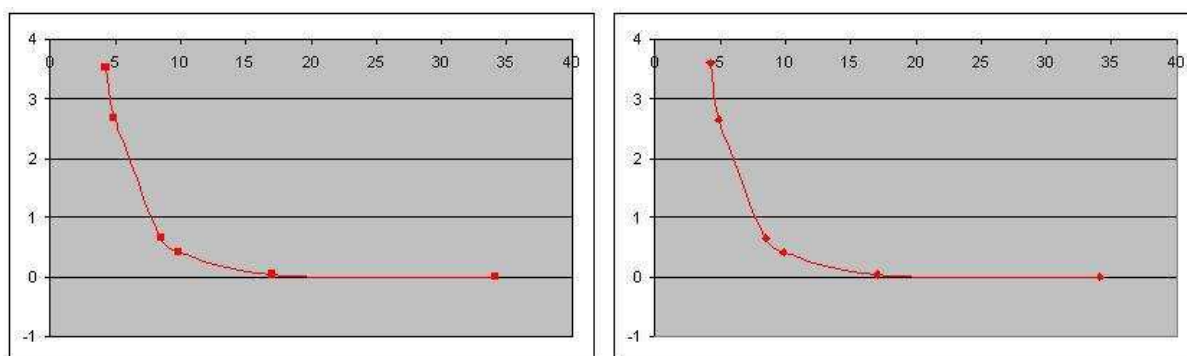


FIG. X.5 – Interactions latérales (en kcal/mol) pour une molécule de HCN (à gauche) et une molécule de HNC (à droite) en fonction de sa distance avec ses six plus proches voisins (en Å).

Les courbes d'énergie potentielle de HCN et HNC sont très similaires et montrent que les interactions latérales sont répulsives lorsque les molécules sont orientées selon l'axe z , donc orientées parallèlement les unes par rapport aux autres. A partir d'une distance d'environ 20 Å, ces interactions latérales deviennent nulles. Ainsi, l'énergie de HCN (ou HNC) dans la maille 8 ($a = 34,08$ Å) correspond à l'énergie de la molécule isolée en phase gazeuse. Nous utiliserons donc ces valeurs de l'énergie de HCN et HNC par la suite dans le calcul de l'énergie d'interaction de HCN et HNC avec la surface de graphène.

X.1.3.3 Etude des interactions pour HCN et HNC positionnés perpendiculairement à la surface

Le tableau X.4 rassemble les énergies d'interaction ΔE et les distances d'équilibre Z_H obtenues pour HCN et HNC dans les mailles 2 à 6. A partir de ces valeurs, nous avons extrapolé l'énergie

d'interaction dans une maille de taille infinie ($a \rightarrow \infty$), modélisant une unique molécule de HCN (ou HNC) en interaction avec une surface de graphène. Pour toutes les géométries des complexes graphène...HCN et graphène...HNC, une extrapolation linéaire de la forme $\Delta E = f(\frac{1}{a^2})$ donne un très bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,99$). La figure X.6 représente les courbes obtenues pour HCN et HNC en position C sur le graphène (les points reportés représentent les valeurs calculées dans les différentes mailles). Les valeurs ainsi extrapolées sont reportées dans la dernière colonne.

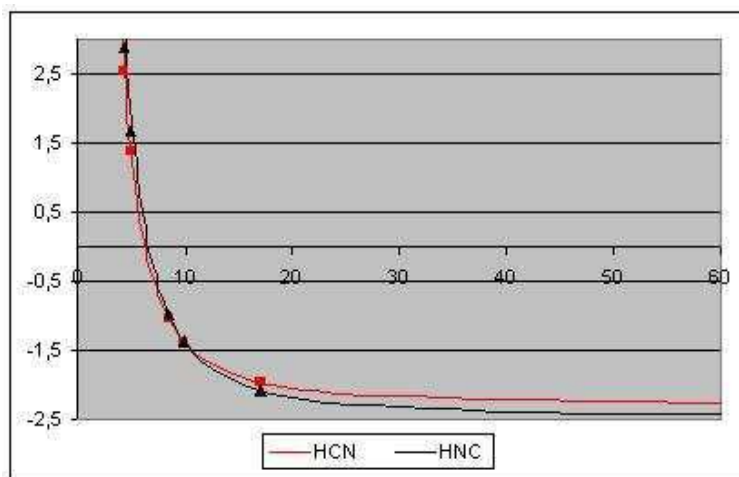


FIG. X.6 – Energie d'interaction (en kcal/mol) pour une molécule de HCN (en rouge) ou une molécule de HNC (en noir) placée au-dessus d'un atome de carbone du graphène (position C) en fonction de sa distance avec ses six plus proches voisins (en Å).

TAB. X.4 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HCN et HNC au plan du PAH (Z_H en Å), calculées par la méthode DFT périodique.

	a site	maille 2		maille 3		maille 4		maille 5		maille 6		maille ∞
		Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	ΔE
HCN	O	3.13	2.6	2.84	1.5	2.79	-1.0	2.75	-1.3	2.73	-1.9	-2.2
	C	3.03	2.6	2.97	1.4	2.79	-1.0	2.75	-1.4	2.73	-2.0	-2.3
	L	3.02	2.6	2.99	1.4	2.79	-1.0	2.75	-1.4	2.73	-2.0	-2.3
HNC	O	2.82	3.0	2.82	1.8	2.77	-0.7	2.60	-1.1	2.76	-1.7	-2.0
	C	2.82	2.9	2.82	1.7	2.48	-1.0	2.50	-1.4	2.51	-2.1	-2.5
	L	2.82	2.9	2.82	1.7	2.51	-1.0	2.46	-1.4	2.50	-2.1	-2.5
$\Delta E_{HCN-HNC}$		—		—		0.0		0.0		0.1		0.2

Les résultats obtenus montrent que pour les mailles 2 et 3, les interactions latérales répulsives entre molécules de HCN (ou HNC) prédominent, et donc que, HCN et HNC ne se collent pas sur la surface de graphène lorsqu'une autre molécule est présente à proximité, c'est-à-dire à une distance inférieure à 6 Å du site d'adsorption potentiel.

A partir de la maille 4, HCN et HNC se collent sur la surface de graphène. On constate que, pour HCN comme pour HNC, il existe une légère préférence pour les positions L et C, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans les deux autres approches pour les plus grands PAH (coronène et ovalène). La différence d'énergie entre HCN et HNC pour ces positions est reportée dans la dernière ligne du tableau X.4. Cette différence d'énergie d'interaction entre HCN et HNC est très faible. Lorsque la taille de la maille augmente, l'interaction de HNC avec le graphène devient plus forte que celle de HCN et la différence d'énergie d'interaction entre HCN et HNC tend vers $\sim 0,2$ kcal/mol.

X.1.3.4 Etude des interactions pour HCN et HNC positionnés parallèlement à la surface

Tout au long de cette étude, nous avons considéré les molécules orientées perpendiculairement à la surface de graphène. Ainsi, dans l'approche périodique, les molécules voisines sont parallèles entre elles. Nous avons montré que dans un tel arrangement, les interactions latérales entre molécules de HCN (ou HNC) sont répulsives. L'étude du dimère de HCN [10] montre que l'arrangement le plus favorable pour $(\text{HCN})_2$ est une géométrie linéaire avec formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène d'une molécule et l'atome d'azote de l'autre molécule. D'autre part, nous avons montré dans le cas de H_2 que les interactions latérales attractives entre molécules de H_2 favorisent le collage de H_2 sur une surface graphitique. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au collage des molécules HCN et HNC positionnées parallèlement à la surface de graphite, afin que celles-ci soient susceptibles d'interagir de façon attractive entre elles.

Dans ce but, nous avons dans un premier temps étudié les interactions entre molécules de HCN lorsqu'elles sont arrangées linéairement les unes par rapport aux autres (figure X.7). La hauteur de maille a été fixée à 30 \AA , comme précédemment. La figure X.8 représente l'énergie de HCN et HNC en fonction de la distance entre molécules voisines (distance entre l'atome central d'une molécule et celui de ses plus proches voisins). Lorsque la distance entre molécules est supérieure à $\sim 15 \text{ \AA}$, les interactions latérales deviennent nulles. A courte distance, les énergies de HCN et HNC tendent à s'égaliser car dans les deux cas, on obtient le même enchaînement d'atomes : $-\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H}-$.

L'énergie de HCN atteint un minimum pour une distance intermoléculaire de $\sim 4,3 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une distance entre l'atome d'hydrogène d'une molécule et l'atome d'azote de la molécule voisine de 2 \AA . Cette valeur est proche de la distance d'équilibre pour le dimère de HCN ($2,224 \text{ \AA}$). La profondeur du puits de potentiel vaut ~ 8 kcal/mol. Ceci est cohérent avec l'énergie obtenue pour le dimère de HCN, qui est de ~ 4 kcal/mol, étant donné que dans la configuration que nous étudions ici, une molécule de HCN est liée par liaison hydrogène à deux molécules voisines.

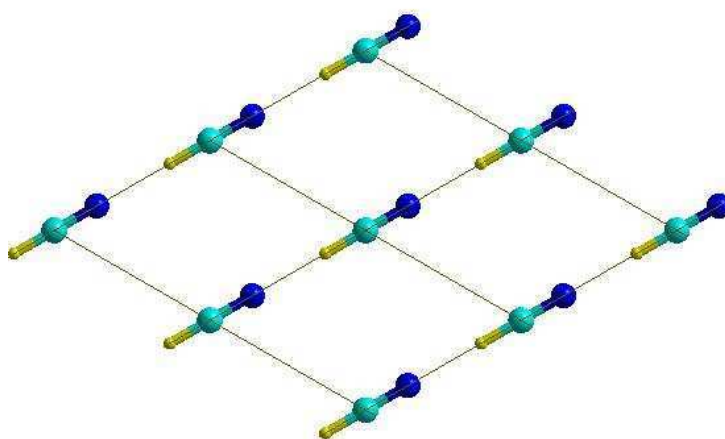


FIG. X.7 – Molécules de HCN arrangées linéairement dans la maille 2. 4 mailles voisines sont représentées.

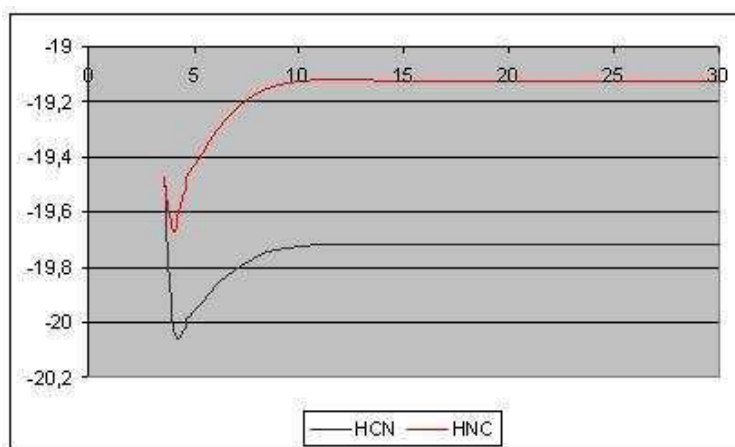


FIG. X.8 – Courbe d'énergie (en eV) de HCN (en noir) et de HNC (en rouge) en fonction de la distance avec ses plus proches voisins (en Å).

Dans le cas de HNC, le minimum énergétique est obtenu pour une distance intermoléculaire d'environ 4 Å, ce qui correspond à une longueur de la liaison hydrogène d'environ 1,75 Å. La profondeur du puits de potentiel vaut ~12kcal/mol. Cette valeur, plus grande que pour HCN, est cohérente avec le fait que la liaison hydrogène est plus courte dans le cas de HNC. Ces valeurs sont en accord avec l'étude théorique du dimère de HNC [11]. Les minima ainsi obtenus pour les interactions latérales de HCN et HNC correspondent approximativement à la configuration dans la maille 2 (figure X.7).

Nous nous sommes alors intéressés au collage de HCN et HNC parallèlement à la surface de graphène. Nous avons considéré les molécules placées au dessus d'un cycle aromatique, orientées vers les atomes de carbone du graphène (figure X.9). Les résultats obtenus pour les mailles 2, 4 et 6 sont reportés dans le tableau X.5. Les valeurs extrapolées pour une maille de taille infinie sont reportées dans la dernière colonne. Pour la maille 2, les énergies d'interaction obtenues pour HCN

et HNC en présence de la surface de graphène sont très proches des énergies d'interactions latérales calculées en phase gazeuse. De plus, la distance d'équilibre (Z_m) entre les molécules et la surface est relativement grande ($\sim 4,3$ Å). Il semble donc que les molécules n'adhèrent pas à la surface et que l'énergie d'interaction calculée est uniquement due aux interactions latérales. Lorsque la taille de la maille augmente, les distances d'équilibre Z_m de HCN et de HNC diminuent. Ainsi lorsque les interactions latérales diminuent (avec l'augmentation de la distance entre molécules voisines), HCN et HNC sont susceptibles de se coller sur la surface. Il est important de remarquer que lorsque la molécule de HCN (ou HNC) est positionnée parallèlement au plan du graphène, le complexe est beaucoup moins stable que lorsque la molécule est placée perpendiculairement au plan. HCN et HNC s'adsorbent donc préférentiellement perpendiculairement à la surface. Ainsi cette étude des interactions de HCN et HNC positionnés parallèlement à la surface ne présente qu'un intérêt académique.

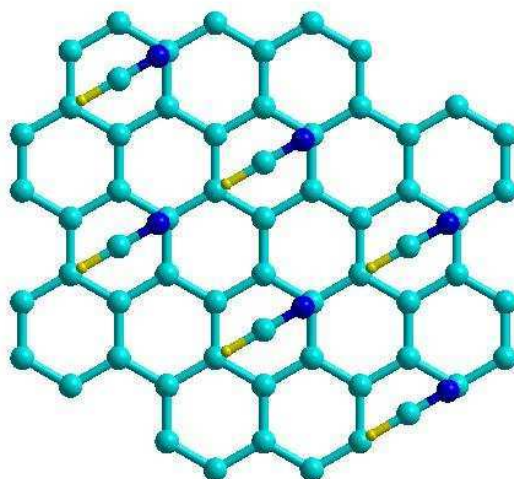


FIG. X.9 – Configuration des molécules de HCN parallèles entre elles et en interaction avec la surface de graphène (maille 2).

TAB. X.5 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HCN et HNC au plan du PAH (Z_H en Å), calculées par la méthode DFT périodique.

a	maille 2		maille 4		maille 6		maille ∞
	Z_m	ΔE	Z_m	ΔE	Z_m	ΔE	ΔE
HCN	4.28	-8.6	3.83	-2.1	3.68	-1.7	-1.6
HNC	4.31	-11.9	3.85	-1.7	3.70	-1.3	-1.1

X.2 Collage de HCN et HNC sur des surfaces glacées

Afin de compléter cette étude, nous avons étudié les interactions entre une surface de glace d'eau et les deux isomères HCN et HNC. Dans ce but, l'approche DFT périodique a été utilisée. La

maille de glace hexagonale apolaire utilisée a été présentée précédemment (figure IX.5). La maille 2G est obtenue en répétant cette maille 2 fois dans les deux directions du plan. La hauteur de la maille a été fixée à 30 Å comme précédemment (l'interaction entre HCN et la surface de glace dans une maille de hauteur 40 Å ne diffère que de 0,2 kcal/mol de celle calculée dans la maille de hauteur 30 Å, ce qui montre que HCN n'interagit quasiment pas avec l'image de la surface dans la maille de hauteur 30 Å).

HCN et HNC peuvent se coller à la surface de glace au moyen d'une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène de la molécule et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau de la surface. Nous avons donc, dans un premier temps, fixé la molécule étudiée (HCN ou HNC) perpendiculairement à la surface, au dessus d'un atome d'oxygène. Dans ce cas, seule la distance de la molécule à la surface de glace et les longueurs de liaison de HCN et HNC ont été optimisées. D'autre part, nous avons optimisé totalement la géométrie de la molécule par rapport à la surface. HCN et HNC tendent à "s'incliner" au dessus de la surface afin de former une deuxième liaison hydrogène avec un atome d'hydrogène d'une autre molécule d'eau. On peut remarquer que HCN et HNC, linéaires en phase gazeuse, se coudent légèrement. L'angle formé par HCN vaut alors $\sim 170^\circ$, et celui formé par HNC devient $\sim 160^\circ$. Les géométries optimisées de HCN et HNC sur la surface de glace sont représentées dans la figure X.10.

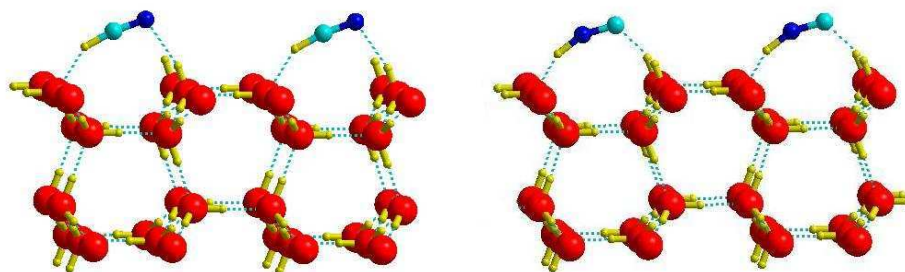


FIG. X.10 – Géométries optimisées de HCN (à gauche) et HNC (à droite) au dessus de la surface de glace (maille 1G).

Les énergies d'interactions obtenues dans les deux cas (perpendiculaire et incliné), ainsi que la longueur de la liaison hydrogène formée entre l'hydrogène de HCN ou HNC et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau (d_{O-H}) sont rassemblées dans le tableau X.6. Les interactions de HCN et HNC obtenues avec la surface de glace sont plus fortes que celles obtenues avec une surface graphitique, ce qui est cohérent avec le fait que les liaisons hydrogènes impliquant un atome d'oxygène sont plus fortes que celles impliquant un atome de carbone.

Lorsque la géométrie de HCN et HNC est fixée perpendiculairement à la surface, l'interaction augmente avec la taille de la maille. Ceci est dû au fait que, dans ce cas, les interactions latérales

TAB. X.6 – Energies d’interaction (ΔE en kcal/mol) et longueurs de la liaison hydrogène formée (d_{O-H} en Å) pour HCN et HNC fixées perpendiculairement à la surface de glace ou inclinées au dessus de la surface, calculées par la méthode DFT périodique.

	perpendiculaire				incliné				$\Delta E_{HCN-HNC}$
	HCN		HNC		HCN		HNC		
	d_{O-H}	ΔE	d_{O-H}	ΔE	d_{O-H}	ΔE	d_{O-H}	ΔE	
maille 1G $a = 7.145$	1.93	-7.3	1.70	-10.8	1.83	-14.1	1.57	-18.8	4.7
maille 2G $a = 14.29$	1.91	-8.5	1.67	-12.6	1.83	-13.2	1.58	-17.7	4.5

entre molécules de HCN (ou HNC) voisines sont répulsives. Lorsque l’on passe de la géométrie perpendiculaire à la géométrie "inclinée", les énergies d’interaction de HCN et HNC augmentent considérablement. Ceci est en partie dû à la formation d’une seconde liaison hydrogène avec la surface de glace. Cependant, le fait que l’énergie d’interaction avec la surface diminue, pour la géométrie inclinée, lorsque la taille de la maille augmente, indique que des interactions latérales attractives entre molécules voisines peuvent stabiliser le complexe formé dans la maille 1G.

Pour chacune des géométries étudiées, HNC se colle plus fortement que HCN sur la surface de glace d’eau. Ainsi, lorsque les molécules sont inclinées au dessus de la surface, dans la configuration de la maille 1G, qui est stabilisée par les interactions latérales attractives, la différence d’énergie d’interaction entre HCN et HNC est $\sim 4,7$ kcal/mol.

X.3 Conclusion

Cette étude montre que HCN et HNC se collent tous deux sur les PAH libres, les grains graphitiques et les grains glacés. L’étude des interactions de HCN et HNC avec les différents PAH et une surface de graphène montre que la différence d’énergie d’interaction entre HCN et HNC est très faible, et ne peut donc pas affecter les abondances relatives de ces deux molécules dans le milieu interstellaire.

Dans le cas de l’adsorption sur les grains glacés, la différence d’énergie d’interaction entre HCN et HNC est beaucoup plus marquée. L’énergie d’interaction entre HNC et la surface de glace est supérieure à celle de HCN d’environ 4,5 kcal/mol, ce qui correspond à une température de 2250 K.

Ainsi, dans les régions froides du milieu interstellaire, on peut considérer que des quantités équivalentes de HCN et HNC sont adsorbées à la surface des grains glacés. Si l’on suppose que HCN et HNC sont formés en quantités égales dans le milieu interstellaire, cela est cohérent avec les valeurs du rapport d’abondance $[HCN]/[HNC]$ proches de 1 observés dans les régions froides.

Lorsque la température du milieu augmente, les molécules de HCN peuvent être désorbées pour retourner en phase gazeuse, alors que les molécules de HNC, plus fortement adsorbées à la surface des grains glacés, restent collées à la surface des grains. Ce phénomène d'adsorption différentielle pourrait donc avoir une influence non négligeable sur les rapports d'abondance $[HCN]/[HNC]$ supérieures à 1 observés dans les régions plus chaudes, si de la glace est encore présente à la surface des grains dans ces régions.

Références

- [1] W.M. Irvine and F.P. Schloerb. *ApJ*, 282 :516, 1984.
- [2] P. Schilke, C.M. Walmsley, G. Pineau des Forêts, E. Roueff, D.R. Flower, and S. Guilloteau. *A & A*, 256 :595, 1992.
- [3] H. Ungerechts, E.A. Bergin, and P.F. Goldsmith. *ApJ*, 482 :245, 1997.
- [4] D. Talbi and Y. Ellinger. *Chem. Phys. Lett.*, 288 :155, 1998.
- [5] D. Talbi and E. Herbst. *A&A*, 333 :1007, 1998.
- [6] E. Herbst, R. Terzieva, and D. Talbi. *MNRAS*, 311 :869, 2000.
- [7] D. Talbi, Y. Ellinger, and E. Herbst. *A&A*, 314 :688, 1996.
- [8] F. Gardebien and A. Sevin. *J. Phys. Chem.*, 107 :3925, 2003.
- [9] M. Nait Achour, M.R. Belmecheri, G. Berthier, and R. Savinelli. *Int. J. Quant. Chem.*, 108 :423, 2008.
- [10] I.W.M. Smith, D. Talbi, and E. Herbst. *A&A*, 369 :611, 2001.
- [11] Z. Wang, J. Zhang, J. Wu, and W. Cao. *THEOCHEM*, 806 :239, 2007.

Chapitre XI

Déplétion de HNCO et HOCN

Dans la première partie de cette thèse, nous avons montré que l'acide isocyanique, HNCO, qui a été observé en 1972 dans Sgr B2 [1], est plus stable que tous ses isomères possibles. Très récemment, son isomère, HCNO a été détecté, lui aussi, dans le milieu interstellaire [?]. Du point de vue énergétique, HCNO se trouve environ 69 kcal/mol au dessus de HNCO. Les rapports d'abondance [HNCO]/[HCNO] observés (40-90 dans les nuages moléculaires et supérieur à 1000 dans les Hot Cores) suivent la loi que nous avons énoncé comme le "Principe d'Énergie Minimale" (PEM). L'isomère HOCN, qui a une énergie relative de 25 kcal/mol par rapport à HNCO, est donc plus stable que HCNO. D'après le PEM, cette molécule devrait donc être observée avec une abondance plus grande que HCNO. Cependant, à ce jour, HOCN n'a pas été observé dans le milieu interstellaire. Une raison possible à la non détection de HOCN pourrait être l'interconversion de HOCN en HNCO en présence de H_3^+ ou à la surface des grains glacés.

D'autre part, si HOCN est présent dans le milieu interstellaire, cette molécule pourrait être adsorbée à la surface des grains carbonés et/ou glacés, et donc difficilement détectable par radioastronomie. Dans ce contexte, nous avons étudié les interactions de HNCO et HOCN avec des surfaces carbonées et glacées.

XI.1 Collage de HNCO et HOCN sur des surfaces carbonées

En supposant que HNCO et HOCN peuvent se coller sur une surface graphitique par une pseudo-liaison hydrogène avec le système π du PAH libre ou de la surface graphitique des grains carbonés, comme HCN et HNC, nous étudions l'approche des molécules telles que les liaisons H-N de HNCO et H-O de HOCN soient orientées perpendiculairement à la surface carbonée considérée. Nous ne considérons dans cette étude que les complexes formés avec le coronène et l'ovalène, modélisant des grains carbonés. Au vu des résultats obtenus pour HCN et HNC, nous ne considérons dans cette étude que la position C, c'est-à-dire que l'atome d'hydrogène de HNCO (ou HOCN) est

placé au dessus d'un atome de carbone du PAH. La figure XI.1 représente la position de la molécule de HNCO au dessus du coronène et de l'ovalène. De la même manière que précédemment, nous avons utilisé les trois différentes approches afin d'évaluer les différences entre les énergies d'interaction respectives de HNCO et HOCN avec le support.

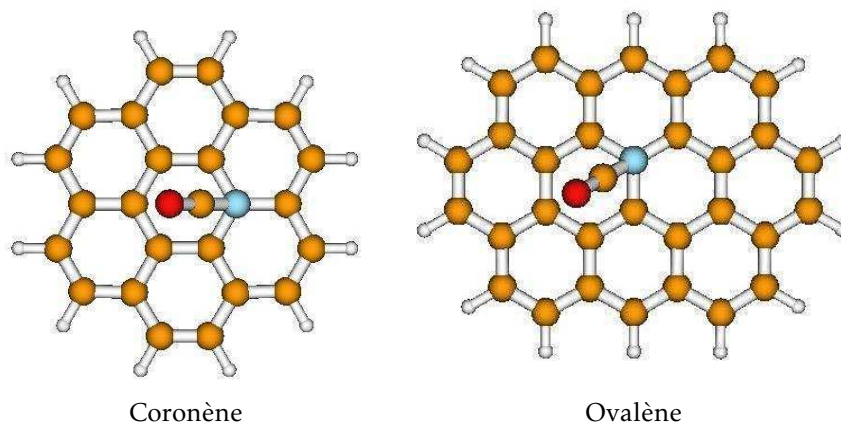


FIG. XI.1 – Position de HNCO au dessus du coronène et de l'ovalène.

XI.1.1 Etude dans l'approche Kohn-Sham

Comme dans l'étude précédente, les longueurs de liaison des PAH et des molécules de HNCO et HOCN isolées ont été optimisées. Dans les complexes, les géométries de HNCO et HOCN ont été optimisées ainsi que la distance entre l'atome d'hydrogène de HNCO ou HOCN et la surface graphitique. On note Z_H la distance correspondant au minimum énergétique. Le tableau XI.1 rassemble les résultats obtenus avec la base 6-311G**, en corrigeant l'erreur de superposition de base.

TAB. XI.1 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HNCO et HOCN au plan du PAH (Z_H en Å), calculées par la méthode KS (PW91PW91/6-311G**) avec BSSE.

	HNCO		HOCN		$\Delta E_{HNCO-HOCN}^a$
	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	
coronène	2.60	-2.35	2.26	-4.59	2.24
ovalène	2.62	-2.06	2.27	-4.24	2.18

^aLa valeur calculée de la correction de l'énergie de point zéro (ZPE) pour la différence d'énergie $\Delta E_{HNCO-HOCN}$ est très faible ($\sim 0,03$ kcal/mol) pour chacun des complexes. Elle est donc considérée comme négligeable et ne sera pas discutée dans la suite.

Les résultats montrent que les molécules HNCO et HOCN se collent toutes les deux sur le coronène et l'ovalène. La distance d'équilibre Z_H reste constante avec l'augmentation de la taille du PAH. L'énergie d'interaction diminue lorsque la taille du PAH augmente. Cependant, la différence d'énergie d'interaction, $\Delta E_{HNCO-HOCN}$, reste à peu près constante et vaut environ 2,2 kcal/mol.

XI.1.2 Etude dans l'approche Kohn-Sham avec densité électronique contrainte

Les calculs ont été effectués de la même manière que pour l'étude concernant HCN et HNC dans l'approche KSCED. La géométrie du coronène, de l'ovalène et des molécules HNCO et HOCN a été optimisée par la méthode KS traditionnelle. L'énergie d'interaction ΔE et la distance d'équilibre Z_H représentent le minimum de la courbe d'énergie potentielle obtenue après 2 étapes de calcul KSCED pour chacun des complexes considérés. Les résultats, rassemblés dans le tableau XI.2, sont semblables à ceux obtenus dans l'approche KS.

Tab. XI.2 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HNCO et HOCN au plan du PAH (Z_H en Å), calculées dans l'approche KSCED (base triple zéta).

	HNCO		HOCN		$\Delta E_{HNCO-HOCN}$
	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	
coronène	2.23	-3.62	2.03	-7.71	4.09
ovalène	2.23	-3.40	2.04	-7.56	4.16

La distance d'équilibre reste constante lorsque la taille du PAH augmente, alors que l'énergie d'interaction diminue. La différence d'énergie d'interaction ne varie pas significativement et vaut $\sim 4,1$ kcal/mol.

XI.1.3 Etude dans l'approche DFT périodique

Comme dans les deux autres approches, les liaisons H-N de HNCO et H-O de HOCN sont positionnées perpendiculairement au plan du PAH, au dessus d'un atome de carbone dans les mailles 2 à 6. Au vu des énergies relatives de HNCO et HOCN en fonction de la hauteur de la maille (figure XI.2), c'est-à-dire en fonction de la distance entre molécules voisines dans la direction perpendiculaire au plan, nous choisissons une hauteur de maille de 30 Å, pour laquelle les interactions verticales sont très faibles.

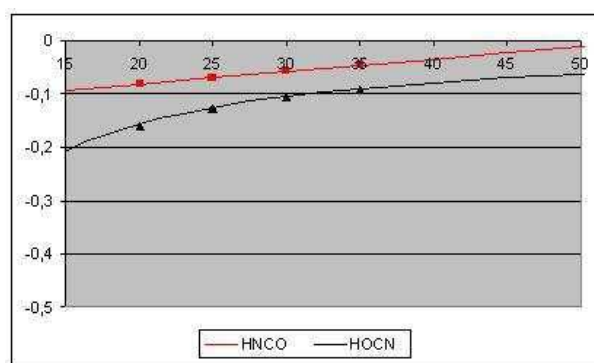


Fig. XI.2 – Energies relatives de HNCO et HOCN dans la maille 6 en fonction de la hauteur de la maille.

XI.1.3.1 Etude des interactions latérales en phase gazeuse

De la même manière que précédemment, nous étudions, dans un premier temps, les interactions latérales entre molécules en phase gazeuse, c'est-à-dire en l'absence de surface graphitique. La figure XI.3 représente les courbes d'énergie potentielle de HNCO et HOCN en fonction de la distance avec ses plus proches voisins. Les points correspondent aux différentes mailles étudiées, où la distance entre molécules voisines est égale au paramètre de maille a .

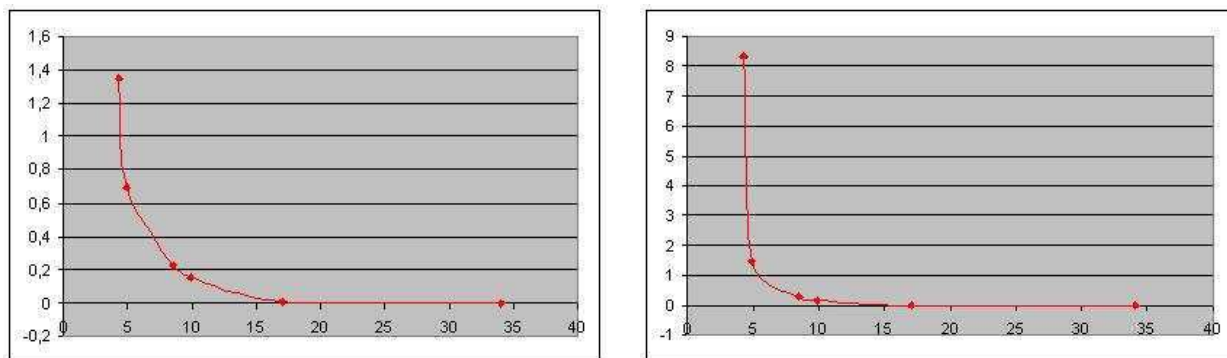


FIG. XI.3 – Energies relatives (en kcal/mol) de HNCO (à gauche) et HOCN (à droite) en fonction de la distance entre plus proches voisins (en Å).

De même que dans le cas de HCN et HNC, les interactions latérales entre molécules de HNCO (et HOCN) sont répulsives. Lorsque la distance entre molécules voisines est supérieure à 20 Å, les interactions latérales entre molécules deviennent nulles. Ainsi, l'énergie de HNCO (ou HOCN) calculée dans la maille 8 ($a = 34,08$ Å) représente l'énergie d'une molécule isolée en phase gazeuse. Ces valeurs de l'énergie de HNCO et HOCN seront utilisées pour le calcul de l'énergie d'interaction de HNCO et HOCN avec la surface de graphène.

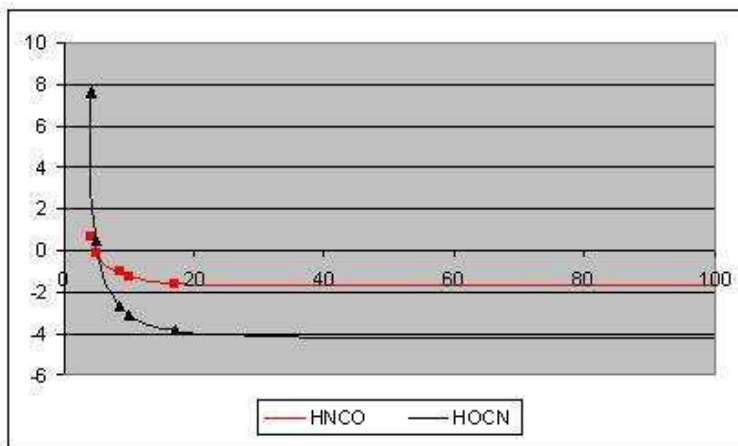


FIG. XI.4 – Energie d'interaction (en kcal/mol) entre une molécule de HNCO (en rouge) ou HOCN (en noir) et une surface de graphène en fonction de la distance avec les plus proches voisins (en Å).

XI.1.3.2 Etude des interactions avec une surface de graphène

Le tableau XI.3 rassemble les énergies d'interaction ΔE et les distances d'équilibre Z_H au plan du graphène obtenues pour HNCO et HOCN dans les mailles 2 à 6. De la même manière que dans le cas de HCN et HNC, une extrapolation linéaire de la forme $\Delta E = f(\frac{1}{a^2})$ a été utilisée pour calculer les énergies d'interactions de HNCO et HOCN dans une maille de taille infinie ($a \rightarrow \infty$), modélisant une unique molécule de HNCO (ou HOCN) en interaction avec une surface de graphène. La figure XI.4 représente les courbes d'énergie d'interaction de HNCO et HOCN avec la surface de graphène en fonction de la distance entre molécules voisines. Les points représentent les valeurs calculées dans les différentes mailles. Les valeurs extrapolées dans une maille infinie sont reportées dans la dernière colonne du tableau.

Tab. XI.3 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et distance verticale de HNCO et HOCN au plan du PAH (Z_H en Å), calculées par la méthode DFT périodique.

a	maille 2		maille 3		maille 4		maille 5		maille 6		maille ∞
	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	Z_H	ΔE	
HNCO	3.00	0.67	2.91	-0.16	2.61	-1.04	2.59	-1.25	2.55	-1.62	-1.71
HOCN	4.94	7.60	2.56	0.47	2.27	-2.63	2.25	-3.12	2.23	-3.85	-4.26
$\Delta E_{HNCO-HOCN}$	—		—		1.59		1.87		2.25		2.55

Les résultats obtenus montrent que pour les mailles 2 et 3, les interactions latérales répulsives entre molécules de HOCN voisines prédominent. HOCN ne s'adsorbe donc pas sur une surface de graphène lorsqu'une autre molécule est présente à proximité, c'est-à-dire à une distance inférieure à 5 Å du site d'adsorption potentiel. Dans le cas de HNCO, l'énergie d'interaction obtenue pour la maille 3 est très faible. On peut alors considérer que dans les configurations des mailles 2 et 3, HNCO ne s'adsorbe pas non plus sur la surface de graphène.

A partir de la maille 4, HNCO et HOCN s'adsorbent sur la surface de graphène. Lorsque la taille de la maille augmente, les énergies d'interaction de HNCO et HOCN augmentent, ce qui est cohérent avec le fait que les interactions latérales entre molécules voisines sont répulsives. L'énergie d'interaction d'une unique molécule sur la surface graphitique est de -1,71 kcal/mol pour HNCO, et de -4,26 kcal/mol pour HOCN. La figure XI.5 représente la configuration pour laquelle le taux de couverture en molécules de HNCO (ou HOCN) est maximum sur la surface. Il s'agit de celle de la maille 4.

Les résultats obtenus dans l'approche périodique sont similaires à ceux obtenus dans les deux autres approches : HOCN se colle plus fortement que HNCO sur une surface de graphène. La différence d'énergie d'interaction entre HNCO et HOCN augmente avec la distance entre plus

proches voisins pour atteindre une valeur de $\sim 2,6$ kcal/mol pour une maille de taille infinie.

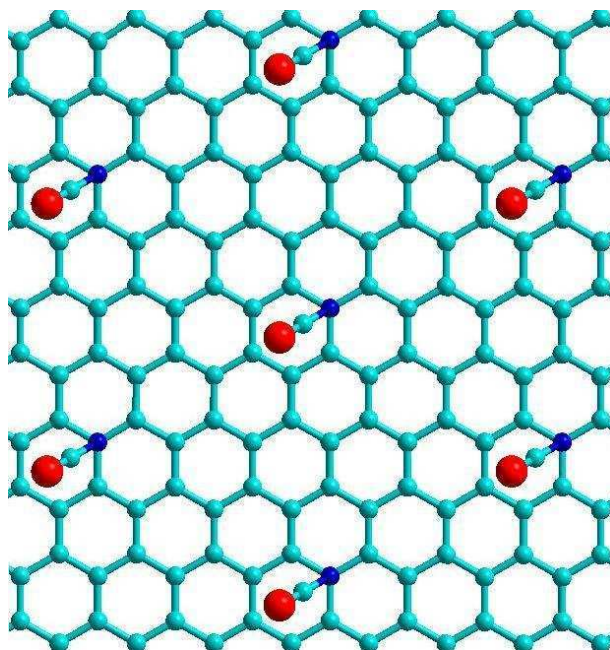


FIG. XI.5 – Molécules de HNCO adsorbées sur la surface de graphène dans la configuration de la maille 4.

XI.2 Collage de HNCO et HOCN sur des surfaces glacées

Les interactions entre une surface de glace d'eau et les deux isomères HNCO et HOCN ont également été étudiées. Dans ce but, les mailles de glace 1G et 2G ont été utilisées avec une hauteur de maille de 30 \AA , comme précédemment.

HNCO et HOCN ont la possibilité de se lier à la surface de glace par une liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène de la molécule et un atome d'oxygène de la surface. On peut aussi envisager une liaison hydrogène entre l'hydrogène d'une molécule d'eau et l'atome d'azote ou d'oxygène de la molécule. La géométrie des complexes glace...HNCO et glace...HOCN a alors été optimisée (en gardant fixes toutes les positions des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans la glace). La géométrie optimisée des deux complexes dans la maille 1G est représentée dans les figures XI.6 et XI.7. La géométrie des complexes ne diffère pas sensiblement lorsque l'on augmente la taille de la maille. HNCO et HOCN tendent à "s'incliner" au dessus de la surface afin de former deux liaisons hydrogène entre leurs atomes terminaux et la surface de glace.

Le tableau XI.4 rassemble les énergies d'interaction obtenues pour HNCO et HOCN sur la surface de glace. Quelle que soit la taille de la maille, HOCN se colle plus fortement que HNCO sur la surface de glace. La différence d'énergie d'interaction entre HNCO et HOCN est alors de l'ordre de 17 kcal/mol .

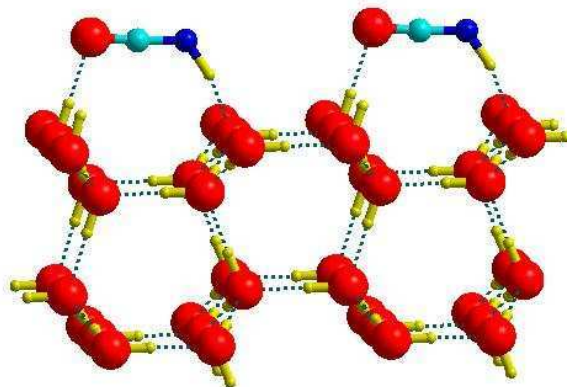


FIG. XI.6 – Géométrie du complexe glace...HNCO dans la maille 1G.

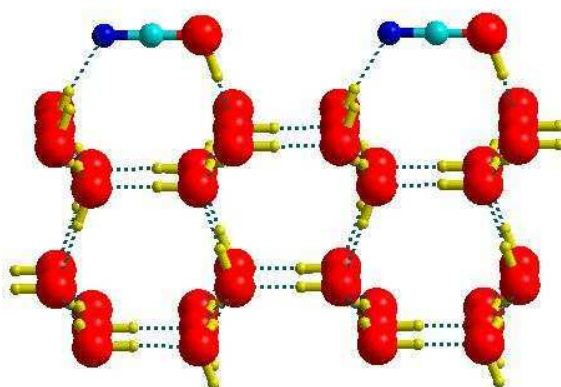


FIG. XI.7 – Géométrie du complexe glace...HOCN dans la maille 1G.

TAB. XI.4 – Energies d'interaction (ΔE en kcal/mol) et longueurs de la liaison hydrogène formée (d_{O-H} en Å) entre HNCO ou HOCN et la surface de glace, calculées par la méthode DFT périodique.

	HNCO		HOCN		$\Delta E_{HNCO-HOCN}$
	d_{O-H}	ΔE	d_{O-H}	ΔE	
maille 1G $a = 7.145$	1.67	-14.26	1.36	-31.65	17.39
maille 2G $a = 14.29$	1.65	-14.90	1.35	-32.26	17.36

XI.3 Conclusion

Cette étude montre que HNCO et HOCN se collent tous les deux à la surface des grains carbonés et glacés. L'énergie d'interaction de HOCN est plus grande que celle de HNCO sur toutes les surfaces considérées. Sur les surfaces graphitiques, la différence d'énergie d'interaction est de l'ordre de 2 à 4 kcal/mol, ce qui correspond à une température de 1000 à 2000 K. Sur les surfaces glacées, la différence d'énergie d'interaction entre HNCO et HOCN est beaucoup plus grande, elle est de l'ordre de 17 kcal/mol (8500 K). Ainsi, si HOCN est présent dans le milieu interstellaire, la

majeure partie des molécules doit rester collée sur les grains interstellaires, quelle que soit la température de la région considérée alors que les molécules de HNCO peuvent être plus facilement désorbées vers la phase gazeuse. On peut donc conclure que HOCN devrait être moins abondant à l'état libre que prévu et donc plus difficilement détectable dans le milieu interstellaire au moyen de son spectre rotationnel.

Références

- [1] L.E. Snyder and Buhl. *ApJ*, 177 :619, 1972.

Chapitre XII

Les exceptions au Principe d'Energie Minimale

Nous avons relevé essentiellement deux cas de comportements non conformes au Principe d'Energie Minimale :

L'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et son isomère, l'éther méthylique CH_3OCH_3 ont été détectés dans des zones du nuage d'Orion KL [1, 2] avec un rapport d'abondance $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]/[\text{CH}_3\text{OCH}_3]$ inférieur à 1 (de $\sim 0,03$ à $0,5$) alors que l'éthanol est plus stable de ~ 12 kcal/mol que l'éther méthylique. L'abondance en éthanol observée est donc beaucoup plus faible que ne le prévoit le PEM. Par contre l'observation des mêmes isomères dans les hot corinos [3, 4] donne un rapport des abondances de ~ 3 , beaucoup plus conforme au PEM.

Le second concerne l'acide acétique, CH_3COOH , qui est l'isomère le plus stable de formule brute $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$. Les deux autres isomères, à savoir le formiate de méthyle, HCOOCH_3 et le glycolaldéhyde, HOCH_2CHO , se trouvent respectivement $17,1$ kcal/mol et $27,2$ kcal/mol au dessus. Les observations de ces trois isomères dans la direction de Sgr B2 ont conduit à des rapports d'abondance $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{HCOOCH}_3]$ de l'ordre de $0,01$ à $0,1$ [5] et $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$ de l'ordre de $0,05$ [6]. Ainsi, l'acide acétique apparaît beaucoup moins abondant qu'il ne le devrait selon le Principe d'Energie Minimale.

Dans les deux cas, nous avons affaire à des molécules dont les différents isomères peuvent établir plus ou moins de liaisons hydrogène avec leur environnement. Cette caractéristique est susceptible de moduler leur aptitude au collage, en particulier sur la glace d'eau. L'existence d'un collage différentiel sur les surfaces glacées des grains, de l'éthanol et de l'éther méthylique d'une part, et des trois isomères de formule brute $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$ d'autre part, pourrait alors nous donner une explication des anomalies au PEM. D'où les deux études de collage sur la glace d'eau qui suivent, réalisées dans l'approche la plus appropriée, à savoir celle de la DFT périodique.

XII.1 Le cas de l'éthanol

Nous présentons d'abord l'étude de l'adsorption de l'éthanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, et de l'éther méthylique, CH_3OCH_3 , sur une surface de glace, étude pour laquelle nous utiliserons l'expérience acquise dans les études précédentes. Nous savons que nous devons d'abord déterminer l'épaisseur de vide, donc la hauteur de la maille, nécessaire pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre molécules voisines par périodicité dans la direction perpendiculaire au plan. La figure XII.1 représente l'énergie relative (par rapport à une molécule isolée) de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et de l'éther méthylique CH_3OCH_3 en fonction de la hauteur de la maille. Au vu de ces résultats, nous avons fixé la hauteur de maille à 30 Å pour les calculs suivants.

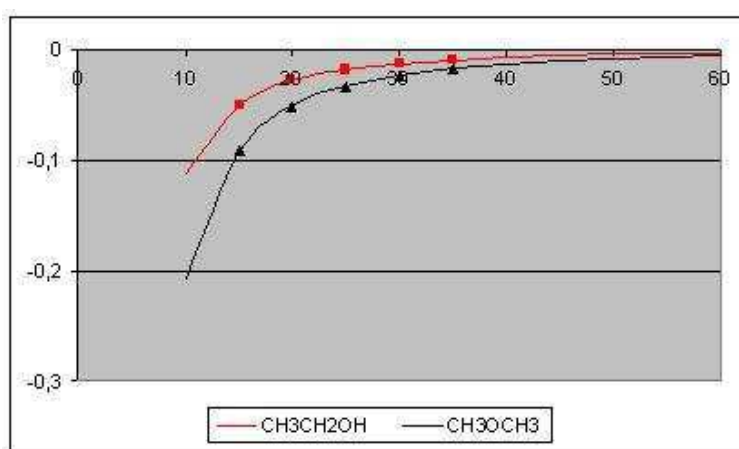


FIG. XII.1 – Energie relative (en kcal/mol) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et CH_3OCH_3 , par rapport à une molécule isolée, en fonction de la hauteur de la maille (en Å).

XII.1.1 Etude des interactions latérales en phase gazeuse

Comme dans les études précédentes, nous étudions ensuite les interactions latérales entre molécules d'éthanol d'une part et d'éther méthylique d'autre part, en l'absence de surface de glace, c'est-à-dire, en phase gazeuse. La figure XII.2 montre que les interactions entre molécules voisines sont attractives pour l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ comme pour l'éther méthylique CH_3OCH_3 . En phase gazeuse, les interactions latérales sont quasiment identiques pour les deux molécules. Ces interactions s'annulent lorsque la distance entre voisins est supérieure à ~ 14 Å. Les énergies calculées pour l'éthanol et l'éther méthylique dans la maille 2G correspondent donc à l'énergie d'une molécule isolée en phase gazeuse.

XII.1.2 Etude des interactions avec la surface de glace

Les géométries de l'éthanol et de l'éther méthylique au dessus de la surface de glace ont été optimisées dans les mailles 1G et 2G. Les géométries d'équilibre des deux complexes sont

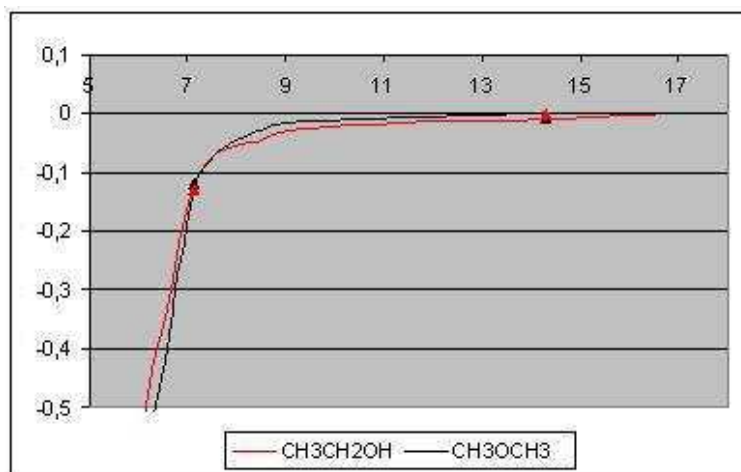


FIG. XII.2 – Energie relative (en kcal/mol) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et CH_3OCH_3 en fonction de la distance aux plus proches voisins (en Å). Les points correspondent aux valeurs obtenues pour les mailles 1G et 2G.

représentées dans les figures XII.3 et XII.4. La géométrie de l'éthanol ne varie pas significativement lorsque la taille de la maille augmente. L'éthanol est adsorbé à la surface de glace au moyen de deux liaisons hydrogène : l'une entre l'atome d'hydrogène de l'éthanol et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau, et l'autre entre l'atome d'oxygène de l'éthanol et un atome d'hydrogène d'une autre molécule d'eau.

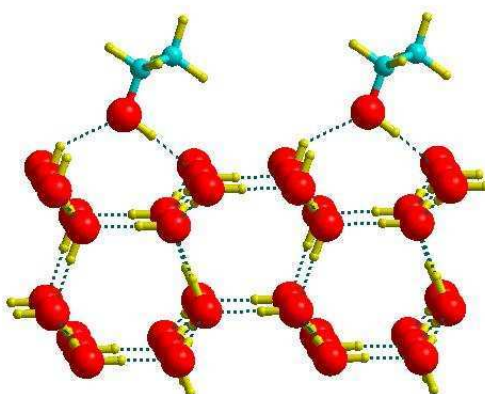


FIG. XII.3 – Géométrie optimisée de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ collé sur la surface de glace dans la maille 1G.

Dans le cas de l'éther méthylique, l'adsorption se fait par une seule liaison hydrogène entre l'oxygène de l'éther et un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau. Contrairement au complexe de l'éthanol, la géométrie du complexe formé par l'éther méthylique avec la surface de glace change lorsque la taille de la maille augmente, c'est-à-dire lorsque les molécules voisines s'éloignent.

Les énergies d'interaction entre la surface de glace et chacun des isomères sont reportées dans le tableau XII.1. L'énergie d'interaction de l'éther CH_3OCH_3 diminue fortement lorsque

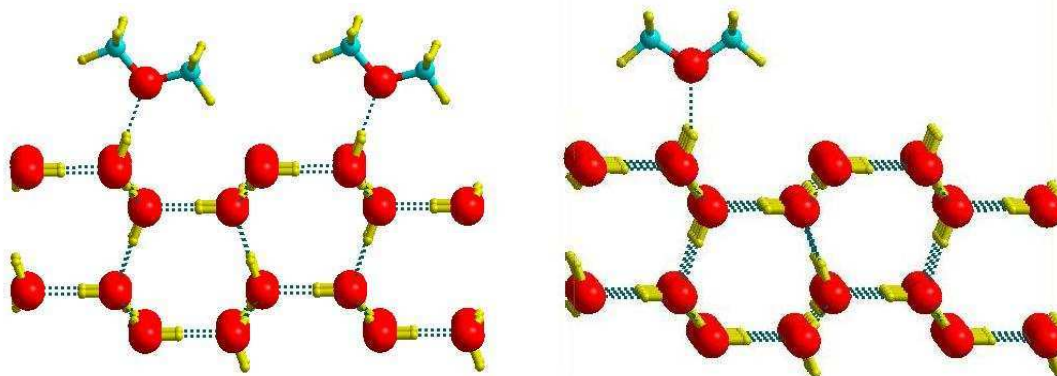


FIG. XII.4 – Géométries optimisées de l'éther méthylique CH_3OCH_3 en interaction avec la surface de glace dans la maille 1G (à gauche) et dans la maille 2G (à droite).

TAB. XII.1 – Energies d'interaction (en kcal/mol) entre la surface de glace et l'éthanol ou l'éther méthylique, calculées par la méthode DFT périodique. ΔE est la différence d'énergie d'interaction entre l'éther méthylique et l'éthanol.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3OCH_3	ΔE
maille 1G	-14.00	-10.88	3.13
maille 2G	-13.49	-8.40	5.09

la distance entre plus proches voisins augmente. Nous avons montré précédemment que les interactions latérales entre molécules d'éther en phase gazeuse sont attractives. La diminution de l'énergie d'interaction ainsi que le changement de géométrie du complexe avec l'augmentation de la distance entre voisins dans le cas de l'éther méthylique CH_3OCH_3 sont causés par ce même type d'interactions latérales. En effet, lorsqu'il existe des interactions latérales entre molécules, celles-ci tendent à s'incliner pour se placer dans une géométrie optimale les unes par rapport aux autres et les interactions latérales attractives entre molécules d'éther voisines stabilisent le complexe formé avec la glace.

Le même phénomène d'inclinaison des molécules dû aux interactions latérales attractives a été trouvé dans le cas de molécules de CO_2 adsorbées sur une surface de TiO_2 [7].

Au contraire, l'énergie d'interaction de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avec la surface varie peu avec la taille de la maille, tout comme la géométrie du complexe. Dans ce cas, le fait qu'une molécule d'éthanol soit liée au moyen de deux liaisons hydrogène avec la surface "fixe" la géométrie de la molécule par rapport à la surface, et les interactions latérales entre molécules voisines, beaucoup moins fortes que les interactions avec la surface, ne jouent pas, dans ce cas, un rôle significatif dans la géométrie d'équilibre du complexe de la maille 1G. Ainsi, alors que l'éther méthylique, CH_3OCH_3 , interagissant avec la surface par une seule liaison hydrogène, est "libre" d'adopter une géométrie stabilisante par rapport à ses voisins, l'éthanol, dont la géométrie est "fixée" par ses

interactions avec la surface, n'a pas la possibilité de se placer dans une configuration favorable par rapport aux molécules voisines. Son interaction avec la surface est donc peu stabilisée par la présence d'autres molécules au voisinage.

Quelle que soit la taille de la maille, l'énergie d'interaction de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avec la surface de glace est plus grande que celle de l'éther méthylique CH_3OCH_3 . Ceci est dû au plus grand nombre de liaisons hydrogène formées entre l'éthanol et la surface. La différence d'énergie d'interaction entre l'éthanol et l'éther vaut ~ 3 kcal/mol lorsque le taux de couverture de la glace est le plus grand, c'est-à-dire dans la maille 1G. Dans le cas le plus représentatif du milieu interstellaire, c'est-à-dire une faible couverture, cet écart monte à ~ 5 kcal/mol soit 2500 K. L'éthanol présente donc une plus grande propension à rester collé sur les grains glacés que son isomère, l'éther méthylique.

XII.2 Le cas de l'acide acétique

Les isomères de formule brute $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$ ont ensuite été étudiés. La figure XII.5 représente l'énergie d'interaction entre molécules voisines en phase gazeuse dans la direction perpendiculaire au plan en fonction de la hauteur de la maille. Une épaisseur de vide correspondant à une hauteur de maille de 30 Å est suffisante pour s'affranchir des interactions verticales entre molécules voisines.

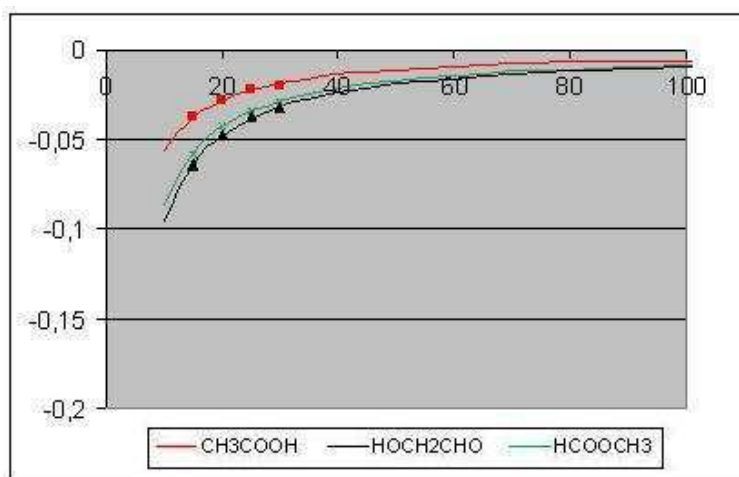


FIG. XII.5 – Energie relative (en kcal/mol) de CH_3COOH , HCOOCH_3 et HOCH_2CHO , par rapport à une molécule isolée, en fonction de la hauteur de la maille (en Å).

XII.2.1 Etude des interactions latérales en phase gazeuse

La figure XII.6 représente l'énergie d'interaction entre molécules voisines en phase gazeuse en fonction de la distance entre plus proches voisins. Comme dans le cas de l'éthanol, les interactions

latérales sont attractives pour l'acide acétique CH_3COOH , le formiate de méthyle HCOOCH_3 et le glycolaldéhyde HOCH_2CHO . De la même manière que précédemment, les énergies calculées dans la maille 2G représentent l'énergie d'une molécule isolée en phase gazeuse.

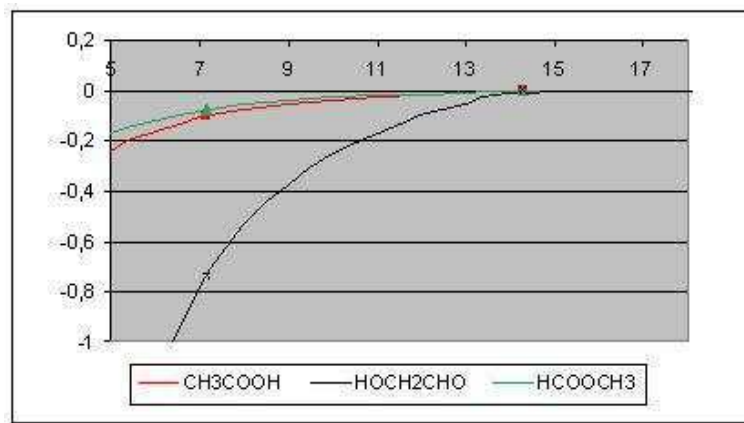


FIG. XII.6 – Énergie relative (en kcal/mol) de CH_3COOH , HCOOCH_3 et HOCH_2CHO , par rapport à une molécule isolée, en fonction de la distance aux plus proches voisins (en Å).

XII.2.2 Étude des interactions avec la surface de glace

Les géométries optimisées des trois isomères en interaction avec la surface glacée sont représentées dans les figures XII.7, XII.8 et XII.9. Les géométries de l'acide acétique et le glycolaldéhyde ne varient pas significativement lorsque l'on passe de la maille 1G à la maille 2G, alors que la géométrie du formiate de méthyle est modifiée lorsque la distance entre plus proches voisins augmente. L'acide acétique et le glycolaldéhyde forment deux liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de la surface, alors que le formiate de méthyle se lie à la surface au moyen d'une seule liaison hydrogène.

TAB. XII.2 – Énergies d'interaction (en kcal/mol) entre la surface de glace et chacun des trois isomères de formule brute $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$, calculées par la méthode DFT périodique. Les différences d'énergie $\Delta E_{\text{HOCH}_2\text{CHO}}$ et $\Delta E_{\text{HCOOCH}_3}$ sont calculées par rapport à l'acide acétique.

	CH_3COOH	HOCH_2CHO	HCOOCH_3	$\Delta E_{\text{HOCH}_2\text{CHO}}$	$\Delta E_{\text{HCOOCH}_3}$
maille 1G	-17.22	-12.99	-10.22	4.23	7.00
maille 2G	-17.16	-11.60	-7.25	5.56	9.91

Les énergies d'interactions obtenues pour l'acide acétique, le formiate de méthyle et le glycolaldéhyde sont rassemblées dans le tableau XII.2. L'énergie d'interaction de l'acide acétique CH_3COOH ne varie pas significativement lorsque la distance entre plus proches voisins augmente. La diminution de l'énergie d'interaction dans le cas du glycolaldéhyde HOCH_2CHO est cohérente avec le fait que, en phase gazeuse, les interactions latérales pour cette molécule sont les plus importantes. Le cas du formiate de méthyle est similaire à celui de l'éther méthylique

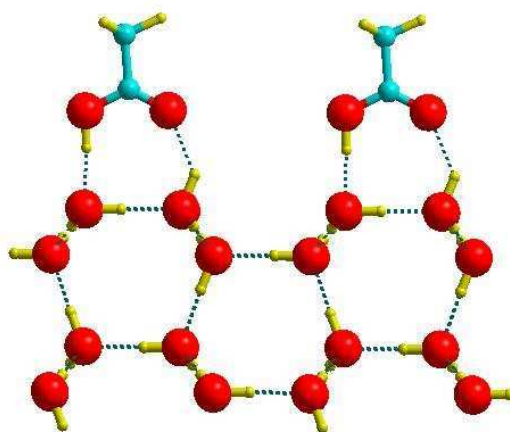


FIG. XII.7 – Géométrie optimisée de l'acide acétique CH_3COOH collé sur la surface de glace dans la maille 1G.

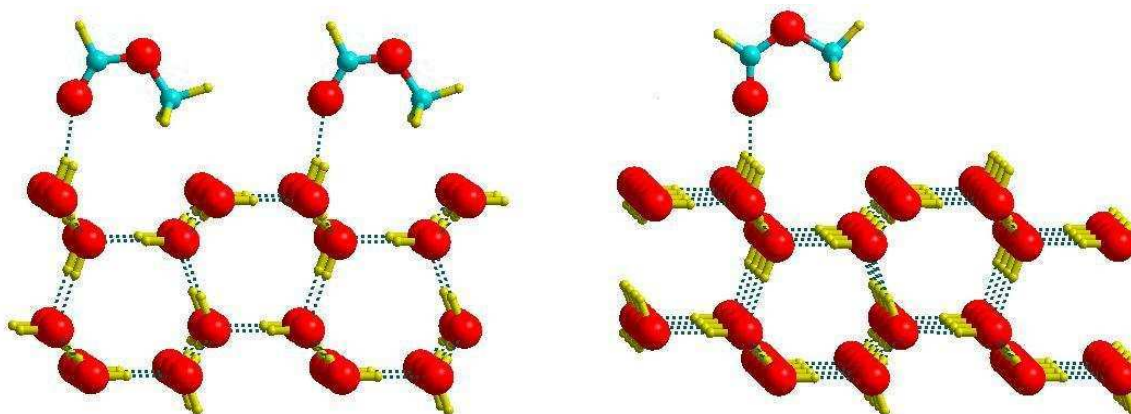


FIG. XII.8 – Géométries optimisées du formiate de méthyle HCOOCH_3 collé sur la surface de glace dans la maille 1G (à gauche) et dans la maille 2G (à droite).

étudié précédemment. Cette molécule est la seule à ne former qu'une seule liaison hydrogène avec la surface. Elle est donc "libre" de se positionner dans une géométrie stabilisante par rapport à ses plus proches voisins. Son interaction avec la surface est donc beaucoup plus stabilisée que celle de ses deux isomères lorsqu'elle interagit latéralement avec les molécules voisines.

L'interaction de l'acide acétique avec la surface de glace est la plus forte, suivie de celle du glycolaldéhyde. Le formiate de méthyle a la plus faible énergie d'interaction avec la surface, ce qui est dû au fait que cette molécule est la seule à ne former qu'une seule liaison hydrogène avec la glace. On note $\Delta E_{\text{HOCH}_2\text{CHO}}$ et $\Delta E_{\text{HCOOCH}_3}$ les différences d'énergie d'interaction entre l'acide acétique et les deux autres isomères. Ces différences d'énergie d'interaction qui valent respectivement $\sim 4,2$ kcal/mol et $\sim 5,6$ kcal/mol pour la maille 1G montent à ~ 7 et ~ 10 kcal/mol pour le plus faible taux de couverture. Dans cette triade d'isomères, c'est nettement l'acide acétique qui va rester collé sur

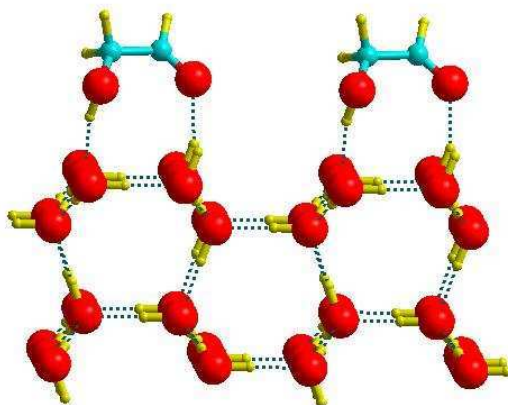


FIG. XII.9 – Géométrie optimisée du glycolaldéhyde HOCH_2CHO collé sur la surface de glace dans la maille 1G.

les glaces.

XII.3 Conclusion

Cette étude montre que l'acide acétique et l'éthanol ont une énergie de collage sur les grains glacés plus grande que leurs isomères respectifs. Ceci est lié au fait qu'un plus grand nombre de liaisons hydrogène sont susceptibles de se former entre ces molécules et la surface de glace. Ces molécules seront donc adsorbées en plus grande quantité que leurs isomères sur les glaces interstellaires dans les régions où l'existence de ces glaces est compatible avec les conditions physiques. Dans ce cas, du fait du mode d'observation utilisé, la radioastronomie, leur abondance observée en phase gazeuse est plus faible que leur abondance réelle.

Ce phénomène pourrait expliquer le rapport observé conforme au PEM pour le couple éthanol/éther méthylique dans les hot cores où les conditions de température excluent la présence de glaces sur les grains, en même temps qu'un rapport observé trop faible dans deux sources éventuellement plus froides susceptibles d'avoir conservé des glaces. Un léger bémol à cette conclusion satisfaisante : dans les zones où la glace a disparu de la surface des grains, ceux-ci peuvent présenter des surfaces nues de natures différentes, par exemple carbonées ou siliciées, dont la propension au collage serait certainement moindre mais également différentielle ; cependant, au vu des résultats numériques des chapitres précédents où des surfaces carbonées ont été considérées, on peut espérer que les modifications d'abondance qu'introduirait ce nouveau collage pourrait n'être que négligeables.

Dans le cas des isomères de formule brute $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$, les abondances observées en glycolaldé-

hyde HOCH_2CHO et en formiate de méthyle HCOOCH_3 , qui apparaissent sensiblement équivalentes, sont plus de 10 fois plus grandes que celles en acide acétique CH_3COOH . L'acide acétique, qui est l'isomère le plus stable, est également celui qui a la plus grande énergie d'interaction avec la surface de glace. Donc la majeure partie des molécules d'acide acétique CH_3COOH reste collée sur le manteau de glace des grains. Ceci est cohérent avec la très faible abondance en acide acétique observée. Le glycolaldéhyde HOCH_2CHO est plus stable que le formiate de méthyle, HCOOCH_3 mais s'adsorbe plus fortement sur la surface glacée. Le phénomène d'adsorption différentielle entre ces 3 isomères mis en évidence dans cette étude permet alors tout à fait d'expliquer ces rapports d'abondance non conformes au Principe d'Energie Minimale, à condition qu'il reste des glaces à la surface des grains dans les régions où ces molécules sont observées.

Références

- [1] M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, S. Yamamoto, S. Saito, and T. Amano. *ApJ*, 446 :L43, 1995.
- [2] T.J. Millar, P.D. Brown, H. Olofson, and A. Hjalmarson. *A&A*, 205 :L5, 1988.
- [3] M. Ikeda, M. Ohishi, A. Nummelin, J. E. Dickens, P. Bergman, Å. Hjalmarson, and W. M. Irvine. *ApJ*, 560 :792, 2001.
- [4] G. J. White, M. Araki, J. S. Greaves, M. Ohishi, and N. S. Higginbottom. *A&A*, 407 :589, 2003.
- [5] D.M. Mehringer, L.E. Snyder, Y. Miao, and F. Lovas. *ApJ*, 480 :L71, 1997.
- [6] J.M. Hollis, S.N. Vogel, L.E. Snyder, P.R. Jewell, and F. Lovas. *ApJ*, 554 :L81, 2001.
- [7] A. Markovits, A. Fahmi, and C. Minot. *J. Mol. Struct., Theochem.*, 371 :219, 1996.

Conclusions et perspectives

A l'aide des méthodes de la chimie quantique, particulièrement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons pu, dans un premier temps, définir un Principe d'Energie Minimale selon lequel les abondances des molécules dans le milieu interstellaire sont régies par leur stabilité énergétique. Ce résultat, qui s'appuie sur une étude systématique de tous les systèmes observés sous forme de plusieurs isomères, ne souffre que quelques exceptions. Un tel Principe peut paraître surprenant compte tenu des conditions dans le milieu interstellaire, conditions a priori très éloignées de l'équilibre thermodynamique. Il suggère cependant qu'un équilibre thermodynamique local, comme proposé par Ziurys en 2006 sous le sigle LTE (Local Thermodynamic Equilibrium), a pu s'établir temporairement au cours de l'existence des nuages interstellaires et déterminer les abondances que l'on observe aujourd'hui.

Ce Principe d'Energie Minimale permet de mieux comprendre les cas de non détection ou de détection contestée lorsque l'espèce concernée n'est pas, et de loin, la plus stable du point de vue énergétique. Le meilleur exemple en est la glycine qui, outre son faible moment dipolaire, n'est pas sous forme neutre le composé le plus stable que l'on puisse former en phase gazeuse à partir de ses constituants atomiques. Si elle est présente dans le milieu interstellaire, son abondance devrait être très faible. En admettant que le rapport d'abondance du nitrile CH_3CN à l'acide CH_3COOH , de l'ordre de 200, puisse être transféré au cas de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ et $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, le seuil de détection de la glycine n'est pas accessible aux instruments actuels.

L'application de ce même Principe d'Energie Minimale aux autres formes possibles des acides aminés les plus simples amène à proposer une nouvelle orientation des recherches vers les composés protonés qui sont les plus stables, contrairement aux formes neutres.

Il est maintenant bien admis que la modélisation de la chimie interstellaire ne saurait être faite sans inclure les phénomènes à l'interface gaz/solide des grains et poussières interstellaires. L'utilisation de méthodes théoriques, notamment périodiques, permettant le traitement des surfaces solides (graphène, glace) au-delà des modèles limités d'agrégats, nous a permis de mettre en évidence un phénomène de collage différentiel d'isomères de même formule brute. Cette différence

entre les énergies d'adsorption pourrait fournir une explication, au moins partielle, des rapports d'abondances observés non conformes au Principe d'Énergie Minimale, particulièrement lorsque la présence de glace à la surface des grains est compatible avec les conditions des sources observées.

Cette étude a montré la possibilité d'adsorption sur les grains de molécules de différentes familles : acide, alcool, éther, ester, aldéhyde, cyanure et isocyanure et d'un précurseur de la liaison peptidique. Ceci confirme que les molécules indispensables à la formation des briques du vivant ont pu être adsorbées sur les corps parents des météorites pendant la phase d'accrétion. Si les acides aminés identifiés dans les météorites ne proviennent pas directement du milieu interstellaire, on voit que tous les ingrédients sont présents pour la synthèse dans les météorites ou leur corps parent pendant la période d'altération aqueuse.

L'étude comparative des abondances en acides aminés mesurées dans les chondrites CI et CM avec les différences d'énergie entre les isomères sous forme protonée, zwitterionique ainsi que des aminonitriles correspondants, conduit à plusieurs hypothèses quant à leur origine. La plus vraisemblable pour les chondrites CI est l'accrétion dans le corps parent de ces acides aminés formés en phase gazeuse sous forme protonée dans des régions riches en H^+ ou H_3^+ . Une alternative possible serait la formation dans une phase aqueuse en milieu acide. En ce qui concerne les chondrites CM, la formation des acides aminés a pu avoir lieu pendant la phase d'altération aqueuse du corps parent ou par hydrolyse des aminonitriles ; ceux-ci étant formés, soit dans le corps parent (par une réaction de Strecker éventuellement) soit dans la phase gazeuse interstellaire (cf. l'aminocétonitrile, NH_2CH_2CN), puis adsorbés.

Ce travail dont la ligne directrice va de l'étude de la stabilité relative des molécules interstellaires à l'interprétation de l'abondance des acides aminés dans les chondrites carbonées en passant par l'accrétion de systèmes simples sur les surfaces des grains soulève une série de questions qui sont autant de challenges dans les domaines théorique, observationnel et expérimental.

Sur le plan purement théorique, il serait important d'étudier en détail les différents mécanismes d'isomérisation, en particulier les mécanismes assistés et les mécanismes photochimiques, qui ont pu se produire au temps de l'équilibration dans le milieu interstellaire.

Dans le cadre des phénomènes d'adsorption, notre travail est à l'origine des nouvelles expériences de désorption programmée en température (TPD), actuellement planifiées au LERMA à l'Université de Cergy Pontoise, dans le but de confirmer les adsorptions différentielles des couples éthanol/éther méthylique et acide acétique/formiate de méthyle sur la glace à très basse température. Les interactions mises en jeu étant de type liaison hydrogène, l'étude expérimentale

et théorique de supports minéralogiques, tels que les silicates, pourrait apporter d'autres éléments de réponse quant à la déplétion des molécules sur les grains nus.

Il est intéressant de noter ici la stabilité particulière des énols d'acides aminés sous forme de cations radicalaires en phase gazeuse. Ces molécules sont prochirales et pourraient donc, une fois neutralisées sur les grains, être à l'origine d'une certaine stéréosélectivité dans la formation des acides aminés. D'autre part, il pourrait être envisagé qu'un phénomène d'adsorption différentielle entre les formes D et L des acides aminés sur des surfaces chirales, similaire à celui étudié dans cette thèse, puisse induire un excès énantiomérique qui pourrait être à l'origine de l'homochiralité des acides aminés biologiques. Des expériences de TPD sont prévues au LPMAA (UPMC) pour accompagner les simulations numériques menées au LCT.

Sur le plan observationnel, on peut s'attendre à l'identification de nouvelles molécules grâce aux grands instruments à venir, ALMA (Atacama Large Millimeter Array) en premier lieu. Un soin tout particulier devra être apporté à déterminer le degré de colocalisation des espèces observées afin de mieux contraindre les modèles.

Enfin, sur le plan analytique, la mise au point d'un nouveau protocole d'analyse non destructif est indispensable pour la compréhension des réactions mises en jeu dans la formation des acides aminés présents dans les chondrites ; la présence d'aminonitriles dans la matière organique des météorites ne pouvant par exemple être confirmée par les méthodes d'analyse actuelles.

ANNEXE

Electronic structure of simple phosphorus containing molecules [C,*x*H,O,P] candidate for astrobiology (*x* = 1, 3, 5)

M. Lattelais,^a F. Pauzat,^a J. Pilmé^{ab} and Y. Ellinger^{*a}

Received 2nd October 2007, Accepted 25th January 2008

First published as an Advance Article on the web 19th February 2008

DOI: 10.1039/b714919k

The present report is a prospective study aimed at finding phosphorus containing compounds for astrobiology. Since PN, PC and HCP are the only species detected so far, it was deemed reasonable to enlarge the quest for phosphorus compounds to mixed carbon oxygen containing compounds [C,*x*H,O,P] analogue to the CHON family. *Ab initio* Møller–Plesset (MP2), Coupled Cluster (CCSD(T)) and Density Functional Theory (DFT) were used. State of the art level of theory, CCSD(T)/cc-pVQZ, was necessary to show that CH₃–PH₂–O is the most stable isomer, with CH₃–PH–OH close by in the [C,5H,O,P] sub-family. This structure has the same C–P–O connectivity as the most stable compound of the [C,3H,O,P] sub-family, CH₃–P=O but differs from the simplest [C,H,O,P] system HP=C=O. Rotational constants *B* = 7.1377 and *C* = 6.0636 GHz associated with a dipole moment of 4.2 Debye together with an IR spectrum with very strong bands at 1214, 2282, 2264 and 1039 cm⁻¹ have been calculated for CH₃–PH₂–O. For CH₃–P=O, one has *B* = 7.9881 and *C* = 6.4659 GHz, a dipole moment of 2.9 Debye and four IR bands at 1198, 623, 835, 1256 cm⁻¹ of medium intensity. The simplest HPCO system with *B* = 5.5206 and 5.3952 GHz and a dipole moment of 0.8 Debye has only one very strong IR frequency at 2037 cm⁻¹. The above values should be precise enough to encourage laboratory experiments on these prototype molecules.

A. Introduction

Building a DNA world has been the major concern of prebiotic chemistry since the first modern theory developed by Haldane (1929)¹ on the origin of life. During the fifties, theoretical considerations as well as experiments were set up by Miller's group² and Abelson (1959)³ to produce amino acids from various mixtures of simple molecules. More recently, De Graaf *et al.* (1995)⁴ carried out an experimental synthesis of phosphonic acids.

On the observational side, there is a striking difference between the interstellar medium (ISM) and the meteorites collected on Earth. For amino acids, there is still a large controversy about whether glycine, the simplest representative of the family, has been detected or not in the ISM.^{5–15} By contrast, more than 70 amino acids, including 8 out of the 20 present in living organisms,¹⁶ were isolated in the Murchison meteorite. Concerning phosphorous species, PN,^{17,18} PC¹⁹ and more recently HCP²⁰ are the only three molecules including phosphorus that have been detected in the ISM. Hydrogenated compounds as HPN, HPC, PNH (and their corresponding ions), have not been observed. In the same way, complex molecules with a C–P bond have been found also in the Murchison meteorite.¹⁶ They are phosphonates, derived from phosphonic acid, HPO₃H₂, in which the hydrogen on the

phosphorus atom was substituted by hydrocarbon groups; they might be the ancestors of the biological phosphonates.

However, the non-detection of polyatomic compounds with phosphorus in the ISM, compounds that are mandatory to build a DNA world, is a major difficulty for astrobiology models. As of today, there is still a missing link in the chain leading to phosphorus prebiotic species.

Detection of new molecules in space mainly relies on radioastronomy. Over the past 25 years, ~140 species have been identified by radio observations. Among those, a number are non-stable on Earth but stable in space because of the very low density of matter that prevents destructive interactions. Assignment of the observed spectra is rather easy if comparison is possible with laboratory spectra. However, laboratory studies become very difficult when the species are radicals, exotic or dangerous molecules; phosphorus compounds, such as those we are interested in, could well fall into this category. Moreover, the experiments can hardly reproduce the environmental conditions (density and temperature) in space, even with highly sophisticated apparatus. Then, quantum chemistry is an alternative approach to the problem. Though it is also difficult to get reliable predictions of spectroscopic data, some of them as rotational constants, dipole moments and IR signatures can nevertheless be calculated with enough accuracy to carry out laboratory experiments and help in spatial observations.

In this paper, we present the main results of an investigation on the structure, stability and spectral signatures of simple systems possibly formed by three heavy atoms, carbon, oxygen and phosphorus to which one, three and five hydrogen atoms

^aUMPC Université Paris 06, UMR – CNRS 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F75005, Paris, France

^bUniversité de Lyon, Université Lyon 1, Faculté de Pharmacie, F-69373 Lyon Cedex 08, France. E-mail: ellinger@ict.jussieu.fr

Table 1 Relative energies (kcal/mol) of the [C,xH,P,O] optimized structures at the B3LYP/6-311G** and MP2/6-311G** levels of theory including zero-point energy corrections. The CCSD(T)/cc-pVQZ values are obtained at the B3LYP/6-311G** and MP2/6-311G** optimized geometries

Isomer	B3LYP/6-311G**	MP2/6-311G**	CCSD(T)/cc-pVQZ Geom. B3LYP/Geom. MP2
[C,5H,O,P]			
CH ₃ -PH ₂ =O	0.03	1.0	0.0/0.0
CH ₃ -PH-OH	0.0	0.0	3.4/3.4
CH ₃ -O-PH ₂	13.9	16.0	19.2/23.1
PH ₂ -CH ₂ -OH	19.8	19.1	28.3/28.4
HO-PH ₂ =CH ₂	34.3	38.0	36.3/37.3
cycPH ₃ OCH ₂	65.4	75.1	67.4/68.4
PH ₃ =CH-OH	71.7	77.7	81.3/82.3
[C,3H,O,P]			
CH ₃ -P=O	0.0	0.0	0.0/0.0
CH ₂ =P-OH	4.7	4.5	4.7/4.5
PH ₂ -CH=O	9.8	12.5	17.8/17.7
HP=CH-OH	16.9	19.4	23.3/23.3
[C,H,O,P]			
HPCO	0.0	0.0	0.0/0.0
HOCP	23.6	19.0	20.4/20.6
HCPO	61.9	57.6	59.2/59.5

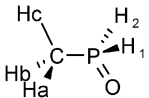
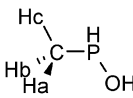
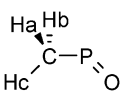
are added for saturation of the valence shell in a singlet configuration. This choice of the [C,xH,O,P] candidates is motivated by the fact that nitrogen containing analogues have already been found in space. Extensive searches for the peptide bond and its precursors have shown that, with one hydrogen, HNCO, which is the most stable isomer of this four-atom system, is present in the ISM^{21,22} as well as in comets Hyakutake and Hale-Bopp.^{23,24} The peptide bond has been first identified in the form of NH₂CHO²⁵ with three hydrogen atoms; it is the most stable isomer of the corresponding six-atom system.²⁶ It is therefore reasonable to look for the isovalent systems with phosphorus in the same astrophysical object. It is the aim of this work to provide a realistic description of these molecules in order to help this research, first in the laboratory and afterwards in space. In addition, a topological analysis of the ELF function^{27,28} is presented for a

better understanding of the bonding within the C-P-O backbone.

B. Computational methods

Both *ab initio* molecular orbital theory and density functional theory (DFT) were used in this study. Geometry optimizations were carried out using the standard split-valence polarized 6-311G** basis set of triple-zeta quality at the MP2 and B3LYP levels of theory. Vibrational frequencies were calculated for characterization of the energy minima and evaluation of zero-point energy corrections. In order to determine more accurate energy differences between isomers, a larger basis set was employed, namely, the correlated consistent cc-pVQZ basis, specially designed to recover the major part of correlation effects. The calculations were performed at the CCSD(T) level

Table 2 Optimized geometries (Å, deg.) of [C,xH,P,O] structures at the B3LYP/6-311G** level

				HPCO	HOCP	HCPO
C-P	1.821	1.850	1.858	1.690	1.555	
P-O	1.491	1.685	1.495			
C-O				1.153	1.301	1.562
C-Ha	1.091	1.092	1.097			
C-Hc						
P-H	1.422	1.427	1.426			
O-H		0.961			0.968	
C-H						1.076
∠ OPC	117.4	99.8	107.4			151.5
∠ OCP				176.9	177.3	
∠ HaCP	109.7	110.0	109.1			
∠ HPC	101.9	95.4		87.9		
∠ HOP		109.38				
∠ HOC					110.7	
∠ HcCPO	180.0	-162.3	0.0			
∠ H ₁ PCHa	-68.5	178.3				
∠ H ₂ PCHa	-172.0					
∠ HOPC		-130.5				
∠ HPCO				180.0		
∠ HOCP					175.4	
∠ HCPO						180.0

of theory, taking the previously determined optimum geometries. An anharmonic analysis was performed for the lowest energy isomers in order to determine the corresponding contributions to the rotational constants and vibrational spectra. The calculations were performed using the methods and basis sets as implemented in the GAUSSIAN03 packages.²⁹ An interpretation of the evolution of the bonding properties has been obtained from a topological analysis of the electron localization function (ELF) *via* additional calculations using the TOPMOD package.³⁰ The isosurfaces presented here have been visualized with the Molekel software.³¹

C. Relative stabilities of [C,*x*H,O,P] isomers (*x* = 1, 3, 5)

Three different connectivities are possible for the heavy atoms. The relative energies of the low-lying isomers listed in Table 1 show that the most stable connectivity of the heavy atom backbone differs with the number of hydrogen atoms. The geometrical parameters are given in Table 2.

With one hydrogen, the most stable arrangements of the [C,H,O,P] system rely on the P–C–O connectivity that is the analogue of N–C–O when nitrogen replaces phosphorus. There is a strict parallel between the [C,H,O,N]^{32,33} and the [C,H,O,P] series in this case: HP=C=O (HN=C=O) more stable than HOC≡P (HOC≡N), more stable than HC≡PO (HC≡NO) with very similar energy differences of 23.5 (28.7) and 62.5 (67.8) kcal/mol with respect to the corresponding isomers of lower energy.

The most stable isomer, HP=C=O, has an electronic structure similar to that found for isovalent phosphallenic species with low coordinated phosphorus such as HP=C=PH³⁴ or HP=C=CH₂³⁵ and in agreement with X-Ray experiments on substituted derivatives.^{36,37} An ∠HPC angle close to 90° is well known in the phosphorus series and consistent with the low-lying *s*²ppp valence state (0.83 eV) compared to *sp*²pp (7.89 eV) that implies much larger bond angles.^{38,39} The second isomer, HOC≡P, is also quasi linear as a consequence of the triple bonding between carbon and phosphorus. Our prediction of the HOC≡P structure is in line with previous high level calculations;⁴⁰ HC=P=O appears only in sixth position, higher than three excited states.³⁹

With three hydrogen atoms, only four isomers of the [C,3H,O,P] system are found stable, and all within ~1 eV of the most stable geometry with C–P–O connectivity. This result is different from that of the nitrogen containing analogues where the N–C–O connectivity is the most stable one with NH₂CH=O and HN=CHOH ~11 kcal/mol above. In the phosphorus series, CH₃P=O is the most stable isomer with the oxime analogue, CH₂=POH, less than 5 kcal/mol above, whereas the corresponding nitrosomethane, CH₃N=O is ~60 kcal/mol higher than the lowest energy isomer of the nitrogen series.²⁶ The P–C–O connectivity (H₂P–CH=O) is found only in third position on the energy scale.

With five hydrogen atoms, seven isomers were found within ~4 eV of the most stable one, namely, five open-chain structures and one cyclic molecule (Fig. 1).

The most stable arrangements of the [C,5H,O,P] system are CH₃–PH₂=O and CH₃–PH–OH; they rely on the same

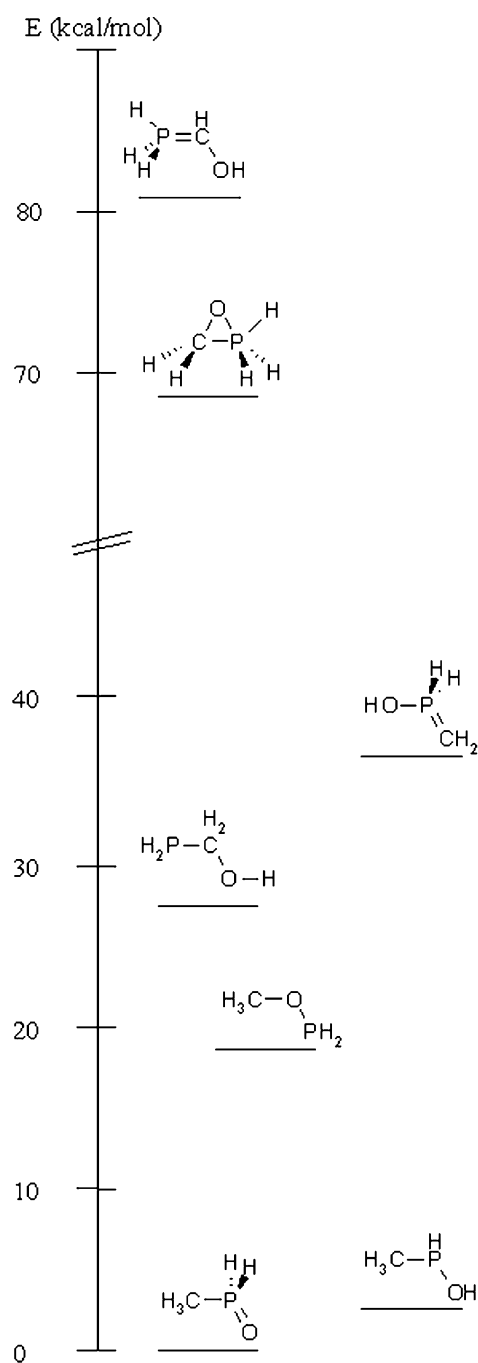


Fig. 1 Energies of the [C,5H,P,O] isomers (kcal/mol) at the CCSD(T)/cc-pVQZ level of theory.

C–P–O connectivity as [C,3H,O,P]. But, contrary to the previous systems, the lowest two isomers are so close in energy that the energetic order varies with the level of basis set used in the geometry optimization. For B3LYP/6-311G** and MP2/6-311G** there is an energy difference of 0.03 and 1 kcal/mol, respectively in favor of CH₃–PH–OH. Extending the basis set to cc-pVTZ, the doubly bonded isomer CH₃–PH₂=O becomes more stable by 1.3/1.8 kcal/mol at the B3LYP/cc-pVTZ and MP2/cc-pVTZ levels, respectively. Further extension of the basis set to Aug-cc-pVTZ leads to the same energetic order with 1.3 kcal/mol (B3LYP) and 2.2 kcal/mol (MP2) in favour

of $\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$. To ascertain definitely which of these two isomers is the most energetically stable, we performed single point calculations at the CCSD(T)/cc-pVQZ level of theory starting from the geometry optimized at either the B3LYP/6-311G** or the MP2/6-311G** levels of theory. Whatever the geometry considered, $\text{H}_3\text{C-PH}_2\text{=O}$ was found to be the most stable isomer, ~ 3.5 kcal/mol lower than $\text{CH}_3\text{-PH-OH}$. It is worth mentioning that $\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$ is geometrically similar to the isomer that was found to be the most stable of the [C,3H,O,P] system: $\text{CH}_3\text{-P=O}$. The C-O-P connectivity is found in third position, ~ 20 kcal/mol above the stable isomer at the CCSD(T)/cc-pVQZ level; in the same conditions, the P-C-O connectivity corresponding to $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ is even higher ~ 28 kcal/mol.

D. Bonding analysis

The purpose of this section is to provide a further understanding of the electronic structure of the [C,H,O,P] isomers. In this context, one might wish to call for a detailed electronic description. The topological analysis²⁸ of the Electron Localization Function (ELF)^{27,41} appears to be a powerful tool for interpreting the chemical bonding.⁴² Indeed, ELF is currently interpreted as a signature of the electronic pairs distributions.^{40,43} The ELF function can be partitioned into an intuitive chemical scheme achieved by the theory of dynamical systems: core (labelled C(A) for an atom A), bonding (labelled V(A, B) for a A-B bond) and nonbonding or lone pair (labelled V(A)) regions (so-called basins). Some integrated quantities can be calculated such as the basin population defined by integrating the charge density over the basin volume, or the population variance (labelled σ^2)⁴⁴ interpreted as the measurement of the population delocalization for a given basin. Moreover, the components of the local basin dipolar polarization vector can be calculated.⁴⁵ Thanks to the invariance of the norm of this vector with respect to the coordinates, the polarization of the lone pair can be compared in different chemical environments.

Fig. 2 displays the ELF localization domains of the HPCO, PCOH and HCPO molecules together with the transition state of the hydrogen transfer from HPCO to PCOH.

Fig. 2 shows that the two HPCO and PCOH molecules have a very similar structure. Indeed, the ELF analysis yields two covalent bonding basins V(C, P) and V(C, O) and lone pair basins V(P) and V(O). In contrast, the HCPO topology reveals two bonding basins V(C, P) and V(O, P) but exhibits only one oxygen lone pair basin V(O). Table 3 presents the population analysis for each molecule. First, our results show that the electronic structure of the HCPO molecule is an excellent agreement with the formal structure $\text{H-C}\equiv\text{P-O}$ described by a triple bond $\text{C}\equiv\text{P}$ (6e), a single polarized bond $\text{P}^+\text{-O}^-$ (2e) and oxygen lone pairs (6e) (see Table 3).

In contrast, the population analysis of the HPCO and the PCOH isomers suggests a more subtle bonding scheme showing a mixing between several formal structures. First, the HPCO molecule is reasonably described by a mixing of the two formal structures $\text{HP}=\text{C}^+\text{-O}^-$ and $\text{H-P}^+\text{C}^-\text{=O}$ where the C-P and C-O bonds exhibit a population close to 3 electrons (see Table 3). Similarly, the electronic structure of

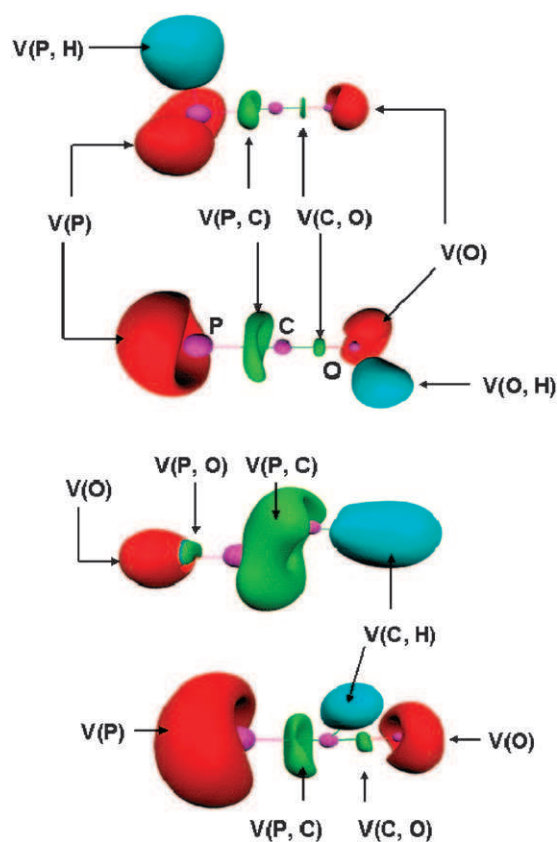


Fig. 2 ELF Localization Domains (ELF = 0.85). From top to bottom: HPCO, PCOH, HCPO and TS (bottom) involved in the mechanism $\text{PCOH} \rightarrow \text{HPCO}$. Color code: magenta: core, green: bonding, red = lone pairs and light blue = protonated bonds O-H, P-H or C-H.

PCOH is a mixing between the $\text{H-O-C}^+\text{=P}^-$ and $\text{H-O-C}\equiv\text{P}$ formal structures. The C-P bond shows a stronger π character than in the HPCO isomer. This, is confirmed by the population variance of the V(C, P) basin which is larger in PCOH ($\sigma^2 = 1.28$) than in HPCO ($\sigma^2 = 0.95$).

A previous study⁴⁶ has shown that the isomerization route between the two isomers H-PCO and PCO-H is a direct hydrogen transfer mechanism in the gas phase where the hydrogen atom is shifted from P to O. This mechanism involves a single transition state (TS). Fig. 2 displays the ELF localization domains of the TS. Table 3 presents the ELF analysis of this transition state optimized at the B3LYP/

Table 3 Valence ELF population analysis (electrons) of the [C,H,O,P] systems

	V(A, H)		V(C or P, O)		V(C, P)		V(O)		V(P)	
	\bar{N}	σ^2	\bar{N}	σ^2	$\sum \bar{N}$	σ^2	$\sum \bar{N}$	σ^2	$\sum \bar{N}$	σ^2
HCPO	2.15	0.70	1.76	1.15	6.02	1.19	5.83	1.41	—	—
HPCO	1.88	0.66	2.82	1.39	3.06	0.95	4.62	1.15	3.37	0.91
PCOH	1.72	0.79	1.61	0.96	4.42	1.28	4.30	1.10	3.72	1.42
TS ^a			1.56	0.96	3.52	1.59	5.48	1.12	3.07	1.09

\bar{N} is the basin population, σ^2 is the variance. ^a Transition state involved in the isomerization mechanism $\text{PCOH} \rightarrow \text{HPCO}$. See ref. 46.

6-311G** level. As expected from the difference between the electronegativities of the O and P atoms, the oxygen lone pair has a stronger population (5.48e) than the population of the phosphorus lone pair (3.07e). In the ELF framework, the lone pair basins (V(P) or V(O)) are mainly involved in the protonated bond formation (P–H or O–H). Therefore, the electrostatic point of view based on the partial charges predicts that the stronger nucleophilic character of the oxygen site should lead to a greater stability of the PCOH isomer. However, it is known that the chemical behavior of a molecule⁴⁷ does not only depend of the partial charges but also of the charge distribution (polarization). The magnitude of the dipolar polarization of the basin V(O) was calculated about 1.21 a.u. while the polarization of the V(P) basin was calculated about 1.71 a.u. Thus, this last point is contrary to the usual chemical conclusions based on the partial charges point of view. Indeed, the large polarization of the phosphorus lone pair allows justifying its strong nucleophilic character leading preferentially to the formation of the HPCO isomer. The calculated relative stability of this isomer indicates that the charge distribution probably plays a pivotal influence.

Finally, a direct ELF analysis of the [PCO][•] radical indicates that the integrated spin density is almost fully localized in the V(P) lone pair basin (80%), the spin density remaining small in the V(O) basin (<10%). Therefore, a direct interaction between the radical fragments OCP[•] + [•]H should preferentially lead to the formation of the HPCO molecule in agreement with the calculated isomer stabilities.

E. Rotational constants

As a consequence of the energy differences between isomers, only the most stable species in each class have a chance of being detected. They are HPCO, CH₃PO, CH₃PH₂O and possibly CH₃PHOH.

The calculation of rotational constants by quantum chemical methods alone is a difficult task when seeking accuracy such that it can be used to support identification of unknown molecules in space. The attention has been focused on the *B* and *C* rotational constants. They are, indeed, the important constants for the calculation of the rotational spectra since the position of the lines is closely dependent on (*B* + *C*), whereas (*B* – *C*) governs the splitting of the lines in this type of geometrical structures.

Adjustments, that have been discussed previously in detail,²⁶ have to be made to achieve an accuracy better than ~0.3%, which is usually the lower limit required for identification. In summary, it has been shown that a good estimate of the actual rotational constants can be obtained by a scaling procedure. It relies on the fact that the ratios of the calculated B_e^{cal} and C_e^{cal} to the observed B^{obs} and C^{obs} of closely related systems can be transferred to the target molecule. The $B_e^{\text{cal}}/B^{\text{obs}}$ and $C_e^{\text{cal}}/C^{\text{obs}}$ ratios are given in Table 4 for HNCO, CH₃NO and HCP.

These scaling factors are intended to correct for both the incomplete treatment of the electronic correlation and the neglect of anharmonic effects. Recent developments in computational chemistry allow the calculation of the contribution of the latter effects by means of perturbational treatments of

Table 4 Calculated and observed rotational constants of test molecules using the B3LYP functional and the 6-311G** (top) and Aug-cc-pVTZ (bottom) basis sets

	HN=C=O	CH ₃ -N=O	H-C≡P
B_e^{cal}	11.0910	11.4579	20.0742
	11.1062	11.4736	20.1167
C_e^{cal}	10.9542	10.2759	
	10.9693	10.3061	
$B_e^{\text{cal}}/B_e^{\text{obs}}$	1.0018	0.9999	1.0057
	1.0032	1.0012	1.0070
$C_e^{\text{cal}}/C_e^{\text{obs}}$	1.0040	1.0029	
	1.0053	1.0058	
$B_{0\text{anh}}^{\text{cal}}$	11.0557	11.3392	19.9833
	11.0709	11.3563	20.0269
$C_{0\text{anh}}^{\text{cal}}$	10.9059	10.1730	
	10.9212	10.2044	
$B_{0\text{anh}}^{\text{cal}}/B^{\text{obs}}$	0.9986	0.9895	1.0004
	1.0000	0.9910	1.0025
$C_{0\text{anh}}^{\text{cal}}/B^{\text{obs}}$	0.9996	0.9928	
	1.0010	0.9959	
B^{obs}	11.0710 ^a	11.4593 ^c	19.9760 ^b
C^{obs}	10.9106 ^a	10.2466 ^c	

^a Hocking *et al.* (1975): ref. 48. ^b Bizzocchi *et al.* (2005): ref. 49. ^c Coffey *et al.* (1968): ref. 50.

the harmonic vibrational wave function. The corrected rotational constants $B_{0\text{anh}}^{\text{cal}}$ and $C_{0\text{anh}}^{\text{cal}}$ thus obtained (Table 4) are smaller than those corresponding to the calculated equilibrium geometry, in agreement with the increase in the interatomic distances between \mathbf{r}_e and \mathbf{r}_0 . The point to be emphasized is that, when taking into account the anharmonic effects, one obtains in the average, corrected rotational constants closer to those observed. The remaining error mainly reflects the effect of the incompleteness of the electronic calculation (basis set and correlation) on the equilibrium geometry.

For the quasi linear and linear molecules, HNCO⁴⁸ and HCP,⁴⁹ the anharmonic corrections gives rotational constants within ~0.1% of the observed values. Transferring the scaling factors of HNCO to HPCO gives corrected values about ~0.1% of the calculated anharmonic values (Table 5). Using the HCP scaling factors gives HCPO constants that are also remarkably close.

The non linear CH₃NO⁵⁰ shows less consistency with rotational constants that are closer to experiment at the equilibrium geometry than after correction for anharmonic effects; on another hand, anharmonic corrections are important for HCP. Looking in more details at the geometries, it appears that CH₃PH₂O and CH₃PO are very similar with P=O bond lengths differing by less than 0.3% which lends confidence in the use of the same scaling factors. The empirical scaling

Table 5 Computed rotational constants (GHz) and dipole moments (Debye) of CH₃-PH₂=O, CH₃-PH-OH, CH₃-P=O and HPCO at the B3LYP/6-311G**

	CH ₃ -PH ₂ =O	CH ₃ -PH-OH	CH ₃ -P=O	HP=C=O
B_e^{cal}	7.1719	7.4477	8.0257	5.5336
C_e^{cal}	6.1037	5.8260	6.4964	5.4147
B_e^{corr}	7.1519	7.4269	8.0033	5.5236
C_e^{corr}	6.0776	5.8011	6.4686	5.3947
$B_{0\text{anh}}^{\text{cal}}$	7.1377	7.4219	7.9881	5.5206
$C_{0\text{anh}}^{\text{cal}}$	6.0636	5.7827	6.4659	5.3952
μ	4.2	0.7	2.9	0.8

factors to be applied to the molecules containing a CH₃P fragment have then been set equal to an average between those of CH₃NO and HCP, *i.e.* 1/1.0028 and 1/1.0043 for *B* and *C*, respectively. The values, obtained after scaling are presented in Table 5. They are very close to those obtained by the anharmonic analysis and should meet an accuracy close to the ~0.3% limit necessary to initiate observations in space or in the laboratory.

Before such an investigation can be considered, another quantity has to be taken into account, *i.e.*, the dipole moment of each molecule since the intensity of the radio spectra scales with the square of it. The values for CH₃PH₂O, CH₃PO and possibly HPCO and CH₃PHOH (resp. 4.2, 2.9, 0.8 and 0.7 Debye) are large enough for such a purpose. It should be reminded that HCP has been detected²⁰ although its dipole moment is only ~0.4 Debye.

F. Infra red frequencies

Calibration is usually necessary to obtain accurate frequencies. Appropriate scaling factors are generally determined, globally or per type of vibration,⁵¹ by adjusting the calculated spectra to the spectroscopic values of a representative molecule.

The IR frequencies and intensities have been calculated with and without anharmonic effects for HNCO and HCP (Table 6) at the B3LYP level of the theory. Since anharmonic corrections are not yet available at the CCSD(T) level, an estimation of the anharmonic spectra has been obtained by adding the anharmonic corrections of the DFT calculations to the CCSD(T) harmonic frequencies. This approach, expected to give reliable values, is also presented in Table 6 together with the corresponding experimental values for HNCO³² and HCP.⁵²

As expected, the largest anharmonic corrections are found for the NH (~150 cm⁻¹) and CH (~130 cm⁻¹) stretching vibrations. The anharmonic frequencies are now closer to experiment. The best agreement for HNCO is obtained for the corrected CCSD(T) calculations with an average error of

~7 cm⁻¹ compared to ~12 cm⁻¹ for the B3LYP ones. The situation is reversed for HCP where the B3LYP treatment with an average error of ~7 cm⁻¹ is better than the corrected CCSD(T) calculations with an average error of ~25 cm⁻¹.

The stretching frequencies of the heavy atom backbone yield mixed conclusions. The calculated values are closer to experiment at the corrected CCSD(T) level for HCP and the asymmetric NCO stretching whereas they are better at the DFT level for the symmetric NCO stretching.

The bending frequencies are equally well reproduced in both approaches with an average error of ~13 cm⁻¹; some better, some worse according the method used.

The conclusion that can be drawn from the study of our test molecules is that adding the B3LYP corrections to the CCSD(T) calculations does not provide significantly better values than those obtained in the anharmonic DFT calculations alone. A systematic survey of a large set of molecules is still needed to ascertain the validity of the procedure of transferring the anharmonic corrections to the coupled cluster values. Since no clear cut trend emerges on the test molecules, only B3LYP frequencies are presented that have been obtained using two basis sets of different quality, namely, the standard 6-311G** and the flexible Aug-CC-pVTZ.

Only the frequencies with a calculated intensity larger than 5% of the largest value to which they are normalized, are reported in Table 7.

For CH₃-PH₂=O, the spectrum presents a number of features with high absolute intensities. Four bands dominate, that come from the phosphorus environment; besides, all the vibrations involving the CH₃ group resent low intensities. Our best estimate of the spectrum is

$$\begin{aligned} \nu(\text{P=O str.}) &= 1214 \text{ cm}^{-1} \text{ (Irelative} = 1) \\ \nu(\text{PH}_2 \text{ asym. str.}) &= 2282 \text{ cm}^{-1} \text{ (Irelative} = 0.6) \\ \nu(\text{PH}_2 \text{ sym. str.}) &= 2264 \text{ cm}^{-1} \text{ (Irelative} = 0.6) \\ \nu(\text{PH}_2 \text{ wag.}) &= 1039 \text{ cm}^{-1} \text{ (Irelative} = 0.4) \end{aligned}$$

For CH₃-PH-OH, there are also four intense bands (though less intense in absolute values), including two in the region of high frequencies (OH and PH stretching), and as for

Table 6 Calculated and observed IR frequencies (cm⁻¹) of test molecules

HN=C=O	NCO bend(A')	NCO bend(A'')	HNC bend	NCO sym str.	NCO asym str.	NH str.
B3LYP/6-311G** (Harm)	569	634	782	1339	2356	3688
B3LYP/6-311G** (Anh)	580	676	766	1300	2315	3533
B3LYP/Aug-cc-pVTZ (Harm)	576	637	799	1335	2324	3675
B3LYP/Aug-cc-pVTZ (Anh)	586	681	767	1306	2285	3517
CCSD(T)/6-311G** (Harm)	556	626	809	1307	2327	3703
CCSD(T)/6-311G** (Anh. estimate)	567	668	793	1268	2286	3548
CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ (Harm)	572	639	799	1321	2318	3700
CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ (Anh estimate)	582	683	767	1292	2277	3542
Experiment	577	656	777	1327	2269	3538
HCP			HCP bend	PC str.		CH str.
B3LYP/6-311G** (Harm)			721	1343		3354
B3LYP/6-311G** (Anh)			697	1328		3227
B3LYP/Aug-cc-pVTZ (Harm)			712	1338		3350
B3LYP/Aug-cc-pVTZ (Anh)			692	1322		3222
CCSD(T)/6-311G** (Harm)			667	1294		3359
CCSD(T)/6-311G** (Anh. estimate)			643	1279		3232
CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ (Harm)			676	1293		3381
CCSD(T)/Aug-cc-pVTZ (Anh. estimate)			656	1277		3253
Experiment			674	1278		3217

Table 7 Computed B3LYP/6-311G** infrared frequencies (cm^{-1}) and intensities (km mol^{-1}) of $\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$, $\text{CH}_3\text{-PH-OH}$ and $\text{CH}_3\text{-P=O}$ and HPCO

Assignment	B3LYP/6-311G**			B3LYP/Aug-cc-pVTZ		
	ν (Harm)	ν (Anh)	I	ν (Harm)	ν (Anh)	I
$\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$						
PH ₂ sym str.	2380	2277	132	2381	2282	100
PH ₂ asym str.	2362	2264	148	2369	2264	100
CH ₃ bend.	1341	1304	40	1326	1293	29
P=O str.	1246	1231	214	1232	1214	184
PH ₂ bend.	1139	1122	25	1138	1113	27
PH ₂ wag.	1089	1056	70	1062	1039	44
PH ₂ + CH ₃ twist.	1025	998	19	1008	981	15
PH ₂ + CH ₃ twist.	881	866	28	857	837	28
CH ₃ wag.	866	844	30	856	839	19
C-P str.	702	688	18	702	689	14
PH ₂ + CH ₃ rock.	600	598	10	589	590	7
C-P=O bend.	304	301	16	306	303	15
$\text{CH}_3\text{-PH-OH}$						
OH str.	3865	3686	93	3849	3678	107
CH ₃ str.	3119	2967	9	3117	2966	7
CH ₃ str.	3107	2957	12	3104	2956	9
CH ₃ str.	3029	2914	11	3030	2913	8
PH str.	2334	2233	130	2324	2230	116
CH ₃ bend.	1476	1426	9	1472	1424	7
CH ₃ bend.	1457	1412	6	1456	1407	5
OH + PH bend.	1099	1064	124	1102	1068	109
PH + CH ₃ bend.	1057	1027	34	1045	1009	25
OH + PH + CH ₃ bend.	923	915	17	918	902	15
CH ₃ wag.	887	868	15	876	857	8
O-P str.	765	748	115	770	754	130
C-P str.	680	666	16	677	662	13
O-C-P bend.	307	299	27	310	302	23
O-P torsion	212	222	73	219	229	58
$\text{CH}_3\text{-P=O}$						
CH asym str.	3069	2923	6	3066	2935	3
CH ₃ asym def.	1436	1391	22	1434	1415	11
CH ₃ asym def.	1435	1462	13	1432	1485	16
CH ₃ sym def.	1285	1286	35	1277	1256	27
P=O str.	1204	1190	76	1211	1198	89
CH ₃ wag.	845	834	37	848	835	29
C-P str.	636	639	54	639	623	51
C-P=O bend.	336	336	14	339	339	14
HP=C=O						
PH str.	2338	2287	23	2362	2280	14
P=C=O asym str.	2082	2052	681	2067	2037	701
HPC bend	882	868	12	873	863	11

$\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$, none of these have been assigned to vibrations of the CH_3 group.

$$\nu(\text{O-P str.}) = 754 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = 1)$$

$$\nu(\text{PH str.}) = 2230 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = \sim 0.9)$$

$$\nu(\text{OH str.}) = 3678 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = \sim 0.9)$$

$$\nu(\text{OH bend} + \text{PH bend}) = 1068 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = \sim 0.9)$$

For $\text{CH}_3\text{-P=O}$, calculations showed four medium intensity bands. The leading ones imply the phosphorus environment; contrary to $\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$, two bands can be assigned to vibrations of the CH_3 group.

$$\nu(\text{P=O str.}) = 1198 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = 1) \nu(\text{PC str.}) = 623 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = 0.6)$$

$$\nu(\text{CH}_3 \text{ wag.}) = 835 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = 0.3)$$

$$\nu(\text{CH}_3 \text{ sym. def.}) = 1256 \text{ cm}^{-1} (\text{Irelative} = 0.3)$$

For HP=C=O , there is only one very strong band whose anharmonic frequency calculated at the B3LYP/Aug-cc-pVTZ is 2037 cm^{-1} . The alternate possibility, already used in the past, is the calibration on the IR spectrum of HN=C=O by transferring the ratio $\nu_{\text{Harm}}/\nu_{\text{exp}}$ for all frequencies above

1000 cm^{-1} . The best estimate of the highest frequency is then 1989 cm^{-1} . These values are to be compared with the strong absorption found at 1989, 2008, 2006 and 2004 cm^{-1} in matrix experiments. The theoretical calculations presented here do not take into account the shifts induced by the matrix (for example, the gas phase value is 10 cm^{-1} higher for HNCO^{32}). The weaker band at 907 cm^{-1} was tentatively related to the frequency estimated at 863 cm^{-1} from the theoretical calculations.

All these species, $\text{CH}_3\text{-PH}_2\text{=O}$, $\text{CH}_3\text{-PH-OH}$ and $\text{CH}_3\text{-P=O}$, with high intensity bands in their spectra, should be observable in the laboratory, in the same way as HP=C=O was observed in matrix experiments.⁵³

G. Concluding remarks

This work was undertaken as a prospective study in order to help to find phosphorus containing compounds for astrobiology. Since PN, PC and HCP are the only species detected so

far, it was deemed reasonable to enlarge the quest for phosphorus compounds to oxygen containing compounds with possible saturation with hydrogen atoms. In this report an exhaustive study of [C,5H,O,P] systems is presented and the results are compared to those obtained previously on smaller systems containing one and three hydrogen atoms. All the species are closed shell molecules belonging to the phosphorus analogue of the CHON family. *Ab initio* state of the art level of theory, CCSD(T)/cc-pVQZ, was necessary to show that CH₃-PH₂=O is the most stable isomer, with CH₃-PH-OH close by. This structure has the same C-P-O connectivity as the most stable compound of the [C,3H,O,P] system, CH₃-P=O but differs from the simplest [C,H,O,P] system HP=C=O. A topological ELF analysis of the possible connectivities within the [C,H,O,P] system provides an explanation of the larger stability of HP=C=O.

To get a reliable estimate of the rotational constants and IR frequencies, a series of test calculations has been performed on small molecules and the results compared with the experimental values. It appears that taking into account the anharmonic effects at the B3LYP level (using large basis sets) brings the calculated values close to experiment without requiring additional scaling. Transferring the anharmonic corrections of the B3LYP calculations to the harmonic CCSD(T) values does not give any significant improvement in the case considered. It does not mean that the procedure has to be rejected, but that a comprehensive survey has to be made on a well-known series of simple species to provide a statistical evaluation. The best estimates reported here are therefore the values obtained in the anharmonic treatments using the B3LYP functional and the Aug-cc-pVTZ basis set. These values should be precise enough to encourage laboratory experiments on these phosphorus compounds of important astrobiological interest.

Acknowledgements

This research was supported by CNRS "Programme National PCMI" and "GDR Exobiology". Parts of the calculations presented in this contribution were financed by the "Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur" (CINES) supercomputing center.

References

- 1 J. B. Haldane, *Rationalist Annual, The Origin of Life*, 1929, p. 148.
- 2 S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **77**, 2351; S. Miller and H. C. Urey, *Science*, 1959, **130**, 245.
- 3 P. Abelson, *Science*, 1959, **124**, 935.
- 4 R. M. De Graaf, J. Visscher and J. A. W. Schwartz, *Nature*, 1995, **378**, 474.
- 5 R. D. Brown, P. D. Godfrey and J. W. V. Storey *et al.*, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 1979, **186**, 5.
- 6 J. M. Hollis, L. E. Snyder, R. D. Suenram and F. J. Lovas, *Astrophys. J.*, 1980, **241**, 1001.
- 7 J. M. Hollis, J. A. Pedelty, D. A. Boboltz, S.-Y. Liu, L. E. Snyder, P. Palmer, F. J. Lovas and P. R. Jewell, *Astrophys. J. Lett.*, 2003a, **596**, L235.
- 8 J. M. Hollis, J. A. Pedelty, L. E. Snyder, P. R. Jewell, F. J. Lovas, P. Palmer and S.-Y. Liu, *Astrophys. J.*, 2003b, **588**, 353.
- 9 L. E. Snyder, J. M. Hollis, R. D. Suenram, F. J. Lovas, L. W. Brown and D. Buhl, *Astrophys. J.*, 1983, **268**, 123.

- 10 L. E. Snyder, F. J. Lovas, J. M. Hollis, D. N. Friedel, P. R. Jewell, A. Remijan, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev and S. F. Dyubko, *Astrophys. J.*, 2005, **619**, 914.
- 11 I. Berulis, G. Winnewisser, V. V. Krasnov and R. L. Sorochenko, *Sov. Astron. Lett.*, 1985, **11**, 251.
- 12 M. Guélin and J. Cernicharo, in *The Physics and Chemistry of Interstellar Molecules*, eds. G. Winnewisser and T. Armstrong, Berlin, Springer, 1989, p. 337.
- 13 F. Combes, N.-Q. Rieu and G. Wlodarczak, *Astron. Astrophys.*, 1996, **308**, 618.
- 14 C. Ceccarelli, L. Loinard, A. Castets, A. Faure and B. Lefloch, *Astron. Astrophys.*, 2000, **362**, 1122.
- 15 Y.-J. Kuan, S. B. Charnley, H.-C. Huang, W.-L. Tseng and Z. Kisiel, *Astrophys. J.*, 2003, **593**, 848.
- 16 G. W. Cooper, W. M. Onwo and J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, **56**, 4109.
- 17 B. E. Turner and J. Bally, *Astrophys. J. Lett.*, 1987, **321**, L75.
- 18 L. Ziurys, *Astrophys. J. Lett.*, 1987, **321**, L81.
- 19 M. Guélin, J. Cernicharo, G. Paubert and B. E. Turner, *Astron. Astrophys. Lett.*, 1990, **230**, L9.
- 20 M. Agundez, J. Cernicharo and M. Guélin, *Astrophys. J. Lett.*, 2007, **662**, L91.
- 21 L. E. Snyder, D. Buhl and C. H. Edrich, *Astrophys. J.*, 1972, **177**, 625.
- 22 R. D. Brown, *Astrophys. J. Lett.*, 1981, **248**, L119.
- 23 D. C. Lis, J. Keene, K. Young, T. G. Phillips, D. Bockelee, J. Crovisier, P. Schilke, P. F. Goldsmith and E. A. Bergin, *Icarus*, 1997, **130**, 355.
- 24 D. C. Lis, D. M. Mehringer, D. Benford, M. Gardner, T. G. Phillips, D. Bockelee, N. Biver, P. Colom, J. Crovisier, D. Despois and H. Rauer, *Earth, Moon Planets*, 1998, **78**, 13.
- 25 R. H. Rubin, G. W. Swenson, R. C. Solomon and H. L. Flygare, *Astrophys. J. Letters*, 1971, **169**, L39.
- 26 J. M. Chiaromello, D. Talbi, G. Berthier and Y. Ellinger, *Int. J. Astrobiol.*, 2005, **4**, 125.
- 27 A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397; A. Savin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2005, **727**, 127.
- 28 B. Silvi and A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- 29 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03 (Revision C.02)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 30 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, *Comput. Chem.*, 1999, **23**, 597.
- 31 P. Flukiger, H. P. Luthi, S. Portman and J. Weber, *Molekel*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2000–2002.
- 32 J. H. Teles, G. Maier, B. A. Hess, Jr, L. J. Schaad, M. Winnewisser and B. P. Winnewisser, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 753.
- 33 A. M. Mebel, A. Luna, M. C. Lin and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A*, 1992, **105**, 6439.
- 34 H. Siderenkova, M. Chentit, J. Jouaiti, G. Terron, M. Geoffroy and Y. Ellinger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 71.
- 35 M. Chentit, H. Siderenkova, Y. Ellinger and M. Geoffroy, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 10469.
- 36 H. H. Karsh, H. U. Reisacger and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 618.
- 37 R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus and F. Knoch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 619.
- 38 J. Hinze and H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 540.

-
- 39 C. Dimur, F. Pauzat, Y. Ellinger and G. Berthier, *Spectrochim. Acta*, 2001, **57A**, 859.
- 40 K. Hübler and P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 157.
- 41 M. Kohout and A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **60**, 875; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert and T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1809.
- 42 I. Fourré and B. Silvi, *Heteroat. Chem.*, 2007, **18**, 135; J. Pilmé, H. Berthoumieux, P. Fleurat-Lessard and V. Robert, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**(19), 5388; C. Gourlaouen and O. Parisel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **119**, 559; R. Llugar, A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury and B. Silvi, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1517.
- 43 B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 3081.
- 44 A. Savin, B. Silvi and F. Colonna, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 1088; B. Silvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 256; J.-P. Piquemal and J. Pilmé, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2006, **764**, 77.
- 45 J. Pilmé and J.-P. Piquemal, *J. Comput. Chem.*, 2008, in press.
- 46 H. Fu, H. Yu, Y. Chi, Z. Li, X. Huang and C. Sun, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **361**, 62.
- 47 G. Frenking, C. Loschen, A. Krapp, S. Fau and S. H. Strauss, *J. Comput. Chem.*, 2006, **28**, 117.
- 48 W. H. Hocking, M. C. L. Gerry and M. Winnewisser, *Can. J. Phys.*, 1975, **53**, 1869.
- 49 L. Bizzocchi, C. Degli Esposti, L. Dore and C. Puzzarini, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **408**, 13.
- 50 D. Coffey, C. O. Britt and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 591.
- 51 J. Szczepanski, M. Vala, D. Talbi, O. Parisel and Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 4494.
- 52 J. M. Garneau and A. Cabana, *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **87**, 490.
- 53 Z. Mielke and L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**, 355.