

Rôle des glaces interstellaires dans la complexité moléculaire de l'espace : modélisation par les méthodes de la chimie théorique

Pierre Ghesquière

► **To cite this version:**

Pierre Ghesquière. Rôle des glaces interstellaires dans la complexité moléculaire de l'espace : modélisation par les méthodes de la chimie théorique. Astrophysique stellaire et solaire [astro-ph.SR]. Université Montpellier, 2015. Français. <NNT : 2015MONT044>. <tel-01266467v2>

HAL Id: tel-01266467

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01266467v2>

Submitted on 19 Jun 2017

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

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivrée par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S**
Et du **Laboratoire Univers et Particules de Montpellier**

Spécialité: **Physique**

Présentée par **Pierre GHESQUIÈRE**
pierre.ghesquiere@umontpellier.fr

**Rôle des glaces interstellaires
dans la complexité moléculaire
de l'espace : modélisation par les
méthodes de la chimie théorique**

Soutenue le 04 Novembre 2015 devant le jury composé de

| | | |
|---|------------------------------|------------------------|
| M ^{me} Dahbia TALBI | Directrice de recherche CNRS | Directrice de thèse |
| M ^{me} Tzonka MINEVA | Chargée de recherche CNRS | co-Directrice de thèse |
| M ^{me} Marie-Christine BACCHUS | Chargée de recherche CNRS | Rapporteur |
| M. Olivier PARISEL | Directeur de recherche CNRS | Rapporteur |
| M. Patrice THEULÉ | Maître de conférences | Examineur |
| M. Jérôme PETY | Astronome | Examineur |
| M. Jean-Christophe LOISON | Directeur de recherche CNRS | Examineur |



There's something that doesn't make sense.
Let's go and poke it with a stick.
— Steven Moffat

Remerciements

Une réflexion à chaud sur ce qu'est la thèse est toujours périlleuse ; mais lorsque l'on tient à remercier les personnes ayant contribué à l'accomplissement d'une telle tâche, il convient nécessairement de s'interroger sur ces questions. Trop contractuellement sans doute, je conçois maintenant la thèse comme un long stage professionnalisant au travail de recherche. À l'aube de ma vie professionnelle, je tiens donc à dédier ce préambule à ceux qui ont transmuté un adolescent en sweat à capuche informe en un docteur tentant de remplir ses chemises.

Je tiens préalablement à remercier l'École Normale Supérieure de Cachan, pour m'avoir attribué une Allocation Spécifique pour Normalien, finançant ainsi mes travaux de doctorat. Je tiens d'ailleurs à féliciter cette initiative encourageant une recherche désintéressée, originale et libre, ce qui constituent sans doute trois des piliers les plus fondamentaux de l'évolution scientifique. J'associe naturellement à ces remerciements le Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaires, le Grand Équipement National de Calcul Intensif, pour leur support financier et computationnel.

Je remercie dans un premier temps le jury scientifique qui m'a fait l'honneur de juger de la pertinence de mes travaux de thèse. Je porte une attention particulière à Jérôme Pety, qui a accepté de présider ce jury, et m'a également transmis de sages conseils qui me permettent d'appréhender mon futur dans la recherche académique sous de plus engageants hospices. Je remercie également les deux rapporteurs de mon manuscrit de thèse Marie-Christine Bacchus-Montabonel et Olivier Parisel qui m'ont délivré de précieux retours sur ce texte sans trop m'en reprocher une logique sans doute obscure. Je remercie finalement Jean-Christophe Loison et Patrice Theulé, pour avoir accepté d'y siéger et d'enrichir la discussion de leurs questions et de leur expérience. Je tiens à remercier chaleureusement Patrice pour tout l'apport scientifique, humain et matériel qu'il a su insuffler durant mes trois années de thèse.

Je souhaite maintenant exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse Dahbia Talbi, qui m'a apporté plus que je n'en saurai exposer ici. Je mentionnerai toutefois qu'il est remarquable de trouver un tel investissement dans ses étudiants,

Remerciements

une telle responsabilité dans l'encadrement, et globalement de si belles qualités humaines chez une seule personne. Je tiens également à remercier chaleureusement, ma co-directrice de thèse Tzonka Mineva, qui a su me guider à travers les méandres logiciels et m'apporter expertise et confort en toute circonstance.

Je remercie également profondément les membres du Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, laboratoire qui m'a accueilli durant ces quatre dernières années et à tous ses membres qui ont su m'apporter toute l'assistance dont j'ai eu besoin, en particulier en les noms des directeurs, l'actuel Denis Puy, et le précédent Fabrice Feinstein. Je tiens en particulier à remercier l'équipe Astrophysique Stellaire pour toutes ces discussions, pauses cafés et déjeuners à la cantine qui savent agrémenter la recherche scientifique de grands débats culturels et de découvertes gustatives. Un grand merci aux premier et troisième étage du bâtiment 13 et tout particulièrement à Sam, Carole, Vincent, Ahmel, Christophe, Claude, Lydie, Stefano, Stéphane, Sylvain et Patrick, pour votre aide continue au cours de ces années, je promets de repasser vous voir à chacune de mes venues au LUPM ; il est bien important de prendre le temps pour un café, ou un petit coup de rouge ! Merci à Loulou, Rana, Morgan, Ben, Nigel, Johanna, Thibaut, Justine, Antho, Julien, Ana, Fabrice, Agnès, Olivier, Yohann, Bertrand, Éric, Gérard, Nicolas, et toute l'équipe des astromen, super-héros des temps modernes, coincheurs ou présidentiels, zythologies ou non, fans de Cloclo, Seaneu Paul, Trust ou Jenifer, physiciens et je ne vous en veux pas, personne n'est parfait.

Je souhaite remercier chaleureusement l'équipe d'astrochimie du laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires de l'université d'Aix-Marseille en les noms de Thierry, Fabrice, Grégoire, Jenifer, Florent, et Vassilissa, merci à vous les marseillais pour votre accueil ; parce qu'un combo bière/pizza comme première approche, c'est une preuve de chaleur et de savoir vivre !

Je tiens également à remercier le Département d'enseignement Physique de l'université de Montpellier, pour m'avoir fait découvrir, dans les meilleures dispositions, la contradictoire magie de la belle motivation d'un étudiant pour faire voler des satellites à 2 mètres de haut. Je souhaite également exprimer ma chaleureuse gratitude au Pôle Culture scientifique de l'Université de Montpellier, à Thierry, Léa, Anaïs, Julie, Sarah, Marine, Nico, Rémy ; à tous ces hteliers de l'atome, médiateurs une bière à la main, et vouant tous un culte au grand tamanoir en peluche ! Sans oublier naturellement Guillaume, la voix du 102.2, qui stimule Radio Campus en expliquant sa thèse sur la loi de Murphy.

Il m'importe également de remercier le Laboratoire de Physique et MathématiqueS et le département de Chimie de l'Université de Perpignan *Via Domitia* pour votre accueil durant ces derniers mois précédant ma soutenance, et tout particulièrement en les noms de Pierre-Michel, Paul, Adina, Stéphane, Noémi, Cédric, Marie-Virginie et tous ces catalans ou presque qui m'ont ouvert les bras et simplifié beaucoup ce début

d'année ; vous respirez le Sud, et ça se voit !

Rien n'est plus difficile que de remercier ses plus proches parents, en ce qu'ils nous construisent depuis tant d'années, avec un amour, brut, désintéressé, franc et complet ; je dédie donc cette section à ma famille qui a su me porter là où je suis. Un grand merci donc à mes parents et beaux-parents, mes frères et sœurs, mes grand-parents, oncles et tantes, et ma Nini, bien sûr ; pour leur soutien et intérêt !

Je tiens enfin à présenter une gigantesque vague de remerciements à tous mes amis que je n'ai pas cités ; Manu, Nico, Kim, Fabi, Gio, |gee>, Victor, Niarff, JB, Virginie, Poulpe, Moubi, 20-100, Sadoko, Léa, Jlo, Brutal, Oca, Yaya, Cha, Célia, Laura, Marc, Gilles, Robert, Huguette, Romain, Édith, Alban, Éva, Abdoul, Élodie, Matthias, Arnaud, Stephan, Doron, Elisha, Pat, PiouPiou, Max, Cécile ; à tous les coincheurs du mercredi, aux mayennais exportés, aux anciens Chatô et *Chatô*, aux cachanais qu'ils soient sensuels, A <3, charlies ou noctambules, aux Daltons, gaulois, et à tous ceux qui ne pensent qu'à une chose, au Wave Packet Collapse, aux amateurs de Kung Fury, aux Blouses Brothers, au Broc Café, à la belle Iroise, aux restaurateurs du Cœur, aux RED13, au copains des DOCTISS, et à tous ceux que j'aime et qui me le rendent au centuple !

P. G.

Abstract

It is postulated nowadays that complex organic molecules in space form on the surface and in the volume of interstellar ices. These ices can catalyse chemical reactions what could explain the formation of prebiotic molecules. However, because of the low temperatures, the diffusion of the reactants one towards another is slow, limiting their reactivity. The objectif of this thesis is to treat the diffusion and the reactivity of simple molecules in interstellar ices. I present in this thesis the results of the study of the chemical reaction between carbon dioxide and ammonia in interstellar ices. This study was conducted in the Laboratoire Univers et Particules de Montpellier : it combines various theoretical chemistry methods and confront the results to experimental ones I participated in at the Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires of the Aix-Marseille university. In a first part, classical molecular dynamic simulations are used to simulate a low-density amorphous water ice model and to calculate the diffusion coefficients at various temperatures of a series of small molecules (NH_3 , CO , CO_2 , H_2CO). These results are compared to the experimental diffusion coefficients of the carbon dioxide validating the theoretical approach used and allowing to propose a mechanism for the diffusion process. In a second part, the reaction between carbon dioxide and ammonia is studied in the frame of Density-Functional Theory using a « super-molecular » approach. In this approach, the reaction energy profile for the molecular complexes $xNH_3 : CO_2 : yH_2O$, is studied. Two reaction products are localised : the ammonium carbamate and the carbamic acid. The reaction energy barrier obtained by these calculations is similar to the one obtained experimentally, and the ammonium carbamate is confirmed as the major reaction product. The obtained energy profile is therefore investigated by constrained ab initio molecular dynamics and the free energy profile is computed with the Thermodynamics Integration method. These calculations confirm the general form of the previous energy profile and enlight the strong entropic effect of the water network. Finally, conclusions are drawn, and perspectives on methodological as well as on astrochemical aspects, as the inclusion of the reaction and diffusion energy barriers I calculated in astrochemical models, are given.

Remerciements

Key words : Theoretical chemistry, Astrochemistry, Interstellar ices

Résumé

Les glaces du milieu interstellaire sont invoquées comme l'une des origines de la formation de molécules organiques complexes dans l'espace. En effet, elles constituent un support catalytique pour des réactions chimiques et pourraient ainsi expliquer la formation de molécules d'intérêt prébiotique. Toutefois, en raison de la faible température des milieux considérés, la vitesse de la réaction est contrainte par le déplacement des différents réactifs l'un vers l'autre. L'objectif de cette thèse est donc de traiter la diffusion et la réactivité de molécules simples dans les glaces interstellaires. Je présente dans cette thèse les résultats de l'étude de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac dans les glaces interstellaires. Cette étude a été effectuée au Laboratoire Univers et Particules de Montpellier ; elle combine différentes méthodes de la chimie théorique et confronte les résultats avec ceux issus d'expériences que j'ai réalisées au Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires de l'Université d'Aix-Marseille. Dans une première partie, des simulations de dynamique moléculaire classique sont employées pour simuler un modèle de glace d'eau amorphe basse densité. Ce modèle est utilisé pour simuler la trajectoire de petites molécules (NH_3 , CO , CO_2 , H_2CO) dans cette glace et en déduire des coefficients de diffusion à différentes températures. Ces résultats sont comparés à des résultats expérimentaux de diffusion du dioxyde de carbone ce qui valide la méthode théorique utilisée et permet de suggérer un mécanisme pour ce processus de diffusion. Dans une deuxième partie, la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac est traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité par une approche « super-molécule ». Dans cette approche, le profil d'énergie et le mécanisme de la réaction dans des complexes moléculaires $xNH_3 : CO_2 : yH_2O$ sont étudiés. Deux produits de la réaction sont localisés : le carbamate d'ammonium et l'acide carbamique. La barrière d'énergie de la réaction obtenue est similaire à celle obtenue expérimentalement, et le carbamate d'ammonium est confirmé comme produit majoritaire de la réaction. Le profil d'énergie obtenu par cette approche « super-molécule » est ensuite étudié par dynamique moléculaire *ab initio* contrainte et le profil d'énergie libre est calculé par la méthode d'Intégration Thermodynamique. Cette approche confirme la forme générale

Remerciements

rale du profil d'énergie et met en évidence un fort effet entropique du réseau d'eau. Je dresse finalement des conclusions sur les plans méthodologiques et astrochimiques permettant d'inscrire ma thèse dans des perspectives futures, notamment en incluant les barrières d'énergie de diffusion et de réaction, dans des modèles astrochimiques prenant en compte directement les réactions chimiques dans les glaces interstellaires.

Mots clefs : Chimie Théorique, Astrochimie, Glaces interstellaires

Role of interstellar ices in space molecular complexity : modeling by theoretical chemistry methods

I present in this abstract, the work I carried out during my PhD in the Laboratoire Univers et Particules de Montpellier of the Montpellier University with the objective of modeling a reactive physico-chemical process in interstellar ices.

Astrochemical Background

It has been several decades since the discovery of the first molecule in the interstellar medium, namely CH in 1937 [1] ; and since, the list (figure 1.1 of the manuscript) has greatly increased up to 200 molecular structures confirmed by observations among whom can be found very simple molecules like water or ammonia, but also more complex ones like fullerenes or others like $HC_{11}N$ which cannot be found naturally on earth.

The quest for molecules in space has then been made by astrochemists to find them in very various environments like interstellar clouds or small rocky bodies like asteroids or comets. Most of these media are relatively cold (with temperatures ranging from 10 K to 150 K) and dense, but some more extreme environments like external envelopes of cold stars have also been shown to host some small hydrocarbon molecules [2].

In order to understand the chemical evolution of these media, astrochemists have developed astrochemical models, which gather networks of coupled chemical reaction accounting for the formation and destruction of molecules and the action of irradiation and electron bombardment. These models consider two categories of reactions : gas-phase reactions (reactive collision of two gaseous species) and solid-state reactions (reactions occurring both on the surface and in the volume of dust grains and interstellar ices). The focus of our study is this last category of processes.

English Synopsis

Interstellar ices form in dense and cold molecular clouds because from the low-temperature accretion of gaseous molecules on a dust grain surface. They create a medium where simple molecules can react under the ice catalysis. This can then induce an increase in space molecular complexity following the scenario shown in the figure 1 :

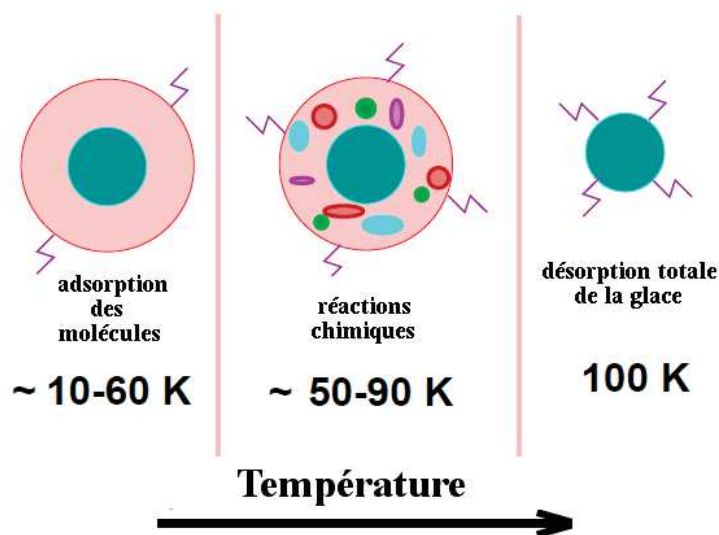


FIGURE 1 – Schematic view of interstellar ices as a function of the temperature.

At low temperatures under 60 K, molecules adsorb on the grain surface; the ice is then composed of small gaseous molecules like H_2O , CO , or NH_3 . Later on, when temperature increases in the cloud because of the formation of a pre-stellar core, the ice layer is given enough energy to allow for the diffusion of molecules triggering chemical reactions towards the formation of more complex molecules like glycine salts precursors[3]. When the temperature is raised above 100 K, the molecules sublime from the grain surface: this desorption releases in the gaseous phase both original molecules and reaction products leading to a global increase of the molecular complexity in the interstellar medium.

Some of the different physico-chemical processes altering the ice are shown in the figure 2.

The ice layer is in constant interaction with the gaseous phase because of desorption and adsorption processes. The ice layer is also altered because of diffusion-like phenomena and chemical reactions which can be triggered by different energy sources like heat or cosmic rays. These processes are deeply investigated by the astrochemistry community; however, these studies are limited to those occurring on the surface of the ice while studies on those involving the bulk of the ice are scarce. The goal of the present study was to improve our knowledge on the thermally-induced diffusion and chemical reaction processes occurring inside the ice layer.

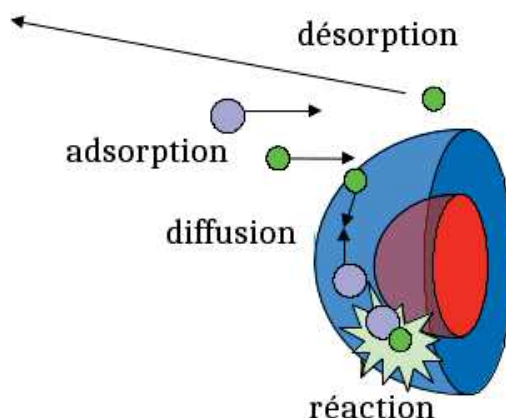


FIGURE 2 – Schematic view of the different physico-chemical phenomena in interstellar ices.

More precisely and following the experimental work of Bossa et al. [4], this study focuses on the chemical reaction between carbon dioxide CO_2 and ammonia NH_3 in the bulk of the ice. Methods of theoretical chemistry are used to model both the diffusion and the reactivity of these reagents; the obtained results are confronted to experimental works I participated in, carried out in the Laboratory of Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires of the university of Marseille-Provence.

This chemical reaction is of prime importance both for understanding the increase of molecular complexity in the interstellar medium but also for exobiology as it yields the carbamic acid, nicknamed "the smallest amino-acid"; this study is then incorporated in the search for the formation of the building blocks of the life in space.

The methodology adopted is to separate the study of the diffusion from that of the reactivity, for a better understanding of each phenomenon. This is done by studying the diffusion of each molecule separately; the assumption is then made that the two reactants are close enough to react and their reactivity is studied. Conclusions are drawn and perspectives are presented.

Diffusion in interstellar ices

The first part of this section treats how molecular dynamic simulations are employed to calculate diffusion coefficients in a realistic model of interstellar ice. Then, the results obtained are confronted to those from an experimental setup, and finally compared in energetic terms. These results are published in Ghesquière et al [5]

Molecular dynamic simulations of the diffusion in interstellar ices

To study the diffusion of a molecule in an interstellar ice model, a simulation box is built placing a target molecule in a cubic box, filled with water molecules. This box is shown on the figure 3. Periodic boundary conditions are applied to the box and a coupling with both a thermostat and a barostat ensures the conservation of the temperature and the pressure.

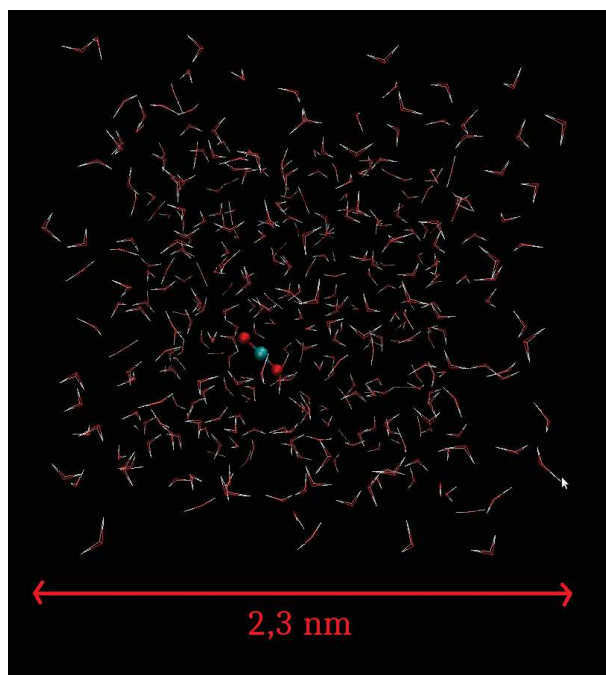


FIGURE 3 – Screenshot of the simulation box containing one CO_2 molecule

Once the system is initiated, classical molecular dynamic is used to study the evolution of the system ; at each time step, a classical force field is used to calculate the forces on each atom and classical equations of motions are resolved giving their positions at the next time step. This procedure produces the trajectories of the different atoms of the system.

In order to generate stabilized structures at each temperature a simulated annealing procedure is employed, by heating the system to 170 K and gradually decreasing the temperature following the procedure of Martonak et al [6][7]; this stabilize several simulation boxes at different temperatures ranging from 60 K to 170 K.

In order for the simulation procedure to yield the best model for a low-density amorphous ices (which is their assumed structure in the interstellar medium) a model system containing only water molecules is used for test calculations. First the influence of the water model is studied comparing two of them; the TIP4P model [8] and its recent evolution TIP4PQ/2005 re-parametrized with quantum calculations [9][10]. The size of the box is also tested considering two box sizes of 360 and 540 water molecules respectively.

The first structural property of an interstellar ice to reproduce is the density assumed to be around 0.95, according to experimental data. Calculating the densities of our simulation boxes for our two water models yield to densities between 0.96 and 0.98 for TIP4P and between 1.03 to 1.05 for TIP4PQ/2005. A more precise analysis is carried out by calculating the radial distribution function, which estimates the amount of molecules at a certain distance from a target one. This function, very characteristic of the material under the scope, is available experimentally, for instance from neutron diffraction experiments. Our calculated radial distribution functions obtained using the TIP4P water model show a very good match with the experimental data while a noticeable difference is observed for the peak positions when using TIP4PQ/2005. These structural arguments motivates our choice of using TIP4P for the water model. Besides, the box size is found to have little influence on the above structural properties allowing us to optimize the computing time by using the smaller one of 360 water molecules.

In order to check the compacity (absence of pores) of our ice model, required for the study of volume phenomena, the SURFNET [11] software is used to compute the size of the interstices present in our ice model. The results are illustrated on the figure 4; the green dots correspond to the different cavities present in our ice. These cavities have been measured to have small radius, mostly under 1.5 Å, much smaller than what is expect for a pore radius. This proves that our model represents well a compact ice where no surface phenomenon can occur.

The structure of our low density amorphous ice model being confirmed, classical molecular dynamic trajectories of 5 μ s are produced at each temperature. With these trajectories, molecular mean square displacements are calculated and diffusion coefficients D are derived from their adjustment with the Einstein equation :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle ||r(t) - r(0)||^2 \rangle = 6Dt \quad (1)$$

The first trajectories analyzed are those of our ice "model" in order to calculate self-

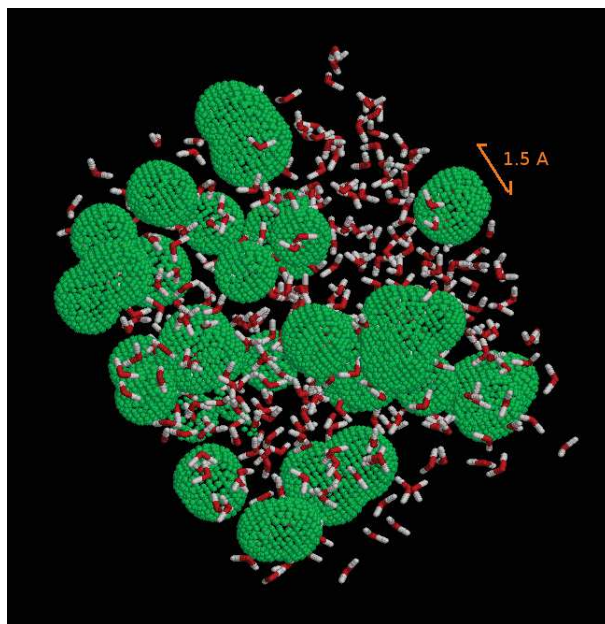


FIGURE 4 – Caption of the pores in our simulation box

diffusion coefficients at each temperature. They are shown on the figure 4.1 of the manuscript. The self-diffusion coefficient curve as a function of temperature shows different regimes. For temperatures between 90 K and 170 K, the curve is quite linear which corresponds to an Arrhenius behavior. On the contrary, below 90 K, the diffusion coefficients seem to reach a plateau that can be interpreted as a lack of statistics in our simulations : indeed, when the temperature is decreased, the molecular motion is too slow for the length of our trajectories to account for a statistical movement large enough to be adjusted. This limits our diffusion coefficients calculation to temperatures above 90 K. For the sake of comparison, self-diffusion coefficients are calculated for a crystalline ice Ih and for a supercooled water from 200 to 275 K ; the obtained self-diffusion coefficients match very satisfyingly the experimental data, validating our approach.

Finally, diffusion coefficients for four molecular targets : CO , CO_2 , NH_3 and H_2CO ; are calculated between 90 and 170 k and are shown on the figure 5.

This figure shows that the diffusion coefficients present the same behavior for all molecules studied what indicates that the diffusion mechanism should be similar for these species. Moreover, these values have the same trend than the self-diffusion ; this last remark is consistent with a solvent-driven diffusion mechanism in which molecules are carried by the statistical displacement of the water network. Taking into account our previous compacity study, we suggest an interstitial mechanism for the diffusion of the molecules studied in our ice model ; the water network, in its statistical movement, generates small interstices where neighboring molecules can step in.

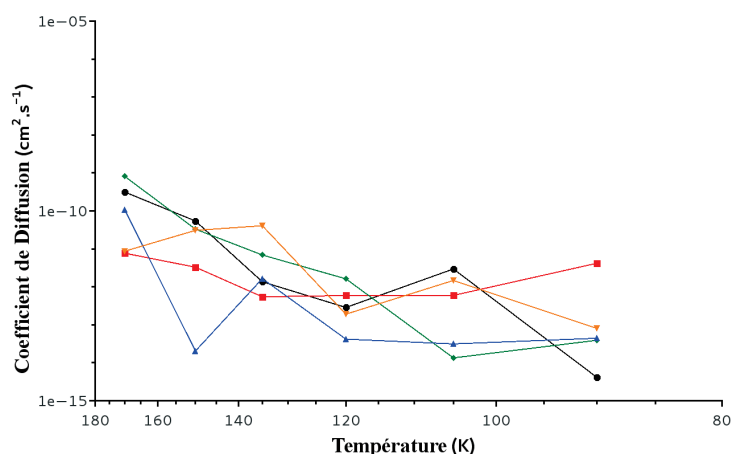


FIGURE 5 – Arrhenius plot of the diffusion coefficients as a function of temperature for H_2O in black, CO in orange, CO_2 in red, NH_3 in green and H_2CO in blue.

Experimental results on diffusion in interstellar ice analogs

This section presents the results of the experiments carried out at the laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires of the Aix-Marseille University, about CO_2 diffusion in interstellar ice analogs.

The experiments were carried out on the RING experimental setup [12] and consists in the deposition in a vacuum chamber of an homogeneous mixture of CO_2 and H_2O . The obtained ice is assumed compact because of the deposition temperature above 60 K. Then, the chamber temperature is raised to a temperature above the desorption temperature of CO_2 but under the H_2O one. This results in a desorption of the CO_2 initially at the surface of the ice which will generate a diffusion movement of the CO_2 towards the surface, where it again, instantaneously desorbs. This mechanism depletes the total amount of CO_2 in the sample. This amount is monitored by IR spectroscopy during the full experiment, following the $C = O$ stretching band.

Carrying this modus operandi at various temperatures gives the curves shown in the figure 3.7 of the manuscript. These curves show that the higher the temperature, the fastest the desorption and so the diffusion.

Adjusting these desorption results on a Fickian diffusion model in a plane sheet gives the diffusion coefficient values shown on the figure 6 with the values calculated from our molecular dynamic trajectories along with the same results obtained for NH_3 .

This figure shows a good comparison between experimental and theoretical values for diffusion coefficients, both for carbon dioxide and ammonia data. This good match validates the theoretical protocol to derive diffusion coefficients from molecular dynamic calculations. The theoretical calculations give then a very promising alternative for obtaining diffusion coefficients at temperatures where experimental constraints

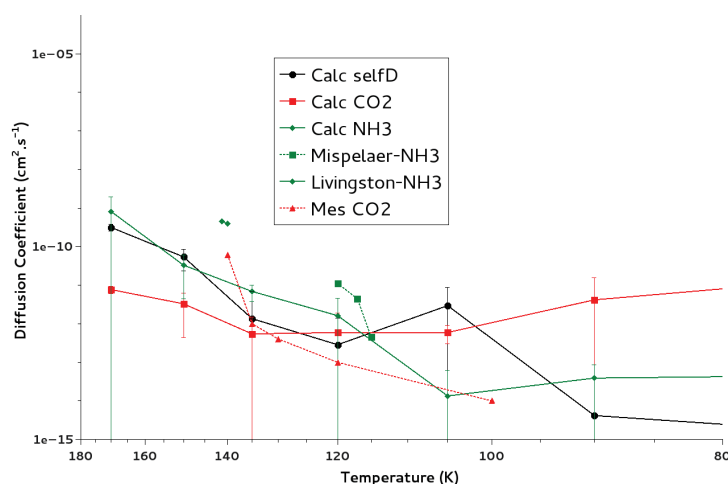


FIGURE 6 – Arrhenius plot of the diffusion coefficients for CO_2 (in red) and NH_3 (in green). Experimental data for NH_3 were extracted from Livingston et al [13] and Mispelaer et al. [14]. Calculated and measured ones are given respectively in plain and dashed lines. Calculated self-diffusion coefficients are given for comparison.

prevent their measure.

Activation energy of the diffusion process

In order to interpret the temperature dependence of the diffusion coefficients, an Arrhenius fit is done to derive from the previous results an activation energy E_a , by adjustment on an Arrhenius law given below :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

D_0 is a pre-exponential factor, and R the perfect gas constant.

First, self-diffusion coefficients are adjusted for the large range of temperature between 90 K and 275 K : this gives an activation energy of 24.9 kJ.mol^{-1} and a pre-exponential factor of $0.22 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. This pre-exponential factor is then fixed at this value for the fit of the calculated diffusion coefficients of CO_2 and NH_3 between 90 K and 170K. This results in a diffusion activation energy of 24.9 and 25.0 kJ.mol^{-1} respectively for NH_3 and CO_2 . A similar adjustment is done for the measured diffusion coefficients yielding to activation energies of 22 and 17 kJ.mol^{-1} respectively for NH_3 and CO_2 .

These results show a good agreement between experimental and theoretical values what validate once more our approach. The activation barriers are found to be very similar for all the molecules under study, and particularly similar to the self-diffusion ones : this corroborates the previous assumption in favor of a solvent-driven diffusion

mechanism. This is coherent with an interstitial diffusion mechanism, driven by the statistical movement of the water network.

Reaction between CO_2 and NH_3 in interstellar ices

This section studies the case where ammonia and carbon dioxide are close enough to react. First, the experimental results of the reaction in interstellar ice analogs are presented. Then, the theoretical work undergone to support these experiments is explained. Most of these results are published in Noble et al [15].

Experimental simulation

In the mainframe idea of separating diffusion and reactivity, reaction simulations are carried out experimentally using one of our two reactants as the solvent ; by this bias, the reaction is no longer slowed by the diffusion of the reactants one towards another. Let us mention first that no reaction is observed when the carbon dioxide is the used as the solvent. Experiments are therefore carried out by the deposition of compact ice mixtures of $NH_3 : CO_2$ with a large excess of ammonia.

The experimental setup is the same as previously described and consists in the thermal evolution of the $NH_3 : CO_2$ ice mixtures ; these ices are heated between 70 and 95 K, and the molecular abundances inside the ice layer are monitored by IR spectroscopy. More precisely, the $C = O$ stretching peak intensity is followed in order to measure the CO_2 disappearing corresponding to its consumption by the chemical reaction. The decrease in the CO_2 abundance is plotted on the figure 7 below for various temperatures.

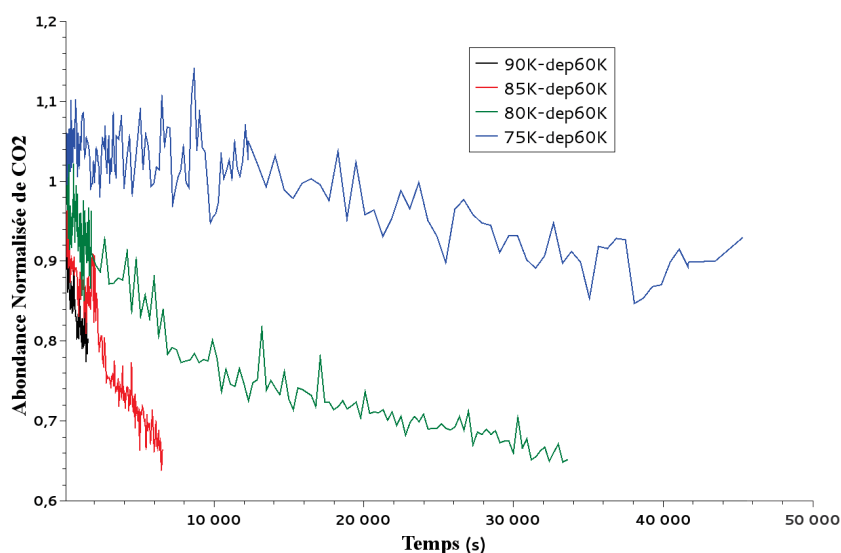


FIGURE 7 – Normalized CO_2 abundance decays as a function of time between 75 and 90 K.

These curves show that the chemical reaction is faster when the temperature is higher, and, more precisely, by fitting these decreases with a first order exponential decay, we obtained reaction rate constants at each temperature.

The reaction is found to yield the ammonium carbamate $[NH_4^+][NH_2COO^-]$. This ion pair forms according to the chemical equation :



The reaction speed is found to be of the first order as respect to CO_2 and by an Arrhenius adjustment of the temperature dependence of the reaction rate constant, a reaction activation energy of $5.1 \pm 1.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ is obtained.

***Ab initio* study of the reaction in small $NH_3 : CO_2 : H_2O$ clusters**

In order to model the reaction of CO_2 and NH_3 in the bulk of an interstellar ice, a super-molecule approach is used considering the reactants surrounded by molecules representing the first solvation layer in the ice. Within this model the reaction energy profile of small $NH_3 : CO_2 : H_2O$ clusters is investigated. This study is carried out in the mainframe of the density functional theory. Geometry optimizations are carried out, in order to locate the reaction intermediates and their connecting transition states. Then, a vibration analysis is implemented to confirm their structure, and the energies are corrected for the zero-point energy.

Beforehand, the energy profile of the reactive pair NH_3 and CO_2 is calculated. It is shown in the figure 5.8 of the manuscript. The reaction mechanism is simple and proceeds first in the formation of a long distance complex; this is followed by the main step of the reaction when, simultaneously, a carbon-nitrogen bond is formed and an hydrogen atom is transferred from the NH_3 part to the CO_2 . This results in the formation of the two rotamers of the carbamic acid NH_2COOH . The obtained mechanism is in agreement with others works from the literature, validating our calculation procedure. The energy profile show a global barrier of 187 kJ.mol^{-1} , very high in comparison with the activation energy observed experimentally, in agreement with the absence of a reaction between the two molecules in the gas phase, even at room temperature.

The first molecular cluster considered consist of the reactive pair surrounding by water molecules in order to mimic the first solvation layer (the first ice layer in our case). The energy profile obtained for this $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$ is shown in the figure 8 below.

The mechanism is slightly altered by the introduction of the six water molecules : first, the reaction leads to a zwitterionic molecule $Z NH_3^+ COO^-$; this intermediate evolves

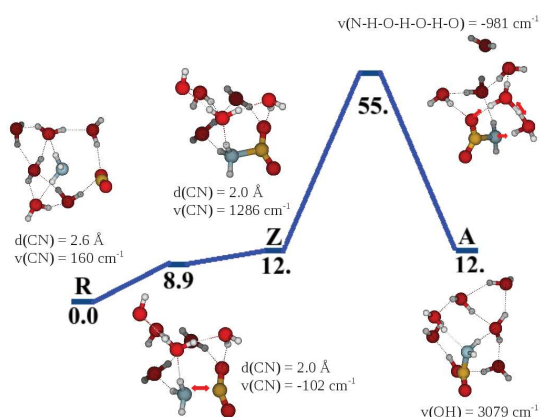


FIGURE 8 – B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$. Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

towards the carbamic acid A by a water-mediated hydrogen transfer from the $-NH_3^+$ part to the $-COO^-$ one. This reaction yields the same product as for the reactive pair alone but with an energy barrier strongly reduced of $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, probably due to the mediation of the water molecules in the hydrogen transfer which reduces its angular constraints; this barrier remains high in comparison with the experimental one though.

In order to study the influence of an ammonia ice on the reaction energy profile, a similar cluster is built surrounding the reactive pair in a first solvation layer of ammonia molecules, mimicking a first solvation layer in the experimental ammonia ice. The new energy profile in this $7NH_3 : CO_2$ is shown in the figure 9 below.

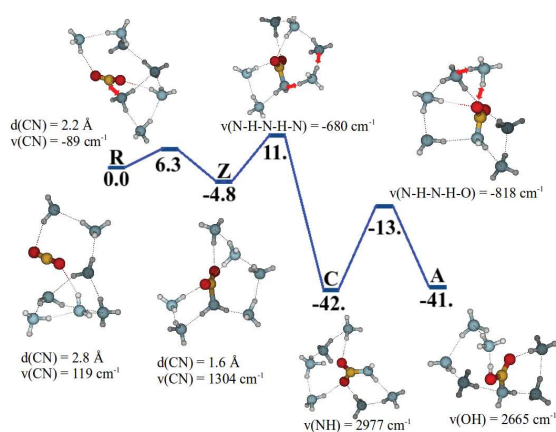


FIGURE 9 – B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the $7NH_3 : CO_2$. Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

As previously, this mechanism starts by the approach of the two reactants to form the same zwitterionic structure. This structure can transfer an hydrogen atom to the

ammonia network leading to the ammonium carbamate C $[NH_4^+][NH_2COO^-]$. The carbamate, once formed, can later overcome a second energy barrier leading to the carbamic acid. This energy path presents a global energy barrier of $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, reasonably close to the experimental one. This mechanism predicts ammonium carbamate as the major reaction product what corroborates the experimental conclusions.

One of the major conclusion from the previous simulations is that the passage through an ammonium carbamate intermediate can lower down the overall barrier of the reaction. The impact of the water solvation on a mechanism involving an ammonium carbamate is therefore studied by adding water molecules as solvent around a reactive trio composed of two ammonia and one carbon dioxide. The energy profile computed for the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ is shown on the figure 10 below.

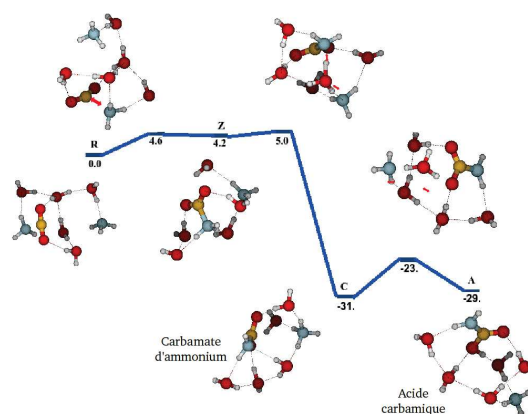


FIGURE 10 – B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$. Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

The energy profile of this last mechanism is very similar to the one obtained in the $7NH_3 : CO_2$. The first step forms the zwitterionic species which transfers an hydrogen from its $-NH_3^+$ to the second ammonia molecule via one water molecule; this yields the ammonium carbamate. Again, the system can undergo a second water-mediated hydrogen transfer from the ammonium ion to the $-COO^-$, and form the carbamic acid. This last energy path has a global barrier of $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, very close to the experimental one.

This study within a supermolecule approach shows that the reaction between ammonia and carbon dioxide has a high barrier, except when it is possible to form the ammonium carbamate. This demonstrates that the reaction mechanism is dependent on the ammonia concentration. Moreover, the mechanism shows that water, and similarly ammonia, catalyzes the reaction by facilitating the transfer of hydrogen atoms indicating why no reaction is observed in carbon dioxide, molecule which, indeed, cannot mediate these hydrogen transfers.

This approach implemented here, presents still one major drawback; the number

of water molecules necessary to fully treat the influence of a first layer of water ice molecules is *a priori* unknown. For that reason, *ab initio* molecular dynamics has been chosen to improve our treatment of the reaction in the ice bulk.

***Ab initio* molecular dynamic study of the water influence on the reaction**

In order to improve our treatment of the reaction in the bulk of an interstellar water ice, the reaction energy profile is this time studied considering an infinite ice model with periodic boundary conditions, but keeping the quantum treatment of the electronic energy, needed to describe the reaction. To fulfill this requirement, *ab initio* molecular dynamics are employed : in this procedure, the electronic energy of the system is calculated within the density functional theory framework, and the classical mechanics is used to solve the motion of the nuclei according to the forces derived from the electronic energies.

Constrained molecular dynamics are used to follow the minimal energy path as derived from the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ energy profile. From this profile, reaction coordinates are defined and structures for a series of clusters along this path, are extracted. These structures are inserted in a simulation box, subsequently filled with 80 water molecules. A simulated annealing procedure is carried using classical molecular dynamic calculations, in order to thermalize the system at 170 K. The structures obtained are therefore used as input for *ab initio* molecular dynamic calculations, which are carried out with the temperature and the volume of the water box fixed. Trajectories of 8 picoseconds are generated from these simulations. The potential of the mean force (PMF) is calculated and plotted together with the energies extracted from the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ energy profile for comparison, on figure 11 below.

The profile of the calculated PMF shows a shape rather similar to the one obtained from the supermolecule approach ; they both predict the ammonium carbamate as the major reaction product. However, the energy barrier deduced from the PMF is far higher than both the supermolecule and the experimental results. This could be interpreted as a strong effect of the solvation but might indicate a too constrained treatment of the reaction coordinate during the dynamic. Using a technique that could unbiased the choice of the coordinate along the reaction profile might be needed. Some perspectives are proposed in this optics.

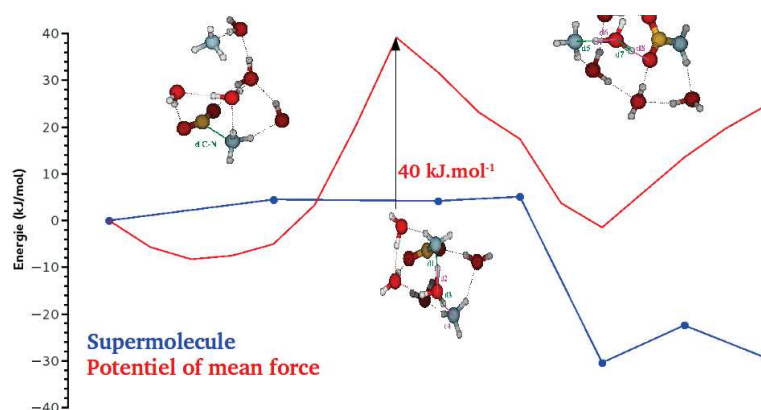


FIGURE 11 – Potential of mean force along the reaction path obtained for the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ (in red). Super-molecular energies are given for comparison (in blue). Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Conclusions and Perspectives

Diffusion in interstellar ices

This thesis reports both measured and calculated diffusion coefficients in a model interstellar ice. A theoretical investigation of the diffusion of target molecules in a low-density amorphous ice allows for the first time calculation of diffusion coefficients for CO , CO_2 , NH_3 and H_2CO in its bulk for a large range of temperature ranging from 90 K to 170 K. The agreement between these calculations and the experimental measurements validates both the ice model used and the classical dynamic trajectories analysis, and extends the range of temperature accessible for diffusion coefficient calculations to temperatures where experimental constraints prevent from their measure. It is also possible to postulate in favor of a common diffusion mechanism for all our target molecules. This water-mediated interstitial diffusion process can then be interpreted as generated by the statistical creation of small interstices due to the water network vibrations, indistinctly putting into motion all molecules present in the ice bulk.

One of the major assumptions made in this theoretical modeling is that the ice is assumed to be infinitely diluted, so the diffusions of the target molecules are independent. In that respect, a natural perspective opened by this work is the construction of an ice of astrochemically-relevant concentrations for both reactants. This could be of prime importance to evaluate co-diffusion effect or segregation tendencies, phenomena which could be of prime importance for a correct description of how diffusion could limit the reaction. Such calculations would also allow to estimate the

collisional characteristic frequency of our two reactants and their collisional time, bearing an obvious impact on reactivity.

Reactivity of ammonia and carbon dioxide in a water ice

The theoretical study of the chemical reaction between carbon dioxide and ammonia in clusters of water and/or ammonia rationalizes the experimental results and proposes a reaction mechanism. The reaction is found to yield preferably the ammonium carbamate and the reactions profiles indicates that a subsequent heating could lead to the formation of carbamic acid. The reaction mechanism reveals the importance of the hydrogen transfers, mediated by a protic solvent as ammonia or water. Finally, it is shown that the reaction energy barrier is strongly dependent on the possible formation of the ammonium carbamate, and therefore, on the ammonia concentration.

The *ab initio* molecular dynamic study shows that the solvation could induce a strong effect on the energy barrier; a new methodology shall be employed to re-investigate the reaction mechanism and better isolate reactive coordinates. The metadynamics seems a promising technique because it allows a large sampling of the potential energy surface and is peculiarly adequate for the study of rare events. Using such a technique should confirm the reaction path and should allow for the estimation of the number of x water molecules playing an important role in the reaction. These dynamics should produce the input structures for supplementary super-molecule calculation in a cluster $2NH_3 : CO_2 : xH_2O$ with the correct number of water molecules yielding a reaction energy path which could be employed later for reaction rate calculations.

Implications for astrochemistry

Within the general scope of the increase of molecular complexity in the interstellar medium, it is shown in this thesis that the reaction between ammonia and carbon dioxide could yield to the formation of ammonium carbamate within the bulk of interstellar ices. The experiments also reveal that, when the temperature is raised, the ammonium carbamate remains on the surface and can form the acid carbamic. The theoretical calculations demonstrate that the water ice bulk, in addition of gathering the molecule together in a solid-state phase, acts as a catalyst for the reaction. However, this induces a strong bridle to this reaction that is the need for the reactants to diffuse one towards another into the ice layer. The characteristic timescale for a target molecule to sample the total ice layer can be roughly estimated with the simple

formula.

$$t = \frac{r^2}{D} \quad (4)$$

This gives for a 100 nanometers ice layer at 90 K, a characteristic time of 30 hours ; this time, is very short in comparison to the characteristic timescales involved during the interstellar clouds evolution (roughly a few ten thousand years). This demonstrates that the mixing of the ice layer is very important and that, even if the diffusion slows down the reactivity, it remains fast enough to allow the different molecules to meet up and, possibly, react.

One of the main objectives of this thesis was to produce parameters in terms of diffusion coefficients and reaction rates, to be introduced in astrochemical models. This would allow, via a certain modification of the existing codes, a better description of the chemistry in the bulk of the ice, both in terms of diffusion and reactivity. These models could therefore be enriched with a larger network of molecules and chemical reaction in the bulk helping our understanding of how prebiotic materials could be formed in these media.

A secondary breakthrough in the improvement of these astrochemical models would be the introduction of physico-chemical processes altering the ice properties. As a matter of fact, several morphological changes can strongly influence both non-reactive and reactive processes within them, by modifying the ice porosity, or by adding a supplementary mixing via pore collapses or crystallization for instance. This implies to enrich these models with non-thermal processes to take into account cosmic rays, UV photons, or electron bombardments. Finally, the desorption of the ice layer would need to be correctly described, separating the molecules which will desorb enriching the interstellar gas, from the refractive materials which will subsist on the dust grain. These improvements of astrochemical models will require many more studies combining both experiments protocols and theoretical modeling.

Table des matières

| | |
|---|---------------|
| Remerciements | i |
| Résumé (English/Français) | v |
| English synopsis | ix |
| Liste des Figures | xxxiii |
| Liste des Tables | xli |
| 1 Introduction Générale | 1 |
| 1.1 Le milieu interstellaire : un refuge moléculaire | 3 |
| 1.2 Modéliser la chimie du milieu interstellaire | 6 |
| 1.3 Les glaces du milieu interstellaire | 6 |
| 1.3.1 Modèles de glaces interstellaires | 8 |
| 1.3.2 Réactions chimiques dans les glaces du milieu interstellaire . . | 9 |
| 1.3.3 Implications dans la chimie prébiotique | 11 |
| I Diffusion de petites molécules dans des analogues de glaces in- | 13 |
| terstellaires | |
| 2 Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique | 15 |
| 2.1 La dynamique moléculaire classique | 15 |
| 2.1.1 Le champ de forces OPLS-AA | 16 |
| 2.1.2 Le modèle d'eau | 18 |
| 2.1.3 Paramétrisation des molécules dans le champ de forces | 19 |
| 2.1.4 Construction de la boîte de simulation | 21 |
| 2.1.5 Minimisation de l'énergie | 24 |
| 2.1.6 L'algorithme de la dynamique moléculaire | 24 |

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.1.7 | Outils d'analyse des résultats obtenus à l'issue des dynamiques moléculaires | 31 |
| 2.1.8 | Simulation de glaces interstellaires modèles - Mode opératoire . | 33 |
| 2.2 | Étude bibliographique des travaux effectués sur les glaces | 39 |
| 2.2.1 | Simulation de glaces | 39 |
| 2.2.2 | Diffusion | 41 |
| 2.3 | Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA | 46 |
| 2.3.1 | Analyse du système de référence | 46 |
| 2.3.2 | Influence de la taille de la boîte | 49 |
| 2.3.3 | Influence du soluté | 51 |
| 2.3.4 | Choix du modèle d'eau TIP4P | 52 |
| 2.3.5 | Compacité de la glace | 54 |
| 2.3.6 | Analyse du déplacement carré moyen | 57 |
| 2.3.7 | Auto-diffusion et diffusion de l'eau | 62 |
| 2.3.8 | Diffusion des molécules NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO dans une glace LDA | 67 |
| 3 | Étude expérimentale de la diffusion | 69 |
| 3.1 | Mesure expérimentale du coefficient de diffusion dans des analogues de glaces interstellaires : mode opératoire | 69 |
| 3.1.1 | L'expérience RING | 69 |
| 3.1.2 | Préparation de l'analogue de glace | 71 |
| 3.1.3 | Morphologie des glaces créées | 71 |
| 3.1.4 | Suivi par spectroscopie infrarouge | 72 |
| 3.1.5 | Protocole expérimental | 74 |
| 3.1.6 | Analyse des courbes de désorption : calcul du coefficient de diffusion | 75 |
| 3.2 | Études expérimentales de diffusion dans des glaces issues de la littérature | 75 |
| 3.2.1 | Diffusion en surface de glaces | 76 |
| 3.2.2 | Diffusion dans des glaces cristallines | 77 |
| 3.2.3 | Diffusion en eau surfondue | 77 |
| 3.2.4 | Diffusion en glaces amorphes | 78 |
| 3.3 | Nos résultats expérimentaux de diffusion du dioxyde de carbone | 79 |
| 3.3.1 | Présentation des différentes expériences | 79 |
| 3.3.2 | Courbes de désorption du dioxyde de carbone | 80 |
| 3.3.3 | Coefficients de diffusion mesurés pour le dioxyde de carbone . . | 82 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 4 | Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature | 85 |
| 4.1 | Coefficients de diffusion | 85 |
| 4.1.1 | Auto-diffusion et diffusion de l'eau | 85 |
| 4.1.2 | Diffusion des molécules NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO | 87 |
| 4.2 | Analyse par une loi d'Arrhenius | 95 |
| 4.3 | Implications pour l'astrochimie | 96 |
| II | Étude de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac dans des analogues de glaces interstellaires | 99 |
| 5 | Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d'H_2O et de NH_3 | 101 |
| 5.1 | Calcul de l'énergie | 101 |
| 5.1.1 | Fonctions d'onde et principe de mesure | 101 |
| 5.1.2 | Évolution du système : l'équation de Schrödinger | 102 |
| 5.1.3 | Approche variationnelle | 103 |
| 5.1.4 | Théorie des perturbations stationnaires : la méthode Rayleigh-Schrödinger | 104 |
| 5.1.5 | L'approximation Born-Oppenheimer | 106 |
| 5.1.6 | La méthode Hartree-Fock | 107 |
| 5.1.7 | La corrélation électronique | 110 |
| 5.1.8 | Les méthodes post-HF | 111 |
| 5.1.9 | La théorie de la fonctionnelle de la densité | 113 |
| 5.1.10 | Bases d'orbitales atomiques | 118 |
| 5.1.11 | L'énergie de point zéro | 120 |
| 5.2 | Méthodologie | 121 |
| 5.3 | Réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac : travaux théoriques issus de la littérature | 123 |
| 5.3.1 | Complexes $NH_3 : CO_2$, $2NH_3 : CO_2$ et $NH_3 : CO_2 : H_2O$ | 123 |
| 5.3.2 | Réaction entre CO_2 , NH_3 et H_2O | 124 |
| 5.4 | Notre étude de la réaction CO_2 et NH_3 dans des clusters moléculaires . | 126 |
| 5.4.1 | Structures de CO_2 et NH_3 | 126 |
| 5.4.2 | Réaction entre la paire $CO_2 : NH_3$ | 128 |
| 5.5 | Réaction en présence d'eau | 130 |
| 5.5.1 | Réaction dans un cluster $NH_3 : CO_2 : H_2O$ | 130 |
| 5.5.2 | Ajout d'une molécule d'eau "non réactive" | 131 |
| 5.5.3 | Réaction dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 2H_2O$ | 131 |
| 5.6 | Réaction dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$ | 133 |

Table des matières

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.7 | Réaction dans le cluster d'ammoniac : $7NH_3 : CO_2$ | 135 |
| 5.8 | Réaction dans le cluster "mixte" : $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ | 136 |
| 5.8.1 | Influence d'une solvatation implicite sur le mécanisme réactionnel | 138 |
| 6 | Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires | 141 |
| 6.1 | Suivi bibliographique | 141 |
| 6.1.1 | Étude de la réaction entre NH_3 et CO_2 en phase aqueuse. | 141 |
| 6.1.2 | Formation de l'acide carbamique ou de l'ion carbamate dans des analogues de glaces interstellaires | 142 |
| 6.2 | Mise en œuvre de notre expérience | 144 |
| 6.2.1 | Déposition des glaces mixtes $NH_3 : CO_2 : H_2O$ | 144 |
| 6.2.2 | Suivi par spectroscopie Infra-Rouge | 144 |
| 6.2.3 | Analyse par spectrométrie de masse | 146 |
| 6.2.4 | Protocoles expérimentaux | 146 |
| 6.3 | Expériences en glaces "pures" | 147 |
| 6.3.1 | Réactivité en glace de dioxyde de carbone | 147 |
| 6.3.2 | Réactivité en glace d'ammoniac | 148 |
| 6.4 | Réactivité en glaces d'eau | 153 |
| 6.4.1 | Ralentissement dû à la diffusion | 154 |
| 6.4.2 | Problème de la formation du bicarbonate | 154 |
| 7 | Confrontation de nos résultats expérimentaux et théoriques | 157 |
| 7.1 | Mécanisme de la réaction | 157 |
| 7.2 | Cinétique de la réaction | 158 |
| 7.3 | Considérations astrochimiques | 159 |
| 8 | Étude par dynamique moléculaire <i>ab initio</i> de la réaction | 161 |
| 8.1 | La Dynamique Moléculaire <i>ab initio</i> | 162 |
| 8.1.1 | La Dynamique Moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD) | 162 |
| 8.1.2 | Méthode GPW : la procédure QUICKSTEP | 162 |
| 8.1.3 | Pseudo-Potentiels | 163 |
| 8.2 | Mécanismes réactionnels par dynamique moléculaire <i>ab initio</i> : travaux issus de la littérature | 164 |
| 8.3 | Protocole d'étude de l'influence de l'eau sur le mécanisme réactionnel | 166 |
| 8.3.1 | Définition du chemin de réaction : construction des coordonnées de réaction | 167 |
| 8.3.2 | Création des boîtes de simulation pour toutes les fenêtres | 170 |
| 8.3.3 | Calcul des trajectoires de dynamique moléculaire <i>ab initio</i> | 171 |
| 8.3.4 | Analyse des trajectoires | 171 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 8.4 | Étude par dynamique moléculaire <i>ab initio</i> du chemin réactionnel . . . | 172 |
| 8.4.1 | Énergie potentielle | 173 |
| 8.4.2 | Multiplicateurs de Lagrange | 177 |
| 8.4.3 | Énergie Libre et Potentiel de Champ Moyen | 179 |
| 9 | Conclusions Générales et Perspectives | 185 |
| | Bibliographie | 237 |

Table des figures

| | | |
|-----|---|-------|
| 1 | Schematic view of interstellar ices as a function of the temperature. . . | x |
| 2 | Schematic view of the different physico-chemical phenomena in interstellar ices. | xi |
| 3 | Screenshot of the simulation box containing one CO_2 molecule | xii |
| 4 | Caption of the pores in our simulation box | xiv |
| 5 | Arrhenius plot of the diffusion coefficients as a function of temperature for H_2O in black, CO in orange, CO_2 in red, NH_3 in green and H_2CO in blue. | xv |
| 6 | Arrhenius plot of the diffusion coefficients for CO_2 (in red) and NH_3 (in green). Experimental data for NH_3 were extracted from Livingston et al [13] and Mispelaer et al. [14]. Calculated and measured ones are given respectively in plain and dashed lines. Calculated self-diffusion coefficients are given for comparison. | xvi |
| 7 | Normalized CO_2 abundance decays as a function of time between 75 and 90 K. | xviii |
| 8 | B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$. Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | xx |
| 9 | B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the $7NH_3 : CO_2$. Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | xx |
| 10 | B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$. Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | xxi |
| 11 | Potential of mean force along the reaction path obtained for the $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ (in red). Super-molecular energies are given for comparison (in blue). Energies are given in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | xxiii |
| 1.1 | Liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire en fonction du nombre d'atomes. Liste extraite de http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules datant de Juin 2015. | 5 |
| 1.2 | Abondances relatives à H_2O dans les glaces interstellaires [16] | 7 |

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 1.3 | Vue Schématique d'un modèle de grain interstellaire recouvert de deux couches de glace : polaire (composée principalement d'eau) et apolaire (gaz très volatiles) | 8 |
| 1.4 | Représentation schématique de la variation dans la composition des glaces interstellaires dans trois différents environnements. En haut à gauche, un nuage dans lequel l'Hydrogène est majoritairement sous forme atomique. En haut à droite, l'Hydrogène est majoritairement sous forme moléculaire. En bas, le grain est soumis à l'irradiation. | 9 |
| 1.5 | Tableau résumant l'effet de la température sur la structure des glaces interstellaires déposées à 10 K [17]. | 10 |
| 2.1 | Angle dièdre entre trois liaisons consécutives | 17 |
| 2.2 | Algorithme de la Dynamique Moléculaire | 25 |
| 2.3 | Algorithme LINCS | 30 |
| 2.4 | Mode opératoire de la stabilisation de la glace LDA à des températures de plus en plus basses. Les rectangles gris et bleus correspondent à de la glace LDA respectivement stabilisée et non stabilisée. Les flèches grises correspondent à des dynamiques moléculaires de refroidissement de 10 ns. Les flèches rouges correspondent à des dynamiques moléculaires de 500 ns utilisées pour une stabilisation et pour la production des trajectoires qui seront analysées. | 35 |
| 2.5 | Image de la boîte de simulation contenant 350 molécules d'eau décrites par le modèle TIP4P | 37 |
| 2.6 | Image de la boîte de simulation contenant une molécule de CO_2 dans un bain de molécules d'eau décrites par le modèle TIP4P | 38 |
| 2.7 | Surfaces d'énergie potentielle des glaces amorphes à différentes pressions. les glaces LDA, HDA et VHDA sont dans le cas présent des états stables [18]. | 41 |
| 2.8 | Schéma représentant le mécanisme de diffusion interstitielle | 42 |
| 2.9 | Schéma représentant le mécanisme de diffusion lacunaire | 43 |
| 2.10 | Évolution de la densité au cours du recuit simulé | 46 |
| 2.11 | Densité en fonction de la température sur les structures finalement stabilisées | 47 |
| 2.12 | O-O RDF de nos glaces TIP4P calculées à trois températures 60 K (en noir), 105 K (en rouge), et 170 K (en bleu) | 48 |
| 2.13 | O-O RDF de nos glaces TIP4P calculées à trois températures : 170 K (en noir), 225 K (en rouge) et 275 K (en bleu) | 49 |
| 2.14 | Densités de nos glaces TIP4P contenant 350 (en noir) et 540 molécules d'eau (en rouge), calculées en fonction de la température. | 50 |

| | |
|---|----|
| 2.15 O-O RDF calculées à 170 K pour la glace TIP4P de 350 (en noir) et 540 molécules d'eau (en rouge) | 51 |
| 2.16 O-O RDF calculées à 170 K pour la glace TIP4P pure (en noir) et contenant une molécule d'eau TIP3P (en rouge). | 52 |
| 2.17 Comparaison des courbes de densité pour les deux modèles d'eau TIP4P (en noir) et TIP4PQ/2005 (en rouge) | 53 |
| 2.18 O-O RDF calculées, à 60 K, pour une glace TIP4P (en rouge) ou TIP4PQ/2005 (en noir). | 54 |
| 2.19 Illustration de notre glace TIP4P à 170 K. Les bulles calculées par la procédure SURFNET sont représentées par les sphères vertes. | 55 |
| 2.20 Distribution normalisée des rayon des cavités (en Å) à 170 K en rouge et 105 K en bleu. | 56 |
| 2.21 Distribution normalisée des volumes des cavités (en Å ³) à 170 K en rouge et 105 K en bleu. | 57 |
| 2.22 Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de 1μs pour la glace TIP4P, à 15 K en noir, 30 K en vert, 45 K en bleu, 60 K en rouge, 75 K en violet et 90 K en orange. | 58 |
| 2.23 Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de 1μs pour la glace TIP4P, à 90 K en orange, 105 K en violet, 120 K en vert et 135 K en bleu | 59 |
| 2.24 Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de 1μs pour la glace TIP4P, à 135 K en bleu, 150 K en rouge, et 170 K en noir | 59 |
| 2.25 Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de 5μs pour la glace TIP4P, à 170 K, et pour les molécules solutés : H ₂ O (TIP3P) en orange, NH ₃ en vert, CO en rouge, CO ₂ en bleu et H ₂ CO en noir | 60 |
| 2.26 Déplacement carré moyen en fonction du temps calculé avec le code STiCS sur des trajectoires de 5μs pour la boîte de simulation contenant une molécule d'eau TIP3P dans la glace TIP4P à 170 K | 61 |
| 2.27 Coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace TIP4P calculés pour 1μs de dynamique moléculaire pour des températures allant de 60 K à 275 K | 63 |
| 2.28 Coefficients d'auto-diffusion pour une glace LDA contenant 350 molécules d'eau (en noir) et 540 (en rouge), calculés pour 5μs de dynamique moléculaire. Ces résultats sont tracés entre 60 K et 275 K | 64 |

Table des figures

| | | |
|------|--|----|
| 2.29 | Coefficients d'auto-diffusion de l'eau pour la glace amorphe LDA (en noir) et la glace cristalline Ih (en rouge), calculés pour $1\mu\text{s}$ de dynamique moléculaire. Ces résultats sont tracés entre 60 K et 275 K | 65 |
| 2.30 | Coefficients de diffusion d'une molécule d'eau TIP3P dans une glace TIP4P, calculés pour $5\mu\text{s}$ de dynamique moléculaire (en rouge) comparés aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau (en noir) dans la glace TIP4P. Ces résultats sont tracés entre 60 K et 275 K | 66 |
| 2.31 | Coefficients de diffusion de NH_3 (en vert), CO (en bleu), CO_2 (en rouge) et H_2CO (en orange) calculés pour $5\mu\text{s}$ de dynamique moléculaire dans la glace TIP4P. Les coefficients d'auto-diffusion pour la glace TIP4P sont reportés pour comparaison (en noir). Ces résultats sont tracés entre 90 K et 170 K | 67 |
| 2.32 | Coefficients de diffusion de NH_3 (en vert) et d'auto-diffusion de l'eau (en noir) dans une glace amorphe LDA (en traits pleins) ou cristalline Ih (en pointillés) calculés pour $1\mu\text{s}$ de dynamique moléculaire pour TIP4P et $5\mu\text{s}$ pour NH_3 . Ces résultats sont tracés entre 90 K et 170 K | 68 |
| 3.1 | Photographie de l'expérience RING | 70 |
| 3.2 | Schématisme de l'expérience RING | 70 |
| 3.3 | Schématisme de la couche de glace mixte formée par déposition de gaz à basse température | 72 |
| 3.4 | Spectre infrarouge d'une glace mixte de composition $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ | 73 |
| 3.5 | Schéma du modèle cinétique uni-dimensionnel utilisé pour simuler la diffusion d'un gaz rare à travers des couches de liquide surfondu. Figure extraite de Smith et al. [19] | 78 |
| 3.6 | Courbe de décroissance du CO_2 (trait plein) et H_2O (trait en pointillés) à 140 K et 150 K | 80 |
| 3.7 | Courbes de décroissance normalisées du CO_2 pour des températures allant de 100 K à 140 K pour deux températures de désorption. Les expériences E2, E6, E5, E7, et E9 donnent respectivement les courbes en noir, rouge, vert, bleu et violet. La courbe en pointillés bleus représente l'ajustement effectué suivant l'équation 3.3, de la courbe de décroissance à 135 K. | 81 |
| 3.8 | Coefficients de diffusion de CO_2 calculés dans la glace LDA (en rouge) et mesurés expérimentalement (en bleu). Les coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace LDA TIP4P sont tracés en comparaison (en noir). Ces résultats sont tracés entre 90 K et 170 K | 83 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace LDA TIP4P (en noir) et dans la glace cristalline Ih (en bleu). Coefficient de diffusion de H_2O dans la glace LDA TIP4P(en rouge). Les données expérimentales de Goto et al. [20] (en vert), Ikeda-Fukazawa et al. [21] (en violet), Smith et al. [22] (en orange) et enfin Brown et al. [23] (en rose), sont tracées pour la comparaison. Un ajustement des données de Smith et al. par une loi de type VFT est tracé (en pointillés orange). Les ajustements par des lois d'Arrhenius de nos coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace LDA pour T entre 90 K et 170 K et entre 90 K et 275 K, sont tracés en pointillés et trait plein respectivement (en noir). | 86 |
| 4.2 | Coefficients de diffusion de NH_3 dans la glace LDA (en trait plein rouge) et dans une glace cristalline Ih (en pointillés rouges), comparés aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace TIP4P (en noir). Les ajustements par des lois d'Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du NH_3 avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d'auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données expérimentales de Livingston et al. [13] (en bleu) et de Mispelaer [14] (en vert) sont tracées pour la comparaison. | 91 |
| 4.3 | Coefficients de diffusion de CO (en rouge) dans la glace LDA, comparés aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace TIP4P pure (en noir). Les ajustements par des lois d'Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du CO avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d'auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données expérimentales de Karssemeijer et al. [24] (en bleu) et de Mispelaer [14] (en vert) sont tracées pour la comparaison. | 92 |
| 4.4 | Coefficients de diffusion de CO_2 (en rouge) dans la glace LDA, comparés aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace TIP4P pure (en noir) et aux coefficients de diffusion de CO_2 mesurés expérimentalement (en vert)(voir section 3.3.3). Les ajustements par des lois d'Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du CO_2 avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d'auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données théoriques de Karssemeijer et al. [25] sont tracées en bleu pour la comparaison. | 93 |

Table des figures

| | | |
|------|--|-----|
| 4.5 | Coefficients de diffusion de H_2CO (en rouge) dans la glace LDA, comparés aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace TIP4P pure (en noir). Les ajustements par des lois d'Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du H_2CO avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d'auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données expérimentales de Mispelaer [14] (en vert) sont tracées pour la comparaison. | 94 |
| 5.1 | Schéma explicatif d'une surface d'énergie potentielle | 121 |
| 5.2 | Structures linéaire (à gauche) et en T (à droite) du complexe $NH_3 : CO_2$ calculées en MP2/6-31G* [26] | 124 |
| 5.3 | Chemin de réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac modélisé par Arstad et al. [27] | 125 |
| 5.4 | Chemin de réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une molécule d'eau modélisé par Arstad et al. [27] | 126 |
| 5.5 | Représentation de la structure de l'ammoniac optimisée par B3LYP/6-311G(d,p) | 127 |
| 5.6 | Représentation de la structure du dioxyde de carbone optimisée par B3LYP/6-311G(d,p) | 127 |
| 5.7 | Représentation de la structure de l'eau optimisée par B3LYP/6-311G(d,p) | 128 |
| 5.8 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des deux molécules infiniment séparées. | 129 |
| 5.9 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une molécule d'eau. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des trois molécules infiniment séparées. | 130 |
| 5.10 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une molécule d'eau "non réactive". Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des trois molécules infiniment séparées. | 132 |
| 5.11 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence de deux molécules d'eau. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des quatre molécules infiniment séparées. | 133 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.12 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de six molécules d'eau. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R134 | |
| 5.13 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de six molécules d'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R. | 135 |
| 5.14 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de cinq molécules d'eau et une molécule d'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R. | 137 |
| 5.15 | Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de cinq molécules d'eau et une molécule d'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p) sans PCM en bleu, et avec PCM, en rouge. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R. | 139 |
| 6.1 | Spectre d'absorption infra-rouge d'une glace mixte $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ dans un excès d'ammoniac | 146 |
| 6.2 | Décroissance normalisée de l'intégration du pic du CO_2 à différentes températures allant de 75 K à 90 K | 150 |
| 6.3 | Logarithme de la constante de vitesse k en fonction de l'inverse de la température. On montre également l'ajustement effectué par la loi d'Arrhenius. Figure extraite de Noble et al. [15] | 152 |
| 6.4 | Décroissance isotherme à 80K du pic de CO_2 pour deux glaces : une glace $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ en proportions similaires (en bleu), une glace $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ avec l'eau en excès (en rouge) | 154 |
| 7.1 | Schéma de la structure de dimères d'acide carboxylique | 158 |
| 8.1 | Représentation de la coordonnée de la réaction d_{CN} choisie pour le passage de l'état R à Z | 167 |
| 8.2 | Représentation des distances d_1, d_2, d_3 et d_4 utilisées pour le passage de l'état Z à C | 169 |
| 8.3 | Représentation des distances d_5, d_6, d_7 et d_8 utilisées pour le passage de l'état C à A | 169 |

Table des figures

| | | |
|------|---|-----|
| 8.4 | Énergie potentielle en hartree (en noir) de la boîte de simulation correspondant à la fenêtre ZR-a au long de la dynamique de 8 ps. L'ajustement par une constante est donné par la courbe rouge. | 173 |
| 8.5 | Énergie potentielle en kJ.mol^{-1} (en noir) de la boîte de simulation pour chaque fenêtre de simulation pavant le chemin réactionnel de R à Z. L'énergie de référence est l'état ZR-a | 174 |
| 8.6 | Énergie potentielle en kJ.mol^{-1} (en noir) de la boîte de simulation pour chaque fenêtre de simulation pavant le chemin réactionnel de Z à C. L'énergie de référence est l'état ZC-a | 176 |
| 8.7 | Énergie potentielle en kJ.mol^{-1} (en noir) de la boîte de simulation pour chaque fenêtre de simulation pavant le chemin réactionnel de A à C. L'énergie de référence est l'état AC-a | 176 |
| 8.8 | Multiplicateur de Lagrange associé à la distance d_{CN} calculé sur les 100 dernières étapes de la dynamique moléculaire pour la fenêtre ZR-a (en noir). La valeur moyenne de ce multiplicateur est montrée en rouge. | 177 |
| 8.9 | Profil d'énergie libre (en noir) et de potentiel de champ moyen (en rouge) suivant le chemin de réaction de R à Z. Pour comparaison, les énergies obtenues en section 5.8 sont données en bleu. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} | 181 |
| 8.10 | Profil d'énergie libre (en noir) et de potentiel de champ moyen (en rouge) suivant le chemin de réaction de Z à C. Pour comparaison, les énergies obtenues en section 5.8 sont données en bleu. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} | 181 |
| 8.11 | Profil d'énergie libre (en noir) et de potentiel de champ moyen (en rouge) suivant le chemin de réaction de C à A. Pour comparaison, les énergies obtenues en section 5.8 sont données en bleu. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} | 183 |

Liste des tableaux

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Paramètres des différents modèles d'eau | 19 |
| 2.2 | Paramètres de Lennard-Jones du NH_3 | 20 |
| 2.3 | Paramètres géométriques du NH_3 | 20 |
| 2.4 | Paramètres de Lennard Jones du CO | 20 |
| 2.5 | Paramètres géométriques du CO | 20 |
| 2.6 | Paramètres de Lennard-Jones du CO_2 | 21 |
| 2.7 | Paramètres géométriques du CO_2 | 21 |
| 2.8 | Paramètres de Lennard-Jones de H_2CO | 21 |
| 2.9 | Paramètres géométriques de H_2CO | 21 |
| 2.10 | Coefficients d'auto-diffusion de l'eau calculés pour la glace LDA sur des trajectoires de $1\mu s$ et donnés avec leurs incertitudes | 63 |
| 3.1 | Liste des expériences de mesure des coefficients de diffusion du dioxyde de carbone. Les paramètres de chaque expérience (numéro, morphologie de la glace, température, rapport $CO_2 : H_2O$, température de dépôt, et épaisseur) sont donnés. | 79 |
| 4.1 | Coefficients d'auto-diffusion dans la glace LDA TIP4P et dans la glace cristalline Ih. Coefficients de diffusion de H_2O dans la glace LDA TIP4P | 87 |
| 4.2 | Coefficients de diffusion de NH_3 dans une glace LDA et dans une glace cristalline Ih. Les valeurs expérimentales de Livingston et al. [13] et de Mispelaer [14] sont données pour la comparaison. | 89 |
| 4.3 | Coefficients de diffusion de CO dans une glace LDA. Les valeurs expérimentales de Karssemeijer et al. [24] et de Mispelaer [14] sont données pour la comparaison. | 89 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 4.4 | Coefficients de diffusion de CO_2 dans une glace LDA, et coefficients de diffusion de CO_2 mesurés expérimentalement (voir section 3.3.3). Les valeurs en italique correspondent à l'extrapolation des coefficients de diffusion calculés aux températures expérimentales. Les valeurs théoriques de Karssemeijer et al. [25] sont données pour la comparaison. | 90 |
| 4.5 | Coefficients de diffusion de H_2CO dans une glace LDA. Les valeurs expérimentales de Mispelaer [14] sont données pour la comparaison. | 90 |
| 4.6 | Énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels obtenus par ajustement sur une loi d'Arrhenius des coefficients de diffusion pour $90\text{ K} < T < 170\text{ K}$. Les énergies d'activation obtenues par un deuxième ajustement en fixant le facteur pré-exponentiel à $D_0 = 0.22\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ sont données pour comparaison. | 95 |
| 5.1 | Énergies des molécules H_2O , CO_2 et NH_3 en hartree, optimisées en B3LYP/6-311G(d,p), avec leurs corrections de l'énergie de point zéro | 128 |
| 6.1 | Bandes d'absorption infra-rouge des réactifs NH_3 et CO_2 dans la glace déposée (Noble et al. [15]) | 145 |
| 6.2 | Bandes d'absorption infra-rouge des produits de la réaction entre NH_3 et CO_2 dans la glace déposée [4][28][29] | 145 |
| 6.3 | Constantes de vitesse k' obtenues pour différentes compositions NH_3 : CO_2 et différentes températures. L'excès en ammoniac indique un ratio supérieur à 20 : 1. Données extraites de Noble et al. [15]. Les incertitudes sur la dernière décimale sont données entre parenthèses. | 151 |
| 8.1 | Distances C-N (en Å) pour chaque fenêtre de simulation, pour le passage de l'état R à Z | 168 |
| 8.2 | Coordonnées réactionnelles ζ_1 et ζ_2 (en Å) pour chaque fenêtre de simulation, pour le passage de l'état Z à C | 169 |
| 8.3 | Coordonnées réactionnelles ζ_3 et ζ_4 (en Å) pour chaque fenêtre de simulation, pour le passage de l'état A à C | 170 |
| 8.4 | Énergie totale (en hartree) et relative à ZR-a (en kJ.mol^{-1}), pour chaque fenêtre de simulations de R à Z. | 175 |
| 8.5 | Énergie totale (en hartree) et relative à ZC-a (en kJ.mol^{-1}), pour chaque fenêtre de simulations de Z à C. | 175 |
| 8.6 | Énergie totale (en hartree) et relative à AC-a (en kJ.mol^{-1}), pour chaque fenêtre de simulations de C à A. | 175 |
| 8.7 | Multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{d_{CN}}$ associés à la contrainte d_{CN} sur le chemin de R vers Z | 178 |

| | |
|--|-----|
| 8.8 Multiplicateurs de Lagrange λ_{ζ_1} et λ_{ζ_2} associés aux contraintes ζ_1 et ζ_2 sur le chemin de Z vers C | 178 |
| 8.9 Multiplicateurs de Lagrange λ_{ζ_3} et λ_{ζ_4} associés aux contraintes ζ_3 et ζ_4 sur le chemin de C vers A | 178 |
| 8.10 Énergies Libres et Potentiels de Champ moyens pour chaque fenêtre de simulation. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} . L'état pris comme référence d'énergie est la fenêtre ZR-a. | 182 |
| 8.11 Énergies Libres et Potentiels de Champ moyens pour chaque fenêtre de simulation. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} . L'état pris comme référence d'énergie est la fenêtre ZC-a. | 182 |
| 8.12 Énergies Libres et Potentiels de Champ moyens pour chaque fenêtre de simulation. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} . L'état pris comme référence d'énergie est la fenêtre AC-a. | 182 |

1 Introduction Générale

Les travaux de ma thèse, effectuée au Laboratoire Univers et Particules de Montpellier (LUPM) de l'Université de Montpellier, concernent la modélisation par les méthodes de la chimie théorique de la réaction entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone dans les glaces interstellaires. Ces glaces se trouvent dans les nuages moléculaires denses du milieu interstellaire, et je m'intéresse tout particulièrement à celles se situant dans les zones de formation d'étoiles, régions où la température peut passer de 10 K à plus de 100 K, déclenchant ainsi des réactions chimiques dans ces glaces. Mon manuscrit présente les résultats d'études théoriques réalisées au LUPM mais aussi d'expériences auxquelles j'ai participé au laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires de l'université d'Aix-Marseille sous l'encadrement de Patrice Theulé. Cette réaction entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone est tout particulièrement intéressante pour l'exobiologie car elle pourrait permettre la formation de l'acide carbamique dans le milieu interstellaire, surnommé le "plus petit acide aminé".

Le "volume" des glaces interstellaires, contrairement à leur surface, est souvent considéré comme inerte en raison des faibles températures du milieu dans lequel ces glaces se trouvent et donc de la faible mobilité des molécules qui les composent. Afin d'évaluer si les échelles de temps de vie des nuages moléculaires peuvent contrebalancer cette faible mobilité, il faut pouvoir estimer les coefficients de diffusion de ces molécules dans les glaces ainsi que leur dépendance en température. La première partie de ma thèse est donc dédiée à la détermination des coefficients de diffusion de quelques molécules d'intérêt astrochimique dans des modèles de glaces interstellaires. En premier lieu, des simulations de dynamique moléculaire classique ont été employées pour modéliser une glace amorphe et de basse densité (LDA). À partir de

Chapitre 1. Introduction Générale

trajectoires calculées par dynamique moléculaire classique à différentes températures, les coefficients d'auto-diffusion des molécules d'eau de la glace LDA et de diffusion des molécules NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO dans ces mêmes glaces ont été calculés. Parallèlement, des mesures de coefficients de diffusion du dioxyde de carbone ont pu être dérivées d'expériences de cinétique isotherme. Il a ainsi été possible de confronter les résultats obtenus théoriquement à ceux obtenus expérimentalement validant ainsi l'approche théorique employée pour le calcul des coefficients de diffusion. Par ailleurs cette étude a permis de montrer que la diffusion des molécules dans la glace LDA se fait suivant un mécanisme interstitiel assisté par les molécules d'eau de la glace et un modèle simple a permis de suggérer qu'à des températures autour de 90 K, les molécules pourraient parcourir l'ensemble de la couche de glace en des temps courts comparés à la durée de vie d'un nuage moléculaire. Ces résultats ont été publiés dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics*; cet article est donné en annexe.

La deuxième partie de cette thèse traite de la réactivité entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac. Cette réaction a été étudiée théoriquement dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par une approche de type "super-molécule". Pour étudier l'effet catalytique sur une telle réaction d'une glace d'eau dans laquelle la réaction se produirait, des complexes moléculaires de différentes compositions en H_2O et NH_3 ont été considérés. Deux produits de réaction ont pu être identifiés pour le complexe de stœchiométrie $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$: l'acide carbamique et le carbamate d'ammonium. Deux mécanismes ont également été mis en évidence ; le premier correspond à la formation directe de l'acide carbamique, avec une barrière d'activation de 39 kJ.mol^{-1} . Le second passe par la formation d'un intermédiaire stable : le carbamate d'ammonium ; pouvant évoluer vers l'acide carbamique. La barrière d'activation pour la formation du carbamate d'ammonium, localisée sur la voie d'entrée, n'est que de 5 kJ.mol^{-1} mais cette formation n'est possible que grâce à la participation de la molécule supplémentaire d'ammoniac ce qui permet de suggérer que le mécanisme de la réaction entre NH_3 avec CO_2 dans une glace d'eau dépend de la concentration des réactifs dans cette glace. Parallèlement, des expériences de réactivité du dioxyde de carbone dans des glaces d'ammoniac ont été réalisées afin d'étudier la réactivité de NH_3 et CO_2 tout en s'affranchissant de leur diffusion. Ces expériences ont montré la formation majoritaire du carbamate d'ammonium avec une barrière de 5 kJ.mol^{-1} en accord très satisfaisant avec la barrière d'activation obtenue théoriquement ; ceci valide le mécanisme proposé pour la formation du carbamate d'ammonium à partir de l'étude de la réaction dans le complexe moléculaire $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$. Ces travaux ont également fait l'objet d'une publication dans *Physical Chemistry Chemical Physics*, donnée en annexe.

L'approche "super-molécule" pour étudier l'effet catalytique des molécules d'une

1.1. Le milieu interstellaire : un refuge moléculaire

glace sur la réaction de CO_2 et NH_3 ne permet pas de tenir compte de la température du système et caractérise le mécanisme réactionnel sans tenir compte du mouvement statistique du réseau d'eau de la glace. Pour cette raison nous avons entrepris des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* contrainte pour étudier cet effet sur le profil d'énergie de la réaction $2NH_3 + CO_2$ via le deuxième mécanisme précédemment invoqué. L'étude par dynamique *ab initio* de la réaction $2NH_3 + CO_2$ dans un modèle de glace LDA a donné un profil de réaction de même allure que celui obtenu dans le cas de l'approche "super-molécule" avec la formation en premier lieu d'un intermédiaire stable : le carbamate d'ammonium ; pouvant éventuellement évoluer vers l'acide carbamique. Cependant les écarts d'énergie entre réactifs, états de transitions, minima et produits obtenus à partir de la dynamique *ab initio* sont largement amplifiés, mettant en évidence l'effet entropique très important de l'eau sur la réaction.

La thèse se termine par une conclusion générale discutant de manière critique les approches méthodologiques utilisées, les implications astrochimiques des résultats obtenus sur la diffusion de molécules dans des glaces et de la formation du carbamate d'ammonium voir de l'acide carbamique dans ces même glaces. Enfin, les perspectives qu'ouvrent mes travaux de thèse, sur le plan méthodologique et de modélisation astrochimique, sont présentées.

1.1 Le milieu interstellaire : un refuge moléculaire

Dans l'univers que nous connaissons, la majorité de la matière visible est répartie dans les galaxies et les étoiles qui les composent. On a longtemps pensé que ces étoiles étaient séparées par des grands espaces vides ; ils sont en réalité composés d'un mélange de gaz, de poussière et de particules énergétiques : cela constitue le milieu interstellaire. Les astronomes ont pu mesurer la composition de ce mélange de gaz et de poussières en analysant le ciel dans différents domaines du spectre électromagnétique.

Le milieu interstellaire est condensé en nuages contenant environ 10 % de la masse des galaxies. On catégorise ces nuages par leurs paramètres physiques comme la densité ou la température.

Par exemple, les nuages diffus sont caractérisés par des densités de gaz de 10 – 1000 particules par cm^3 et des températures de 50 – 100 degrés-kelvin (K). Ils sont en général observés par l'effet qu'ils ont sur la lumière provenant d'étoiles situées derrière sur la même ligne de visée. C'est dans ces nuages que les premières molécules interstellaires (CH et CN [1]) ont été détectées, en absorption dans le domaine ultraviolet.

Chapitre 1. Introduction Générale

Mais il existe aussi des zones du milieu interstellaire beaucoup plus denses et froides que ces nuages diffus : les nuages moléculaires sombres. C'est en particulier dans ces nuages que les étoiles se forment. Ces nuages, hors des zones de formation d'étoiles, ont des températures très froides de 10–30 K et des densités relativement importantes de $10^4 - 10^5$ particules. cm^{-3} . Ces nuages denses ont fait l'objet de beaucoup d'observations par radioastronomie, ce qui a permis la découverte d'un grand nombre de molécules organiques comme l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Zuckerman et al. [30]) ou la méthylamine CH_3NH_2 (Kaifu et al. [31]), pouvant contenir plus de 12 atomes comme HC_{11}N (Bell et al. [32]) et être branchées comme l'iso-propyl cyanide $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ (Kolesnikovà et al. [33]). La liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire à ce jour est donnée figure 1.1.

Si beaucoup de ces molécules existent sur terre, une large partie ne pourrait pas survivre comme les ions, ou les radicaux. La grande diversité moléculaire dans ces nuages tient au fait que les poussières, représentant 1% de la masse de ces nuages forment un écran très efficace aux ultraviolets incidents, protégeant ainsi les molécules qui s'y trouvent.

| 2 atoms | 3 atoms | 4 atoms | 5 atoms | 6 atoms | 7 atoms | 8 atoms | 9 atoms | 10 atoms | 11 atoms | 12 atoms | >12 atoms |
|-----------------------------|----------------------------------|--|---|--|---|--|--|-------------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------|
| H ₂ | C ₃ ⁺ | <i>c</i> -C ₃ H | C ₅ ⁺ | C ₆ H | C ₆ H | CH ₃ C ₃ N | CH ₃ C ₄ H | CH ₃ C ₆ N | HC ₉ N | | |
| AlF | C ₂ H | <i>i</i> -C ₃ H | C ₄ H | <i>i</i> -H ₂ C ₄ | CH ₂ CHCN | HC(O)OCH ₃ | CH ₃ CH ₂ CN | (CH ₃) ₂ CO | CH ₃ C ₆ H | | |
| AlCl | C ₂ O | C ₃ N | C ₄ Si | C ₂ H ₄ ⁺ | CH ₃ C ₂ H | CH ₃ COOH | (CH ₃) ₂ O | (CH ₂ OH) ₂ | C ₂ H ₅ OCHO | | |
| C ₂ ⁺ | C ₂ S | C ₃ O | <i>i</i> -C ₃ H ₂ | CH ₃ CN | HC ₅ N | C ₇ H | CH ₃ CH ₂ OH | CH ₃ CH ₂ CHO | CH ₃ OC(O)CH ₃ | | |
| CH | CH ₂ | C ₃ S | <i>e</i> -C ₃ H ₂ | CH ₃ NC | CH ₃ CHO | C ₆ H ₂ | HC ₇ N | | | | |
| CH ⁺ | HCN | C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ CCN | CH ₃ OH | CH ₃ NH ₂ | CH ₂ OHCHO | C ₆ H | | | | |
| CN | HCO | NH ₃ | CH ₄ ⁺ | CH ₃ SH | <i>e</i> -C ₂ H ₄ O | <i>i</i> -HC ₆ H ⁺ | CH ₃ C(O)NH ₂ | | | | |
| CO | HCO ⁺ | HCCN | HC ₃ N | HC ₃ NH ⁺ | H ₂ CCHOH | CH ₂ CHCHO (?) | C ₆ H ⁻ | | | | |
| CO ⁺ | HCS ⁺ | HCNH ⁺ | HC ₂ NC | HC ₂ CHO | C ₆ H ⁻ | CH ₂ CCHCN | C ₃ H ₆ | | | | |
| CP | HOC ⁺ | HNCO | HCOOH | NH ₂ CHO | | H ₂ NCH ₂ CN | CH ₃ CH ₂ SH (?) | | | | |
| SiC | H ₂ O | HNCS | H ₂ CNH | C ₅ N | | CH ₃ CHNH | | | | <i>o</i> -C ₆ H ₆ ⁺ | HC ₁₁ N |
| HCl | H ₂ S | HOCO ⁺ | H ₂ C ₂ O | <i>i</i> -HC ₄ H ⁺ | | | | | | <i>n</i> -C ₃ H ₇ CN | C ₆₀ ⁺ |
| KCl | HNC | H ₂ CO | H ₂ NCN | <i>i</i> -HC ₄ N | | | | | | <i>i</i> -C ₃ H ₇ CN 2014 | C ₇₀ ⁺ |
| NH | HNO | H ₂ CN | HNC ₃ | <i>e</i> -H ₂ C ₃ O | | | | | | | |
| NO | MgCN | H ₂ CS | SiH ₄ ⁺ | H ₂ CCNH (?) | | | | | | | |
| NS | MgNC | H ₃ O ⁺ | H ₂ COH ⁺ | C ₆ N ⁻ | | | | | | | |
| NaCl | N ₂ H ⁺ | <i>e</i> -SiC ₃ | C ₄ H ⁻ | HNCHCN | | | | | | | |
| OH | N ₂ O | CH ₃ ⁺ | HC(O)CN | | | | | | | | |
| PN | NaCN | C ₃ N ⁻ | HNCNH | | | | | | | | |
| SO | OCS | PH ₃ | CH ₃ O | | | | | | | | |
| SO ⁺ | SO ₂ | HCNO | NH ₄ ⁺ | | | | | | | | |
| SiN | <i>e</i> -SiC ₂ | HCCN | H ₂ NCO ⁺ (?) | | | | | | | | |
| SiO | CO ₂ ⁺ | HSCN | | | | | | | | | |
| Sis | NH ₂ | H ₂ O ₂ | | | | | | | | | |
| CS | H ₃ ⁺ 2014 | C ₃ H ⁺ | | | | | | | | | |
| HF | SiCN | HMgNC | | | | | | | | | |
| HD | AlNC | HCCO 2015 | | | | | | | | | |

5

FIGURE 1.1 – Liste des molécules détectées dans le milieu interstellaire en fonction du nombre d'atomes. Liste extraite de <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> datant de Juin 2015.

1.2 Modéliser la chimie du milieu interstellaire

Afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques du milieu interstellaire, il est nécessaire de modéliser l'évolution chimique des molécules qui le composent. Cela se fait à l'aide de modèles astrochimiques : ces modèles cinétiques réunissent des milliers de réactions chimiques en un réseau traitant la formation et la destruction des molécules, ainsi que leur interaction avec les particules énergétiques, les rayonnements, et les grains de poussière. Alors que les réactions chimiques se produisant en phase gazeuse ont été largement étudiées, les réactions en phase solide restent très peu comprises et un large effort est déployé à leur étude.

Les grains de poussière constituent la phase solide du milieu interstellaire et participent activement à l'évolution de la matière moléculaire dans l'espace. Par exemple, il est aujourd'hui admis que la réaction de production du dihydrogène H_2 se produit à la surface des grains.

Ces grains de poussière sont supposés se former dans les enveloppes externes d'étoiles évoluées (géantes rouges) par agrégation de particules de silicates ou de matériaux carbonés. Ils peuvent être de tailles (du nanomètre au micromètre), de compositions et de structures (cristalline ou amorphe) très diverses en fonction des températures de production et des conditions physico-chimiques du milieu environnant. Dans les nuages moléculaires sombres, aux températures inférieures à 10 K, il peut se former à la surface de ces grains une couche moléculaire pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (à savoir quelques centaines de monocouches moléculaires) [2]. Cette couche moléculaire est nommée glace interstellaire car majoritairement composée d'eau.

1.3 Les glaces du milieu interstellaire

Les glaces se forment par accréation de molécules sur la surface du grain durant les quelques centaines de milliers d'années d'évolution de ces coeurs pré-stellaires [2]. Cette accréation, très dépendante de la température, se fait très efficacement à basse température [17][34].

La compréhension et modélisation des glaces interstellaires, naturellement ardues en raison de la complexité de la phase solide, doit s'appuyer sur les contraintes que l'on peut mettre sur les propriétés physico-chimiques de ces glaces.

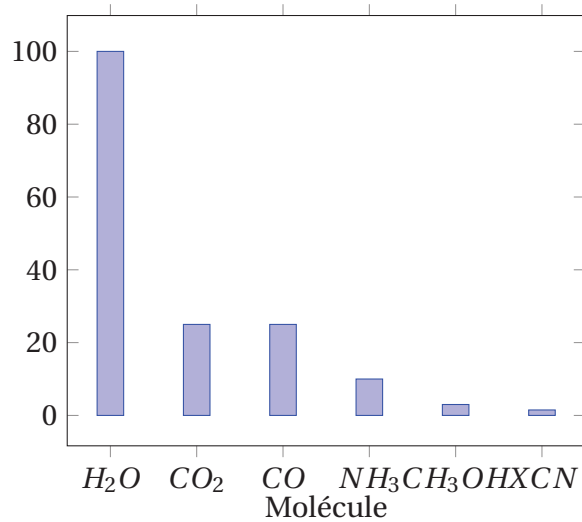


FIGURE 1.2 – Abondances relatives à H_2O dans les glaces interstellaires [16]

Contraintes expérimentales Plusieurs études expérimentales ont été réalisées afin de pouvoir contraindre la structure des glaces dans les conditions du milieu interstellaire. Elles ont en particulier pu déterminer que ces glaces étaient amorphes et de basse densité [18][35] ; il a également été mis en évidence que les glaces sont très poreuses à basse température, et que les pores collapsent vers 60 K pour donner une glace compacte [36]. À des températures encore supérieures de l'ordre de 120 K la glace peut cristalliser en une structure cubique (Ic) [37]. À partir de ces températures, la glace peut également désorber [38]. Il est aussi montré que ces changements dans la structure de la couche de glace induisent un mouvement moléculaire du réseau d'eau et aussi des impuretés, "mélangeant" ainsi le milieu [14]. Au sein de ces glaces, les molécules peuvent aussi diffuser sous l'effet de la simple agitation thermique à la fois dans le volume, sur la surface de la glace ou dans les pores quand il y en a [39][40]. Tous ces résultats laissent à penser que les glaces dans les conditions du milieu interstellaire, ont probablement une structure relativement mobile dont la dynamique influence énormément la réactivité, la désorption et la diffusion des molécules qu'elles contiennent.

Contraintes observationnelles Beaucoup d'observations ont été réalisées concernant la composition des glaces interstellaires et elles permettent de donner une idée des abondances moléculaires dans ces glaces [17][34][41]. Ces observations donnent ainsi des concentrations comme on peut les trouver dans la figure 1.2.

H_2O est l'espèce largement dominante dans ces glaces ce qui justifie que leur structure puisse être assimilée à celle de glaces pures avec quelques impuretés diluées. Toutefois,

certaines espèces s'y retrouvent en proportion non négligeable comme le montre la figure 1.2.

1.3.1 Modèles de glaces interstellaires

À partir de ces différentes contraintes, différents modèles de glaces ont pu être proposés avec des compositions moléculaires à la fois non uniformes et très dépendantes de la température du milieu environnant. Comme le montre la figure 1.3, ces glaces pourraient être constituées de plusieurs couches dépendant de la polarité des molécules. En effet, les molécules polaires, en général moins volatiles se fixeraient plus

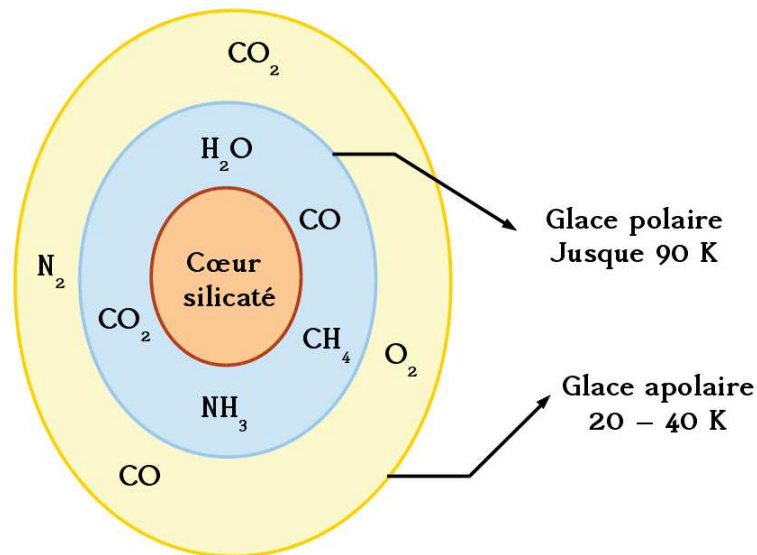


FIGURE 1.3 – Vue Schématique d'un modèle de grain interstellaire recouvert de deux couches de glace : polaire (composée principalement d'eau) et apolaire (gaz très volatiles)

rapidement que les molécules apolaires. Ainsi, sur le grain, lorsque la couche de glace se forme à des températures très basses (environ 10 K), les molécules polaires condenseraient en premier lieu en commençant par H_2O . Ensuite, dans un second temps, les molécules non polaires se fixeraient sur la première couche pour former cette structure en oignon. Toutefois, ces molécules non polaires, comme la molécule la plus présente dans le milieu interstellaire H_2 , ne sont que très difficilement visibles en infrarouge ; ainsi leur présence dans les couche de glace est difficile à estimer péremp-

toirement. Toutefois, différentes expériences permettant de mesurer leur énergie de désorption ont permis de justifier cette structuration en couches et de prévoir que l'abondance de ces molécules est peu importante pour des températures au delà de 50 K [42].

1.3.2 Réactions chimiques dans les glaces du milieu interstellaire

Il est maintenant admis que les glaces du milieu interstellaire servent de catalyseur à beaucoup de réactions astrochimiques. En effet, elles permettraient de mettre les réactifs en présence et également de "solvater" des molécules dans ce milieu, qui ne seraient pas stables en phase gaz. Plusieurs scénarii sont envisagés selon les propriétés des milieux dans lesquels elles se forment. La dépendance de la composition des glaces en fonction de la composition moléculaire et des propriétés physiques du milieu est montrée figure 1.4. Trois types d'environnements sont envisagés dans cette

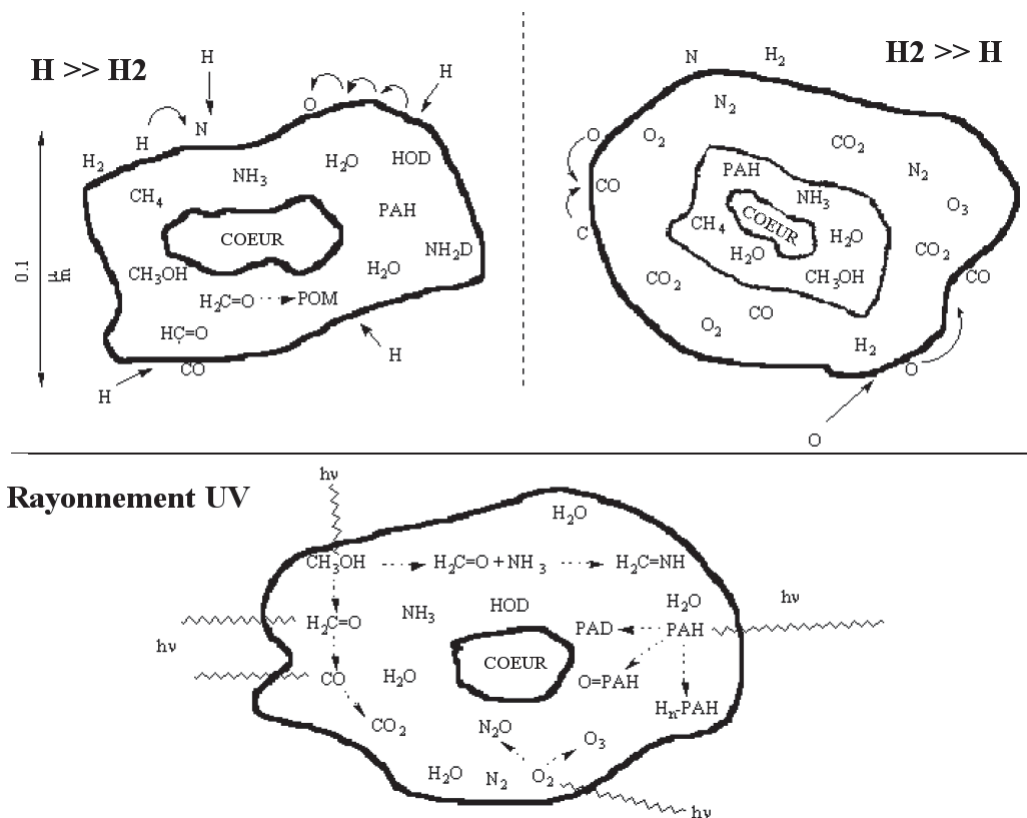


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la variation dans la composition des glaces interstellaires dans trois différents environnements. En haut à gauche, un nuage dans lequel l'Hydrogène est majoritairement sous forme atomique. En haut à droite, l'Hydrogène est majoritairement sous forme moléculaire. En bas, le grain est soumis à l'irradiation.

Chapitre 1. Introduction Générale

figure. Dans le premier cas de gauche, l'Hydrogène du milieu environnant est majoritairement sous forme atomique ; il en résulterait qu'il s'adsorberait relativement facilement sur la surface et diffuserait aisément dans le volume ce qui aurait pour effet d'hydrogéner complètement les molécules présentes dans la couche de glace et donner lieu à la formation de molécules comme le méthanol CH_3OH et l'ammoniac NH_3 dans les glaces. À l'opposé, le cas de droite montre un nuage dans lequel l'Hydrogène est sous forme moléculaire ; dans ce cas, le dihydrogène pourrait moins aisément se fixer sur la couche de glace et donc diffuserait moins dans la glace. La couche superficielle resterait donc avec des espèces non hydrogénées. Le dernier cas est relatif à un milieu traversé par des photons ultraviolets. Ces photons pourraient induire dans ces glaces une chimie radicalaire plus riche donnant lieu à la formation d'une plus grande variété de molécules. Une fois formées, les molécules désorbent alors comme présenté sur la figure 1.5. Cette figure montre tout spécialement

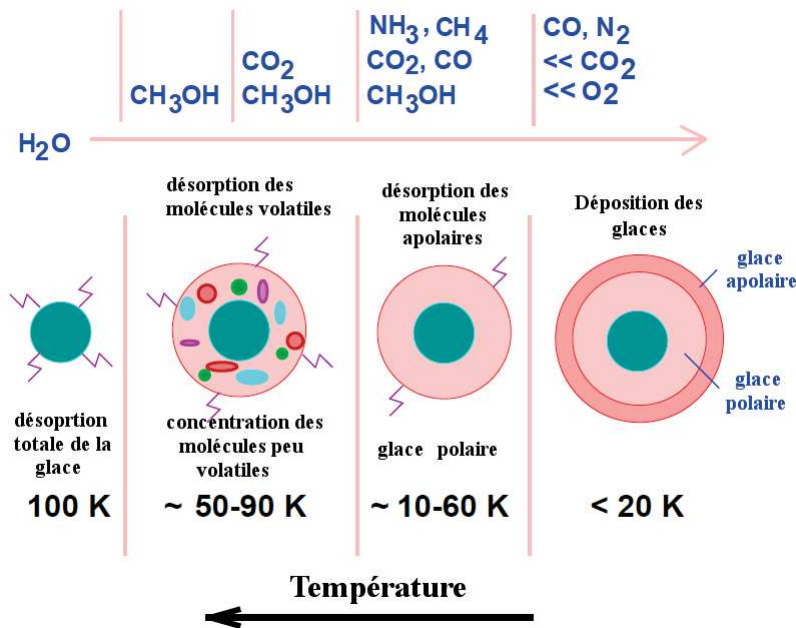


FIGURE 1.5 – Tableau résumant l'effet de la température sur la structure des glaces interstellaires déposées à 10 K [17].

comment désorbent, en fonction de la température, les différentes couches de glaces à la surface d'un grain, dans une région de formation d'étoiles. En effet, lors de la formation stellaire, la température augmente localement depuis 10 K jusqu'à des températures proches de 150 K, durant la phase pré-stellaire, à savoir durant quelques dizaines de milliers d'années. Les molécules les plus volatiles des glaces désorbent les premières, suivies des molécules polaires. La couche de glace pourrait enfin désorber complètement si la température croît au delà de 100 K. Il pourrait alors subsister

sur le grain quelques matériaux réfractaires, en général des molécules organiques complexes.

1.3.3 Implications dans la chimie prébiotique

L'étude effectuée dans cette thèse vise à étudier l'un des modes de formation des molécules complexes dans les glaces interstellaires. L'un des objectifs assumé de l'étude de la complexification moléculaire dans le milieu interstellaire est la synthèse de matériaux à intérêt pré-biotique, à savoir des acides aminés [43], des sucres, des bases azotées, ou de leurs précurseurs. Plusieurs voies réactionnelles ont été proposées pour la formation de ces matériaux, dont la synthèse de Strecker [44].

Beaucoup d'énigmes subsistent pourtant entre la formation de ces molécules et l'apparition subséquente d'une forme de vie. En premier lieu, la vie que nous connaissons est basée sur des molécules chirales, asymétrie dont l'origine est encore mal comprise. De plus la vie étant définie comme un système capable de s'auto-répliquer [45], beaucoup de recherches se penchent actuellement sur la formation de structures semblables à nos protéines et capables de catalyser la formation de leurs images. Enfin, l'un des problèmes majeurs est la survie de tous ces matériaux moléculaires complexes. En effet, lors de la formation du système stellaire, les glaces peuvent désorber, le matériau réfractaire être soumis à des conditions extrêmes qui peuvent à la fois détruire le vivier moléculaire présent [46] mais également être générateur de nouvelles structures moléculaires notamment dans les zones de chocs, avant d'arriver dans un environnement favorable [47].

Diffusion de petites molécules dans des analogues de glaces interstellaires

Partie I

2 Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

Ce chapitre présente l'étude par dynamique moléculaire de la diffusion de petites molécules d'intérêt astrochimique dans des glaces interstellaires modèles. L'approche de dynamique moléculaire classique utilisée est d'abord décrite dans le détail. Le mode opératoire adopté pour simuler des glaces amorphes basse densité mais aussi cristallines, est ensuite détaillé. Des travaux de la littérature sur des simulations de glaces amorphes et de diffusion dans ces milieux sont alors compilés. Enfin, sont donnés et discutés nos résultats sur la structure des glaces modélisées et nos calculs des coefficients de diffusion obtenus par nos simulations de dynamique moléculaire, pour lesquels le logiciel GROMACS (*GRÖnigen MACHine for Chemical Simulations*) [48] dans sa version 4.5.2. a été utilisé.

2.1 La dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire classique est une méthode de la chimie théorique qui permet, à partir des lois de la mécanique classique, de suivre l'évolution d'un système au cours du temps. Les propriétés du système comme l'énergie, la température, ou la pression sont calculées au cours de la trajectoire par une résolution numérique des équations classiques du mouvement. Chaque molécule est modélisée par un ensemble d'atomes dont les interactions mutuelles sont décrites par une fonction d'énergie potentielle : cela constitue le champ de forces. Une charge est associée à chaque atome pour représenter la distribution électronique.

2.1.1 Le champ de forces OPLS-AA

Le champ de forces utilisé dans nos calculs est OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations-All Atom) [49][50][51]. Il repose sur une représentation empirique de l'énergie potentielle pouvant être décomposée en deux contributions : intra-moléculaire (U_{bonded}) et inter-moléculaire ($U_{nonbonded}$) :

$$U = U_{bonded} + U_{nonbonded} \quad (2.1)$$

$$U_{bonded} = \sum_{liaisons} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.2)$$

$$+ \sum_{i, dièdres} \left[\frac{1}{2} V_{1,i}(1 + \cos \phi_i) + \frac{1}{2} V_{2,i}(1 + \cos 2\phi_i) + \frac{1}{2} V_{3,i}(1 + \cos 3\phi_i) \right]$$

$$U_{nonbonded} = \sum_{i < j} \left[\frac{q_i q_j}{R_{ij}} + [4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] \right] \quad (2.3)$$

Les interactions intra-moléculaires

Les interactions intra-moléculaires U_{bonded} se composent des trois contributions décrivant entièrement la déformation (supposée harmonique) d'une molécule. Ces contributions sont sommées sur toutes les liaisons covalentes et tous les angles entre les atomes liés par des liaisons covalentes. La déformation des liaisons est représentée par l'expression :

$$U_{liaisons} = \sum_{liaisons} k_b(b - b_0)^2 \quad (2.4)$$

où b et b_0 sont les longueurs de liaisons respectivement instantanées et à l'équilibre, et k_b la constante de force associée (en kcal.mol⁻¹.Å⁻¹).

Celle des angles :

$$U_{angles} = \sum_{angles} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.5)$$

où θ et θ_0 sont les valeurs des angles respectivement instantanées et à l'équilibre (en °), et k_θ la constante de force associée (en kcal.mol⁻¹).

La déformation des dièdres concerne trois liaisons covalentes consécutives et représente la barrière d'énergie à franchir lors de la rotation autour d'une liaison. L'angle dièdre ϕ est l'angle orienté entre le plan formé par les deux premières liaisons et la troisième comme montré sur le schéma de la figure 2.1 :

La contribution énergétique de la déformation des angles dièdres est donnée par le

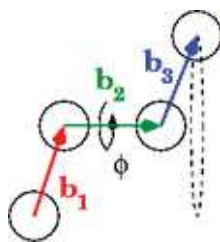


FIGURE 2.1 – Angle dièdre entre trois liaisons consécutives

terme :

$$U_{\text{dièdres}} = \sum_{i, \text{dièdres}} \left[\frac{1}{2} V_{1,i} (1 + \cos \phi_i) + \frac{1}{2} V_{2,i} (1 + \cos 2\phi_i) + \frac{1}{2} V_{3,i} (1 + \cos 3\phi_i) \right] \quad (2.6)$$

où les $V_{i,j}$ (en kcal.mol⁻¹), sont les coefficients de la série de Fourier du terme énergétique (seuls les trois premiers ordres sont considérés).

Les interactions inter-moléculaires

Les interactions inter-moléculaires U_{unbonded} de l'équation 2.1 représentent les interactions entre les atomes appartenant à des molécules différentes ou distants de plus de trois liaisons covalentes. Elle se compose de deux termes :

- le premier décrit les interactions de van der Waals modélisées par un potentiel de type Lennard-Jones :

$$U_{vdW} = \sum_{i < j} \left[4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] \right] \quad (2.7)$$

où ϵ_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de Lennard Jones pour les interactions entre les atomes i et j : ϵ_{ij} représente la profondeur du puits de van der Waals et σ_{ij} , le rayon de Lennard Jones. Le terme en $-R_{ij}^{-6}$ représente la dispersion attractive de London entre deux atomes et celui en R_{ij}^{-12} , la répulsion due à l'exclusion de Pauli.

- le deuxième décrit les interactions coulombiennes par un potentiel électrostatique :

$$U_{\text{Coul}} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (2.8)$$

où q_i et q_j sont les charges partielles portées par les atomes i et j .

2.1.2 Le modèle d'eau

Afin de modéliser correctement une glace d'eau, il est important de bien en décrire les interactions intra- et inter-moléculaires, par une bonne paramétrisation des interactions décrites section 2.1.1. Nous présentons ci-dessous différents modèles d'eau, et particulièrement ceux utilisés dans nos calculs ; l'étude de leur capacité à bien représenter notre modèle de glace est présentée dans la section 2.3.4.

Le modèle d'eau TIP3P

Le modèle TIP3P a été présenté par Jorgensen et al. [8]. Il est rigide et non polarisable, il décrit la molécule d'eau comme un assemblage non déformable de 3 atomes de charge totale nulle. Ces trois atomes portent chacun une charge q (positive sur les Hydrogènes et négative sur l'Oxygène) avec sur l'Oxygène, un site d'interactions de van der Waals. La molécule est présente une géométrie coudée avec des distances OH, d_{OH} de 0.9572 Å , et un angle H-O-H de 104.52° . Les valeurs des paramètres utilisés (charge et paramètres du potentiel de Lennard Jones) ont été calculées pour reproduire au mieux l'enthalpie de vaporisation et la densité de l'eau liquide à pression et température ambiantes :

$$q = 0.417e \quad (2.9)$$

$$\frac{\epsilon_{OO}}{k_B} = 6.54K \quad (2.10)$$

$$\sigma = 3.1506\text{Å} \quad (2.11)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, e est la charge élémentaire de l'électron.

Ce modèle, décrit d'une façon très simple la molécule d'eau mais il donne une mauvaise température de fusion pour l'eau à pression ambiante et de façon générale reproduit mal les propriétés des phases solides de l'eau.

Le modèle d'eau TIP4P

Afin d'améliorer le modèle TIP3P plusieurs variantes ont été développées, parmi lesquelles le modèle TIP4P. Ce modèle d'eau a été proposé par Jorgensen et al. [8] [52] et décrit la molécule d'eau par 4 sites. Trois des sites correspondent aux atomes de la molécule disposés selon la géométrie du modèle TIP3P, et le quatrième site est un atome fictif M de masse nulle situé sur la bissectrice de l'angle H-O-H. Les charges positives q sont portées par les atomes d'Hydrogène tandis que la charge négative est portée par l'atome fictif M ; la valeur de cette dernière est fixée comme deux fois la

2.1. La dynamique moléculaire classique

charge portée par les atomes d'Hydrogène. Tout comme dans TIP3P, seul l'Oxygène est défini comme site d'interaction de van der Waals.

Plusieurs variantes du modèle TIP4P existent et diffèrent par les valeurs des paramètres du potentiel de Lennard Jones et des charges des atomes, dérivés d'ajustements sur des valeurs expérimentales, différentes pour chaque modèle. La table 2.1 donne ces valeurs pour quelques uns de ces modèles :

| Modèle | σ (Å) | $\frac{\epsilon_{OO}}{k_B}$ (K) | q (e) | d_{OM} (Å) |
|---------------------|--------------|---------------------------------|---------|--------------|
| TIP3P [8] | 3.1506 | 76.54 | 0.417 | - |
| TIP4P [8] | 3.1540 | 78.0 | 0.5200 | 0.15 |
| TIP4P/2005 [53] | 3.1589 | 93.2 | 0.5564 | 0.1546 |
| TIP4P/Ice [54] | 3.1668 | 106.1 | 0.5897 | 0.1577 |
| TIP4PQ/2005 [9][10] | 3.1589 | 93.2 | 0.5764 | 0.1546 |

TABLE 2.1 – Paramètres des différents modèles d'eau

Pour nos calculs de dynamique moléculaire classique nous avons utilisé le modèle d'eau classique TIP4P, ajusté sur les géométries de l'eau, de son dimère et sur la glace cristalline. Nous avons fait ce choix après avoir testé (section 2.3.4) son extension TIP4PQ/2005, optimisée, elle, pour traiter des propriétés des glaces cristallines à basse température.

2.1.3 Paramétrisation des molécules dans le champ de forces

Les molécules dont nous étudions la diffusion sont décrites par le champ de forces OPLS-AA. Les géométries, charges, paramètres définissant les interactions intra- et inter-moléculaires sont donnés ci-dessous pour chacune des molécules étudiées.

NH_3

L'ammoniac est décrit comme une molécule à 4 atomes de symétrie C_{3v} . Seul l'atome d'Azote est pris comme site d'interaction de van der Waals [49][55]. Ses paramètres de Lennard-Jones sont donnés dans la table 2.2 et les paramètres géométriques dans la table 2.3.

CO

Afin de décrire correctement le monoxyde de carbone, il est nécessaire d'utiliser un modèle à trois atomes. En effet, bien que la molécule soit neutre, elle est dotée de

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

| Atome | Masse (a.u.) | Charge (e) | σ (nm) | $\frac{\epsilon}{k}$ (K) |
|----------|--------------|------------|---------------|--------------------------|
| <i>N</i> | 14.0067 | -1.02 | 0.342 | 85.548 |
| <i>H</i> | 1.008 | 0.34 | 0.000 | 0.000 |

TABLE 2.2 – Paramètres de Lennard-Jones du NH_3

| | | |
|---------|----------------|------------------------------------|
| Liaison | b_0 (nm) | k_b (kJ.mol ⁻¹) |
| N-H | 0.101 | 434 |
| Angle | θ_0 (°) | k_θ (kJ.mol ⁻¹) |
| H-N-H | 106.427 | 0.182 |
| Dièdre | ϕ_0 (°) | k_ϕ (kJ.mol ⁻¹) |
| H-N-H-H | 113.1468 | 0.0247 |

TABLE 2.3 – Paramètres géométriques du NH_3

deux sites nucléophiles. Aussi, pour bien la représenter au niveau électrostatique, elle est décrite par trois sites chargés : un atome fictif D situé au barycentre de masse de la molécule et portant l'intégralité de la charge positive et les deux autres atomes C et O auxquels est attribuée une charge négative. Seuls les atomes d'Oxygène et de Carbone sont choisis comme sites d'interactions de van der Waals [56]. Ses paramètres de Lennard-Jones sont donnés dans la table 2.4 et les paramètres géométriques dans la table 2.5.

| Atome | Masse (a.u.) | Charge (e) | σ (nm) | $\frac{\epsilon}{k}$ (K) |
|----------|--------------|------------|---------------|--------------------------|
| <i>C</i> | 12.011 | -0.75 | 0.383 | 9.16 |
| <i>O</i> | 15.9994 | -0.85 | 0.312 | 80.06 |
| <i>D</i> | 0.0 | 1.6 | 0.0 | 0.0 |

TABLE 2.4 – Paramètres de Lennard Jones du CO

| | | |
|---------|------------|-------------------------------|
| Liaison | b_0 (nm) | k_b (kJ.mol ⁻¹) |
| C-O | 0.1128 | 1002.528 |

TABLE 2.5 – Paramètres géométriques du CO

CO_2

Le dioxyde de carbone est décrit comme une molécule triatomique symétrique et linéaire avec trois sites d'interaction de van der Waals sur les trois atomes [50] [57]. Ses paramètres de Lennard-Jones sont donnés dans la table 2.6 et les paramètres géométriques dans la table 2.7.

2.1. La dynamique moléculaire classique

| Atome | Masse (a.u.) | Charge (e) | σ (nm) | $\frac{\epsilon}{k_B}$ (K) |
|-------|--------------|------------|---------------|----------------------------|
| C | 12.011 | 0.7 | 0.375 | 52.84 |
| O | 15.9994 | -0.35 | 0.296 | 63.41 |

TABLE 2.6 – Paramètres de Lennard-Jones du CO_2

| | | |
|---------|----------------|------------------------------------|
| Liaison | b_0 (nm) | k_b (kJ.mol ⁻¹) |
| C-O | 0.13674 | 476.976 |
| Angle | θ_0 (°) | k_θ (kJ.mol ⁻¹) |
| O-C-O | 180.0 | 1.5 |

TABLE 2.7 – Paramètres géométriques du CO_2

H_2CO

Le formaldéhyde, est traité comme une molécule plane de quatre atomes avec deux sites d'interactions de van der Waals sur respectivement le Carbone et l'Oxygène [50][58][59][60]. Ses paramètres de Lennard-Jones sont donnés dans la table 2.8 et les paramètres géométriques dans la table 2.9.

| Atome | Masse (a.u.) | Charge (e) | σ (nm) | $\frac{\epsilon}{k}$ (K) |
|-------|--------------|------------|---------------|--------------------------|
| C | 12.011 | 0.45 | 0.375 | 52.74 |
| O | 15.9994 | -0.45 | 0.296 | 105.5 |
| H | 1.008 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

TABLE 2.8 – Paramètres de Lennard-Jones de H_2CO

| | | |
|---------|----------------|-------------------------------------|
| Liaison | b_0 (nm) | k_b (kJ.mol ⁻¹) |
| C-O | 0.1203 | 570.0 |
| C-H | 0.1101 | 367.0 |
| Angle | θ_0 (°) | k_{theta} (kJ.mol ⁻¹) |
| H-C-O | 121.75 | 80.0 |
| H-C-H | 116.5 | 35.0 |

TABLE 2.9 – Paramètres géométriques de H_2CO

2.1.4 Construction de la boîte de simulation

Nous décrivons ci-dessous la manière dont nous avons construit les boîtes de simulations qui nous ont permis d'étudier la diffusion de molécules (que nous nommerons parfois "soluté") dans une glace d'eau (que l'on appellera parfois solvant).

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

Mise en place du soluté dans la boîte de solvant

La molécule soluté est placée au centre d'une boîte cubique de dimensions choisies (dans notre cas, autour de 2.5 nm). Une procédure automatisée du logiciel GROMACS permet de remplir aléatoirement l'espace restant par des molécules d'eau dont le nombre dépend naturellement de la taille de la boîte choisie (généralement autour de 350 – 360 molécules dans nos boîtes de 2.5 nm).

Ensemble thermodynamique d'étude

Le système que l'on considère est caractérisé thermodynamiquement par plusieurs grandeurs : son nombre de particules, son énergie E , son volume V , sa pression P , sa température T .

Un des postulats de la thermodynamique statistique est qu'il existe une infinité de systèmes pour lesquels ces paramètres ont les mêmes valeurs (dans notre cas, une infinité de géométries accessibles, par exemple). Ainsi, afin de traiter correctement des grandeurs thermodynamiques, il est nécessaire d'introduire la notion d'ensemble statistique regroupant tous les systèmes conservant un même jeu de paramètres constants. Il existe ainsi différents ensembles pour chaque ensemble de paramètres conservés ; on présente ci-dessous quelques ensembles dont ceux utilisés lors de nos simulations.

L'ensemble micro-canonique L'ensemble micro-canonique regroupe par définition tous les systèmes n'échangeant ni énergie ni matière avec l'extérieur. Il est donc par construction, à volume, nombre de particules et énergie constante. Il est alors nommé NVE.

L'ensemble canonique L'ensemble canonique correspond à un système de volume et de nombre de particules constants, mais en interaction avec un autre système appelé *thermostat*, avec lequel il échange de l'énergie pour maintenir sa température constante. L'énergie n'est donc *a priori* pas conservée. Cet ensemble est nommé NVT.

L'ensemble isobare Ce dernier cas est celui d'un système à nombre de particules constant, et en interaction à la fois avec un thermostat comme pour l'ensemble canonique, mais également avec un *barostat* qui l'amène à modifier son volume pour maintenir une pression constante ; c'est l'ensemble nommé NPT.

Conditions aux limites périodiques

Une boîte de simulation de taille finie pose un problème d'effet de bord ; en effet, les molécules aux limites de la boîte subissent moins d'interactions que les autres. Pour pallier ce problème, il est habituel d'introduire des conditions aux limites périodiques qui sont utilisées afin de simuler un système pavé effectivement infini. Pour cela, GROMACS utilise la *convention de l'image minimale* (*minimum image convention*) dans laquelle chaque particule individuelle de la simulation interagit avec l'image la plus proche des particules réelles du système. Cette convention fonctionne bien pour les interactions non liées à courte portée (van der Waals). Pour les interactions à longue portée (les interactions électrostatiques), elle est utilisée en conjonction avec des méthodes de sommation d'EWALD qui sont présentées plus loin.

La technique des conditions périodiques aux limites, bien que largement utilisée, présente quelques inconvénients. En effet, les interactions introduites sur les bords de la boîte ont tendance pour des petits systèmes à corrélérer artificiellement le mouvement de certaines molécules ce qui peut induire une organisation moléculaire artificielle. Toutefois, cette tendance est largement préférable aux effets de bord, à condition que le système soit de taille suffisante.

Rayon de coupure ou cut-off

Les conditions aux limites périodiques imposent de devoir traiter les interactions non liées sur des distances infinies. Il est, en pratique, nécessaire d'introduire un rayon maximum au-delà duquel les interactions non liées ne seront plus calculées. Ainsi pour chaque site d'interaction, on définit une sphère dans laquelle le site interagit avec tous les autres sites de la sphère. Ce rayon maximum est nommé rayon de coupure ou *cut-off*.

Il est important de noter que dans le cadre de la convention de l'image minimale, le rayon de coupure ne doit pas excéder la moitié de la taille de la boîte, afin qu'une seule image de la même molécule puisse se trouver dans la sphère de rayon égal au rayon de coupure.

Dans GROMACS, deux rayons de coupure différents existent pour les interactions de van der Waals et les forces électrostatiques ; toutefois, dans nos simulations, nous avons pris les deux rayons de coupure comme égaux et choisis comme les plus grand possibles, dans la limite mentionnée précédemment.

Sommation d'EWALD - PME

L'introduction d'un rayon de coupure est nécessaire computationnellement, mais introduit une discontinuité brutale de l'énergie à la distance du cut-off [61]. La sommation d'EWALD [62] permet de pallier ce problème en estimant les interactions au delà du cut-off. Cette méthode a été implémentée par Darden et Pedersen [63], sous le nom de *Particle Mesh Ewald* (PME).

2.1.5 Minimisation de l'énergie

La minimisation de l'énergie est une des étapes importantes de la préparation de la boîte de simulation. En effet, lors de sa création, les molécules de solvant sont ajoutées aléatoirement ce qui peut induire des tensions résiduelles qui nécessitent d'être relâchées afin de ne pas produire de trajectoires qui partiraient d'une énergie trop haute. La minimisation de l'énergie totale de la boîte de simulation est effectuée par la méthode de la *steepest descent* ou méthode de la plus grande pente. Cette méthode est très efficace pour s'approcher rapidement d'un minimum local même si elle souffre d'un léger ralentissement en fin de minimisation.

2.1.6 L'algorithme de la dynamique moléculaire

L'algorithme sur lequel reposent nos simulations de dynamique moléculaire classique est visible sur la figure 2.2.

Principe

Le principe de l'algorithme est relativement simple. La dynamique commence avec les positions et les vitesses de chaque atome. À chaque étape de l'algorithme, les coordonnées de chaque atome sont utilisées pour calculer les forces qui s'y appliquent en additionnant les forces provenant respectivement des interactions intra- et intermoléculaires. L'énergie cinétique, et le tenseur de pression sont également calculés. La résolution numérique des équations du mouvement de Newton permet de déterminer les nouvelles positions et vitesses des atomes en tenant compte des contraintes imposées par le champ de forces comme la non déformation des liaisons chimiques. Le nouveau jeu de coordonnées et de vitesses obtenu sert de point de départ à l'itération suivante.

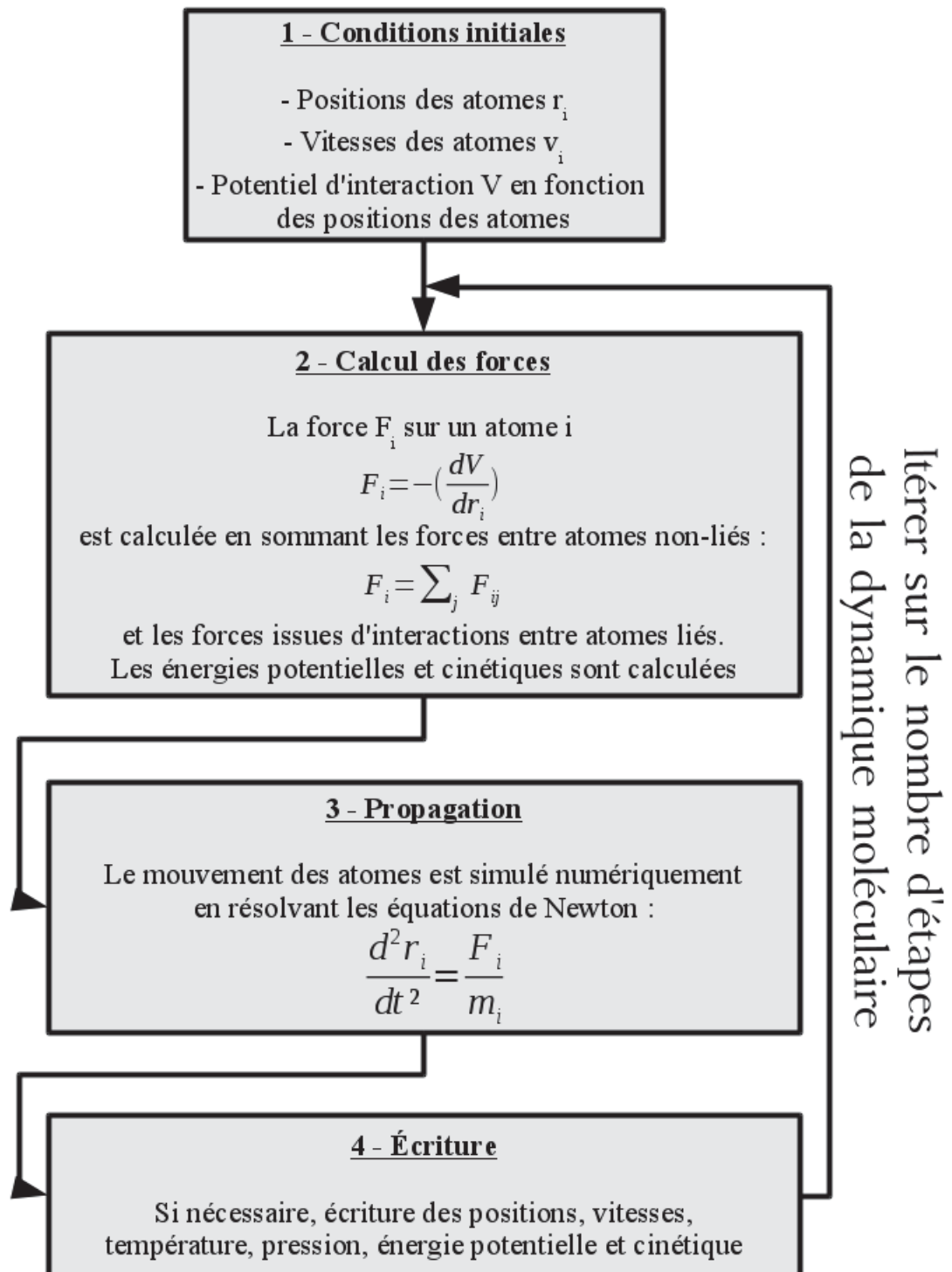


FIGURE 2.2 – Algorithme de la Dynamique Moléculaire

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

État initial

L'état initial du système est défini dans les simulations par deux fichiers : un fichier coordonnées et un fichier topologie. Le fichier topologie est celui qui contient toutes les informations relatives au champ de forces, et contient donc tous les paramètres concernant les atomes, les interactions liées et non-liées ; il n'est jamais modifié durant la simulation, étant donné que jamais la nature des molécules n'est changée durant la dynamique. Le fichier coordonnées contient les positions et les vitesses de chaque atome du système. Ce fichier, au contraire, se trouve modifié au cours de la simulation tandis que les atomes bougent dans la boîte de simulation. Il sert donc à générer un fichier trajectoire qui compile des "photographies" instantanées des positions en fonction du temps de simulation, ainsi qu'un nouveau fichier de coordonnées, correspondant à l'état final du système.

Calcul des forces et des constantes physiques du système

Recherche des voisins Les interactions intra-moléculaires sont simples à calculer car les atomes concernés sont définis à l'avance. Au contraire, pour les interactions inter-moléculaires, comme les molécules bougent, la liste des molécules présentes dans le rayon de coupure d'une molécule donnée peut changer. Il est donc nécessaire de faire une liste des atomes concernés que l'on appelle liste des paires. La construction de cette liste se base sur une procédure appelée *neighbor searching*, ou recherche des voisins.

Énergie Potentielle et Forces Une fois que la liste des paires a été établie, l'énergie potentielle pour chaque terme d'interaction est calculée en même temps que les forces, simplement en sommant les termes des contributions de Lennard-Jones, de Coulomb, et les interactions intra-moléculaires.

Énergie Cinétique et Température Afin d'évaluer la température du système (notre boîte de simulation), son énergie cinétique est calculée suivant l'expression :

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (2.12)$$

où N est le nombre de particules de la boîte de simulation.

À partir de cette énergie cinétique, il est possible de calculer la température du système

2.1. La dynamique moléculaire classique

suivant la définition de la température cinétique :

$$\frac{1}{2}N_{dl}k_B T = E_C \quad (2.13)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et N_{dl} est le nombre de degrés de liberté du système.

Pression La pression est déduite du tenseur de pression \vec{P} , calculé à partir de la différence entre l'énergie cinétique \vec{E}_C et du tenseur Viriel $\vec{\Xi}$:

$$\vec{P} = \frac{2}{V}(\vec{E}_C - \vec{\Xi}) \quad (2.14)$$

où V est le volume de la boîte de simulation.

Le tenseur Viriel peut être calculé par l'expression :

$$\vec{\Xi} = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} \vec{r}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij} \quad (2.15)$$

où \vec{r}_{ij} correspond au vecteur reliant les particules i et j , et \vec{F}_{ij} , à la force due aux interactions non liées entre les particules i et j .

L'algorithme *leap-frog*

L'algorithme principal qui régit la dynamique moléculaire est l'algorithme *leap-frog* [64] qui permet l'intégration des équations du mouvement. L'algorithme *leap-frog* utilise les positions \vec{r} d'une particule de masse m ainsi que les forces \vec{F} au temps t et les vitesses au temps $t - \frac{1}{2}\delta t$ puis calcule les positions au temps $t + \delta t$ comme les vitesses au temps $t + \frac{1}{2}\delta t$:

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) + \frac{\delta t}{m} \vec{F}(t) \quad (2.16)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) \quad (2.17)$$

L'algorithme est relativement simple et réversible en temps. Les couplages de la température et de la pression respectivement au thermostat et au barostat sont introduits numériquement.

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

Contrôle de la température

Afin de travailler à température constante, une version évoluée du thermostat de Berendsen [65] nommée *Velocity rescaling* ou *Thermostat à rééchelonnement de vitesse* [66] est utilisée.

Thermostat de Berendsen Le thermostat de Berendsen simule le couplage avec un bain extérieur à une température fixée à T_0 . L'effet de ce couplage est qu'une déviation de la température est corrigée selon :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (2.18)$$

ce qui revient à faire diminuer la déviation de la température exponentiellement avec une constante de temps τ (dans notre cas 0.1 ps).

Le flux de chaleur entrant ou sortant de la boîte de simulation est régulé par le paramètre τ de façon à maintenir la température moyenne proche de T_0 , en permettant une certaine gamme de fluctuation.

Le problème du thermostat de Berendsen est qu'il ne permet pas la fluctuation de l'énergie cinétique et ne reproduit donc pas proprement l'ensemble canonique. Afin de pallier ce problème, le thermostat à rééchelonnement des vitesses est employé.

Thermostat à rééchelonnement des vitesses Le thermostat à rééchelonnement des vitesses se base sur le thermostat de Berendsen et ajoute un terme stochastique qui permet une distribution canonique de l'énergie cinétique :

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_{dl}}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}} \quad (2.19)$$

où K est l'énergie cinétique, N_{dl} le nombre de degrés de liberté du système, et dW un processus de Wiener. Ce thermostat a l'avantage de produire un ensemble canonique (à Volume et Température constant) correct et garde les avantages du thermostat de Berendsen à savoir décroissance au premier ordre des déviations de température et absence d'oscillations.

Contrôle de la pression : le barostat Parrinello-Rahman

Similairement à l'application d'un thermostat, le système peut être couplé à un "bain de pression". Un barostat communément utilisé est le barostat Parrinello-Rahman [67][68] qui permet de se placer dans l'ensemble NPT.

Le barostat de Parrinello-Rahman fonctionne comme le thermostat de Nosé-Hoover, à savoir par un couplage au premier ordre cherchant à se ramener à la pression du bain, et donne en théorie un ensemble NPT exact. Ainsi, les vecteurs unitaires de la boîte sont représentés par la matrice \mathbf{b} et obéissent aux équations du mouvement en suivant l'équation :

$$\frac{d^2\mathbf{b}}{dt^2} = V\mathbf{W}^{-1}\mathbf{b}'^{-1}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_{ref}) \quad (2.20)$$

Le volume de la boîte est noté V , \mathbf{W} est une matrice de paramètres qui détermine la force du couplage, \mathbf{P} et \mathbf{P}_{ref} sont les pressions actuelles et de référence respectivement.

Les équations du mouvement pour les particules sont également modifiées de la façon suivante :

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{M} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{b}^{-1} \left[\mathbf{b} \frac{d\mathbf{b}'}{dt} + \frac{d\mathbf{b}}{dt} \mathbf{b}' \right] \mathbf{b}'^{-1} \quad (2.22)$$

L'inverse de la matrice des paramètres \mathbf{W}^{-1} détermine la force du couplage et donc dans quelle mesure la boîte peut être déformée. Comme la force du couplage dépend également de la taille de la boîte, elle est calculée automatiquement par GROMACS. Il suffit donc d'introduire la compressibilité isotherme β et la constante de temps de la pression τ_p pour pouvoir recalculer la matrice \mathbf{W}^{-1} avec la largeur de la boîte L à partir de l'expression suivante :

$$(\mathbf{W}^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2\beta_{ij}}{3\tau_p^2 L} \quad (2.23)$$

La constante de temps de pression est choisie comme 4-5 fois la constante de relaxation de la température vue ci-dessus (dans notre cas 0.5 ps).

Mise en place des contraintes : l'algorithme LINCS

Suite à l'application des équations du mouvement, les molécules ont bougé et se sont déformées. Il est nécessaire donc dans un second temps pour tenir compte des contraintes demandées (par exemple la non-déformation des liaisons chimiques), de corriger les coordonnées obtenues.

L'algorithme LINCS [69] considère un système de N particules, aux positions données par un vecteur de taille $3N$, $\vec{r}(t)$. Les équations du mouvement de dynamique moléculaire sont données par :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{F} \quad (2.24)$$

où \mathbf{F} est le vecteur des forces de taille $3N$ et \mathbf{M} est une matrice de taille $3N * 3N$ diagonale et contenant les masses des particules.

Dans un schéma d'intégration numérique, l'algorithme LINCS s'applique juste après une modification non contrainte des coordonnées des atomes du système. Il se décompose en deux étapes que l'on peut schématiser sur la figure 2.3 :

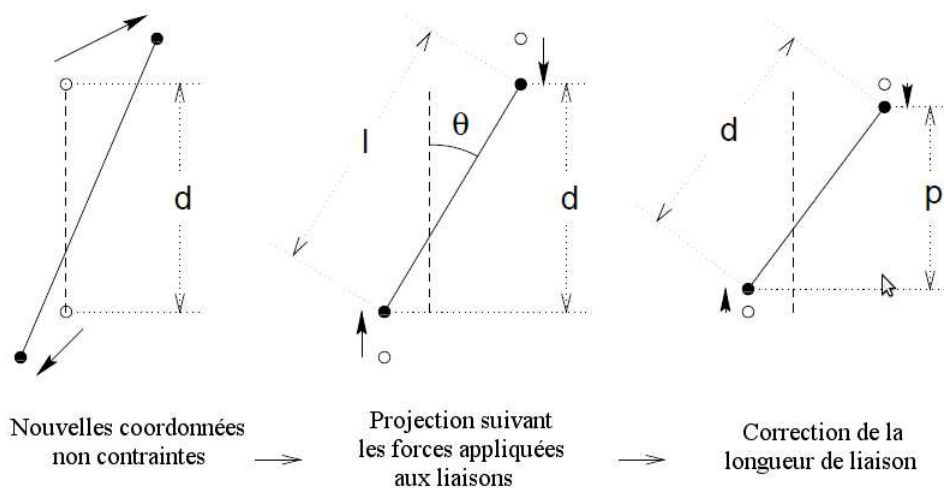


FIGURE 2.3 – Algorithme LINCS

Au cours de la première étape, les nouvelles liaisons obtenues sont projetées sur les anciennes. Ensuite, leur longueur est corrigée pour respecter la contrainte.

2.1.7 Outils d'analyse des résultats obtenus à l'issue des dynamiques moléculaires

Les simulations de dynamique moléculaire classique décrites dans la section 2.1 fournissent des structures et des trajectoires. Nous montrons maintenant les informations que nous pouvons en extraire et comment.

Densité

Un des premiers outils d'analyse des résultats de la dynamique découle du constat que nos simulations sont effectuées dans l'ensemble NPT. Ces dernières ne se faisant pas à volume constant, la taille de la boîte et donc la densité de la structure obtenue peuvent changer. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution de cette densité au cours des simulations.

Cette dernière est calculée à partir du nombre de molécules N_i de type i , de leur masse molaire M_i en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de la taille de la boîte (son côté a) en cm par la formule 2.25 :

$$d = \sum_i \frac{N_i M_i}{a^3 N_A} \quad (2.25)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale RDF (*Radial Distribution Function*) fournit des informations sur l'environnement local de chaque molécule. C'est une fonction intéressante car elle permet de confronter directement l'analyse d'une structure théorique à des expériences de diffraction de neutrons, et donc de contraindre les simulations.

Pour calculer la fonction de distribution radiale, les différentes molécules de la boîte de simulation sont séparées en deux groupes notés P et Q.

La fonction de distribution radiale $g_{PQ}(r)$ calcule la densité de molécules Q contenue dans un volume compris entre la sphère de rayon r et celle de rayon $r + dr$ autour d'une certaine molécule de type P. Cette fonction est ensuite moyennée sur toutes les

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

molécules de type P.

$$\begin{aligned} g_{PQ}(r) &= \frac{\langle \rho_Q(r) \rangle}{\langle \rho_Q \rangle_{local}} \\ &= \frac{1}{\langle \rho_Q \rangle_{local}} \frac{1}{N_P} \sum_{i \in P} \sum_{j \in Q} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$\langle \rho_Q(r) \rangle$, est la densité de particules de type Q situées à une distance r autour des particules P et $\langle \rho_Q \rangle_{local}$ est la densité de particules Q moyennée sur toutes les sphères autour des particules de type P avec un rayon maximal r_{max} .

Habituellement, r_{max} est choisi comme la moitié de la taille de la boîte. En outre, dans la pratique, la fonction δ est remplacée par un histogramme de tranches de sphères entre r et $r + dr$.

Dans cette thèse, nous considérons les RDF entre les différents atomes d'Oxygène, i.e. entre les différentes molécules d'eau.

Coefficient de diffusion

Nous rappelons que le calcul des coefficients de diffusion est un des buts principaux de nos simulations de dynamique. Le coefficient de diffusion D_P de particules de type P, est obtenu à partir du *mean square displacement* MSD ou déplacement carré moyen en fonction du temps des molécules de type P :

$$MSD_P(t) = \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in P} \quad (2.27)$$

On déduit alors, par ajustement, le coefficient de diffusion en utilisant la relation d'Einstein [70] suivante :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in P} = 6D_P t \quad (2.28)$$

Naturellement, les positions prises pour les molécules dont on calcule le coefficient de diffusion sont celles de leur centre de masse ; en outre, le déplacement carré moyen est moyenné sur toutes les molécules de type P.

Réduction des erreurs statistiques

Afin d'améliorer la précision des résultats obtenus, il est possible d'utiliser une procédure décrite par Frenkel et al. [71], qui permet une meilleure estimation du déplacement carré moyen et donc des coefficients de diffusion.

2.1. La dynamique moléculaire classique

Pour cela la trajectoire de n étapes est divisée en $n-i$ trajectoires de i étapes, le MSD est calculé sur ces i étapes et un coefficient de diffusion est déduit. Une moyenne est ensuite effectuée sur les $n-i$ étapes et le MSD et D sont tracés en fonction de i .

La valeur du coefficient de diffusion, est obtenue en pondérant sur le nombre $n-i$ d'étapes de taille i . Le code StiCS décrit par Perret et al. [72], en cours de publication sera utilisé à des fins comparatives pour le calcul de coefficients de diffusion.

Ajustement des coefficients de diffusion par une loi d'Arrhenius

Afin de représenter les coefficients de diffusion obtenus par une courbe fonction de la température, il est commode de les ajuster par une loi d'Arrhenius de type :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

où E_{diff} correspond à l'énergie d'activation du processus de diffusion.

2.1.8 Simulation de glaces interstellaires modèles - Mode opératoire

Les glaces interstellaires sont supposées amorphes et de basse densité (LDA) dans la gamme de température à laquelle on s'intéresse (90 K–150K). La première étape de nos simulations a consisté à créer un modèle de glace présentant les caractéristiques d'une glace LDA.

Pour cela nous sommes partis d'une boîte d'eau (construite selon 2.1.4) dans une configuration aléatoire de l'eau liquide à température ambiante dont nous avons minimisé l'énergie (selon 2.1.5) pour un seuil de convergence de l'énergie standard de 1.0 kJ.mol^{-1} . Après cette minimisation, les liaisons covalences sont contraintes.

Mise en place du thermostat

L'étape suivante est l'introduction du thermostat à rééchelonnement de vitesse dans lequel le solvant (ici les molécules d'eau de la boîte) et la molécule cible (ici une molécule d'eau) sont couplés thermiquement à un bain de température 15 K avec une constante de temps de 0.1 ps. Le système est ainsi thermalisé par une dynamique moléculaire de 100 ps et par pas de 2 fs.

Les molécules n'ayant pas encore de vitesse, des vitesses initiales sont générées à

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann v_i à 15 K :

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \quad (2.30)$$

Application du barostat

Il s'agit ensuite d'ajouter le barostat Parrinello-Rahman. Le système précédemment thermalisé est placé dans un bain thermalisé et pressurisé à 15 K et 0 bar. Le barostat choisi couple le solvant et la molécule cible avec une constante de temps de 2.0 ps. Comme pour la thermalisation, la pressurisation se fait par une dynamique moléculaire de 100 ps et par pas de 2 fs.

La boîte de simulation à 15 K et 0 bar est ainsi dans l'ensemble NPT. Toutes les simulations qui suivent sont réalisées dans ce bain thermalisé et pressurisé avec les mêmes constantes de temps.

Recuit simulé

La boîte ainsi obtenue est alors soumise à un recuit simulé (*simulated annealing*), afin d'obtenir pour les températures désirées une glace relaxée à la densité de la glace LDA (voir section 2.2.1).

Pour ce faire, la boîte est thermalisée à des températures de plus en plus hautes (par paliers de 15 K - 20 K) jusqu'à atteindre 170 K choisie comme température de relaxation complète du système, similairement aux travaux de Martoňák et al. [6][7]. Pour cela, des dynamiques de 100 ps sont produites à chacune des températures 15 K, 30 K, et ainsi de suite jusque 170 K.

Une fois la température de 170 K atteinte, le système est stabilisé (en terme de densité notamment) par le biais une dynamique moléculaire longue de $1\mu\text{s}$. La structure obtenue en fin de cette dynamique est celle d'une glace amorphe de basse densité (LDA) complètement relaxée. Nous discutons cette densité en section 2.3.1.

Stabilisation pour des températures du milieu interstellaire

Afin de pouvoir étudier la dépendance en température des coefficients de diffusion de molécules dans une glace LDA mimant une glace interstellaire, nous avons stabilisé la glace LDA par la procédure de recuit simulé pour une gamme de basses températures pertinentes pour le milieu interstellaire : 170 K, 150 K, 135 K, 120 K, 105 K, 90 K, 75 K, 60 K, 45 K, 30 K, 15 K. Pour cela, la structure obtenue à 170 K a été progressivement

refroidie selon une procédure schématisée figure 2.4.

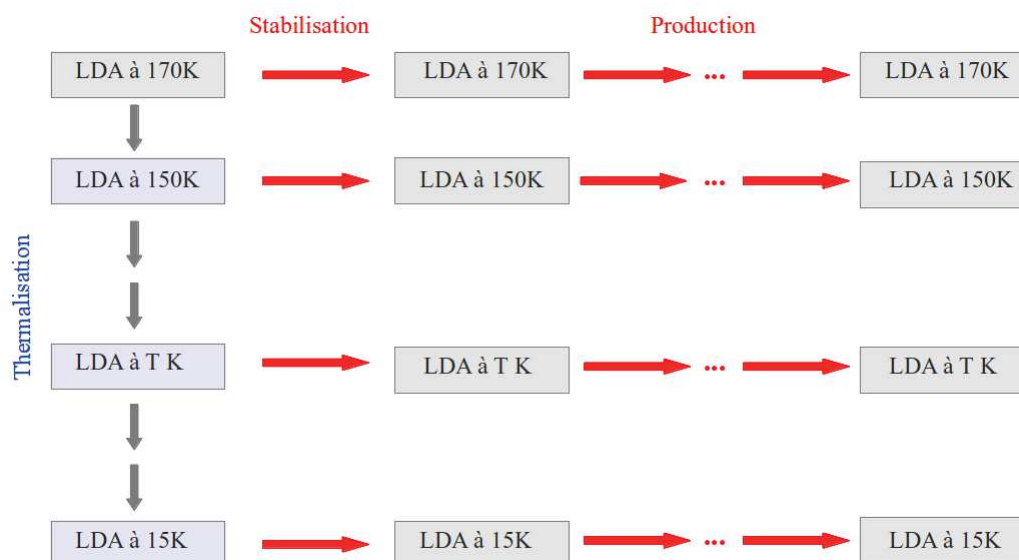


FIGURE 2.4 – Mode opératoire de la stabilisation de la glace LDA à des températures de plus en plus basses. Les rectangles gris et bleus correspondent à de la glace LDA respectivement stabilisée et non stabilisée. Les flèches grises correspondent à des dynamiques moléculaires de refroidissement de 10 ns. Les flèches rouges correspondent à des dynamiques moléculaires de 500 ns utilisées pour une stabilisation et pour la production des trajectoires qui seront analysées.

Comme le montre la figure 2.4, la structure initiale est "envoyée" dans deux directions différentes. Dans un cas, elle est stabilisée par une dynamique longue de 500 ns (cette étape est peu nécessaire pour la structure obtenue à 170 K qui est déjà relaxée mais elle est appliquée de manière à assurer le même mode opératoire à toutes les températures) ; dans l'autre cas, elle est thermalisée à la température inférieure par une dynamique de 10 ns. On obtient alors une structure thermalisée mais non-stabilisée à une température donnée. Cette structure est à son tour traitée de deux façons différentes ; l'une qui la mène à la stabilisation grâce à une dynamique moléculaire de 500 ns et l'autre qui la refroidit par le biais d'une dynamique de 10 ns. Et ainsi de suite jusqu'à obtenir à toutes les températures voulues une glace LDA complètement relaxée, et ainsi prête pour la création de trajectoires analysables.

Description de nos boîtes de simulation

Nous décrivons ici les caractéristiques des différentes boîtes de simulations que nous avons créées et pourquoi.

Boîte TIP4P Une étude antérieure ayant montré que le modèle d'eau TIP4P permettait de stabiliser une glace amorphe de basse densité à des températures de 170 K et [7][6], nous avons opté pour ce modèle après un certain nombre de tests qui seront présentés par la suite (section 2.3.4). Nous avons stabilisé des glaces LDA de 350 molécules d'eau pour les températures désirées (170 K - 15 K) dans lesquelles nous avons calculé l'auto-diffusion de l'eau. Pour pouvoir comparer nos résultats d'auto-diffusion avec ceux de la littérature nous avons aussi stabilisé des structures de glace LDA à plus hautes températures. Pour cela, la méthode de thermalisation précédemment décrite a été employée ; la structure relaxée à 170 K, a été soumise à des chauffages successifs : 200 K, 225 K, 250 K, et 275 K, par le biais de dynamiques courtes de 10 ns puis les structures obtenues à chaque température ont été relaxées par des dynamiques longues de 500 ns. Cette glace dans laquelle toutes les molécules d'eau sont décrites par un modèle TIP4P est présentée dans la suite de notre étude comme "système de référence" car elle nous a servi à valider notre approche de calcul des coefficients de diffusion de NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO dans des glaces d'eau.

Une étude antérieure ayant montré que les calculs de coefficients de diffusion pouvaient être affectés par la taille de la boîte de simulation [73] : nous avons également testé une autre boîte TIP4P contenant 480 molécules. Une illustration de nos boîtes de simulation est donnée figure 2.5.

Boîte mixte TIP3P/TIP4P L'objectif de notre étude étant de calculer les coefficients de diffusion de molécules (NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO) dans la glace, nous avons vérifié que les calculer en ne considérant que le déplacement d'une molécule dans cette glace donnait des résultats fiables. Pour cela, nous avons étudié la diffusion d'une molécule d'eau décrite par un modèle TIP3P dans une glace de 350 – 360 molécules d'eau décrites par le modèle TIP4P et nous avons comparé cette diffusion à l'auto-diffusion de l'eau, calculée dans une glace où toutes les molécules d'eau sont décrites par le modèle TIP4P.

Le choix de décrire la molécule d'eau diffusante par un modèle TIP3P est motivé par le fait que nous voulions distinguer dans le centre de la glace la molécule diffusante mais aussi la décrire par un modèle proche des modèles construits pour décrire NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO .

Boîte TIP4PQ/2005 Le choix du modèle d'eau est critique dans notre étude car évidemment les propriétés de la glace simulée en dépendent. Pour cette raison nous avons testé le modèle d'eau TIP4PQ/2005 et comparé les propriétés de la glace obtenue à celles de la glace TIP4P.

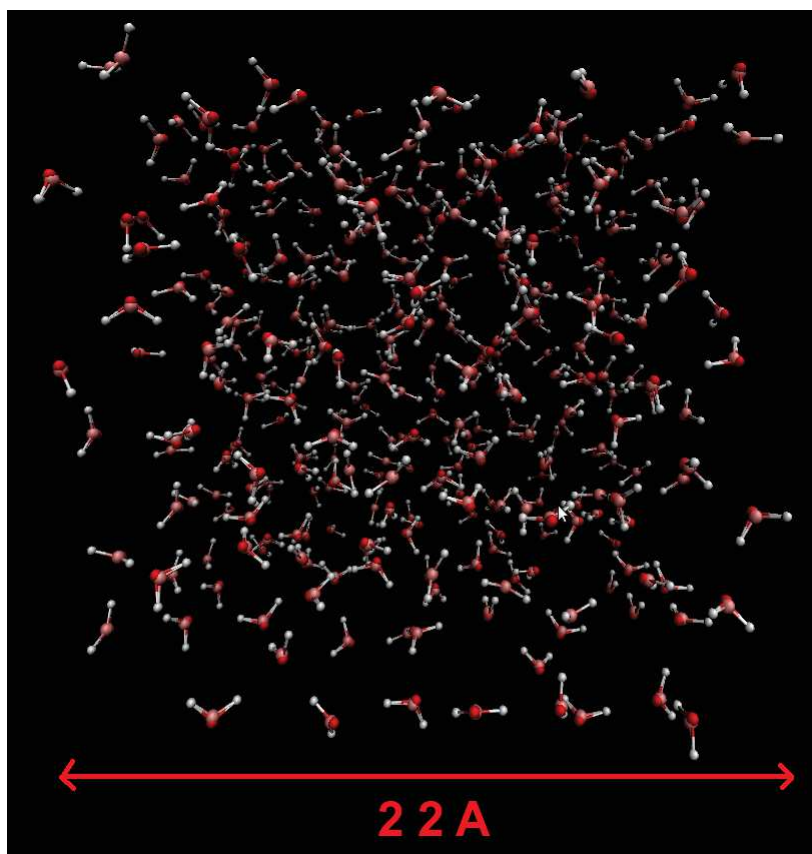


FIGURE 2.5 – Image de la boîte de simulation contenant 350 molécules d'eau décrites par le modèle TIP4P

Boîtes de solutés L'étude de la diffusion de NH_3 , CO_2 , CO et H_2CO a été réalisée à partir de boîtes de simulation contenant une molécule de soluté décrite par le champ de forces OPLS-AA positionnée au centre d'une boîte d'eau décrite par le modèle TIP4P.

Une illustration de la boîte contenant une molécule de CO_2 diluée dans un bain de TIP4P est donnée sur la figure 2.6

Boîtes cristallines Toujours dans le but de tester notre méthodologie de calcul des coefficients de diffusion, nous avons calculé l'auto-diffusion de l'eau et la diffusion de NH_3 dans une glace cristalline de type Ih pour lesquelles des données bibliographiques existent. Nous avons donc créé une glace d'eau totalement cristalline où les molécules d'eau, décrites par le modèle TIP4P, sont organisées dans un réseau hexagonal ainsi que la même glace cristalline avec une molécule d'ammoniac en son centre. Ces deux systèmes ont été thermalisés et relaxés selon la procédure illustrée

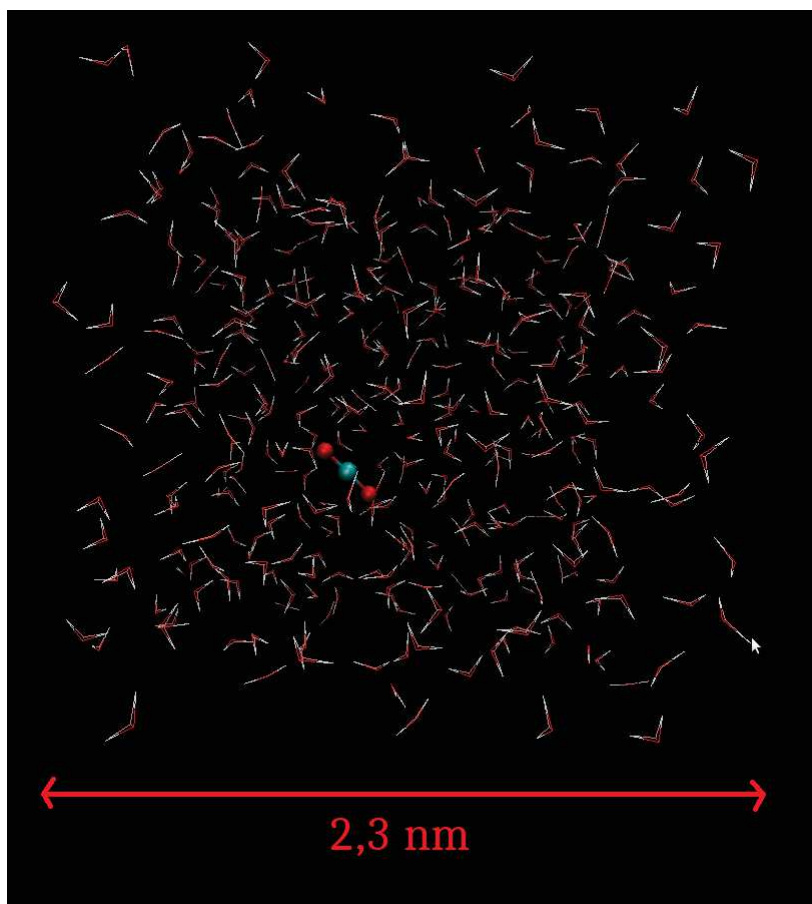


FIGURE 2.6 – Image de la boîte de simulation contenant une molécule de CO_2 dans un bain de molécules d'eau décrites par le modèle TIP4P

figure 2.4.

Création des trajectoires de dynamique moléculaire

Les trajectoires que nous avons utilisées pour confirmer les structures de nos glaces (amorphes basse densité et cristallines, avec et sans soluté) et pour calculer les différents coefficients de diffusion sont obtenues à partir des boîtes de simulations relaxées et sur lesquelles nous avons entrepris une dynamique totale de $5\mu s$ (résultant de la concaténation de dynamiques successives de 500 ns).

2.2 Étude bibliographique des travaux effectués sur les glaces

Cette section résume quelques études théoriques et expérimentales des propriétés de glaces amorphes, ainsi que des études de diffusion de molécules dans ces glaces. Sont également présentées quelques études choisies de modélisation de propriétés similaires pour d'autres matériaux.

2.2.1 Simulation de glaces

Différentes variétés allotropiques de glaces d'eau ont été étudiées en dynamique moléculaire classique comme calculs de référence pour comparer des modèles d'eau [52][53][54][74]. De même, des études de dynamique moléculaire *ab initio* ont été entreprises pour traiter des différentes propriétés structurelles et dynamiques des glaces cristallines [75].

En comparaison, assez peu d'études théoriques traitent des glaces amorphes (voir aucune aux basses températures qui nous intéressent) ; nous donnons dans la suite quelques exemples.

Mise en évidence de différentes glaces amorphes

Plusieurs types de glaces amorphes ont été mises en évidence expérimentalement. Elles sont résumées par Loerting et al. [18]. Ces glaces amorphes sont séparées en trois catégories en fonction de leur densité : les glaces amorphes basse densité *low density amorphous ices* LDA, les glaces amorphes haute et très haute densité, *high density amorphous ices* HDA et *very-high density amorphous ices* VHDA.

Par ailleurs les observations astrophysiques révèlent que les glaces observées dans l'espace qu'elles soient cométaires ou sur des grains, sont amorphes et de basse densité soit LDA [35]. Aussi, nous limitons notre présentation de la bibliographie aux glaces amorphes.

Les glaces amorphes basses densité LDA Expérimentalement, plusieurs types de glaces LDA sont obtenues selon leur mode opératoire de synthèse. La glace ASW (*amorphous solid water*), est formée par déposition de vapeur d'eau. La glace HGW (*hyperquenched glassy water*) est obtenue par refroidissement lent de gouttelettes d'eau. Les glaces LDA-I et LDA-II correspondent à deux types de glaces LDA obtenues

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

à basses pressions respectivement par chauffage des glaces HDA au dessus de 130 K, et décompression de glaces VHDA à 140 K.

Les glaces LDA ont été étudiées expérimentalement par Bowron et al. [76] qui en ont décrit les caractéristiques que nous avons utilisées pour contraindre nos dynamiques. Bowron et al. donnent pour les glaces LDA une densité de 0.94 à 80 K qui est intermédiaire entre la densité de la glace cristalline Ih (0.9) et l'eau liquide de densité 1. Les auteurs donnent également les fonctions de distribution radiale, avec lesquelles nous avons comparé nos résultats théoriques pour valider nos structures. Ce type de comparaison a également été effectuée par English et al. [77] qui ont simulé des glaces amorphes hautes et basses densité et calculé des facteurs de structure statiques et dynamiques pour étudier la propagation de phonons dans ces glaces et leur conduction thermique.

Transitions entre les variétés allotropiques des glaces

Les transitions entre des phases cristallines et les phases amorphes ou entre différentes phases amorphes des glaces ont été modélisées. Par exemple, les transitions entre des phases cristallines et amorphes ont aussi été étudiées afin d'affiner la température de transition vitreuse et l'influence de la pression. English et al. [78] montrent par exemple que la transition HDA-Ih (glace cristalline hexagonale) est réversible ; ainsi, la glace cristalline s'amorphise sous l'effet d'une large pression, et réciproquement, une glace amorphe cristallise sous l'action d'une pression négative.

La transition sous chauffage entre la glace HDA et l'eau liquide a également été étudiée. Seidl et al. [79] calculent ainsi une température de transition vitreuse entre la glace HDA et l'eau liquide pour différents modèles d'eau.

Les transitions entre les différentes phases amorphes solides ont donné lieu à beaucoup d'études : certaines de ces transitions sont montrées dans la figure 2.7 ci-dessous extraite de Loerting et al. [18].

Ainsi, en fonction de la température et de la pression, différentes transitions sont possibles. Tse et al. [80] montrent cependant que ces différentes phases simulées ne sont pas toutes thermodynamiquement stables et que leur structure dépend donc fortement de leur relaxation et de leur mécanisme de formation.

2.2. Étude bibliographique des travaux effectués sur les glaces

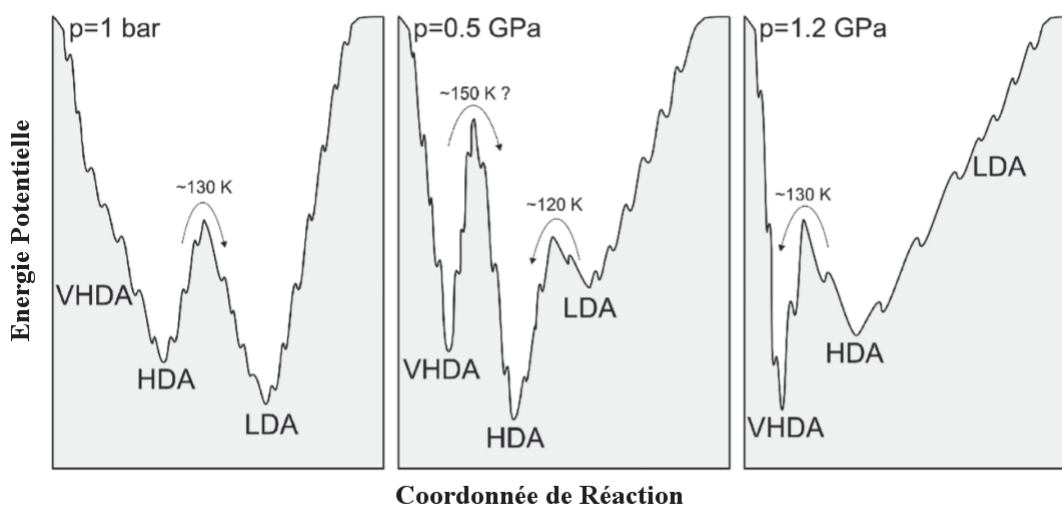


FIGURE 2.7 – Surfaces d'énergie potentielle des glaces amorphes à différentes pressions. les glaces LDA, HDA et VHDA sont dans le cas présent des états stables [18].

Propriétés des glaces amorphes

Différentes propriétés peuvent être calculées pour les glaces, ce qui permet de tester la validité de la modélisation des structures de ces glaces : les densités, les températures de fusion ou du point critique, la forme du diagramme de phases, les constantes diélectriques ou encore la tension de surface [81] [82].

Des propriétés structurales, comme des distances caractéristiques intermoléculaires [83], ou dynamiques, comme des coefficients de diffusion [75][84] ou la viscosité [73][85], peuvent aussi être calculées pour les glaces.

Propriétés de l'eau surfondue

Les glaces amorphes à haute température donnent naturellement une structure proche de l'eau surfondue qui a été modélisée par dynamique moléculaire [86] [87], pour en déduire différentes propriétés comme la cinétique de transition vitreuse [88] ou des spectres infra-rouge [89].

2.2.2 Diffusion

Dans cette section, nous présentons différentes études théoriques ayant trait à la diffusion dans l'eau ou dans des glaces. En premier lieu, les différents mécanismes de diffusion moléculaire sont présentés. Ensuite, quelques résultats issus de la littérature

seront mentionnés.

Mécanisme de diffusion

La diffusion dans des solides peut être décrite par deux mécanismes principaux que sont le mécanisme interstitiel et le mécanisme lacunaire.

Mécanisme Interstitiel Ce mécanisme considère que l'espèce diffuse dans un interstice du réseau environnant, *sautant* d'un interstice à l'autre. Cette diffusion par une série de sauts successifs est représentée sur le schéma de la figure 2.8.

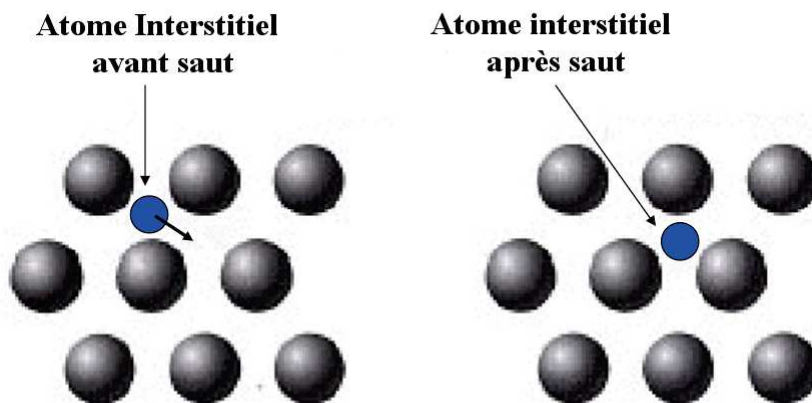


FIGURE 2.8 – Schéma représentant le mécanisme de diffusion interstitielle

Ce mécanisme concerne en général la diffusion de petites espèces, typiquement des impuretés, pouvant se trouver dans les interstices d'un réseau *hôte*. Il est supposé être plutôt rapide en raison des faibles forces d'interactions intermoléculaires entre le réseau et l'espèce diffusante. Ce mécanisme est proposé par Onsager et al. [90] comme celui responsable de l'auto-diffusion dans des glaces.

Mécanisme Lacunaire Ce mécanisme considère un réseau dans lequel des imperfections ont généré des lacunes, à savoir des sites inoccupés dans le réseau. Ces lacunes, induisent le mouvement des molécules voisines qui peuvent alors s'insérer dans cette lacune comme cela est schématisé sur la figure 2.9.

Ce mécanisme permet donc un mouvement des molécules de proche en proche via les défauts du réseau environnant. Cependant, contrairement au cas de la diffusion interstitielle, il nécessite de rompre des liaisons intermoléculaires fortes entre la

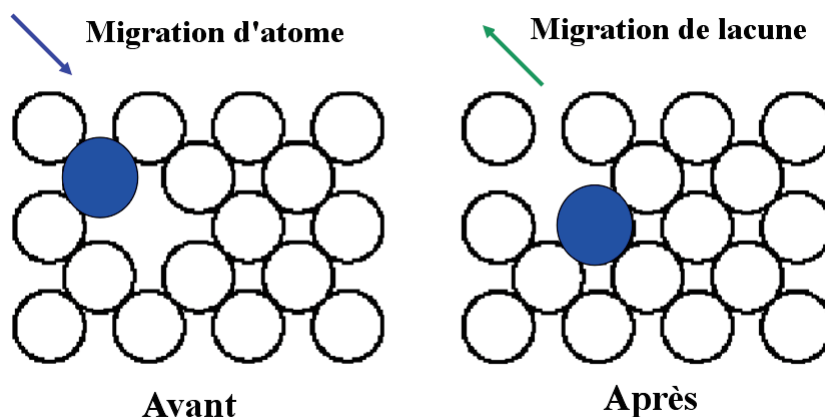


FIGURE 2.9 – Schéma représentant le mécanisme de diffusion lacunaire

molécule diffusante et le réseau, ce qui le rend plus lent. Ce mécanisme a été étudié par Gurikov et al [91] qui met en évidence les différentes géométries des lacunes dans la glace et déduit des coefficients de diffusion en fonction de ces géométries.

Diffusion dans l'eau liquide

La diffusion de petites molécules dans l'eau a été étudiée dans différents cas et par plusieurs méthodes.

En premier lieu, la solvation de molécules dans l'eau a été étudiée. Citons à titre d'exemple une étude traitant de la diffusion d'ions d'actinides dans l'eau [92] et qui présente de nouveaux champs de forces dérivés de calculs *ab initio* pour traiter ces ions d'éléments lourds ; cette étude illustre ainsi complètement l'importance du choix et de la paramétrisation du champ de forces pour étudier des propriétés dynamiques comme la diffusion.

Les études de diffusion moléculaire dans des solutions complexes sont nombreuses. Citons par exemple l'étude de l'influence des mélanges binaires de solvants simples sur l'auto-diffusion par rapport aux solvants purs [55] ou encore la diffusion de petites molécules comme le dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses ioniques [93]. La diffusion du CO_2 dans des modèles de vins de champagne [72] a été étudiée très récemment afin de contraindre la vitesse de formation des bulles de gaz. La dépendance isotopique du processus de diffusion a aussi été mise en évidence pour le dioxyde de carbone dissous dans l'eau ainsi que pour les espèces en découlant comme HCO_3^- et CO_3^{2-} [94] montrant que la masse moléculaire peut impacter la diffusion en induisant un freinage.

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

Enfin, les méthodes de la dynamique moléculaire *ab initio* (qui seront détaillées dans la suite de cette thèse dans le chapitre 8) ont aussi été utilisées pour étudier des phénomènes influençant la diffusion, comme le transport de protons [95] ou la dynamique des liaisons hydrogène [96].

Auto-diffusion dans des glaces

L'auto-diffusion est par définition la diffusion du solvant dans lui-même, à savoir dans notre cas, la diffusion des molécules d'eau dans les glaces.

L'auto-diffusion de l'eau en surface de glaces cristallines a été récemment modélisée par Gladich et al. [97], qui ont utilisé des simulations de dynamique moléculaire classique pour étudier le mouvement de l'eau dans plusieurs directions caractéristiques de la surface de la glace pour des températures proches du point de fusion de l'eau. Les auteurs montrent que cette diffusion est anisotrope à basse température, mais devient isotrope à des températures supérieures à 240 K à mesure que la surface de la glace s'amorphise vers un état liquide.

Ikeda-Fukuzawa et al. [21], ont utilisé des trajectoires de dynamique moléculaire classique pour étudier la diffusion interstitielle dans la glace cristalline. Ils montrent que la diffusion interstitielle de l'eau se fait conjointement avec une légère distorsion du réseau et que les sauts de site à site dans la glace sont anisotropes et facilités dans l'axe de l'empilement hexagonal.

Diffusion de petites molécules dans des glaces

Comme pour l'auto-diffusion, la diffusion moléculaire dans des glaces est un problème sur lequel un certain effort computationnel a été déployé avec plusieurs méthodes.

La diffusion à la surface des glaces repose sur l'étude des forces d'interactions entre la molécule adsorbée et la glace. Ainsi, l'adsorption de molécules a été étudiée dans le cas de glaces cristallines [59] ou dans le cas de glaces amorphes [98]. La diffusion sur des surfaces de glaces amorphes a été étudiée plus récemment par Karssemeijer et al. [24][25] et mise en parallèle de la désorption, afin de caractériser le rapport diffusion/désorption (en terme de constantes de temps notamment), pour pouvoir contraindre la probabilité de rencontre et donc de réaction des molécules adsorbées. Ces auteurs ont utilisé pour cette étude une méthode de Monte-Carlo cinétique adaptatif décrite dans leur article de 2012 [99] qui leur permet de traiter des échelles de temps très longues et ainsi de pouvoir décrire efficacement la diffusion jusqu'à des

2.2. Étude bibliographique des travaux effectués sur les glaces

températures aussi basses que 50 K.

Des études de dynamique moléculaire classique ont également traité la diffusion de molécules dans des glaces cristallines. Citons l'exemple des atomes d'Hélium [21] ou d'Oxygène [100], des molécules de diazote N_2 [101], ou même du formaldéhyde H_2CO [60] ; dans ces glaces, les deux mécanismes de diffusion sont observés en fonction des espèces, de leur interaction avec le réseau cristallin, ou de leur taille et leur masse. La diffusion dans ces glaces a pu être étudiée jusqu'à des températures relativement basses de 160 K. La dépendance en température des coefficients de diffusion calculés, suivant une loi d'Arrhenius, a permis d'écrire l'équation de diffusion en terme d'une énergie d'activation dont l'ordre de grandeur est d'importance majeure pour la compréhension du mécanisme de diffusion, comme montré dans Varostos et al. [102].

Une structuration locale au sein de la glace peut se construire autour d'une molécule ce qui influence fortement sa dynamique. Par exemple, dans les glaces, est observée la formation de clathrates qui sont des structures cristallines locales formées par des liaisons hydrogène de l'eau, créant des cages qui peuvent contenir une molécule *hôte*. La diffusion dans de telles structures a été étudiée sur plusieurs exemples comme le dioxyde de carbone [103] ou le dihydrogène H_2 [104].

2.3 Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

Cette section présente l'analyse des trajectoires et structures obtenues à partir de nos simulations de dynamique moléculaire classique.

2.3.1 Analyse du système de référence

Il s'agit en premier lieu de caractériser notre glace TIP4P obtenue à partir de notre boîte TIP4P (système de référence) en utilisant les différents outils d'analyse précédemment introduits (voir section 2.1.7). Il a été montré que les glaces interstellaires ont une structure amorphe de basse densité (LDA) [35]. Les glaces obtenues par nos simulations sont donc confrontées aux caractéristiques des glaces LDA afin d'en valider l'analogie avec les glaces interstellaires.

Analyse de la densité de notre glace TIP4P

Nous avons d'abord suivi la densité de la glace tout au long du recuit simulé (présenté section 2.1.8). L'évolution de cette densité en fonction de la température est représentée par la courbe 2.10.

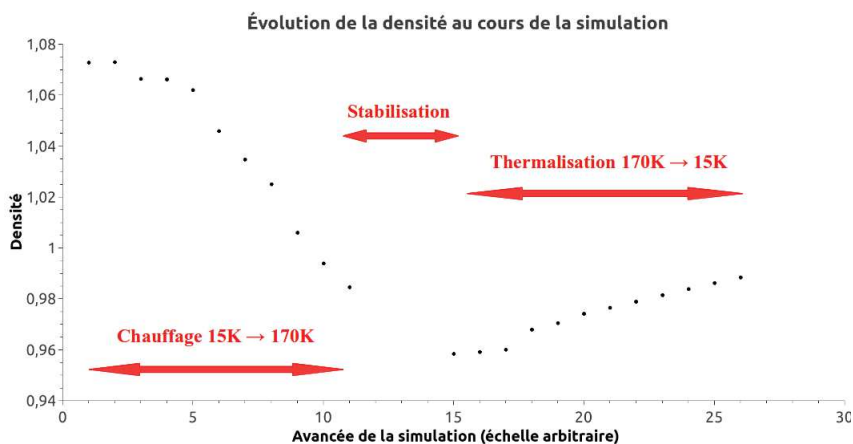


FIGURE 2.10 – Évolution de la densité au cours du recuit simulé

Cette courbe montre clairement l'utilité du recuit simulé. En partant de la boîte TIP4P

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

initialement stabilisée à 15 K, avec une densité proche de celle de l'eau liquide (environ 1), la densité après stabilisation est comparable à celle de la LDA i.e 0.958 à 170 K [6][7]. Au cours de la thermalisation, cette densité augmente légèrement quand la température diminue à cause de la contraction thermique mais reste toujours en dessous de 1.

La courbe 2.11 donne les densités de nos glaces TIP4P pour différentes températures.

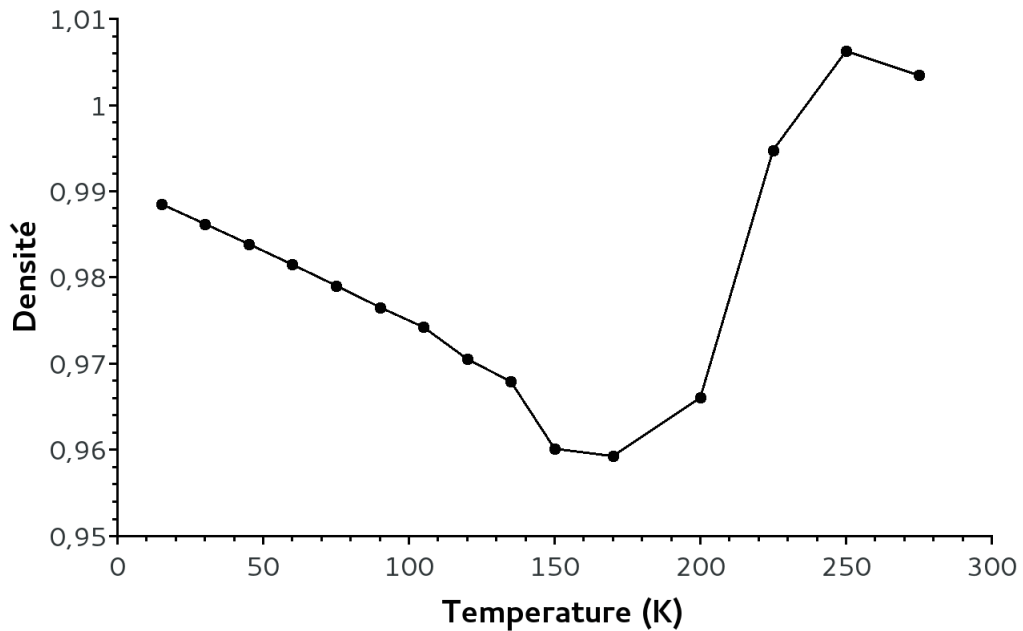


FIGURE 2.11 – Densité en fonction de la température sur les structures finalement stabilisées

La courbe de la figure 2.11 montre qu'entre 15 K et 170 K nos glaces ont une densité qui varie entre 0.98 et 0.96. À 170 K, elle est de 0.962 en accord avec la valeur de 0.958 calculée à 170 K par Martoňák et al. [6][7]. Les glaces que nous stabilisons entre 15 K et 170 K sont bien des glaces de basse densité.

RDF de notre glace TIP4P

Les fonctions de distribution radiale (RDF) (voir 2.1.7) sont calculées pour nos glaces stabilisées pour trois températures : 60 K, 105 K et 170 K. Ces RDF g_{OO} , qui représentent les distances entre deux molécules, à savoir les distances entre leurs atomes d'Oxygène sont montrées figure 2.12.

Cette figure montre que les RDF ont des allures similaires pour les trois températures considérées ce qui révèle une même forme d'organisation structurale locale de la glace.

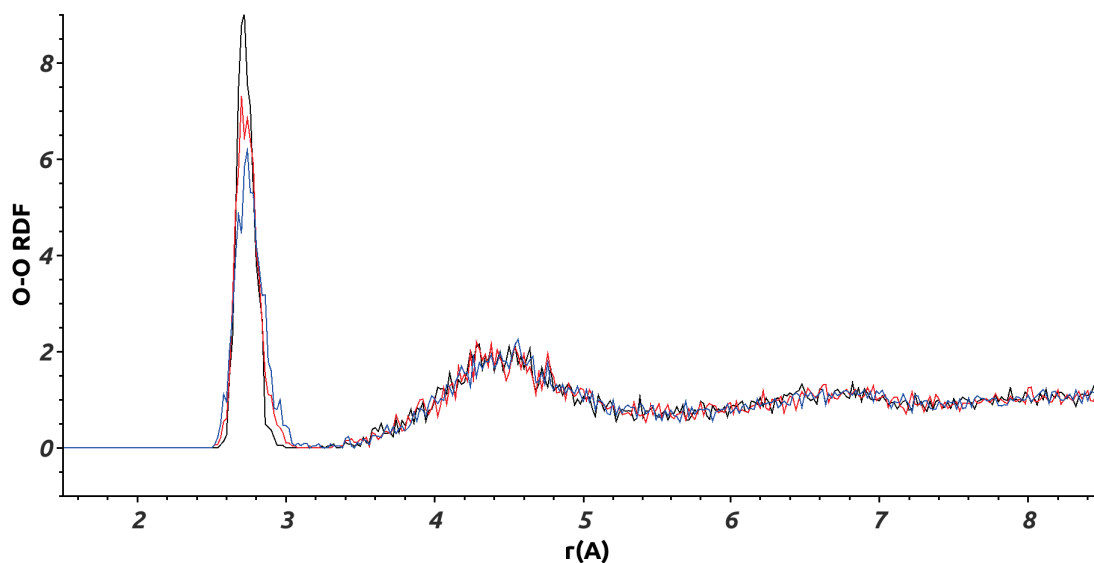


FIGURE 2.12 – O-O RDF de nos glaces TIP4P calculées à trois températures 60 K (en noir), 105 K (en rouge), et 170 K (en bleu)

En effet, le premier pic, relativement fin, témoigne de la présence d'une première couche de solvation autour de chaque molécule d'eau à une distance caractéristique de 2.75 Å. Deux autres pics d'intensités décroissantes sont observés indiquant une perte de structuration globale à longue distance. Cette perte de structuration prouve que notre glace n'a pas une structure cristalline. La similarité de nos RDF avec celles calculées [6][7] et mesurées [76][105] valide notre modèle de glace amorphe, même si la densité est un peu élevée pour les températures inférieures à 60 K (mais toujours inférieure à 1). À signaler que l'intégration du premier pic (Finney et al. [105]) donne un nombre de proches voisins de 3.9, ce qui est significativement inférieur à celui obtenu en phase liquide (4.3) ou en HDA (5.0) [105].

L'augmentation de la température de 60 K et 170 K diminue légèrement la structuration de la glace : cela se voit au léger élargissement des pics qui reflète une désorganisation thermique. Toutefois, la position des pics change très peu même si leur intensité diminue un peu avec la température (surtout visible sur le premier pic) ; à noter que la position du premier creux, représentatif de la séparation nette entre la première et la deuxième couche de solvation, est conservée dans l'intervalle de température considéré.

Extension aux plus hautes températures

Aux plus hautes températures, notre glace TIP4P devrait pouvoir se comporter comme de l'eau surfondue et à 273 K, comme de l'eau liquide. Nous avons calculé les densités

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

de notre glace aux températures de 225 K et 275 K. Elles sont reportées figure 2.11. La densité de notre glace TIP4P augmente avec la température pour atteindre une densité proche de 1 pour des températures de 275 K correspondant à celle de l'eau liquide ce qui est un comportement tout à fait satisfaisant. Les RDF de notre glace à hautes températures, sont montrées sur la figure 2.13.

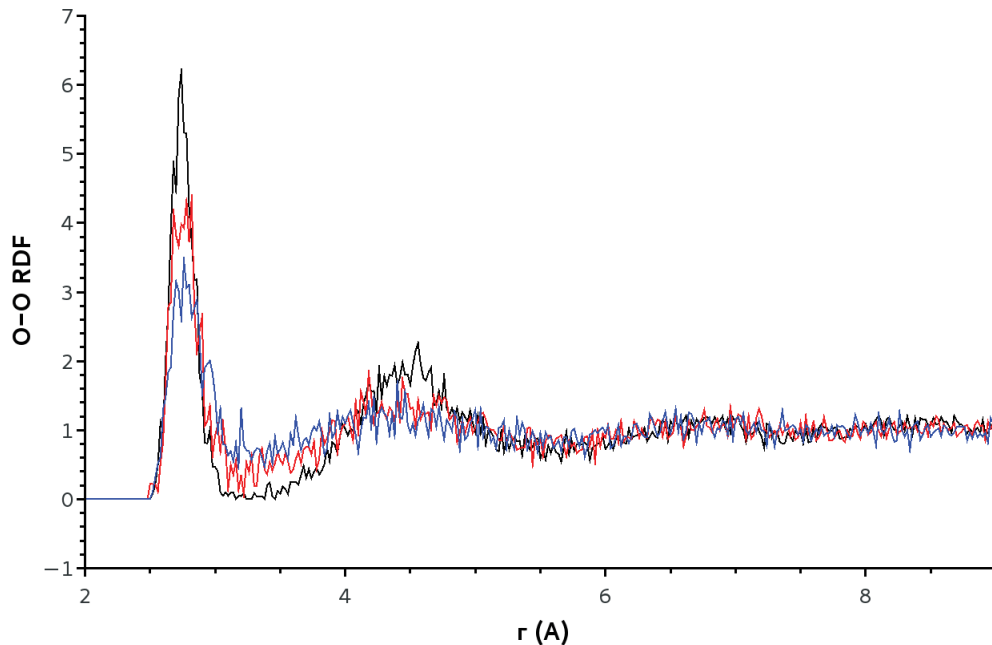


FIGURE 2.13 – O-O RDF de nos glaces TIP4P calculées à trois températures : 170 K (en noir), 225 K (en rouge) et 275 K (en bleu)

Sur la figure 2.13, il est clair qu'au fur et à mesure que la température augmente, la structuration de la RDF diminue : l'intensité du premier pic et du premier minimum diminuent et la courbe à grand rayon s'aplanit. Cette perte de structuration locale de la RDF est signe d'un passage progressif à l'état liquide. Remarquons par ailleurs qu'aucune cristallisation n'est observée, malgré des temps de relaxation importants ($1\mu s$) et contrairement à ce qui est observé expérimentalement. Notre modèle d'eau TIP4P ne permet pas de décrire la cristallisation de la glace.

2.3.2 Influence de la taille de la boîte

Nos études de diffusion de molécules dans une glace LDA ont été réalisées dans des glaces de 350 – 360 molécules d'eau. Cette taille a été évidemment décidée après comparaison avec une glace TIP4P de 540 molécules d'eau, présentée ci-dessous.

Comparaison des densités

La comparaison des densités calculées pour les deux tailles de boîtes est montrée figure 2.14.

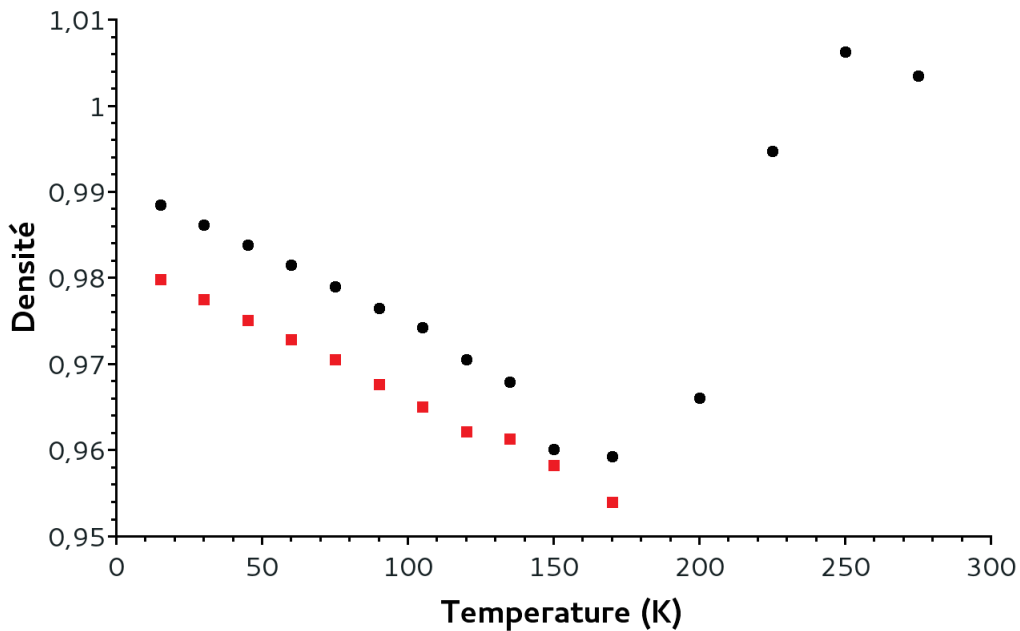


FIGURE 2.14 – Densités de nos glaces TIP4P contenant 350 (en noir) et 540 molécules d'eau (en rouge), calculées en fonction de la température.

La figure 2.14 montre qu'à 170 K les densités de nos deux glaces sont très proches (0.955 et 0.96 respectivement pour les boîtes à 350 et 540 molécules d'eau). Elles suivent la même évolution au cours du refroidissement du système. Toutefois, la densité augmente moins vite pour la glace de 540 molécules d'eau qui reste toujours inférieure à 0.98, alors que la glace de 350 molécules d'eau atteint cette densité à 75 K indiquant probablement que pour les très basses températures ($T < 75$ K) une boîte de 350 molécules d'eau serait trop réduite pour modéliser une glace LDA. Néanmoins comme nous le verrons par la suite (section 2.3.6), nous ne considérons pas comme fiables nos calculs de dynamiques moléculaires en dessous de 90 K, or pour cette température et au delà, les densités de la glace de 350 molécules d'eau même si supérieures à celles de la glace de 540 molécules d'eau, conservent des valeurs raisonnables (< 0.98) justifiant notre choix de nous limiter à une boîte de 350 molécules d'eau pour modéliser notre glace interstellaire.

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

Comparaison des RDF

La comparaison des fonctions de distribution radiale pour les deux tailles de boîtes est montrée figure 2.15.

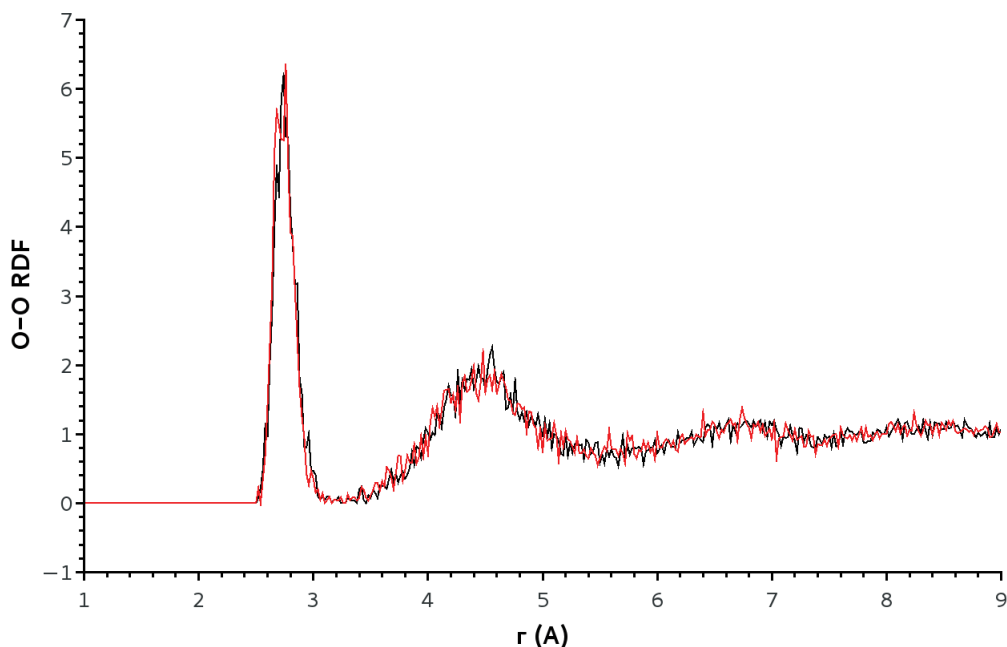


FIGURE 2.15 – O-O RDF calculées à 170 K pour la glace TIP4P de 350 (en noir) et 540 molécules d'eau (en rouge)

Les fonctions de distributions radiales pour les deux tailles de glace sont très similaires ce qui indique que la structure locale de la glace est reproduite de la même façon dans les deux cas. La taille de la boîte de glace a donc peu d'influence sur la RDF.

La boîte de 350 molécules d'eau permet de reproduire correctement la densité et la fonction de distribution radiale d'une glace LDA pour les températures supérieures ou égales à 90 K. Cela nous a conforté dans notre choix de cette taille de boîte pour nos études de diffusions de molécules ; taille qui nous a permis de calculer des trajectoires relativement longues (de quelques μs) ce qui n'aurait pas été possible avec la boîte de 540 molécules d'eau.

2.3.3 Influence du soluté

Il est nécessaire de montrer que nos glaces TIP4P stabilisées avec un soluté en leur sein conservent leurs propriétés de glace LDA. Pour cela, densités et fonction de distribution radiale d'une glace pure TIP4P et d'une glace TIP4P contenant une molécule d'eau TIP3P sont comparées.

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

Nous confirmons la similarité des densités calculées pour la glace pure TIP4P et la glace TIP4P contenant une molécule d'eau TIP3P. Ces densités sont respectivement à 170 K et 60 K de 0.95 et 0.98.

La comparaison des fonctions de distribution radiale reportée figure 2.16 montre aussi que l'ajout d'une molécule soluté ne change pas la structuration locale de la glace.

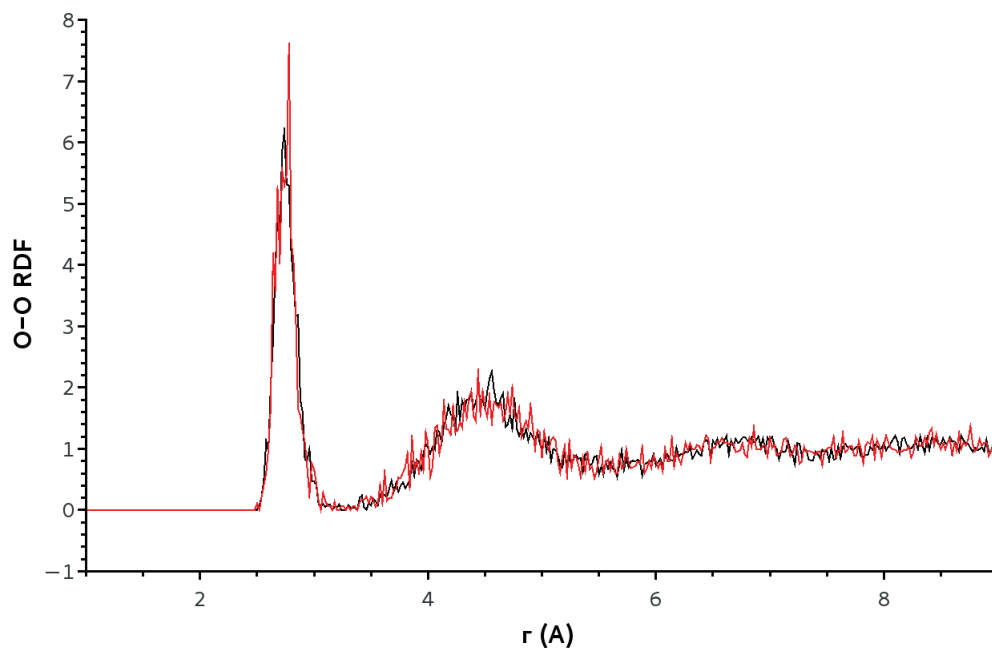


FIGURE 2.16 – O-O RDF calculées à 170 K pour la glace TIP4P pure (en noir) et contenant une molécule d'eau TIP3P (en rouge).

On peut donc attester du caractère LDA de nos glaces simulées avec un soluté en leur centre.

2.3.4 Choix du modèle d'eau TIP4P

Comme dit précédemment, le choix du modèle d'eau est capital pour une simulation correcte à basse température de la glace LDA. Pour cette raison nous avons testé deux des modèles d'eau présentés en section 2.1.2 : le modèle TIP4P choisi pour nous rapprocher du mode opératoire de Martoňák et al. [6][7] et le modèle TIP4PQ/2005 [9][10], considéré bien reproduire la glace cristalline à basses températures, spécialement en terme de densité.

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

Comparaison des densités avec TIP4PQ/2005

Les densités calculées pour les structures relaxées en utilisant les deux modèles d'eau différents sont reportées sur la figure 2.17.

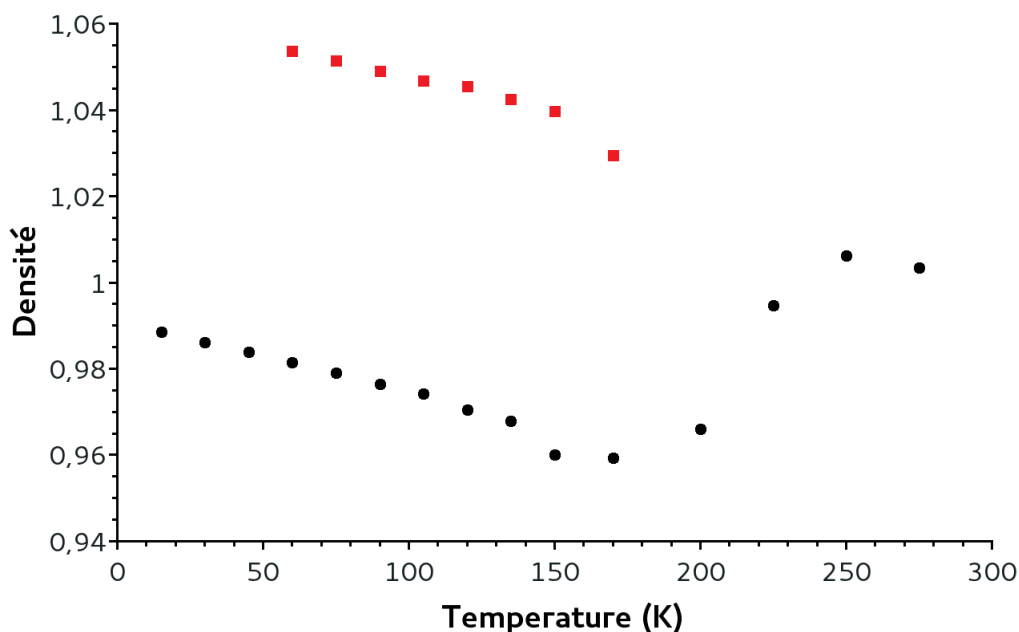


FIGURE 2.17 – Comparaison des courbes de densité pour les deux modèles d'eau TIP4P (en noir) et TIP4PQ/2005 (en rouge)

Cette figure montre que les densités obtenues sont très différentes pour les deux modèles d'eau. Le recuit simulé, dans le cas de TIP4PQ/2005 donne des densités supérieures à 1 à toutes les températures considérées alors que le modèle TIP4P donne des densités de 0.96 à 0.98 de 170 K à 60 K. Or, les contraintes observationnelles et expérimentales suggèrent que les glaces interstellaires ont des densités avoisinant 0.95. Ces contraintes expliquent notre choix du modèle d'eau TIP4P pour modéliser les glaces LDA interstellaires.

Comparaison des RDF

Les RDF obtenues pour les deux modèles d'eau sont reportées sur la figure 2.18, illustrées ici pour la seule température de 60 K, les autres températures montrant le même comportement.

Dans un premier temps, on constate que ces deux courbes ont des formes présentant le même nombre de pics de largeurs comparables. Toutefois, la position des pics est différente. En effet, les pics dans le cas de TIP4PQ/2005 sont déplacés vers des

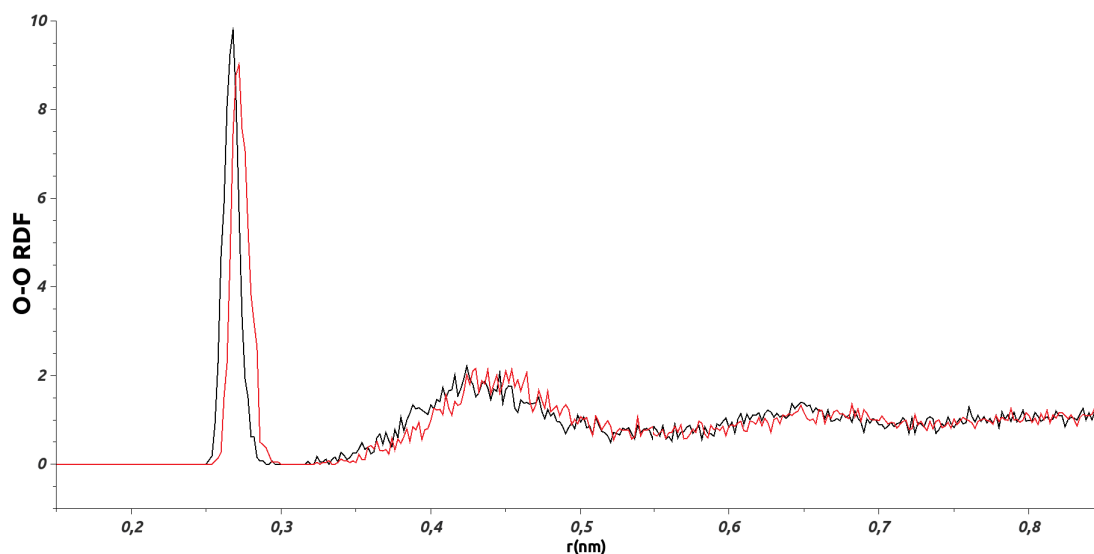


FIGURE 2.18 – O-O RDF calculées, à 60 K, pour une glace TIP4P (en rouge) ou TIP4PQ/2005 (en noir).

distances plus petites (distances inférieures à 2.75 \AA , pour le premier), ce qui éloigne le modèle TIP4PQ/2005 des valeurs expérimentales obtenues pour les glaces LDA [76][105]. Cette différence s'explique par ces charges portées par les atomes : en effet, dans le modèle TIP4PQ/2005, les charges sur l'atome fictif M et sur les atomes d'Hydrogènes sont supérieures à celles de TIP4P ce qui a pour conséquence de réduire la distance d'équilibre entre deux molécules d'eau (donc la position de la première couche de solvation) en raison de l'augmentation de l'interaction électrostatique. Les différences de densité observées pour les deux modèles d'eau peuvent s'expliquer de la même manière. Nos tests calculatoires indiquent clairement que le modèle le plus propice à reproduire la glace LDA est le modèle TIP4P. Certes, la comparaison est pauvre étant donné qu'elle n'est faite ici que sur les deux modèles TIP4P et TIP4PQ/2005. Cependant, les autres variantes de TIP4P sont toutes caractérisées par des charges plus importantes sur les atomes (voir section 2.3.4) ; on peut donc s'attendre à un comportement de ces variantes similaires à TIP4PQ/2005, ce qui justifie notre choix du modèle d'eau TIP4P.

2.3.5 Compacité de la glace

Une analyse plus fine de notre glace LDA nous a permis de nous assurer qu'elle ne contenait pas de pores. Elle est décrite ci-dessous.

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

Programme SURFNET

Pour rechercher l'existence de pores dans notre glace, nous avons utilisé le programme SURFNET [11] pour analyser nos boîtes de simulation. La procédure débute par la définition d'une grille de points à l'intérieur de celles-ci ; à chaque nœud de la grille, le programme fait grossir une petite sphère en augmentant progressivement son rayon jusqu'à ce que la sphère rencontre un atome, moment à partir duquel la bulle s'arrête de grossir et où le rayon est noté. La sortie du programme est donc une liste de tailles de bulles correspondant aux nœuds de la grille et parmi lesquelles seules sont sélectionnées les bulles ayant les tailles voulues (définies par l'utilisateur).

Recherche des pores dans notre glace TIP4P

L'application du programme SURFNET à notre glace TIP4P est illustrée sur la figure 2.19.

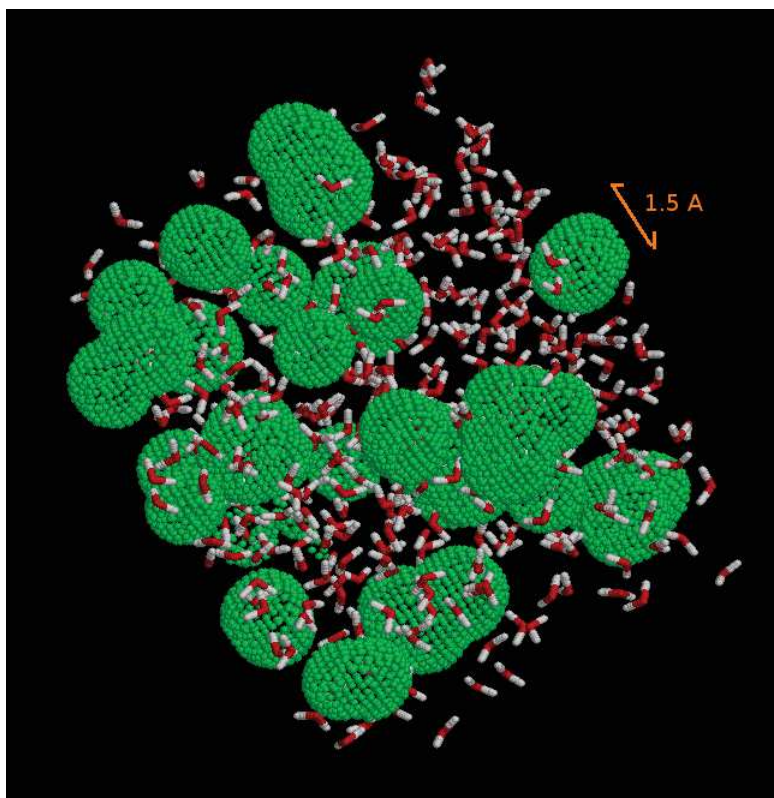


FIGURE 2.19 – Illustration de notre glace TIP4P à 170 K. Les bulles calculées par la procédure SURFNET sont représentées par les sphères vertes.

Lors de la procédure, aucune limite maximale de la taille des bulles n'a été donnée mais seules celles de rayon supérieur à 1 Å ont été considérées ; étant donné que la

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

distance moyenne entre deux molécules d'eau est de 2.75 Å, toutes les bulles possibles sont donc détectées, notamment celles correspondant aux sites interstitiels du réseau de molécules d'eau.

La figure 2.19 montre que la majorité des bulles sont de taille relativement faible, avec des rayons caractéristiques de 1.5 Å, ce qui correspond plus à un léger étirement d'un site interstitiel entre deux molécules d'eau qu'à un pore pour lequel on s'attendrait à des rayons supérieurs à 2.8 Å.

Estimation de la distribution des bulles

Afin d'obtenir une estimation plus précise de la distribution des bulles en fonction de leur taille, le calcul de leur répartition dans la glace est effectuée pour une trajectoire de 500 ns analysant toutes les structures. Les histogrammes normalisés des nombres de bulles de même rayon ou volume sont donnés sur les figures 2.20 et 2.21 à deux températures différentes (170 K et 105 K).

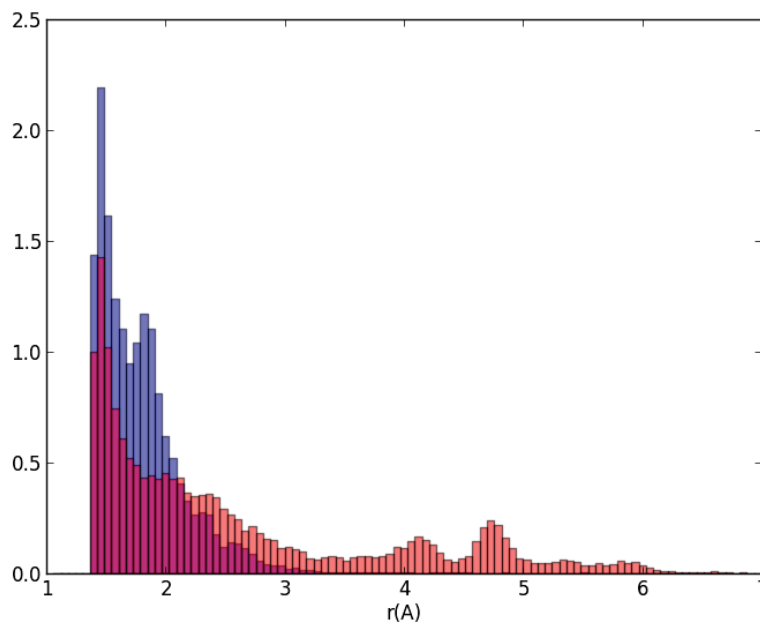


FIGURE 2.20 – Distribution normalisée des rayons des cavités (en Å) à 170 K en rouge et 105 K en bleu.

Les distributions des figures 2.20 et 2.21 confirment bien que la majorité des bulles sont petites et se créent statistiquement lors du mouvement du réseau d'eau. Plus la température est haute cependant, plus on observe des bulles de taille plus grande,

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

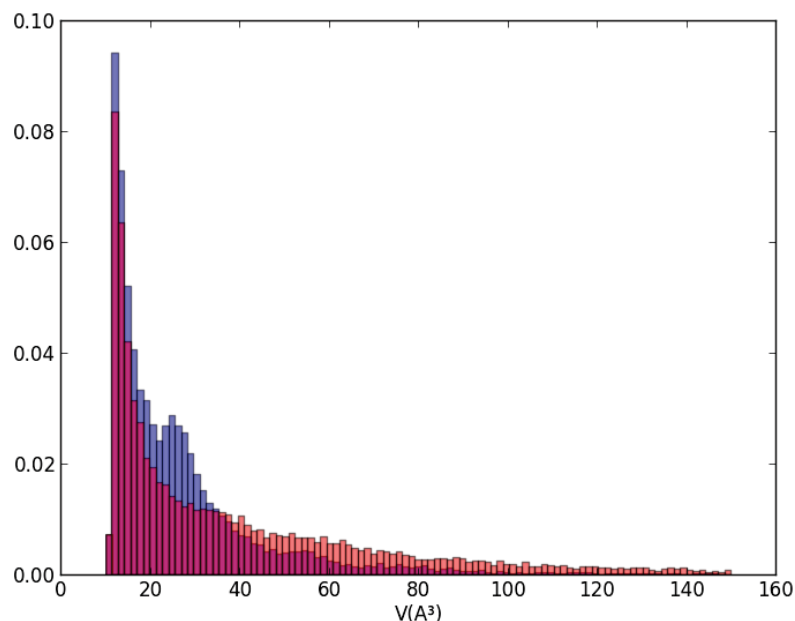


FIGURE 2.21 – Distribution normalisée des volumes des cavités (en Å³) à 170 K en rouge et 105 K en bleu.

ce qui peut s'interpréter par des mouvements caractéristiques plus grands pouvant ouvrir des bulles plus grosses.

Le calcul de la distribution en taille des bulles dans notre glace simulée nous permet de conclure qu'elle ne possède pas de pores, se caractérisant par la présence d'un état de surface pouvant jouer le rôle de "surface catalytique".

2.3.6 Analyse du déplacement carré moyen

Une première analyse de nos trajectoires de dynamique moléculaire est obtenue à partir du tracé du déplacement carré moyen (MSD *mean square displacement*) des molécules. Celui-ci décrit le mouvement statistique des molécules, à savoir la distance entre leur position à l'instant t et de celle de départ. Ce déplacement carré moyen est calculé au moyen de l'équation 2.27 introduite section 2.1.7. Il est obtenu, sauf contre-indication, par le module *gmsd* du logiciel GROMACS.

Dépendance en fonction de la température du déplacement carré moyen

La première glace analysée est tout naturellement notre glace TIP4P. Le déplacement carré moyen obtenu pour des trajectoires de $1\mu\text{s}$ est tracé séparément pour les différentes gammes de températures. Pour ce système, le MSD est moyenné pour toutes les molécules d'eau du système.

Pour les températures entre 15 K et 90 K, les MSD sont donnés figure 2.22.

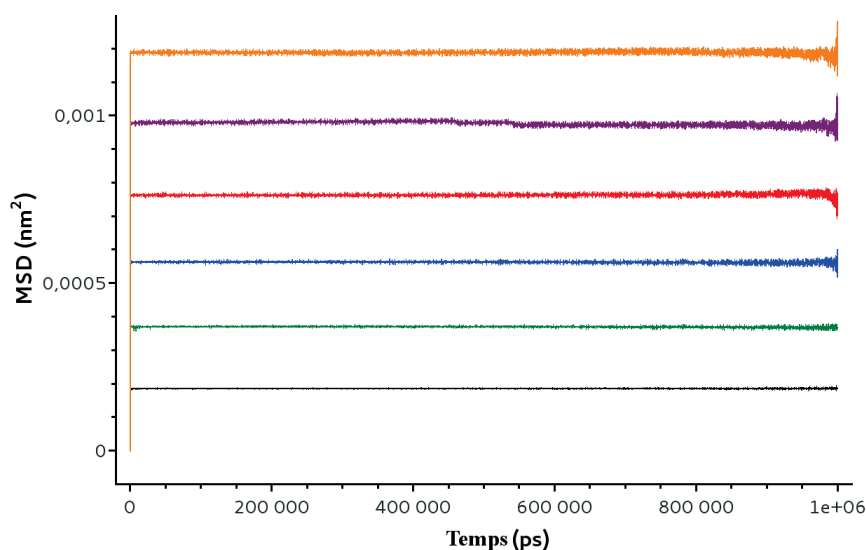


FIGURE 2.22 – Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de $1\mu\text{s}$ pour la glace TIP4P, à 15 K en noir, 30 K en vert, 45 K en bleu, 60 K en rouge, 75 K en violet et 90 K en orange.

Sur cette figure, le tracé des MSD à basse température montre une variation infime du MSD en fonction du temps. Ces tracés *plats* indiquent ici une pente trop faible pour être correctement calculée sur les échelles de temps que nous avons utilisées ici ; ce qui équivaut évidemment à un déplacement moléculaire trop faible. Les échelles de temps de nos simulations nous imposent ici une température minimale en dessous de laquelle on ne peut calculer de MSD. Il faut remarquer que le premier pas de la dynamique montre un déplacement initial se corrélant très bien à la température ce qui montre une rapide thermalisation du système.

De manière similaire, les MSD calculés pour les températures entre 90 K et 135 K, sont reportés figure 2.23.

Sur cette figure, dès que les températures dépassent 90 K, on peut détecter des déplacements carrés moyens statistiques fiables. Il ressort de ces courbes un comportement globalement linéaire sur le centre de la dynamique (entre 200000 ps et 600000 ps)

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

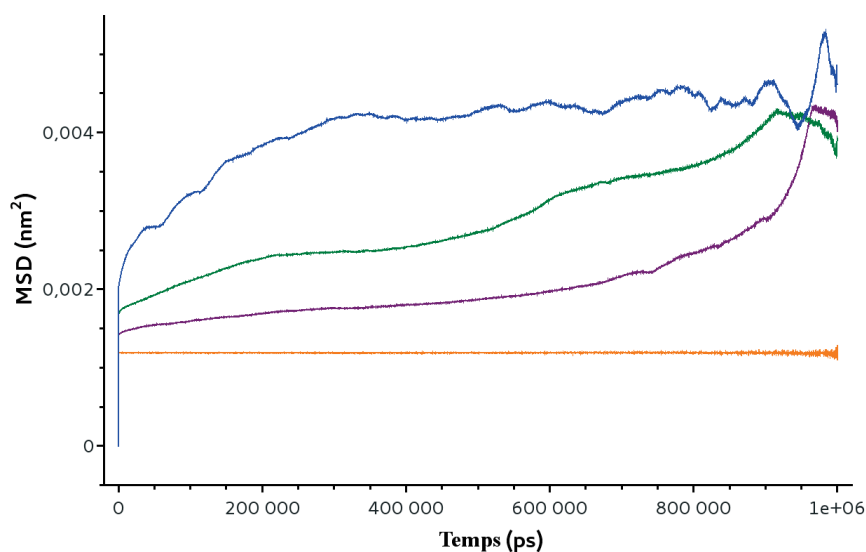


FIGURE 2.23 – Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de $1\mu\text{s}$ pour la glace TIP4P, à 90 K en orange, 105 K en violet, 120 K en vert et 135 K en bleu

permettant de calculer un coefficient de diffusion par ajustement avec la relation 2.28. L'écart à la linéarité de ces courbes, de nature statistique, imposera cependant des barres d'incertitudes relativement importantes.

Les MSD calculés aux températures de 135 K à 170 K, sont montrés sur la figure 2.24.

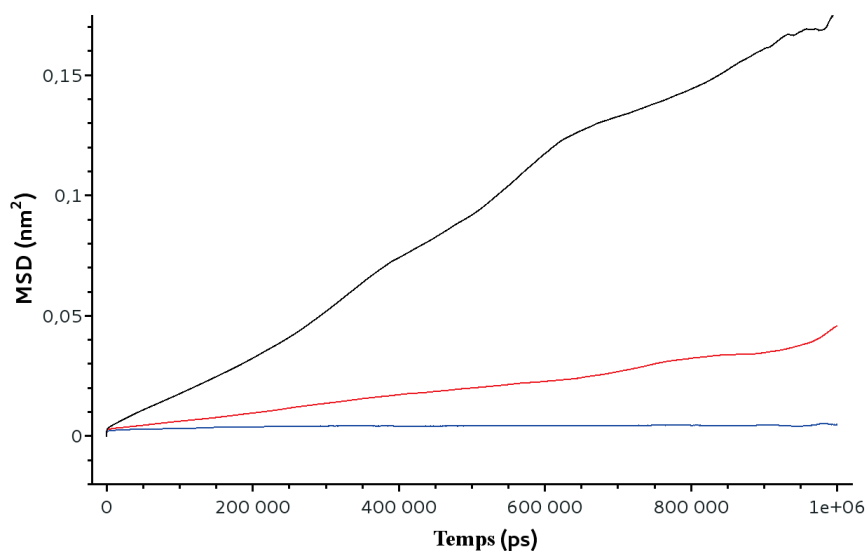


FIGURE 2.24 – Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de $1\mu\text{s}$ pour la glace TIP4P, à 135 K en bleu, 150 K en rouge, et 170 K en noir

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

Le caractère linéaire du MSD est évident sur cette figure 2.24. On observe également une augmentation de la pente en fonction de la températures ce qui laisse à penser à une augmentation similaire du coefficient de diffusion avec la température. Ici, les pentes étant clairement faciles à ajuster, on s'attend à déduire un coefficient de diffusion avec un bon indice de confiance.

L'analyse des MSD des molécules d'eau dans la glace TIP4P nous montre que 90 K est la température limite en dessous de laquelle il est difficile d'en étudier le mouvement probablement en raison de trajectoires trop courtes pour ces températures inférieures à 90 K.

Comparaison du déplacement carré moyen des molécules solutés

Nous comparons les déplacements statistiques des différents solutés étudiés (H_2O , NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO) dans notre glace TIP4P. Les MSD calculés à partir de simulations de $5\mu s$ à 170 K sont tracés sur la figure 2.25.

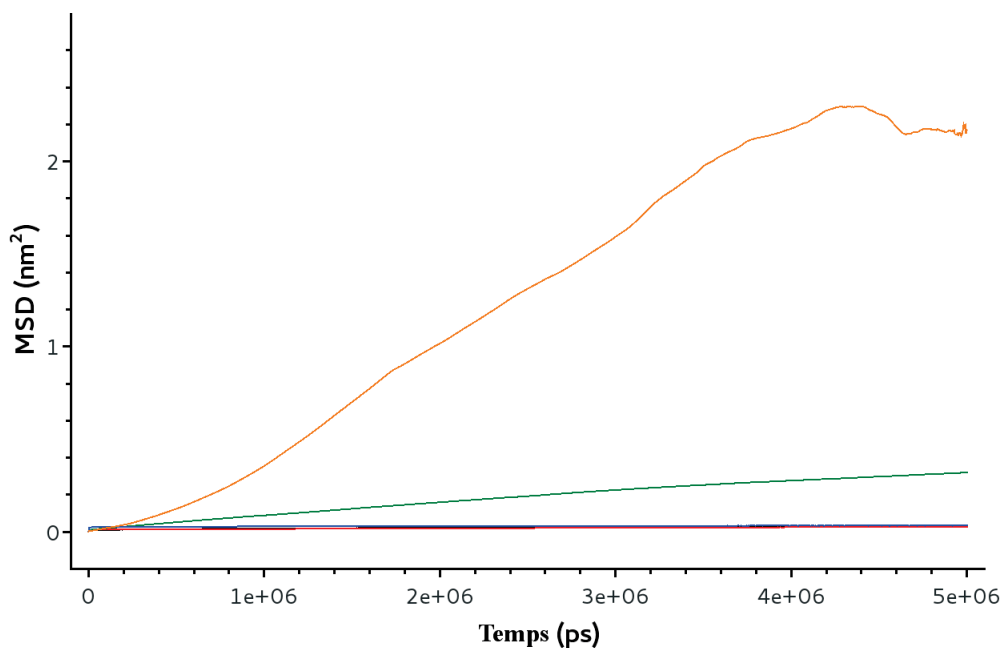


FIGURE 2.25 – Déplacements carrés moyens en fonction de la longueur de la simulation obtenus à partir des trajectoires de $5\mu s$ pour la glace TIP4P, à 170 K, et pour les molécules solutés : H_2O (TIP3P) en orange, NH_3 en vert, CO en rouge, CO_2 en bleu et H_2CO en noir

Sur cette figure, il est clair que les MSD sont différents, mais conservent un caractère linéaire. L'eau et l'ammoniac semblent se déplacer statistiquement plus facilement que CO_2 , CO et H_2CO , qui ont un déplacement sensiblement similaire. Ceci peut

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

s'expliquer par l'interaction plus forte de l'eau et de l'ammoniac avec le réseau de la glace grâce aux liaisons hydrogènes, tendant à stimuler leur mouvement ; cette différence devrait se manifester par un coefficient de diffusion plus important. En effet, il est naturel d'imaginer que le mécanisme de diffusion au sein de ces glaces se fait via la formation des interstices montrés plus haut, qui libéreront de la place pour un mouvement de proche en proche ; ce mouvement, sera ainsi naturellement motivé par de plus fortes interactions avec le réseau (et donc par la présence de liaison hydrogènes), permettant une meilleure approche dans l'interstice.

Application de la méthode de réduction des erreurs statistiques : MSD à partir du code StiCS

Afin de tester notre méthode *gmsd* pour le calcul du déplacement carré moyen et d'évaluer le manque de statistique, pour ce même calcul, le code STiCS a été utilisé comme une méthode alternative. Le déplacement carré moyen calculé par le code StiCS à 170 K sur la trajectoire de $5\mu\text{s}$ effectuée sur la boîte contenant une molécule d'eau TIP3P dans la glace TIP4P est donné figure 2.26.

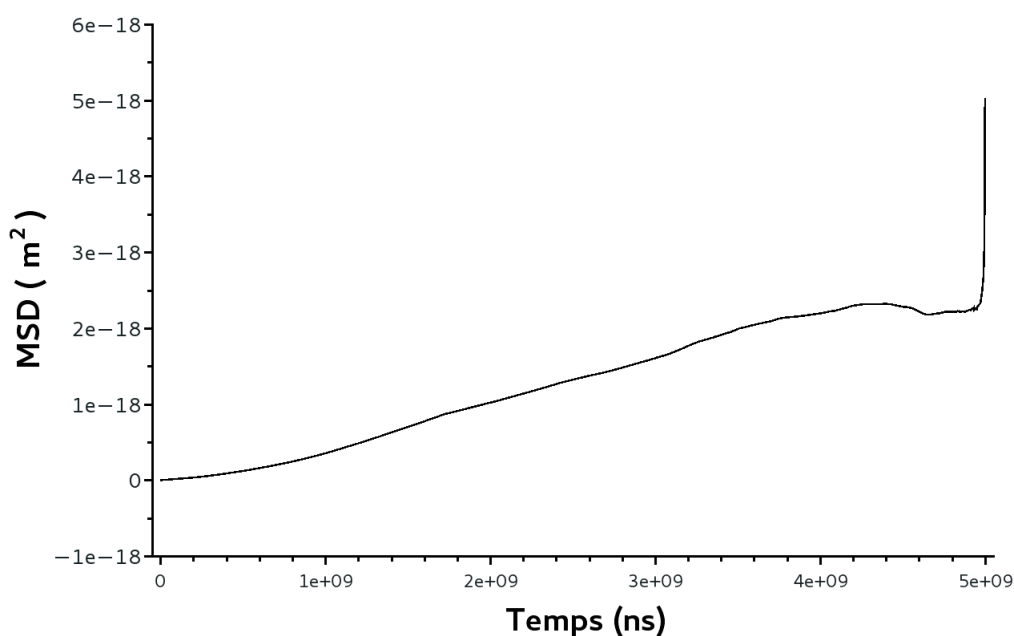


FIGURE 2.26 – Déplacement carré moyen en fonction du temps calculé avec le code STiCS sur des trajectoires de $5\mu\text{s}$ pour la boîte de simulation contenant une molécule d'eau TIP3P dans la glace TIP4P à 170 K

Cette figure montre un déplacement carré moyen linéairement dépendant du temps au moins dans la partie centrale de la courbe i.e entre $1\mu\text{s}$ et $4\mu\text{s}$. Ceci est moins vrai pour les parties extrêmes entre $0\mu\text{s}$ et $1\mu\text{s}$ et $4\mu\text{s}$ et $5\mu\text{s}$ correspondant aux calculs

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

pour lesquels la statistique est la plus faible.

Il faut mentionner que le calcul des MSD à basses températures par le code STICS montre comme présenté section 2.3.6, plusieurs régimes de température. En effet de 120 K à 170 K, le comportement linéaire est clair alors qu'à plus basses températures, le MSD devient plat et sort peu du bruit statistique. STiCS présente donc le même inconvénient que la méthode *gmsd*, à savoir un mauvais traitement des basses températures, avec en plus une température en-dessous de laquelle les MSD ne sont plus significatifs plus haute (120 K) qu'avec *gmsd* (90 K) (voir section 2.3.6). Pour cette raison nous avons utilisé pour nos calculs de diffusion les MSD obtenus à partir du code *gmsd*.

2.3.7 Auto-diffusion et diffusion de l'eau

Nos premiers calculs de diffusion ont été réalisés pour la diffusion des molécules d'eau TIP4P de la glace TIP4P i.e l'auto-diffusion des molécules d'eau de la glace ainsi que pour la diffusion d'une molécule d'eau TIP3P dans la glace TIP4P i.e diffusion de H_2O dans la glace TIP4P. Les résultats obtenus sont présentés et comparés, pour en tirer les conclusions idoines.

Auto-diffusion dans la glace l'eau

Pour le calcul de l'auto-diffusion des molécules d'eau de la glace, des trajectoires de $1\mu s$ sont calculées et les coefficients de diffusion sont déduits à différentes températures à partir des MSD (voir section 2.29). Nous ne reportons nos résultats que pour les températures supérieures à 60 K, pour des raisons déjà invoquées précédemment en section 2.3.6, à savoir un MSD perdu dans le bruit de fond en dessous de cette température. Ces résultats sont montrés figure 2.27, y compris ceux à hautes températures ($T > 170$ K).

Les incertitudes sur nos calculs d'auto-diffusion sont reportées figure 2.27 et table 2.10. La figure 2.27 montre que les coefficients d'auto-diffusion décroissent quand la température décroît comme on peut s'y attendre; en effet, plus la température diminue, plus le libre parcours moyen moléculaire et donc le coefficient de diffusion diminuent.

Les incertitudes données en table 2.10 sont du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion calculés pour $T < 170$ K; par contre, pour $T > 170$ K, ces incertitudes sont de l'ordre de 10 % des valeurs des coefficients de diffusion.

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

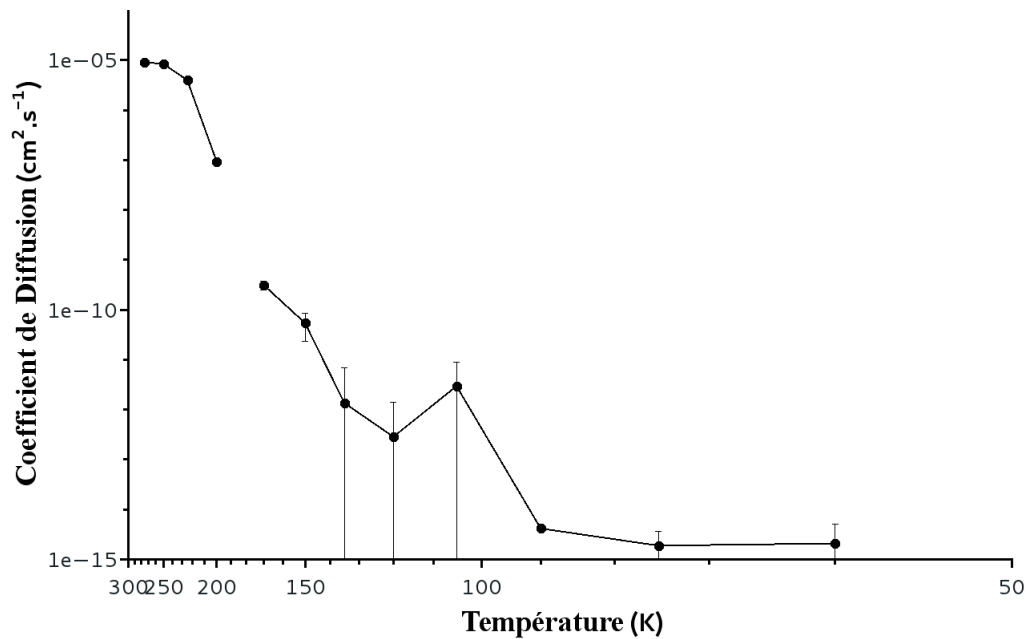


FIGURE 2.27 – Coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace TIP4P calculés pour 1 μ s de dynamique moléculaire pour des températures allant de 60 K à 275 K

| Température (K) | D TIP4P pur (cm ² .s ⁻¹) | Incertitude (cm ² .s ⁻¹) |
|-----------------|---|---|
| 60 | 2.1.10 ⁻¹⁵ | 3.0.10 ⁻¹⁵ |
| 75 | 1.9.10 ⁻¹⁵ | 1.8.10 ⁻¹⁵ |
| 90 | 4.16.10 ⁻¹⁵ | 4.10 ⁻¹⁷ |
| 105 | 3.0.10 ⁻¹² | 5.9.10 ⁻¹² |
| 120 | 2.9.10 ⁻¹² | 1.1.10 ⁻¹² |
| 135 | 1.4.10 ⁻¹² | 5.5.10 ⁻¹² |
| 150 | 5.4.10 ⁻¹¹ | 3.1.10 ⁻¹¹ |
| 170 | 3.2.10 ⁻¹¹ | 6.4.10 ⁻¹¹ |
| 200 | 9.2.10 ⁻⁸ | 1.1.10 ⁻⁰⁸ |
| 225 | 4.0.10 ⁻⁶ | 7.10 ⁻⁰⁷ |
| 250 | 8.4.10 ⁻⁶ | 6.10 ⁻⁰⁷ |
| 275 | 9.1.10 ⁻⁶ | 6.10 ⁻⁰⁷ |

TABLE 2.10 – Coefficients d’auto-diffusion de l’eau calculés pour la glace LDA sur des trajectoires de 1 μ s et donnés avec leurs incertitudes

Deux régimes sont visibles : le premier pour les températures comprises entre 170 K et 90 K, avec une évolution linéaire des coefficients de diffusion, de pente relativement importante ; et le second pour des températures basses ($T < 90$ K), avec des coefficients de diffusion relativement constants. Alors que le premier domaine est représentatif d’un comportement physique réaliste que nous ajusterons plus tard

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

par une loi d'Arrhenius afin de caractériser énergétiquement la courbe de diffusion ; le second régime est à notre avis le résultat d'un artefact calculatoire. En effet, si le mouvement statistique effectué au cours de la diffusion devient trop petit et comparable au mouvement effectué par une molécule durant un pas de la simulation, alors il devient difficile voire impossible de le mesurer correctement ce qui conduit à sa surévaluation et donc aussi à celle du coefficient de diffusion. Nous signalons que nous utiliserons notre courbe d'auto-diffusion ci-dessus pour analyser nos calculs de diffusion de H_2O , NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO dans la glace TIP4P.

Influence de la taille du système

Nos coefficients d'auto-diffusion dans la glace TIP4P de 540 molécules d'eau sont reportés figure 2.28 et sont comparés aux coefficients d'auto-diffusion calculés pour la glace TIP4P de 350 molécules d'eau.

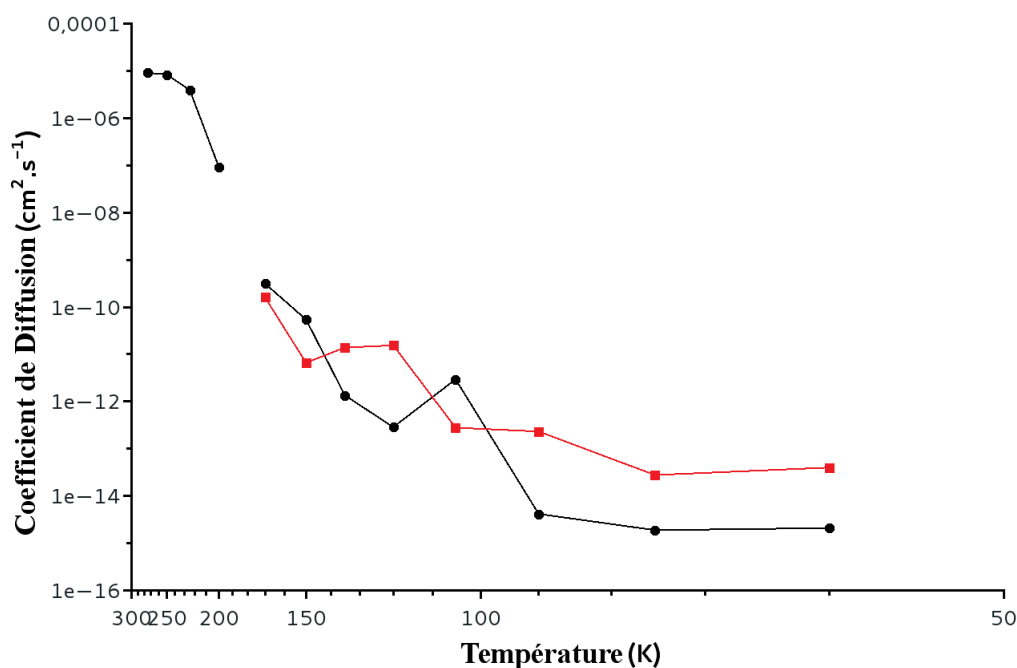


FIGURE 2.28 – Coefficients d'auto-diffusion pour une glace LDA contenant 350 molécules d'eau (en noir) et 540 (en rouge), calculés pour $5\mu s$ de dynamique moléculaire. Ces résultats sont tracés entre 60 K et 275 K

Les deux courbes présentent le même comportement linéaire entre 90 K et 170 K. À basse température, on observe un plateau similaire avec cependant des coefficients de diffusion d'un ordre de grandeur plus importants dans le cas de glace de 540 molécules d'eau.

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

Sur la gamme de température 90 K et 170 K, notre système de référence de 350 molécules d'eau TIP4P est donc de taille suffisante pour traiter de la diffusion d'une molécule.

Auto-diffusion dans la glace cristalline

À des fins comparatives, nous avons aussi calculé l'auto-diffusion des molécules d'eau dans une glace cristalline TIP4P. Les résultats sont montrés figure 2.29.

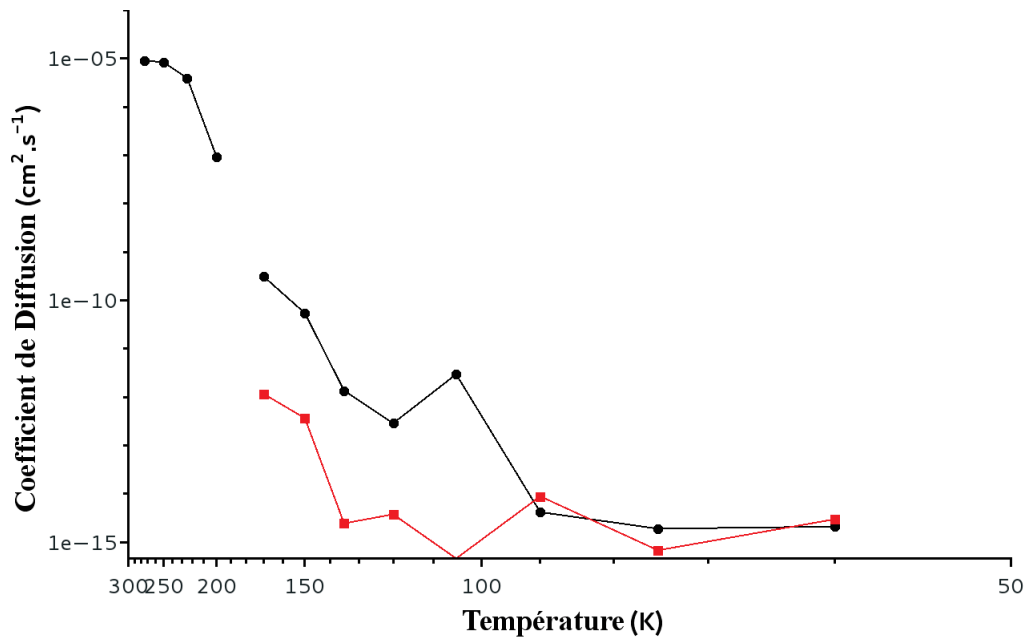


FIGURE 2.29 – Coefficients d'auto-diffusion de l'eau pour la glace amorphe LDA (en noir) et la glace cristalline Ih (en rouge), calculés pour 1 μ s de dynamique moléculaire. Ces résultats sont tracés entre 60 K et 275 K

Sur cette figure, deux zones se dessinent. Pour les températures basses en-dessous de 90 K, les coefficients d'auto-diffusion (reportés en table 4.1 du chapitre 4) pour la glace amorphe et la glace cristalline sont très similaires ; la présence d'un même plateau prouve une fois de plus que la diffusion à ces températures ne peut être décrite de façon fiable. Aux plus hautes températures, entre 90 K et 170 K, les coefficients d'auto-diffusion obtenus pour la glace cristalline sont largement inférieurs à ceux obtenus pour la glace amorphe (d'un facteur 100 en moyenne), ce qui n'est pas surprenant. En effet, le réseau cristallin est moins flexible et donc les molécules moins mobiles que dans la glace amorphe. Le déplacement caractéristique des molécules dans la glace cristalline est donc plus faible, d'où des valeurs plus basses de coefficients de diffusion. Par ailleurs la pente des courbes d'auto-diffusion dans cette gamme de température étant similaire, un même mécanisme de diffusion pourrait être suggéré.

Diffusion d'une molécule d'eau TIP3P dans la glace TIP4P

Afin de nous assurer que nos calculs de diffusion d'une molécule dans la glace TIP4P sont de fiabilité similaire à nos calculs d'auto-diffusion de l'eau, nous avons calculé la diffusion d'une molécule d'eau TIP3P dans la glace TIP4P pour comparaison. Pour compenser le manque de statistique dû au fait que nous suivons dans le cas présent le déplacement d'une seule molécule d'eau (au lieu des 350 dans le cas de l'auto-diffusion) nous avons effectué une dynamique plus longue de $5\mu\text{s}$. Les coefficients de diffusion obtenus sont reportés figure 2.30.

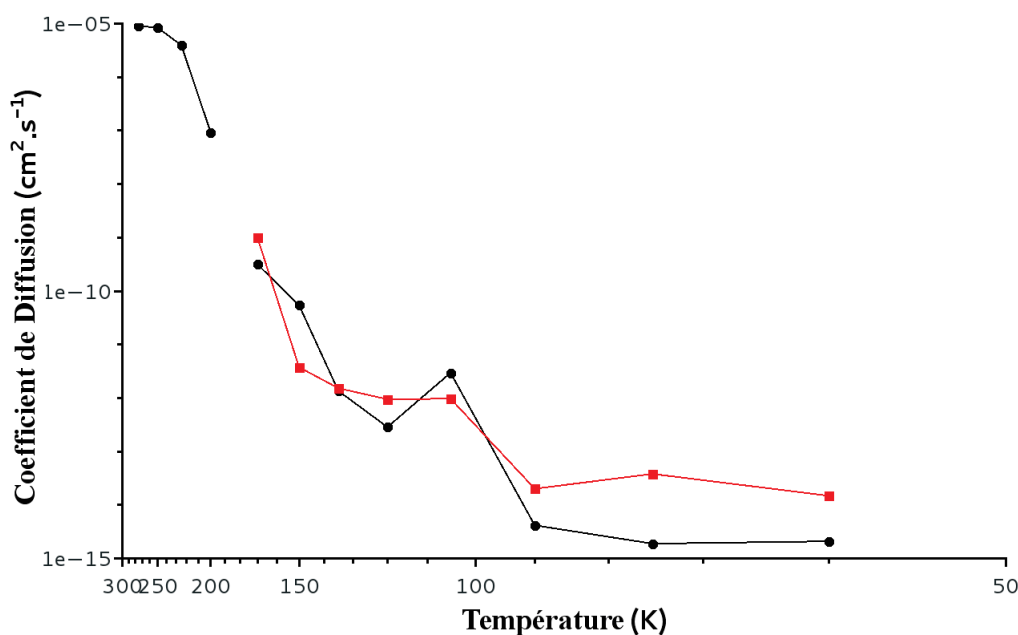


FIGURE 2.30 – Coefficients de diffusion d'une molécule d'eau TIP3P dans une glace TIP4P, calculés pour $5\mu\text{s}$ de dynamique moléculaire (en rouge) comparés aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau (en noir) dans la glace TIP4P. Ces résultats sont tracés entre 60 K et 275 K

Cette figure montre que les courbes des coefficients d'auto-diffusion de l'eau et de diffusion de l'eau ont le même comportement. Les coefficients de diffusion ont des valeurs semblables avec une tendance linéaire similaire. Le même plateau est observé pour des basses températures : $T < 90$ K. La dynamique plus longue de $5\mu\text{s}$ a donc compensé le fait qu'une seule molécule d'eau diffuse. Cette comparaison satisfaisante valide de façon plus générale notre approche de calcul de coefficients de diffusion d'une molécule dans une glace TIP4P.

Par ailleurs, les incertitudes sur nos calculs de diffusion de l'eau dans la glace TIP4P (reportées en table 4.1 du chapitre 4) sont comparables à celles obtenues dans le cas de l'auto-diffusion montrées table 2.10, à savoir du même ordre de grandeur que les

2.3. Résultats de nos simulations de dynamique moléculaire classique dans une glace LDA

coefficients de diffusion pour $T \leq 170$ K.

2.3.8 Diffusion des molécules NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO dans une glace LDA

Coefficients de diffusion

Nos coefficients de diffusion pour les molécules : NH_3 , CO , CO_2 , et H_2CO ; calculés dans la glace TIP4P de 350 – 360 molécules d'eau (le nombre exact dépendant du système) sont reportés figure 2.31 avec la courbe d'auto-diffusion de l'eau dans la même glace, pour comparaison. Ces coefficients de diffusion sont reportés entre 90 K et 170 K, i.e. la gamme de température fiable de nos simulations.

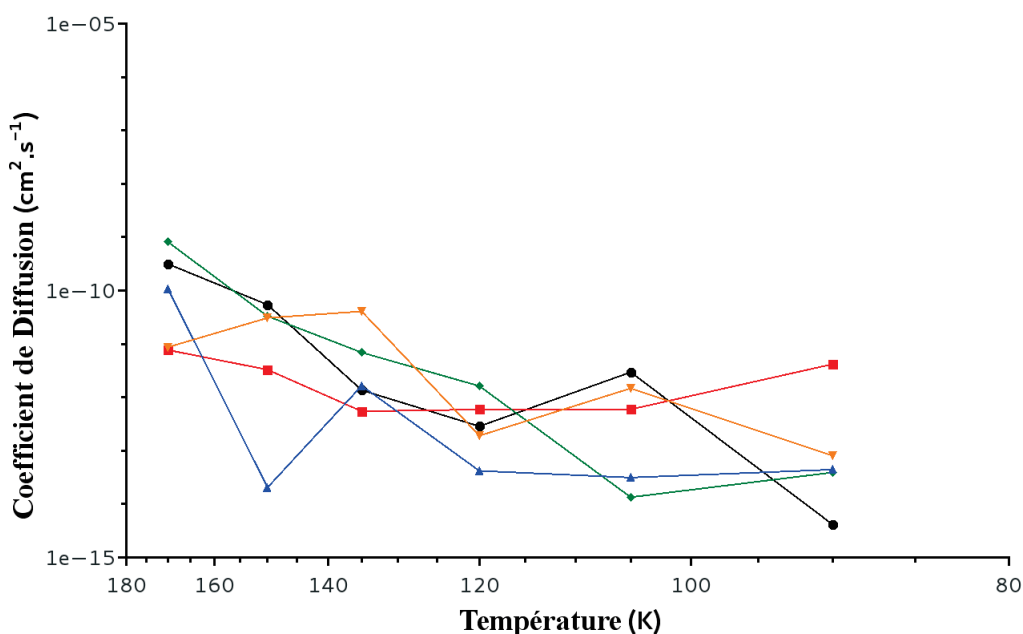


FIGURE 2.31 – Coefficients de diffusion de NH_3 (en vert), CO (en bleu), CO_2 (en rouge) et H_2CO (en orange) calculés pour $5\mu s$ de dynamique moléculaire dans la glace TIP4P. Les coefficients d'auto-diffusion pour la glace TIP4P sont reportés pour comparaison (en noir). Ces résultats sont tracés entre 90 K et 170 K

Cette figure montre des courbes de coefficients de diffusion similaires pour les différentes espèces sur la gamme de température considérée. En outre, tous les coefficients de diffusion suivent la courbe d'auto-diffusion. Bien que les coefficients de diffusion des molécules puisse être significativement différents d'un ou deux ordres de grandeur pour une température donnée, leur dépendance en fonction de la température montre une tendance similaire. Pour les hautes températures de 150 et 170 K, pour lesquelles la précision sur nos calculs est la meilleure, on peut observer des coefficients

Chapitre 2. Modélisation de la diffusion par dynamique moléculaire classique

de diffusion légèrement supérieurs pour l'ammoniac et l'eau, comme précédemment anticipé au regard des MSD en section 2.3.6

Comparaison avec la diffusion en glace cristalline

Les coefficients de diffusion de l'ammoniac dans notre glace LDA TIP4P et dans la glace cristalline Ih TIP4P sont reportés figure 2.32 avec toujours nos résultats d'auto-diffusion en glace cristalline et amorphe, pour comparaison.

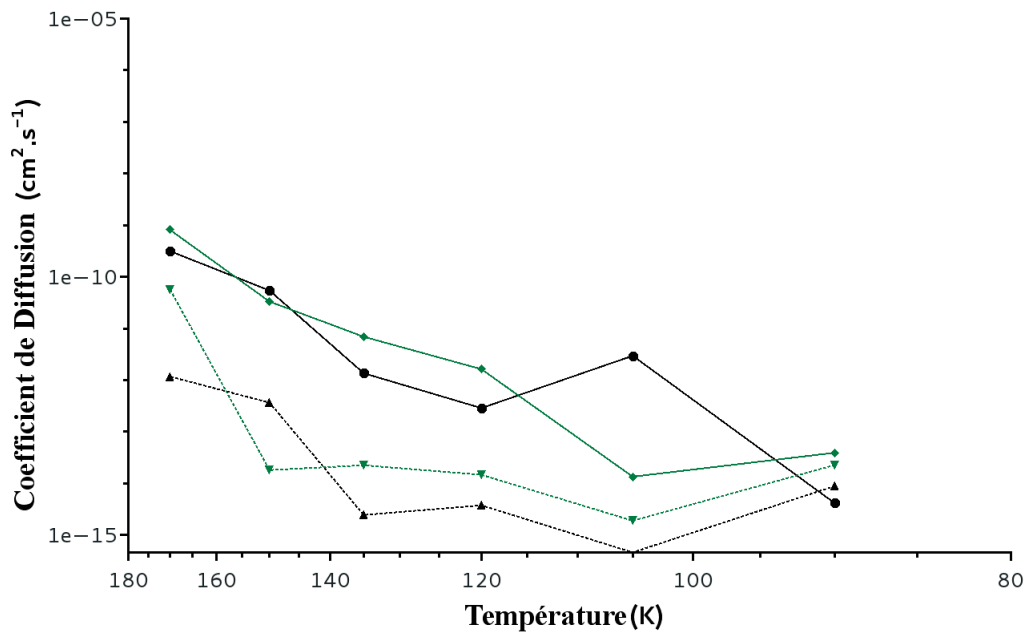


FIGURE 2.32 – Coefficients de diffusion de NH_3 (en vert) et d'auto-diffusion de l'eau (en noir) dans une glace amorphe LDA (en traits pleins) ou cristalline Ih (en pointillés) calculés pour $1\mu s$ de dynamique moléculaire pour TIP4P et $5\mu s$ pour NH_3 . Ces résultats sont tracés entre 90 K et 170 K

Les coefficients de diffusion de l'ammoniac présentés figure 2.31 sont similaires aux coefficients d'auto-diffusion de l'eau, et ce dans les deux types de glaces ; par ailleurs, le même facteur 100 entre les valeurs de diffusion en glace amorphe et cristalline est observé pour l'ammoniac. Comme précédemment observé en section 2.3.7, les coefficients de diffusion tendent tous vers une valeur plateau correspondant à notre limite de mesure.

Nous discutons les résultats de nos calculs de diffusion et les comparons à l'expérience dans le chapitre 4.

3 Étude expérimentale de la diffusion

Ce chapitre est dédié à la présentation de l'expérience que nous avons mis en œuvre pour mesurer le coefficient de diffusion de CO_2 dans des analogues de glaces interstellaires.

3.1 Mesure expérimentale du coefficient de diffusion dans des analogues de glaces interstellaires : mode opératoire

La mesure des coefficients de diffusion de CO_2 a été effectuée sur l'expérience RING du laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires de l'université d'Aix-Marseille de façon similaire à l'étude de Mispelaer et al. [14] sur les molécules NH_3 , CO , H_2CO et $HNCO$.

3.1.1 L'expérience RING

Présentée par Theulé et al. [12], elle est montrée sur la figure 3.1.

Cette expérience peut être schématisée comme sur la figure 3.2.

Sur ce schéma et la photo apparaissent plusieurs éléments qui sont importants pour nos manipulations.

La chambre, partie centrale de l'expérience est une enceinte de métal reliée à une pompe assurant un vide poussé, en fixant la pression à quelques 10^{-9} hPa. Au sein de

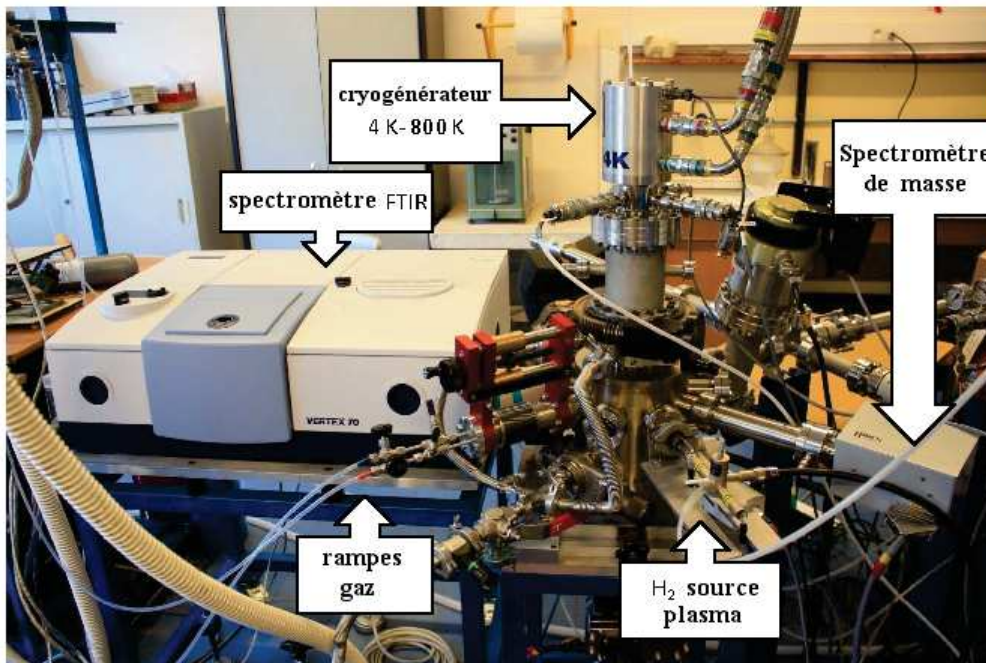


FIGURE 3.1 – Photographie de l'expérience RING

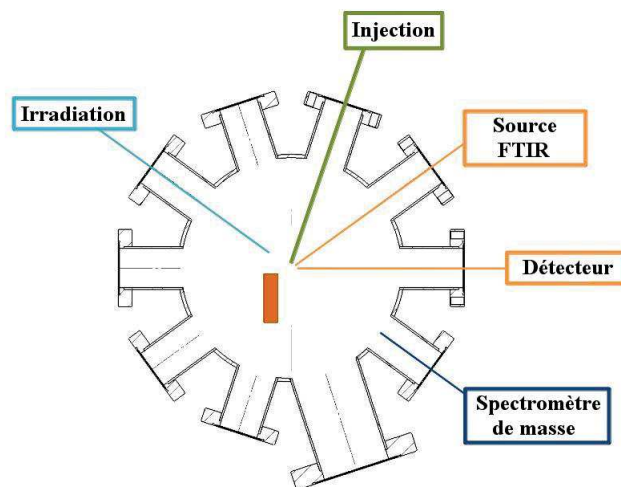


FIGURE 3.2 – Schématisation de l'expérience RING

cette chambre, une surface de cuivre, recouverte d'or est maintenue à basse température à l'aide d'un cryostat à hélium en cycle fermé (Cryogénérateur à 4 K, ARS Cryo, modèle DE-204 SB). La température de l'échantillon est mesurée par une diode au silicium DTGS 670 de précision 0.3 K. Un contrôleur de température Lakeshore Model 336, et une résistance chauffante permettent de contrôler la température.

3.1. Mesure expérimentale du coefficient de diffusion dans des analogues de glaces interstellaires : mode opératoire

Sur la chambre est fixée une rampe à gaz, de débit contrôlé permettant d'insérer les gaz dans la chambre à la vitesse voulue.

La chambre est traversée par le faisceau d'un Spectromètre Vertex 70 couplé à un détecteur (pouvant être soit un DTGS soit un MCT refroidi à l'azote liquide), qui permet de mesurer le spectre infrarouge par transmission de Fourier de l'échantillon (FTIR-RAIRS *Fourier Transform Reflection Absorption Infra-Red Spectroscopy*). Les spectres enregistrés ont une résolution typique de 1 cm^{-1} et sont moyennés sur quelques dizaines d'interférogrammes.

Un spectromètre de masse quadrupolaire (modèle Hiden HAL VII RGA) permet également d'analyser la phase gazeuse.

3.1.2 Préparation de l'analogue de glace

De façon générale, les glaces sont formées par déposition des gaz à très basse température (*vapor deposition*). CO_2 dont nous étudions la diffusion et NH_3 que nous déposerons pour les expériences de réactivité sont commercialement disponibles à une pureté de 99.9995% chez Linde et Air Liquide respectivement. La vapeur d'eau est obtenue à partir d'eau dé-ionisée, préalablement purifiée par plusieurs cycles de dégazage *Freeze-Pump-Thaw* sous un vide primaire.

CO_2 et H_2O , sont mélangés en phase gazeuse à température ambiante dans une rampe pompée par des techniques manométriques classiques. Les rapports de mélange réalisés sont de quelques pourcents en dioxyde de carbone. La phase gazeuse homogène est ensuite envoyée dans la chambre sur la surface d'or à incidence normale, à 80 K. La couche de glace mixte homogène a une composition $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ avec un large excès d'eau. Un schéma de la couche de glace obtenue est montré sur la figure 3.3 ci-dessous.

3.1.3 Morphologie des glaces créées

Les glaces sont déposées à 80 K pour pouvoir assurer une structure compacte et non-poreuse. L'absence de pores est nécessaire pour garantir des mesures de la diffusion en volume et non en surface.

Le caractère amorphe de la glace découle du mode de déposition. Toutefois, cette structure étant métastable, la glace va chercher à cristalliser en une glace hexagonale. La cinétique d'une telle cristallisation est très dépendante de la température. Cependant, sur la durée de nos expériences, la cristallisation n'est observée qu'à partir

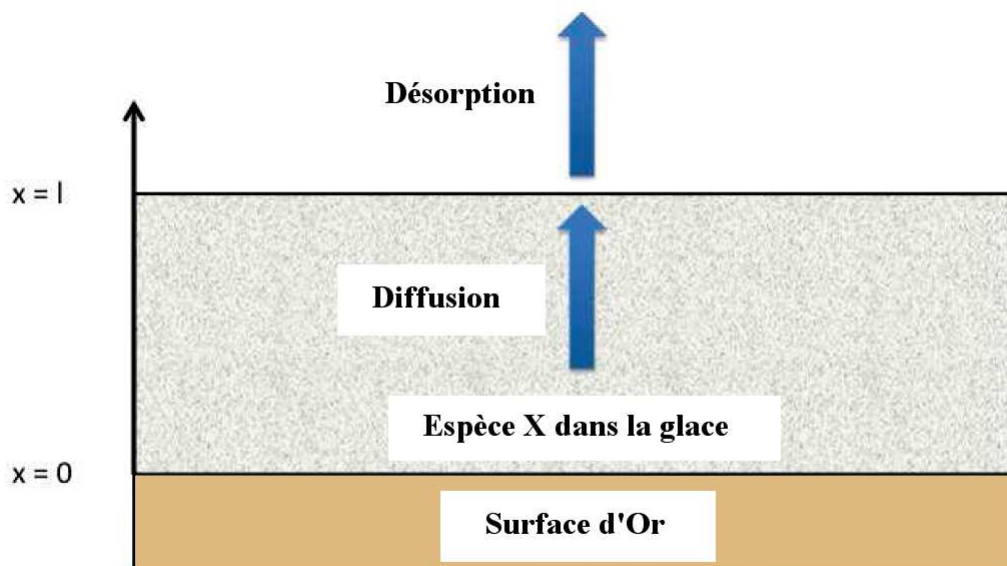


FIGURE 3.3 – Schématisation de la couche de glace mixte formée par dépôt de gaz à basse température

de 150 K (température à laquelle le temps caractéristique de cristallisation est de quelques dizaines de minutes [14][38]). En restant en dessous de cette température, nous sommes donc assurés d'avoir une glace amorphe.

L'autre phénomène qui contraint la gamme de température de nos expériences de diffusion est la désorption de la couche de glace. Cette désorption s'observe sur des durées caractéristiques courtes pour des températures supérieures à 140 K [106]. Pour ces raisons et afin de nous assurer de travailler sur des glaces amorphes compactes, seules les températures inférieures à 150 K seront considérées pour nos expériences de diffusion.

3.1.4 Suivi par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infra-rouge est une méthode de choix pour étudier la concentration des molécules dans des glaces.

Spectres

Un spectre infra-rouge caractéristique du mélange $CO_2 : H_2O$ est donné sur la figure 3.4.

3.1. Mesure expérimentale du coefficient de diffusion dans des analogues de glaces interstellaires : mode opératoire

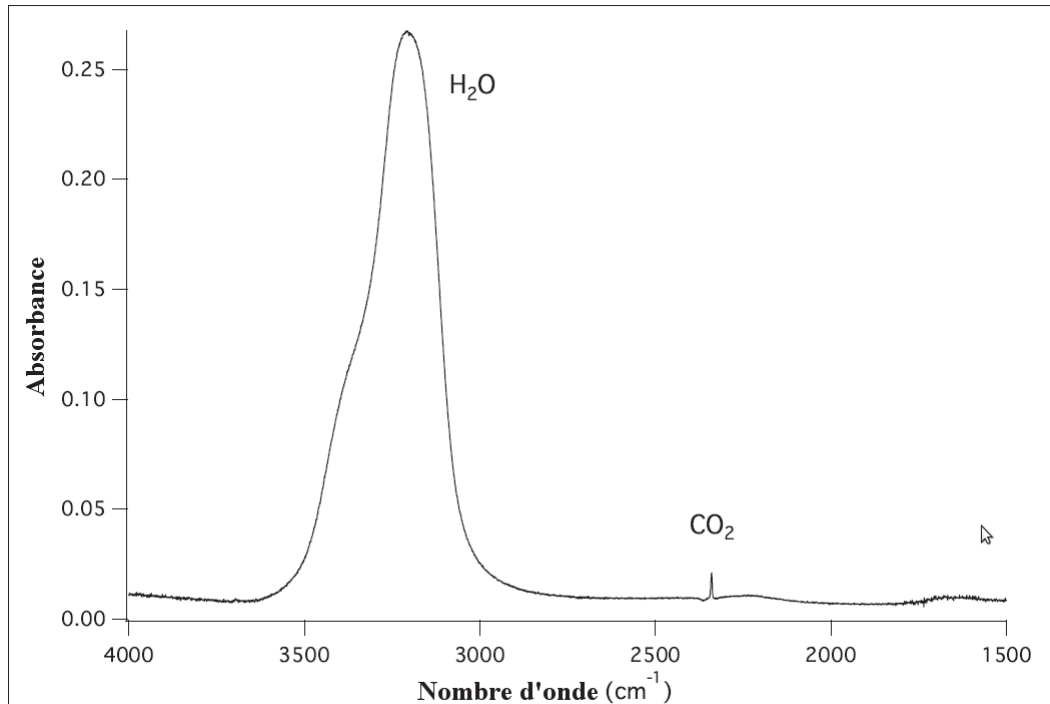


FIGURE 3.4 – Spectre infrarouge d'une glace mixte de composition $CO_2 : H_2O$

Sur ce spectre, on identifie le dioxyde de carbone grâce à son mode d'élongation asymétrique à 2341 cm^{-1} et de force de bande de $1.4 \cdot 10^{-17} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ dans des glaces d'eau [107]. L'eau sera identifiée par sa très large bande à 3280 cm^{-1} correspondant au mode l'élongation de la liaison OH et de force de bande de $2.1 \cdot 10^{-16} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$ [108].

Concentrations

Les concentrations relatives de chaque molécule peuvent être calculées à partir de leurs densités de colonne avec la formule 3.1.

$$N = \int \frac{\tau_\nu d\tilde{\nu}}{A} \quad (3.1)$$

où A est la force de bande en $\text{cm}/\text{molécule}$, τ_ν est la profondeur optique, proportionnelle à l'aire de l'absorbance.

Les rapports de concentration entre les espèces présentes dans la couche de glace sont calculés par les rapports idoines de densités de colonne. Il faut toutefois mentionner que l'incertitude de 30% sur les forces de bande se transmet à la densité de colonne.

Épaisseur de la couche de glace

L'épaisseur l de la couche de glace, en centimètres, peut être calculée à partir de la densité de colonne N en utilisant la formule 3.2 ci-dessous :

$$l = \frac{N.M}{\rho.N_A} \cdot \frac{\cos(18^\circ)}{2} \quad (3.2)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse moléculaire de la molécule considérée, ρ est la densité de la couche de glace. Dans notre cas, la densité sera de 0.94 g.cm^{-3} correspondant à la densité expérimentale de la glace amorphe basse densité.

Le facteur $\cos(18^\circ)$ vient de l'angle d'incidence de 18° entre l'angle du rayon du spectrographe infrarouge et la normale à la couche de glace. Le facteur $\frac{1}{2}$ vient naturellement du mode réflexion qui fait que le faisceau passe deux fois dans l'échantillon et mesure donc deux fois la densité de colonne.

Pour calculer une épaisseur de colonne totale, il s'agira de sommer les contributions de chaque espèce présente dans notre échantillon.

3.1.5 Protocole expérimental

Cette section présente le protocole que nous avons utilisé pour mesurer les coefficients de diffusion du dioxyde de carbone dans nos analogues de glaces interstellaires.

Expériences de cinétique isotherme

Le principe des expériences de cinétique isotherme repose sur l'étude de la variation de la concentration en dioxyde de carbone dans la glace $H_2O : CO_2$ à une température fixée. Pour cela, juste après la déposition, le système est porté rapidement à la température désirée qui, une fois atteinte, détermine le temps zéro de nos expériences.

Au cours de ces expériences, le CO_2 diffuse vers la surface de la glace et désorbe dès qu'il l'atteint. L'abondance du CO_2 dans la glace permet ainsi de déterminer la part ayant diffusé vers la surface.

Il est important de préciser que la gamme de températures accessibles pour laquelle de telles mesures sont possibles, est relativement restreinte. En effet, l'hypothèse selon laquelle le dioxyde de carbone désorbe dès qu'il atteint la surface de la glace, n'est juste que si l'on dépasse sa température de désorption caractéristique. Toutefois, la température minimale de nos expériences est en réalité déterminée par leur durée

3.2. Études expérimentales de diffusion dans des glaces issues de la littérature

temporelle. En effet, à basse température, si la diffusion est très lente, il faut suivre l'expérience sur plusieurs jours. Or sur ces durées, on peut observer une déposition d'eau résiduelle dans la cavité, faussant l'épaisseur de la couche de glace, et subséquemment les valeurs d'abondance. Les températures doivent être suffisamment hautes pour limiter cet artefact (environ supérieures à 95 K).

Comme déjà mentionné précédemment en section 3.1.3, la borne supérieure en température de nos expériences est déterminée, elle, par la désorption de la couche de glace. Au delà de 140 K, le temps caractéristique de désorption est trop faible en comparaison du temps d'enregistrement d'un spectre ce qui rend les études impossibles. Il sera montré dans la suite que la désorption du CO_2 observée à cette température est principalement due à la désorption de toute la couche de glace. La diffusion du CO_2 est donc analysée entre 95 K et 140 K.

3.1.6 Analyse des courbes de désorption : calcul du coefficient de diffusion

La décroissance de l'abondance du CO_2 dans la glace est ajustée en utilisant un modèle uni-dimensionnel de diffusion dans une couche plane. Ces équations ont été décrites par Crank [109]. Ici, les conditions aux limites sont : en $x = 0$ (surface d'or) le flot de particules est nul et en $x = L$ (surface de la glace) le flot est infini et donc la concentration en CO_2 est nulle. Étant donné que la couche de glace ne se vide jamais en CO_2 , la concentration en $x = 0$ peut être considérée constante. Avec toutes ces hypothèses, la quantité totale de dioxyde de carbone dans la couche de glace au temps t , $M(t)$, est décrite par l'équation 3.3 ci-dessous :

$$\frac{M(t)}{M(t=0)} = \frac{8}{\pi^2} \sum_n \left[\frac{1}{(2n+1)^2} \exp(-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{L^2}) \right] \quad (3.3)$$

où D est le coefficient de diffusion, et L est l'épaisseur de la couche de glace.

L'ajustement est plus ou moins aisé en fonction des températures, et pour certaines, seule une limite supérieure sera calculée.

3.2 Études expérimentales de diffusion dans des glaces issues de la littérature

Nous présentons ici quelques études, existant dans la littérature, de mesures expérimentales de coefficients de diffusion dans des glaces ; et en particulier, de mesures

de diffusion de l'eau et d'autres molécules en surface et dans le volume de glaces amorphes ou cristallines.

3.2.1 Diffusion en surface de glaces

La diffusion des molécules à la surface des glaces est un phénomène important pour leur réactivité ; ainsi, plus une molécule diffuse rapidement sur la surface, plus elle a de chances d'en rencontrer d'autres, similairement à la diffusion en volume. Par contre, étant donné la géométrie des liaisons inter-moléculaires impliquées, la molécule est plus libre à la surface de la glace et diffuse ainsi plus rapidement. Cette observation a été faite dans le cas de matériaux vitreux, avec des différences pouvant aller jusqu'à 9 ordres de grandeur en faveur de la diffusion de surface [110].

Une récente revue publiée par Park et al. [111], présente les nombreux travaux de diffusion moléculaire et de migration de défauts à la surface de ces glaces. En particulier, l'observation de l'auto-diffusion a été mise en évidence par l'étude de la formation de clusters d'eau à la surface de glaces cristallines [112][113] ; ces différentes études donnent une énergie d'activation du processus de diffusion aussi largement inférieure en surface qu'en volume ce qui corrobore des coefficients de diffusion supérieurs. En outre, des coefficients de diffusion en surface mesurés pour des températures relativement proches de la température de fusion, montrent une similarité avec des coefficients de diffusion en volume mesurés dans de l'eau surfondue, ce qui indique une mobilité importante de la surface et une structure différente à celle dans le cristal. L'auto-diffusion de l'eau a également été étudiée près de la surface de la glace par Jung et al. [114] qui confirme que la diffusion en surface est plus rapide que dans le volume et propose un mécanisme mettant en jeu une migration d'interstices qui, à la surface sont nombreux, en raison de la désorganisation de la glace à sa surface.

La diffusion d'autres espèces à la surface de glaces a également été étudiée par différentes techniques comme la désorption par résonance laser (*laser resonant desorption* LRD) [13] dans le cas de NH_3 et de CH_3OH , ou par des expériences de désorption isothermes [24] semblables à celles effectuées par Mispelaer et al. [14] dans le cas de CO . Enfin, Congiu et al. [115] a étudié le rôle de la diffusion d'atomes d'Oxygène en surfaces de glaces dans la formation de H_2O . Il met en évidence la dépendance de cette diffusion en fonction des différentes surfaces étudiées, et montre que la diffusion d'atomes d'Oxygène est plus rapide sur la glace d'eau que sur des surfaces de silicates ou de graphites mais que cette diffusion ne dépend pas de la morphologie (porosité, cristallinité) de la glace.

3.2. Études expérimentales de diffusion dans des glaces issues de la littérature

3.2.2 Diffusion dans des glaces cristallines

Une revue publiée par George et al [116] présente les différentes expériences mises en œuvre pour étudier le mouvement de H_2O dans et à la surface des glaces. Brown et al. [23] mesurent des coefficients d'auto-diffusion en volume de 155 K à 165 K par désorption thermique induite par laser (*Laser-induced thermal desorption* LITD) et indiquent que les glaces sont très dynamiques à ces températures, ce qui est en accord avec les températures de réorganisation et de cristallisation mentionnées plus haut. La même technique a été utilisée par Livingston et al. [117] pour étudier l'auto-diffusion à plus basse température, montrant ainsi un réel freinage de la diffusion en dessous de 140K. Parallèlement, Lu et al. [118], mesurent la dépendance de ces coefficients en fonction de la présence d'une impureté (HCl), et montrent que la diffusion en est largement accélérée, la raison invoquée relevant d'une augmentation de la concentration d'ions H^+ qui augmente la mobilité des molécules d'eau.

De même que précédemment, l'étude de la diffusion d'autres espèces dans des glaces cristallines a donné lieu à plusieurs modes opératoires. Citons par exemple la spectroscopie de désorption thermique (*thermal desorption spectroscopy* TDS) dans le cas de l'adsorption et la diffusion de l'ammoniac [119], ou LRD dans le cas de l'ammoniac et du méthanol mentionnés plus haut [13]. La diffusion d'espèces ioniques a également pu être mesurée comme par exemple H_3O^+ et Cl^- [120], et la similarité des coefficients obtenus avec ceux de l'auto-diffusion ont permis de spéculer sur un mécanisme interstitiel de diffusion [121].

3.2.3 Diffusion en eau surfondue

Une extension naturelle à l'étude de la diffusion dans des glaces est le cas de l'eau surfondue. Des études préliminaires ont ainsi été effectuées pour mesurer l'auto-diffusion dans de l'eau gelée jusque 243 K à pression ambiante [122] et jusque 300 MPa [123].

Plus récemment, le groupe de Smith et al. [19][124] a mesuré des coefficients de diffusion de différents gaz rares ou du méthane dans du méthanol surfondu par des expériences de désorption thermique (*Temperature Programmed desorption* TPD) couplées avec un modèle de diffusion par saut entre les différentes monocouches de glace montré dans le schéma explicatif figure 3.5.

Dans ce modèle, le coefficient de diffusion est relié à une probabilité de saut de couche en couche dépendant de la température $k_{diff}(T)$.

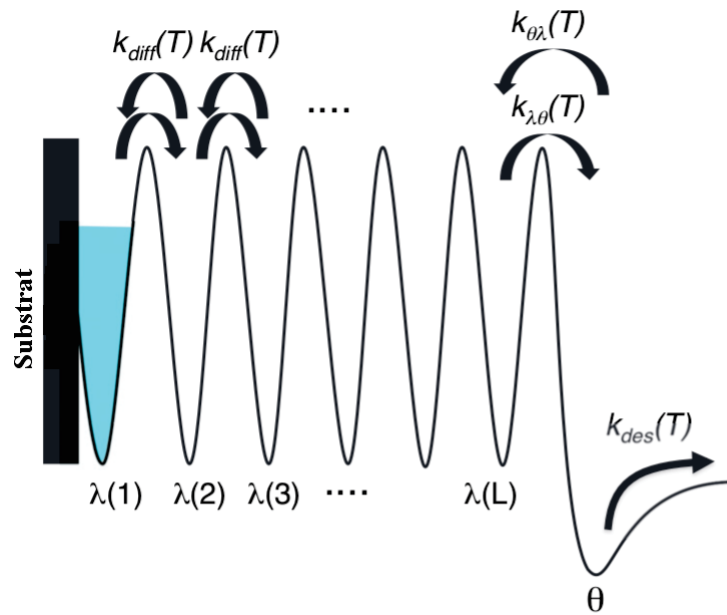


FIGURE 3.5 – Schéma du modèle cinétique uni-dimensionnel utilisé pour simuler la diffusion d'un gaz rare à travers des couches de liquide surfondu. Figure extraite de Smith et al. [19]

3.2.4 Diffusion en glaces amorphes

La diffusion de l'eau dans les glaces amorphes a été mise en évidence par Smith et al. [125], comme une diffusion de type liquide préambulaire à la cristallisation de la glace à 155 K. Ils ont ensuite utilisé des expériences de désorption thermique (TPD *Temperature-Programmed Desorption*) pour mesurer ces coefficients de diffusion en glace amorphe de 150 K à 157 K. [22]. Néanmoins, les valeurs mesurées étant qualitativement très basses, McClure et al. [126] ont montré qu'elles étaient incompatibles avec un mécanisme de diffusion à travers une phase dense, et que le transport observé passerait par la formation de cassures créées dans le réseau de la glace amorphe durant la cristallisation.

La diffusion dans des glaces amorphes a aussi donné lieu à de nombreuses études expérimentales pour des molécules comme CO [25][127][128], N_2 [129], NH_3 [14][130], H_2CO et $HNCO$ [14].

3.3 Nos résultats expérimentaux de diffusion du dioxyde de carbone

Cette section présente les résultats de nos expériences de diffusion du CO_2 dans des analogues de glace amorphe, obtenus selon les protocoles expérimentaux décrits section 3.1.5. En premier lieu, listons les expériences réalisées, puis, donnons nos coefficients de diffusion mesurés, que nous comparons à nos résultats théoriques. Tous ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Physical Chemistry Chemical Physics* [5] ; cette publication est donnée en annexe.

3.3.1 Présentation des différentes expériences

Différentes expériences sont réalisées pour étudier la diffusion du CO_2 en fonction de différents paramètres. Elles sont décrites dans la table 3.1.

| Numéro de l'expérience | Morphologie | Température (K) | Ratio $CO_2 : H_2O$ (%) | Température de dépôt (K) | Épaisseur (nm) |
|------------------------|-------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| E1 | compacte | 95 | 5.2 | 80 | 194 |
| E2 | compacte | 100 | 5.8 | 80 | 40 |
| E3 | compacte | 100 | 0.3 | 100 | 75 |
| E4 | compacte | 120 | 6.2 | 80 | 183 |
| E5 | compacte | 120 | 0.2 | 100 | 48 |
| E6 | compacte | 130 | 1.8 | 100 | 62 |
| E7 | compacte | 135 | 6.2 | 80 | 93 |
| E8 | compacte | 140 | 8.5 | 80 | 514 |
| E9 | compacte | 140 | 0.3 | 100 | 67 |
| E10 | compacte | 140 | 0.3 | 100 | 28 |
| E11 | compacte | 140 | 0.2 | 100 | 12 |
| E12 | compacte | 150 | 0.2 | 100 | 37 |

TABLE 3.1 – Liste des expériences de mesure des coefficients de diffusion du dioxyde de carbone. Les paramètres de chaque expérience (numéro, morphologie de la glace, température, rapport $CO_2 : H_2O$, température de dépôt, et épaisseur) sont donnés.

En premier, la reproductibilité est testée à partir d'expériences réalisées dans des conditions similaires, à savoir les expériences [E9, E10, E11]. Ensuite, l'influence de la température pour une même température de dépôt est testée via les expériences [E1, E2, E4, E7, E8] et [E3, E5, E6, E9, E12] ; ces deux séries d'expériences permettent de tester l'effet de la température de dépôt.

3.3.2 Courbes de désorption du dioxyde de carbone

Le suivi par spectroscopie infra-rouge du pic de désorption de CO_2 pour les différentes expériences est effectué.

En premier lieu, la reproductibilité des résultats est étudiée en ajustant sur les trois courbes de la série [E9, E10, E11], une décroissance exponentielle d'ordre 1, permettant ainsi de les décrire à l'aide d'un taux de décroissance unique. Les trois courbes donnent des taux de décroissance très similaires de $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $3.61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, et $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectivement, et également très similaires au taux de décroissance de $8.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'expérience E8 effectuée à la même température. Cet ensemble permet de justifier la reproductibilité de nos résultats et montrent une dispersion relativement faible des comportements temporels.

En second lieu, on étudie la désorption thermique à relativement haute température, illustrée ici sur la figure 3.6.

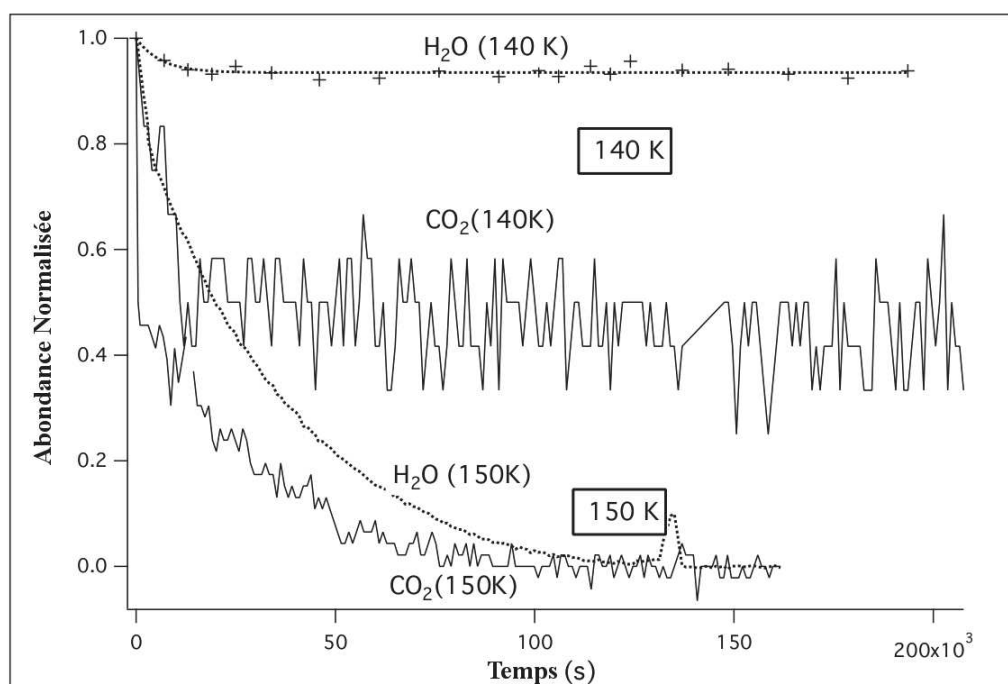


FIGURE 3.6 – Courbe de décroissance du CO_2 (trait plein) et H_2O (trait en pointillés) à 140 K et 150 K

Sur la figure 3.6, sont tracés à la fois le pic de désorption de l'eau et du dioxyde de carbone. L'observation montre qu'à 140 K, l'eau ne désorbe pas, ainsi, la désorption du dioxyde de carbone ne vient pas de la désorption d'une couche d'eau mais de sa diffusion à travers la glace. Au contraire, à 150 K, l'eau désorbe totalement tout comme

3.3. Nos résultats expérimentaux de diffusion du dioxyde de carbone

le CO_2 ce qui indique une désorption conjointe. Cette expérience confirme la limite maximale en température de notre mode opératoire mentionnée en section 3.1.3 ; en effet, si l'on veut pouvoir relier la désorption du dioxyde de carbone à sa diffusion à travers la couche de glace, il faut s'assurer que la diffusion vers la surface soit le seul mécanisme induisant sa désorption. Ainsi, à 150 K, la co-désorption étant le mécanisme principal de désorption du CO_2 , cette température ne sera pas employée pour traiter la diffusion du CO_2 ; au contraire, à 140 K et *a fortiori* à des températures inférieures, ces courbes montrent une désorption du CO_2 seul, donc résultant de sa diffusion.

Nos courbes de décroissance du pic du CO_2 mesurées à différentes températures sont montrées figure 3.7.

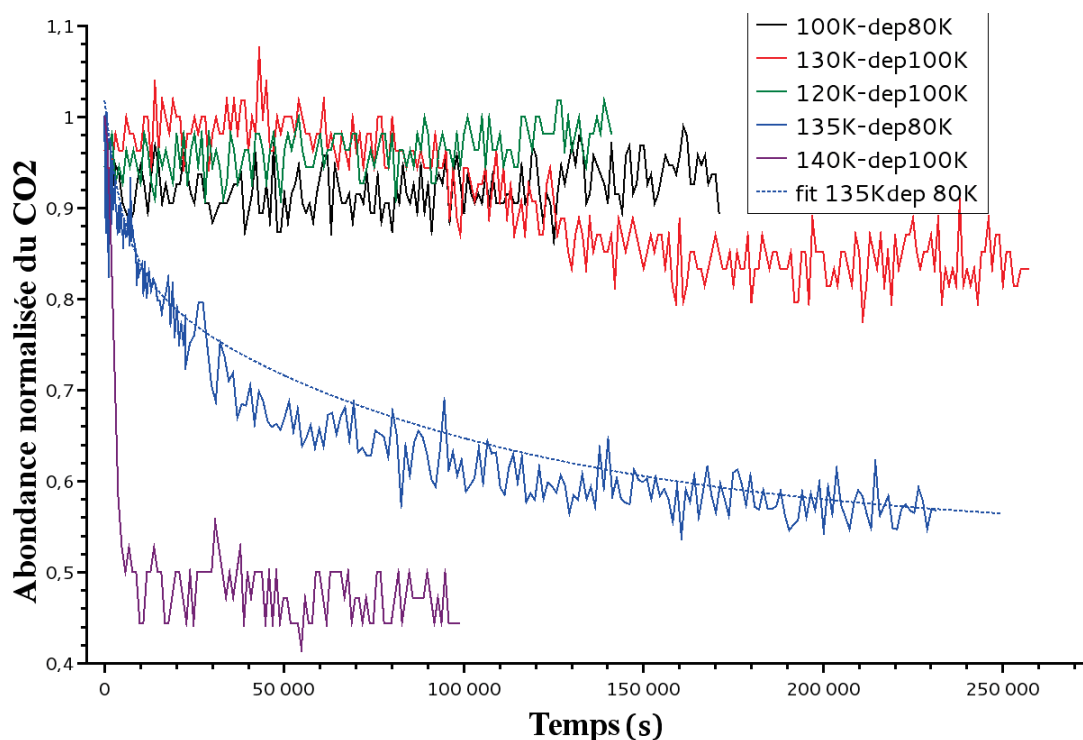


FIGURE 3.7 – Courbes de décroissance normalisées du CO_2 pour des températures allant de 100 K à 140 K pour deux températures de désorption. Les expériences E2, E6, E5, E7, et E9 donnent respectivement les courbes en noir, rouge, vert, bleu et violet. La courbe en pointillés bleus représente l'ajustement effectué suivant l'équation 3.3, de la courbe de décroissance à 135 K.

La figure 3.7 révèle une décroissance du pic de CO_2 qui s'accroît à mesure que la température augmente. Ainsi, pour 140 K, elle est presque instantanée alors qu'en dessous de 120 K, elle est difficilement visible. L'analyse quantitative de ces courbes est effectuée via l'équation 3.3 décrite dans la section 3.1.6 et dont la figure 3.7 montre

Chapitre 3. Étude expérimentale de la diffusion

un exemple dans le cas de la courbe à 135 K. Cependant, pour la plupart des courbes, l'ajustement par la relation 3.3 ne peut donner qu'une borne supérieure au coefficient de diffusion, principalement en raison d'un trop faible rapport signal sur bruit.

La comparaison des courbes à différentes températures de dépôt, montre que le dioxyde de carbone désorbe sur des échelles de temps comparables, ce qui indique que la structure de la glace déposée à 80 K et 100 K est semblable et bien compacte.

Piégeage moléculaire dans des glaces Les courbes de désorption expérimentales montrées figures 3.6 et 3.7 ou similairement chez Mispelaer et al. [14], ont une décroissance qui tend vers une valeur différente de zéro. Il reste donc encore du dioxyde de carbone à la fin de nos expériences dans les glaces ; la fraction de molécules subsistant dans la couche de glace pouvant aller jusqu'à 80% de la quantité initiale. L'interprétation de ce piégeage dans la glace peut provenir de différents phénomènes.

En premier lieu, la cristallisation, peut bloquer les molécules, et ralentir largement leur diffusion dans la glace. Or, à certaines températures de nos expériences, la diffusion étant très longue, les manipulations nécessitent un temps très long, ce qui met en compétition la diffusion avec la cristallisation de la couche de glace dont la cinétique a été reportée par Smith et al. [37]. En outre, il a été reporté que certaines molécules peuvent déclencher dans la glace, la formation de structures cristallines locales, comme dans le cas de clathrates [103]. Ces sur-structurations locales de la glace, peuvent éventuellement piéger certaines molécules en les fixant dans la glace. La cinétique de désorption rentrerait alors en compétition avec celle de formation de ces structures, ou celle de la diffusion dans ces structures, a priori plus faible.

Ces phénomènes de piégeage, sont le sujet d'une extensive étude de May et al. [39][40], qui montre que ce piégeage donne lieu à un relargage concomitant à la cristallisation et précédant la désorption de la couche de glace, lorsque la température est élevée. Les auteurs mettent en évidence une proportion de gaz piégé en fonction des paramètres expérimentaux.

3.3.3 Coefficients de diffusion mesurés pour le dioxyde de carbone

Sur la figure 3.8 nous reportons nos coefficients de diffusion obtenus expérimentalement pour CO_2 et ceux par le calcul (reportés section 2.3.8) ainsi que nos coefficients d'auto-diffusion de l'eau calculés (reportés section 2.3.7).

Cette figure montre une très bonne correspondance entre les coefficients de diffusion obtenus théoriquement et expérimentalement. Autour de 135 K, la comparaison

3.3. Nos résultats expérimentaux de diffusion du dioxyde de carbone

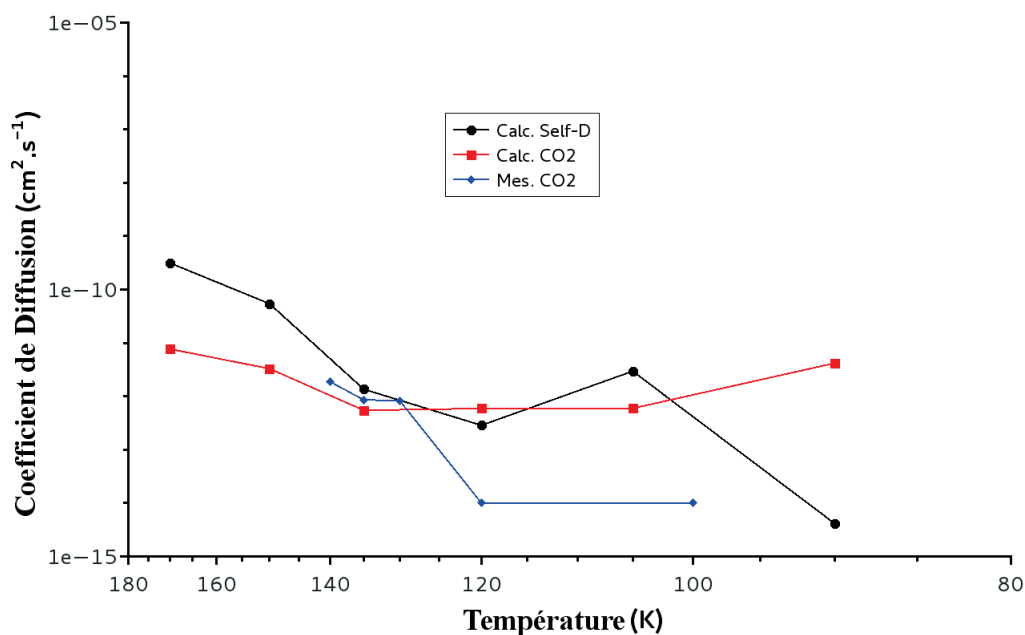


FIGURE 3.8 – Coefficients de diffusion de CO_2 calculés dans la glace LDA (en rouge) et mesurés expérimentalement (en bleu). Les coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la glace LDA TIP4P sont tracés en comparaison (en noir). Ces résultats sont tracés entre 90 K et 170 K

est même très satisfaisante. Par contre, à plus basse température ($T < 130$ K), les coefficients de diffusion mesurés sont largement inférieurs à ceux calculés ; toutefois, à ces températures, les courbes de désorption expérimentales sont très bruitées et nécessiteraient sans doute des temps d'expériences plus longs, et par conséquent expérimentalement impossibles. La confrontation des résultats est cependant très satisfaisante et permet de valider le protocole théorique mis en œuvre pour nos calculs des coefficients de diffusion.

Nous reprenons plus en détail la discussion du coefficient de diffusion de CO_2 dans le chapitre 4.

4 Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

Dans les chapitres précédents nous nous sommes attachés à valider nos calculs de diffusion dans une glace LDA de 350 – 360 molécules d'eau ainsi que notre approche expérimentale. Dans ce chapitre, nous comparons nos calculs et mesures aux données de la littérature et discutons nos résultats.

4.1 Coefficients de diffusion

4.1.1 Auto-diffusion et diffusion de l'eau

La figure 4.1 compare nos calculs d'auto-diffusion et de diffusion de l'eau aux résultats tirés de la littérature.

Nos coefficients calculés d'auto diffusion et de diffusion de l'eau, sont également donnés dans la table 4.1.

Cette table confirme que l'accord observé en section 2.3.7 figure 2.30 entre les courbes de coefficients de diffusion de l'eau et d'auto-diffusion de l'eau dans la glace LDA se retrouve dans les valeurs des coefficients de diffusion. On retrouve également le facteur 100 de différence entre l'auto-diffusion dans la glace LDA et la glace cristalline Ih.

Nous comparons nos résultats avec les valeurs issues de la littérature pour deux gammes de température distincte. Pour T entre 150 K et 170 K, les coefficients de diffusion mesurés par Smith et al. dans une glace amorphe sont largement inférieurs à ceux que l'on calcule pour la glace LDA. Une explication possible est donnée par

Chapitre 4. Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

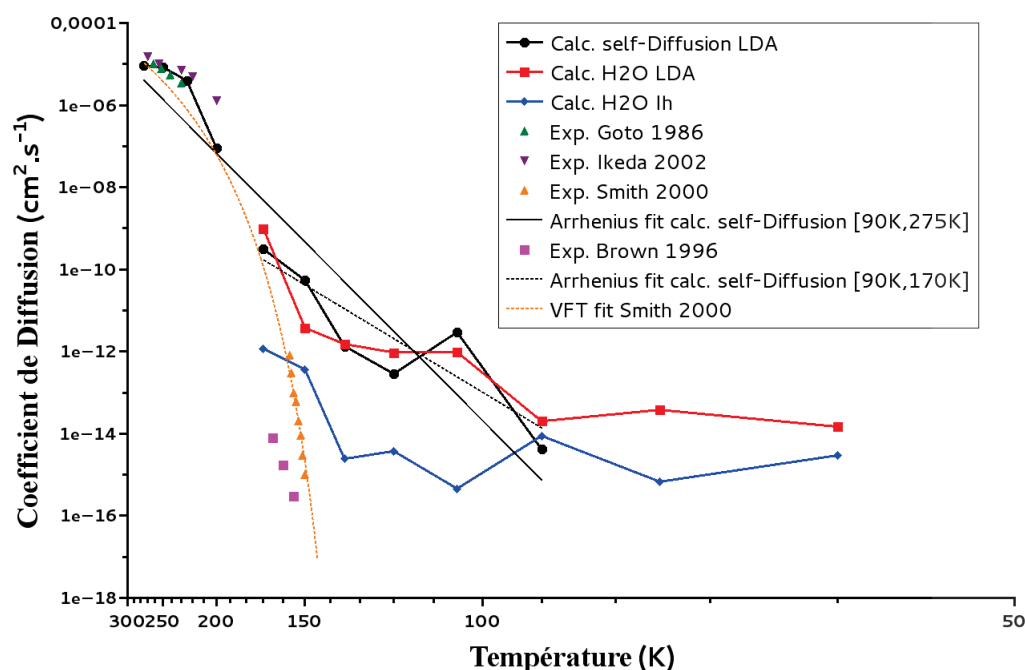


FIGURE 4.1 – Coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace LDA TIP4P (en noir) et dans la glace cristalline Ih (en bleu). Coefficient de diffusion de H_2O dans la glace LDA TIP4P(en rouge). Les données expérimentales de Goto et al. [20] (en vert), Ikeda-Fukazawa et al. [21] (en violet), Smith et al. [22] (en orange) et enfin Brown et al. [23] (en rose), sont tracées pour la comparaison. Un ajustement des données de Smith et al. par une loi de type VFT est tracé (en pointillés orange). Les ajustements par des lois d’Arrhenius de nos coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace LDA pour T entre 90 K et 170 K et entre 90 K et 275 K, sont tracés en pointillés et trait plein respectivement (en noir).

McClure et al. [126] et est discutée plus haut en section 3.2.4. Dans cette gamme de températures les coefficients de diffusion obtenus par Brown et al. [23] pour des glaces cristallines sont largement inférieurs à ceux que l’on calcule en glace cristalline Ih, différence pour laquelle nous n’avons pas d’explication. A l’inverse les données obtenues expérimentalement en glace cristalline [20][21] pour $T > 200$ K, se comparent très bien avec nos calculs d’auto-diffusion dans la glace LDA, à ces températures, ce qui laisse à penser que le mouvement moléculaire est similaire malgré la différence entre les structures.

En accord avec l’interprétation du mécanisme de diffusion proposé par Ikeda-Fukazawa et al. [21] à partir de leurs simulations dans des glaces cristallines, nous suggérons que le mécanisme de diffusion dans nos glaces est de type interstitiel. En effet, les glaces considérées dans notre étude étant compactes, cela exclut toute diffusion de type lacunaire ; par ailleurs, la dépendance thermique de la diffusion en glaces cristallines

4.1. Coefficients de diffusion

| Température (K) | D TIP4P pur ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) | D TIP3P ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) | D crist. ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) |
|-----------------|--|---|--|
| 60 | $(2.1 \pm 3.0).10^{-15}$ | $(1.5 \pm 6.0).10^{-14}$ | $(3.0 \pm 6.0).10^{-15}$ |
| 75 | $(1.9 \pm 1.8).10^{-15}$ | $(3.8 \pm 5.2).10^{-14}$ | $(6.8 \pm 3.3).10^{-15}$ |
| 90 | $(4.16 \pm 0.04).10^{-15}$ | $(2.0 \pm 3.2).10^{-14}$ | $(8.8 \pm 1.4).10^{-14}$ |
| 105 | $(3.0 \pm 5.9).10^{-12}$ | $(9.7 \pm 9.9).10^{-13}$ | $(4.6 \pm 3.4).10^{-15}$ |
| 120 | $(2.9 \pm 1.1).10^{-12}$ | $(9.5 \pm 1.8).10^{-12}$ | $(3.8 \pm 3.5).10^{-15}$ |
| 135 | $(1.4 \pm 5.5).10^{-12}$ | $(1.5 \pm 4.8).10^{-12}$ | $(2.4 \pm 5.4).10^{-15}$ |
| 150 | $(5.4 \pm 3.1).10^{-11}$ | $(3.9 \pm 3.9).10^{-12}$ | $(3.7 \pm 1.2).10^{-14}$ |
| 170 | $(3.2 \pm 6.4).10^{-11}$ | $(9.9 \pm 1.4).10^{-10}$ | $(1.2 \pm 6.5).10^{-13}$ |
| 200 | $(9.2 \pm 1.1).10^{-8}$ | - | - |
| 225 | $(4.0 \pm 0.7).10^{-6}$ | - | - |
| 250 | $(8.4 \pm 0.6).10^{-6}$ | - | - |
| 275 | $(9.1 \pm 0.6).10^{-6}$ | - | - |

TABLE 4.1 – Coefficients d’auto-diffusion dans la glace LDA TIP4P et dans la glace cristalline Ih. Coefficients de diffusion de H_2O dans la glace LDA TIP4P

et amorphes étant similaire dans nos simulations, le même mécanisme peut être invoqué pour la diffusion dans les deux milieux.

4.1.2 Diffusion des molécules NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO

Sur les figures 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5 sont tracés nos coefficients de diffusion calculés pour NH_3 , CO , CO_2 , et H_2CO dans la glace LDA TIP4P, ainsi que nos coefficients de diffusion mesurés pour CO_2 . Nous les comparons avec ceux extraits de la littérature. Les valeurs de ces coefficients sont données dans les tables 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5.

Dans le cas de l’ammoniac, comme nous l’avons déjà souligné en section 2.3.8, la comparaison entre les valeurs de coefficients de diffusion calculées dans des glaces cristallines et amorphes montrent bien que la vitesse de la diffusion est en moyenne cent fois supérieure en glace amorphe qu’en cristalline. En outre, la confrontation de nos résultats avec les données extraites de la littérature, montre une très bonne correspondance à la fois avec les données des expériences de Livingston et al. [13] et de Mispelaer et al. [14].

Pour le monoxyde de carbone, l’extrapolation de nos résultats aux basses températures (30 K - 50 K) donnerait des coefficients de diffusion bien plus faibles que ceux obtenus expérimentalement par Karssemeijer et al. [24] et Mispelaer et al. [14]. La concordance entre les résultats expérimentaux aux basses températures considérées 30 K - 50 K, indique que le mécanisme mis en jeu dans les deux expériences est le même. Or à

Chapitre 4. Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

ces températures, les glaces étant largement poreuses, les mesures correspondent probablement à une diffusion de surface se produisant via le réseau de pores dans la glace. L'écart observé avec nos valeurs calculées résulterait ainsi directement du fait que la diffusion en surface est beaucoup plus rapide.

Dans le cas de CO_2 , la comparaison avec les valeurs théoriques de Karssemeijer et al [25], obtenues pour de la diffusion en surface de glaces, montre également une diffusion de surface beaucoup plus rapide que la diffusion de volume considérée dans nos études ce qui corrobore nos remarques précédentes. On retrouve en outre, le bon accord observé précédemment en section 3.3.3 entre nos valeurs mesurées et calculées.

Enfin, pour le formaldéhyde, nos coefficients de diffusion calculés se comparent de façon très satisfaisante à ceux obtenus par Mispelaer et al. [14].

Le comportement général des coefficients de diffusion pour toutes ces molécules reste globalement similaire ce qui permet de suggérer que leur diffusion se produit par un mécanisme similaire. En outre, l'accord de ces coefficients avec ceux de l'auto-diffusion de l'eau suggère que cette diffusion est conjointe au mouvement de l'eau dans la glace. Cette diffusion serait donc induite par le solvant ou *solvent-driven*, le mouvement de l'eau créant des interstices dans lesquels viendraient se loger les molécules voisines.

4.1. Coefficients de diffusion

| Température (K) | D calc. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | D crist. calc. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | D exp. litt. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-----------------|---|--|--|
| 90 | $(3.9 \pm 5.0) \cdot 10^{-14}$ | $(2.3 \pm 1.0) \cdot 10^{-14}$ | - |
| 105 | $(1.3 \pm 4.9) \cdot 10^{-14}$ | $(1.9 \pm 1.9) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 115 | - | - | $(4.5 \pm 4.1) \cdot 10^{-13}$ [13] |
| 117 | - | - | $(4.5 \pm 4.1) \cdot 10^{-12}$ [13] |
| 120 | $(1.6 \pm 3.0) \cdot 10^{-12}$ | $(1.5 \pm 8.3) \cdot 10^{-14}$ | $(1.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-11}$ [13] |
| 135 | $(6.9 \pm 3.2) \cdot 10^{-12}$ | $(2.2 \pm 5.3) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 140 | - | - | $4 \cdot 10^{-10}$ [14] |
| 141.2 | - | - | $4.5 \cdot 10^{-10}$ [14] |
| 150 | $(3.3 \pm 2.9) \cdot 10^{-11}$ | $(1.8 \pm 3.4) \cdot 10^{-14}$ | - |
| 170 | $(8.1 \pm 1.1) \cdot 10^{-09}$ | $(5.8 \pm 1.1) \cdot 10^{-10}$ | - |

TABLE 4.2 – Coefficients de diffusion de NH_3 dans une glace LDA et dans une glace cristalline Ih. Les valeurs expérimentales de Livingston et al. [13] et de Mispelaer [14] sont données pour la comparaison.

| Température (K) | D calc. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | D exp. litt. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-----------------|---|--|
| 32 | - | $7.4 \cdot 10^{-14}$ [24] |
| 35 | - | $(5.2 \pm 4.7) \cdot 10^{-13}$ [14] |
| 36.8 | - | $(6.8 \pm 5.9) \cdot 10^{-13}$ [14] |
| 37 | - | $3.7 \cdot 10^{-13}$ [24] |
| 40 | - | $(8.0 \pm 7.3) \cdot 10^{-13}$ [14] |
| 50 | - | $2.2 \cdot 10^{-12}$ [24] |
| 90 | $(4.4 \pm 3.6) \cdot 10^{-14}$ | - |
| 105 | $(3.1 \pm 6.6) \cdot 10^{-14}$ | - |
| 120 | $(4.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 135 | $(1.6 \pm 7.7) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 150 | $(2.0 \pm 4.0) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 170 | $(1.1 \pm 5.3) \cdot 10^{-11}$ | - |

TABLE 4.3 – Coefficients de diffusion de CO dans une glace LDA. Les valeurs expérimentales de Karssemeijer et al. [24] et de Mispelaer [14] sont données pour la comparaison.

Chapitre 4. Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

| Température (K) | D calc. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | D mes. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | D calc. Karssemeijer et al. [25] ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-----------------|---|--|--|
| 50 | - | - | $1.4 \cdot 10^{-13}$ |
| 60 | - | - | $1.5 \cdot 10^{-11}$ |
| 70 | - | - | $4.3 \cdot 10^{-10}$ |
| 80 | - | - | $5.3 \cdot 10^{-09}$ |
| 90 | $(4.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-11}$ | - | $1.4 \cdot 10^{-13}$ |
| 100 | $4.2 \cdot 10^{-14}$ | $< 1 \cdot 10^{-14}$ | $1.8 \cdot 10^{-7}$ |
| 105 | $(5.9 \pm 2.9) \cdot 10^{-13}$ | - | - |
| 120 | $(5.9 \pm 1.3) \cdot 10^{-12}$ | $(2 \pm 4) \cdot 10^{-12}$ | - |
| 130 | $9.2 \cdot 10^{-13}$ | $(8.2 \pm 1.0) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 135 | $(5.5 \pm 9.7) \cdot 10^{-13}$ | $(8.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-13}$ | - |
| 140 | $1.8 \cdot 10^{-12}$ | $(2.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-12}$ | - |
| 150 | $(3.3 \pm 2.9) \cdot 10^{-12}$ | - | - |
| 170 | $(7.7 \pm 1.7) \cdot 10^{-13}$ | - | - |

TABLE 4.4 – Coefficients de diffusion de CO_2 dans une glace LDA, et coefficients de diffusion de CO_2 mesurés expérimentalement (voir section 3.3.3). Les valeurs en italique correspondent à l'extrapolation des coefficients de diffusion calculés aux températures expérimentales. Les valeurs théoriques de Karssemeijer et al. [25] sont données pour la comparaison.

| Température (K) | D calc. ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | D exp. Mispelaer et al. [14] ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-----------------|---|--|
| 90 | $(8.1 \pm 9.0) \cdot 10^{-14}$ | - |
| 105 | $(1.5 \pm 3.0) \cdot 10^{-12}$ | - |
| 110 | - | $(2.0 \pm 1.8) \cdot 10^{-14}$ |
| 115 | - | $(3.0 \pm 2.7) \cdot 10^{-14}$ |
| 120 | $(1.9 \pm 3.4) \cdot 10^{-12}$ | $(7.0 \pm 6.4) \cdot 10^{-14}$ |
| 125 | - | $(8.0 \pm 7.3) \cdot 10^{-14}$ |
| 135 | $(4.1 \pm 4.3) \cdot 10^{-11}$ | - |
| 150 | $(3.1 \pm 1.7) \cdot 10^{-11}$ | - |
| 170 | $(8.7 \pm 2.2) \cdot 10^{-11}$ | - |

TABLE 4.5 – Coefficients de diffusion de H_2CO dans une glace LDA. Les valeurs expérimentales de Mispelaer [14] sont données pour la comparaison.

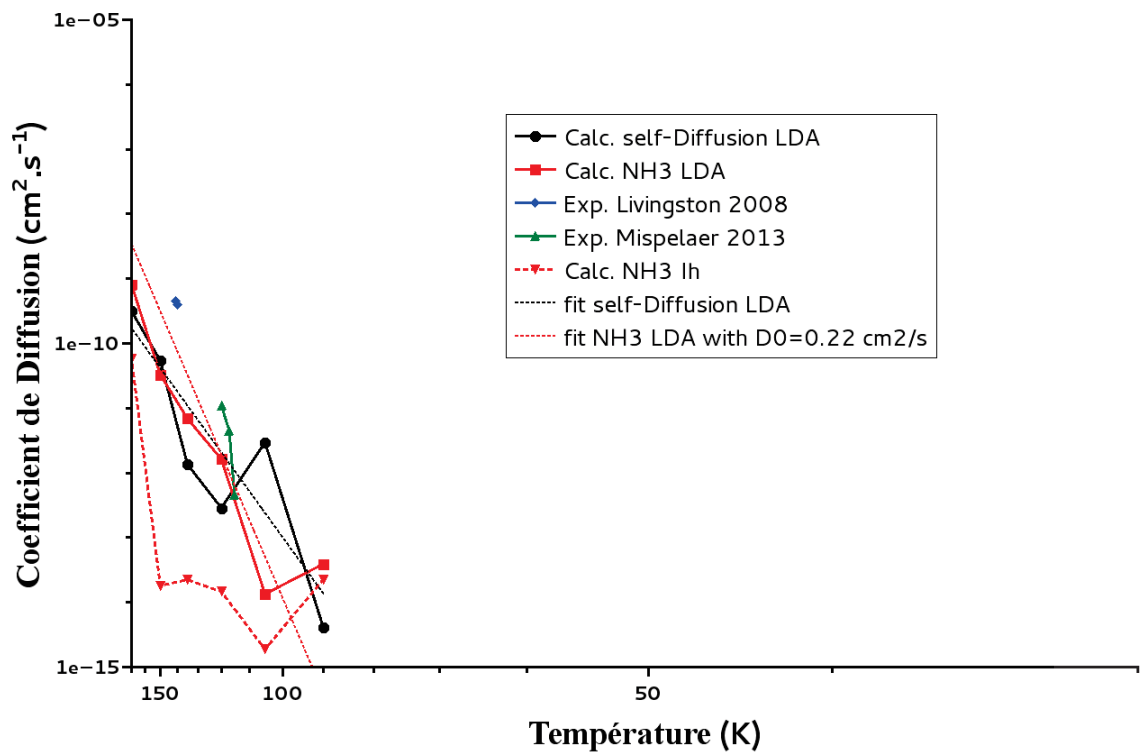


FIGURE 4.2 – Coefficients de diffusion de NH_3 dans la glace LDA (en trait plein rouge) et dans une glace cristalline Ih (en pointillés rouges), comparés aux coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace TIP4P (en noir). Les ajustements par des lois d’Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du NH_3 avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d’auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données expérimentales de Livingston et al. [13] (en bleu) et de Mispelaer [14] (en vert) sont tracées pour la comparaison.

Chapitre 4. Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

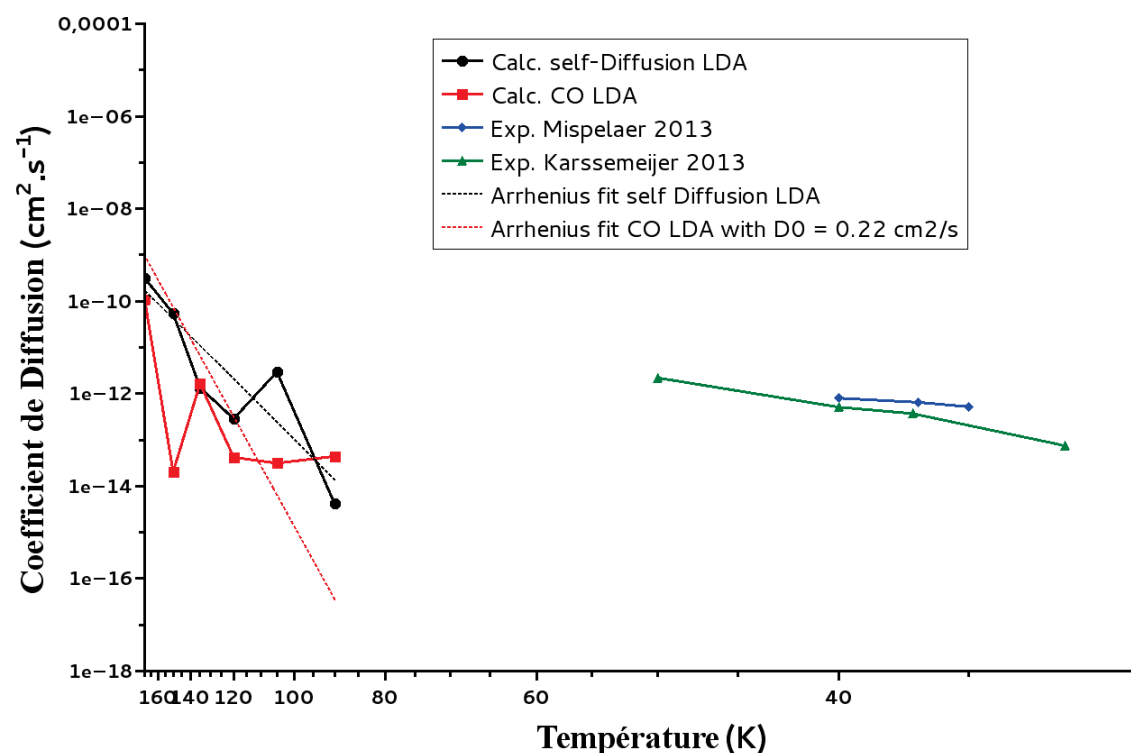


FIGURE 4.3 – Coefficients de diffusion de CO (en rouge) dans la glace LDA, comparés aux coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace TIP4P pure (en noir). Les ajustements par des lois d’Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du CO avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d’auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données expérimentales de Karssemeijer et al. [24] (en bleu) et de Mispelaer [14] (en vert) sont tracées pour la comparaison.

4.1. Coefficients de diffusion

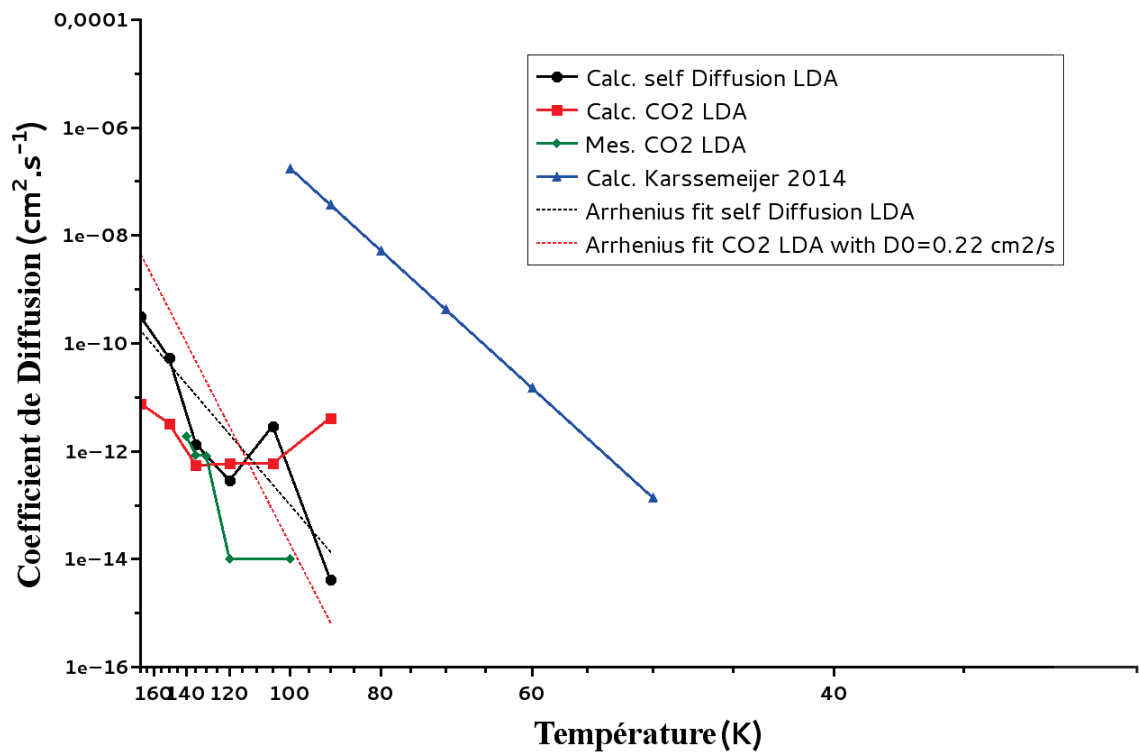


FIGURE 4.4 – Coefficients de diffusion de CO_2 (en rouge) dans la glace LDA, comparés aux coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace TIP4P pure (en noir) et aux coefficients de diffusion de CO_2 mesurés expérimentalement (en vert) (voir section 3.3.3). Les ajustements par des lois d’Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du CO_2 avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d’auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données théoriques de Karssemeijer et al. [25] sont tracées en bleu pour la comparaison.

Chapitre 4. Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

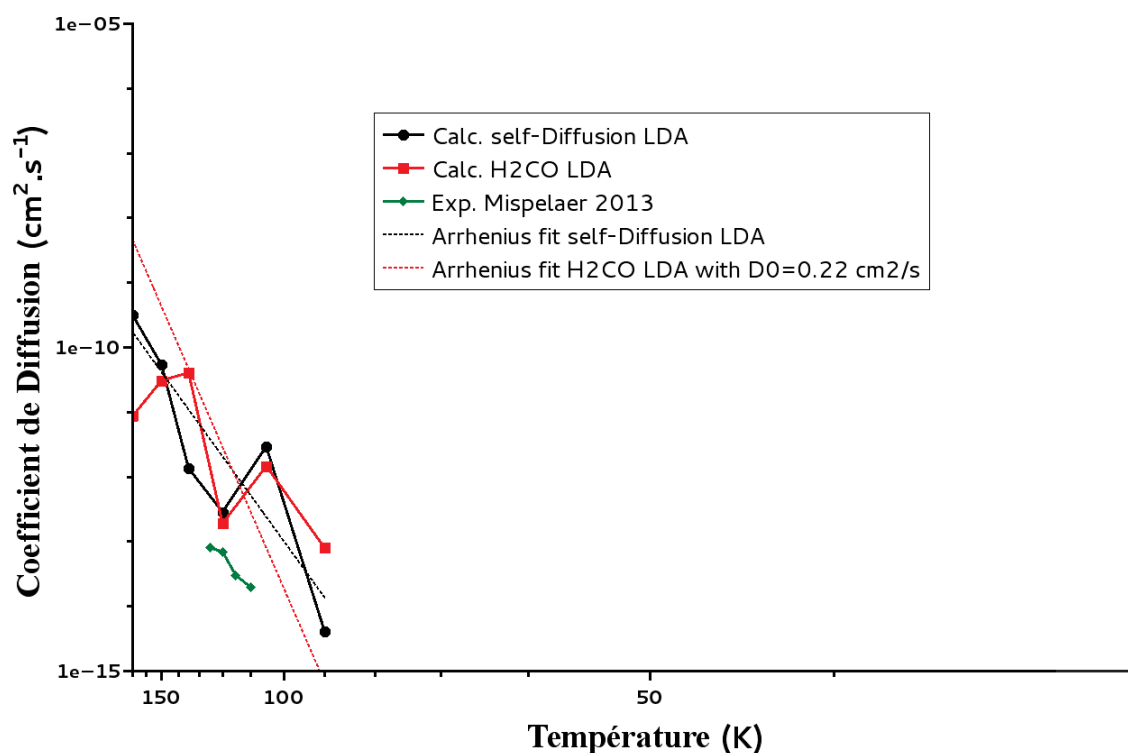


FIGURE 4.5 – Coefficients de diffusion de H_2CO (en rouge) dans la glace LDA, comparés aux coefficients d’auto-diffusion de l’eau dans la glace TIP4P pure (en noir). Les ajustements par des lois d’Arrhenius pour T entre 90 K et 170 K des coefficients de diffusion du H_2CO avec $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés rouges), et pour T entre 90 K et 275 K des coefficients d’auto-diffusion dans une glace TIP4P pure (pointillés noirs) sont aussi reportés. Les données expérimentales de Mispelaer [14] (en vert) sont tracées pour la comparaison.

4.2 Analyse par une loi d'Arrhenius

Afin de mieux caractériser la diffusion de NH_3 , CO , CO_2 , et H_2CO dans notre glace TIP4P, nous avons ajusté la dépendance en température de nos coefficients de diffusion calculés par une loi d'Arrhenius (équation 2.29). Cela permet notamment d'extraire une énergie d'activation pour le processus. Les ajustements obtenus sont représentés sur les graphes 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, et 4.5 ; les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation sont donnés dans la table 4.6.

| Système | D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) avec $D_0 = 0.22$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | $E_{A,exp}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|-----------|---|---|---|---|
| TIP4P pur | $(7 \pm 1) \cdot 10^{-06}$ | 15 ± 5 | 24.9 ± 2.9 | - |
| NH_3 | $(3 \pm 0.5) \cdot 10^{-06}$ | 15 ± 5 | 24.9 ± 2.9 | 22 |
| CO_2 | $(3 \pm 0.5) \cdot 10^{-10}$ | 3 ± 3 | 25.0 ± 2.4 | 17 |
| CO | $(2 \pm 0.5) \cdot 10^{-09}$ | 8 ± 5 | 27.2 ± 2.1 | 1 |
| H_2CO | $(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-08}$ | 9 ± 5 | 25.3 ± 1.3 | 8 |

TABLE 4.6 – Énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels obtenus par ajustement sur une loi d'Arrhenius des coefficients de diffusion pour $90 \text{ K} < T < 170 \text{ K}$. Les énergies d'activation obtenues par un deuxième ajustement en fixant le facteur pré-exponentiel à $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sont données pour comparaison.

Les valeurs des facteurs pré-exponentiels sont très différentes d'une espèce à l'autre sans qu'aucune tendance ne soit facilement distinguable. Par contre, les énergies d'activation, représentant la pente des courbes en pointillés rouges sont relativement similaires, et de l'ordre de $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit de l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison hydrogène (les liaisons hydrogènes dans l'eau liquide ayant une énergie de $20 - 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans l'eau [131]). En outre, il semble que l'énergie d'activation soit liée à la capacité des molécules à former des liaisons hydrogènes ; en effet, pour CO_2 , l'énergie d'activation est plus basse que pour NH_3 et H_2O . Ainsi, plus une molécule est liée au réseau par des liaisons hydrogènes, plus la diffusion requiert une énergie d'activation importante, sans doute pour "briser ces liens".

Nos valeurs d'énergie d'activation sont relativement proches de celles reportées par Mispelaer et al. [14] ; en effet, pour CO et H_2CO les valeurs reportées de 1 et 12 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont du même ordre de grandeurs que les nôtres à savoir 8 et 9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement. Une différence plus importante est observée pour NH_3 avec une énergie de $71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (également extraite de Mispelaer et al. [14]) contre 17 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans nos calculs. Toutefois, dans l'ensemble l'accord reste très satisfaisant.

En raison de la faible gamme de températures que nous avons étudiée ($90 \text{ K} < T < 170$

Chapitre 4. Confrontation des nos résultats théoriques et expérimentaux avec les valeurs de la littérature

K) l'ajustement de nos coefficients de diffusion couple très fortement les valeurs de D_0 et E_a . Afin d'y remédier nous avons réalisé un ajustement supplémentaire de nos données d'auto-diffusion de H_2O dans la glace TIP4P pour une plus large gamme de températures à savoir entre 90 K et 275 K, et avons obtenu un facteur pré-exponentiel de $0.22 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons ensuite utilisé cette valeur de facteur pré-exponentiel pour ajuster les coefficients de diffusion de H_2O , NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO . Les énergies d'activation obtenues sont reportées dans la quatrième colonne de la table 4.6. Les nouvelles énergies d'activation calculées s'avèrent alors toutes similaires de l'ordre de $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La similarité de nos barrières d'activation pour la diffusion des molécules H_2O , NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO , avec celle de l'auto-diffusion de l'eau dans la glace TIP4P confirme nos suggestions précédentes à savoir que la diffusion est probablement induite par le mouvement de l'eau (*solvent-driven*), l'énergie d'activation de $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ étant légèrement supérieure à une fréquence de vibration des liaisons hydrogènes du réseau d'eau dans la glace LDA de $6 - 9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [132].

4.3 Implications pour l'astrochimie

Nous avons pu montrer que le mécanisme réactionnel était induit par l'eau et donc indépendant de la nature de l'espèce diffusante ; ainsi les molécules, de tailles comparables, non traitées dans notre étude devraient se comporter de façon similaire.

D'après nos calculs et mesures, la diffusion des molécules dans la glace LDA est lente aux températures que nous considérons ; typiquement, les coefficients sont de l'ordre de $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 90 K et de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 120 K.

Afin d'évaluer dans quelle proportion la diffusion moléculaire limite la réactivité des molécules, nous avons estimé si sur des échelles de temps astrophysiques, les molécules ont le temps de se rencontrer dans la glace. Il est possible de relier un coefficient de diffusion au temps caractéristique que mettra la molécule pour traverser une portion de la couche de glace de dimension l par l'équation d'Einstein-Smoluchowski :

$$t = \frac{l^2}{D} \quad (4.1)$$

En supposant un grain de taille caractéristique 100 nm et un coefficient de diffusion caractéristique à 90 K de $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la molécule peut ainsi parcourir statistique-

4.3. Implications pour l'astrochimie

ment toute l'épaisseur de la couche de glace en 10^5 s soit 30 h. Ainsi, cette estimation montre qu'aux températures supérieures à 90 K, la diffusion est significative et doit ainsi pouvoir générer le mélange suffisant dans les glaces interstellaires pour permettre aux différents réactifs de réagir sur des échelles de temps de vie des nuages interstellaires de plusieurs centaines de milliers d'années.

**Étude de la réaction entre le dioxyde
de carbone et l'ammoniac dans des
analogues de glaces interstellaires**

Partie II

5 Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

L'utilisation d'un champ de forces et de la dynamique moléculaire classique nous a permis de traiter de systèmes de quelques centaines de molécules et suivre la diffusion des molécules dans une glace modèle sur des temps longs à l'échelle atomique. Cependant, comprendre la réactivité nécessite un traitement quantique ce qui impose de réduire la taille du système. Nous avons ainsi travaillé sur des complexes ne considérant que quelques molécules (dans notre cas, moins de 10). Dans ce chapitre sont présentés nos calculs effectués pour étudier la réactivité entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone. La première section traitera des méthodes standard de la chimie théorique en introduisant rapidement les équations de la DFT et les approches utilisées dans nos calculs. Un rapide résumé des travaux antérieurs effectués sur le sujet est donné avant de présenter nos résultats sur la réaction entre NH_3 et CO_2 dans des complexes moléculaires de tailles croissantes et de compositions variées.

5.1 Calcul de l'énergie

Nous allons aborder la théorie quantique dans ses premières expressions ainsi que dans ses approximations les plus célèbres pour aboutir aux méthodes qui ont servi aux calculs entrepris dans ce chapitre.

5.1.1 Fonctions d'onde et principe de mesure

Le concept de dualité onde-corpuscule a été l'une des plus grandes révolutions de la physique et a pavé le chemin pour le développement de la physique quantique. Le caractère ondulatoire de la matière implique qu'une particule peut être décrite par

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

une fonction d'onde $\chi(\vec{r}, t)$ qui satisfait à tout instant la condition de normalisation suivante :

$$\int \chi^*(\vec{r}, t)\chi(\vec{r}, t)d\vec{r} = 1 \quad (5.1)$$

Les coordonnées \vec{r} , naturellement dépendantes du temps, représentent les coordonnées de la particule.

On peut interpréter cette fonction d'onde grâce au carré de sa norme $|\chi(\vec{r}, t)|^2$ qui représente physiquement une densité de probabilité, de façon à ce que $dP(\vec{r}, t)$ la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans un élément de volume d^3r situé au point \vec{r} soit donnée par :

$$dP(\vec{r}, t) = C|\chi(\vec{r}, t)|^2 d^3r \quad (5.2)$$

C est une constante naturelle de normalisation directement obtenue de l'équation 5.1.

Pour caractériser l'état d'un système, on applique alors le *Principe de décomposition spectrale* à la mesure d'une grandeur quelconque \hat{A} . Celui-ci stipule entre autres que le résultat de la mesure de \hat{A} sur un système appartient forcément à un ensemble de valeurs propres a correspondant un ensemble d'états ou de fonctions propres du système $\chi_a(\vec{r}, t)$. Une conséquence directe de ce principe est que l'énergie, en tant qu'observable peut être mesurée.

5.1.2 Évolution du système : l'équation de Schrödinger

L'énergie d'un système décrit par une fonction d'onde $\chi(\vec{r}, t)$ est donnée par la célèbre équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt}\chi(\vec{r}, t) = \hat{H}(t)\chi(\vec{r}, t) \quad (5.3)$$

Dans cette équation est introduit \hat{H} habituellement nommé *opérateur hamiltonien* du système dont l'expression est donnée par l'équation :

$$\hat{H} = -\sum_n \frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_n + V(\vec{r}) \quad (5.4)$$

m_n et Δ_n correspondant respectivement à la masse et au laplacien associés à la n^{eme} particule.

L'hamiltonien ici présenté est la somme de deux termes. Le premier correspond à l'énergie cinétique du système. Le second correspond lui à l'énergie potentielle du système, et le défi que constitue la résolution de l'équation de Schrödinger tient en la juste expression de ce potentiel V .

De l'équation 5.3 peut découler une formulation dans le cas où le potentiel ne dépend pas explicitement du temps. Dans ce cas, on cherchera d'abord les solutions stationnaires $\phi(\vec{r})$ qui obéissent à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (équation 5.6). Chaque solution stationnaire donne ainsi une solution $\chi(\vec{r})$ de l'équation de Schrödinger dépendante du temps telle que :

$$\chi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (5.5)$$

E est l'énergie totale du système décrit par la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger peut s'écrire plus simplement :

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (5.6)$$

Cette équation met en évidence la quantification de l'énergie comme la valeur propre de l'hamiltonien \hat{H} .

Notation de Dirac Les fonctions d'onde ϕ sont des vecteurs de l'espace de Hilbert qui peuvent être notés sous forme de *ket* $|\phi\rangle$ auxquels on associe un *bra* $\langle\phi|$ qui représente ϕ^* . dans la suite, on utilisera cette notation *bra-ket* qui donnera par exemple :

$$\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle = \int \phi^* \hat{H}\phi \quad (5.7)$$

Deux grandes approches sont couramment utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger ; elles sont présentées ci-dessous dans les sections 5.1.3 et 5.1.4.

5.1.3 Approche variationnelle

L'une des deux méthodes utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger repose sur le principe variationnel. Elle consiste à minimiser l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai $\phi(\lambda_i)$ en fonction des paramètres du système λ_i .

L'objectif va donc être de faire varier les paramètres λ_i pour minimiser l'énergie définie

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

par :

$$E(\lambda_i) = \frac{\langle \phi(\lambda_i) | \hat{H} | \phi(\lambda_i) \rangle}{\langle \phi(\lambda_i) | \phi(\lambda_i) \rangle} \quad (5.8)$$

Le principe variationnel stipule que l'énergie obtenue est toujours supérieure à la valeur exacte. L'énergie fondamentale est donc la valeur minimale (borne inférieure *inf*) de l'énergie $E(\lambda_i)$, donnée donc par :

$$E_{fond} = \inf_{\lambda_i} [E(\lambda_i)] \quad (5.9)$$

5.1.4 Théorie des perturbations stationnaires : la méthode Rayleigh-Schrödinger

La théorie des perturbations stationnaires est une méthode corrective qui suppose que l'hamiltonien total du système est divisé en deux parties : une partie d'ordre zéro \hat{H}_0 qui est un hamiltonien non-perturbé et une perturbation que l'on note \hat{V} .

L'hamiltonien \hat{H}_0 est supposé connu, tout comme ses vecteurs et valeurs propres notées $\phi_i^{(0)}$ et $E_i^{(0)}$:

$$\hat{H}_0 | \phi_i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (5.10)$$

L'objectif va être de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps avec l'hamiltonien proposé ci-dessous :

$$\hat{H} | \phi_i \rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}) | \phi_i \rangle = E_i | \phi_i \rangle \quad (5.11)$$

Cette méthode traite les cas où la perturbation \hat{V} est faible et donc pour lesquels les valeurs et vecteurs propres sont proches respectivement de $E_i^{(0)}$ et $\phi_i^{(0)}$. L'idée va donc être de leur apporter des corrections qui les rapprocheront des valeurs et vecteurs propres de \hat{H} . On introduit alors un paramètre λ tel que :

$$\hat{H}(\lambda) = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \quad (5.12)$$

Les solutions propres de cet hamiltonien peuvent alors être développées en série de Taylor en λ :

$$| \phi_i \rangle = | \phi_i^{(0)} \rangle + \lambda | \phi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 | \phi_i^{(2)} \rangle + \dots \quad (5.13)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (5.14)$$

En introduisant les équations 5.13 dans 5.11 :

$$\begin{aligned}
 (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})(|\phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots) = & \quad (5.15) \\
 (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) & \\
 (|\phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots) &
 \end{aligned}$$

Il s'agit alors d'identifier chaque contribution sur les λ^n de part et d'autre de l'égalité pour obtenir :

$$\hat{H}_0 |\phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i^{(0)}\rangle \quad n=0 \quad (5.16)$$

$$\hat{H}_0 |\phi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |\phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\phi_i^{(0)}\rangle \quad n=1 \quad (5.17)$$

$$\hat{H}_0 |\phi_i^{(2)}\rangle + \hat{V} |\phi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\phi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\phi_i^{(0)}\rangle \quad n=2 \quad (5.18)$$

Les énergies des ordres supérieurs sont alors obtenues en appliquant alors sur ces équations le *bra* $\langle \phi_i^{(0)} |$ et en utilisant les relations d'orthogonalité $\langle \phi_i^{(0)} | \phi_i^{(n)} \rangle = 0$ pour $n = 1, 2, 3, \dots$ et bien sûr $\langle \phi_i^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle = 1$:

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (5.19)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (5.20)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(1)} \rangle \quad (5.21)$$

En résolvant les équations 5.18, on peut déterminer les énergies à l'ordre n en utilisant les énergies obtenues en 5.21 en multipliant 5.18 par le projecteur $\sum_k |\phi_k^{(0)}\rangle \langle \phi_k^{(0)}|$.

Ainsi, pour le premier ordre :

$$\sum_k (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) |\phi_k^{(0)}\rangle \langle \phi_k^{(0)} | \phi_i^{(1)}\rangle + |\phi_k^{(0)}\rangle \langle \phi_k^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)}\rangle = 0 \quad (5.22)$$

d'où :

$$|\phi_i^{(1)}\rangle = \sum_k \frac{|\phi_k^{(0)}\rangle \langle \phi_k^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.23)$$

En injectant alors la valeur de $|\phi_i^{(1)}\rangle$ dans l'expression de $E_i^{(2)}$ obtenue en 5.21 :

$$E_i^{(2)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(1)} \rangle \quad (5.24)$$

$$= \sum_k \frac{|\langle \phi_k^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.25)$$

La même procédure sera alors employée pour les énergies aux ordres supérieurs.

5.1.5 L'approximation Born-Oppenheimer

Mouvements électronique et nucléaire

Dans le cas général d'une molécule polyatomique, l'équation de Schrödinger permet le calcul de l'énergie de N noyaux et de n électrons constituant le système moléculaire étudié.

L'approximation de Born Oppenheimer [133] part du constat que les électrons sont largement plus légers que les noyaux, et qu'ils bougent donc beaucoup plus vite. Il est ainsi possible de considérer que les électrons se déplacent dans un champ créé par les noyaux fixes. L'hamiltonien de l'équation 5.4 peut être réécrit de la façon suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{noy-el} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (5.26)$$

où \hat{T}_{el} est l'opérateur énergie cinétique des électrons, \hat{T}_{noy} est l'opérateur énergie cinétique des noyaux, \hat{V}_{el-el} correspond à l'énergie potentielle d'interaction électrons-électrons, \hat{V}_{noy-el} correspond à l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux, et $\hat{V}_{noy-noy}$ correspond à l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux.

L'approximation de Born Oppenheimer permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_{noy} face à l'énergie cinétique électronique et de considérer que l'énergie potentielle des noyaux est une constante qu'il suffit de rajouter aux valeurs propres du système. Les termes restants composent l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{el} , dont les valeurs propres sont déterminées à partir de l'équation :

$$\hat{H}_{el}\phi_{el} = E_{el}\phi_{el} \quad (5.27)$$

Cette approximation permet de découpler les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Les coordonnées nucléaires sont alors des paramètres dont vont dépendre naturellement les valeurs propres de l'hamiltonien électronique. Les énergies propres $E_{el}(\vec{r}_{noy})$ seront nommées surfaces d'énergie potentielle du système.

Pour ensuite calculer le mouvement des noyaux, il faudra résoudre l'équation de Schrödinger des noyaux évoluant dans le potentiel créé par les électrons, qui sont supposés s'adapter instantanément aux mouvements nucléaires.

Opérateurs mono- et bi-électroniques

L'équation précédente peut être réécrite en explicitant les termes de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{noy-el} + \hat{V}_{el-el} \quad (5.28)$$

$$= \sum_{i=1}^{N_{el}} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{i=1}^{N_{el}-1} \sum_{j<i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.29)$$

où r_{iA} est la distance entre l'électron i et le noyau A , r_{ij} est la distance entre l'électron i et l'électron j , et Z_A est le numéro atomique du noyau A .

L'hamiltonien électronique s'écrit alors comme une somme d'opérateurs mono-électroniques ∇_i et d'opérateurs bi-électroniques $\frac{1}{r_{ij}}$. Ces derniers rendent impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger dans un système à plus d'un électron. Il est donc nécessaire d'introduire des approximations.

5.1.6 La méthode Hartree-Fock

Spin-orbitales et déterminants de Slater

Afin de trouver une solution approchée de l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde ϕ_{el} va être écrite comme un produit de fonctions mono-électroniques ψ_i appelées spin-orbitales qui ne vont dépendre que des coordonnées d'un seul électron (approximation orbitale).

Afin de décrire complètement un électron, il est nécessaire de traiter sa distribution spatiale que l'on caractérisera par une orbitale spatiale $X_i(\vec{r})$ avec \vec{r} le vecteur position de l'électron i . Mais il faut également traiter son spin : il faut alors introduire deux fonctions orthogonales $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ correspondant respectivement à un spin haut (\uparrow) et bas (\downarrow), avec ω la coordonnée de spin de l'électron i .

Une spin-orbitale est alors définie par le produit de ces deux contributions, avec x qui désigne à la fois les coordonnées de spin et d'espace :

$$\psi_i(x) = \begin{cases} X_i(\vec{r})\alpha_i(\omega) \\ ou \\ X_i(\vec{r})\beta_i(\omega) \end{cases} \quad (5.30)$$

La fonction d'onde ϕ_{el} va alors être décrite par une forme qui va permettre de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe stipule que deux électrons de même spin

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

ne peuvent pas occuper la même position, la fonction d'onde qui décrit le système doit donc changer de signe à l'inversion de deux électrons. Une forme naturelle pour décrire cette anti-symétrie d'un système poly-électronique, est un déterminant de Slater, construit à partir de spin-orbitales orthonormées de la façon suivante :

$$\phi_{el}(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_i(x_1) & \dots & \psi_{N_{el}}(x_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_i) & \dots & \psi_i(x_i) & \dots & \psi_{N_{el}}(x_i) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_{N_{el}}) & \dots & \psi_i(x_{N_{el}}) & \dots & \psi_{N_{el}}(x_{N_{el}}) \end{vmatrix} \quad (5.31)$$

Les orbitales étant orthonormales, ce déterminant satisfait naturellement le principe d'exclusion de Pauli et le critère de normalisation des fonctions d'ondes.

Équations de Hartree-Fock

La méthode Hartree Fock [134] [135] se base sur le principe variationnel. L'objectif est de déterminer l'énergie minimale du système dont la fonction d'onde est décrite par un déterminant de Slater (équation 5.31).

L'énergie est exprimée grâce à la relation suivante :

$$E_{el} = \frac{\langle \phi_{el} | \hat{H}_{el} | \phi_{el} \rangle}{\langle \phi_{el} | \phi_{el} \rangle} \quad (5.32)$$

A partir de l'équation 5.29 il est possible de définir un hamiltonien dit *de coeur* $\hat{H}^c(i)$ qui va décrire le mouvement de chaque électron dans le seul champ des noyaux fixes :

$$\hat{H}^c(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{noy}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (5.33)$$

L'hamiltonien électronique s'écrit alors comme :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \hat{H}^c(i) + \sum_{i=2}^{N_{el}} \sum_{j<i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.34)$$

ce qui met en évidence un terme bi-électronique en plus de l'hamiltonien de coeur.

Avec cette dernière expression, l'énergie 5.32 devient :

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{N_{el}} e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j>i}^{N_{el}} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.35)$$

e_i correspond à l'énergie de la spin-orbitale i et s'exprime par :

$$e_i = \langle \psi_i(1) | \hat{h}_1 | \psi_i(1) \rangle \quad (5.36)$$

Les deux nouveaux opérateurs intervenant dans l'expression de l'énergie sont alors définis par :

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \quad (5.37)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle \quad (5.38)$$

Ces intégrales sont respectivement appelées de Coulomb et d'échange. La première tient compte de la répulsion électronique entre deux électrons. L'intégrale d'échange n'a pas d'interprétation en physique classique et est nulle pour deux électrons de spin différents.

Opérateur de Fock - Méthode du champ auto-cohérent (SCF)

La méthode du champ auto cohérent (*Self-Consistent Field* SCF) est une méthode variationnelle qui utilise comme fonction de départ le déterminant de Slater défini équation 5.31. Son principe est de minimiser l'énergie en moyennant l'hamiltonien total à l'aide de cette fonction d'onde.

L'énergie électronique E_{el} est minimisée par rapport aux orbitales ψ_i , en introduisant l'opérateur de Fock $\hat{f}(1)$ appliqué à un électron :

$$\hat{f}(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_{j=1}^{N_{el}} [J_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (5.39)$$

Les deux opérateurs de Coulomb et d'échange introduits équations 5.37 et 5.38 sont nommés comme les intégrales qu'ils induisent et ont pour expressions respectives :

$$\hat{J}_j(1)|\psi_i(1)\rangle = |\psi_i(1)\rangle \langle \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(2) \rangle \quad (5.40)$$

$$\hat{K}_j(1)|\psi_i(1)\rangle = |\psi_j(1)\rangle \langle \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(2) \rangle \quad (5.41)$$

Pour un système à couches complètes, il est démontré que les orbitales ψ_i rendant l'énergie minimale sont les solutions des équations de Hartree Fock :

$$\hat{f}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (5.42)$$

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

Ces équations sont mono-électroniques et régies par l'hamiltonien effectif \hat{f} . Les solutions de l'équation Hartree-Fock sont obtenues par la méthode SCF. L'opérateur de Fock dépendant explicitement des fonctions propres recherchées. Il s'agira de partir d'un jeu de fonctions propres d'essai qui permettront de résoudre les équations de Hartree Fock ; cela donnera un nouveau jeu de fonctions propres qui serviront de nouveau jeu de départ. Par itération, la procédure ci-dessus convergera normalement vers les vecteurs et valeurs propres correspondant à l'état fondamental. L'énergie obtenue sera donc l'énergie minimale du système.

Orbitales Atomiques et Moléculaires : l'approximation LCAO

Les équations de Hartree Fock sont solvables numériquement pour des atomes mais deviennent trop lourdes dans le cas de molécules. Afin de simplifier l'expression des orbitales de Hartree Fock, qu'on dira Orbitales Moléculaires (OM), la méthode LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) consiste à développer comme une combinaison linéaire d'orbitales dites Orbitales Atomiques (OA).

Ces OA ont la forme des harmoniques sphériques, solutions de l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène et seront différenciées en deux types. Les orbitales de cœur correspondent aux orbitales traitant des électrons les plus proches du noyau et n'interagissent que très peu avec les orbitales des autres atomes. Les orbitales de valence, quand à elles, vont traiter les électrons dans des orbitales qui vont interagir avec celles des autres atomes et dont l'extension spatiale va être altérée par la présence des électrons des autres atomes.

Les OM décrivent physiquement la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la molécule.

5.1.7 La corrélation électronique

Le modèle Hartree Fock (HF) prend en compte la corrélation entre électrons de même spin, les empêchant ainsi de se trouver au même point de l'espace ("Trou de Fermi"). Par contre, le mouvement de deux électrons de spin opposés reste non-corrélé. Or, dans la réalité, les mouvements des électrons dépendent les uns des autres et ils s'ajustent de manière à être le plus éloignés possible en raison de la répulsion électronique.

Par ailleurs, en raison du principe variationnel (section 5.1.3), l'énergie calculée par la méthode HF E_{HF} est supérieure à l'énergie exacte E_{exacte} . L'énergie de corrélation E_c sera donc définie comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie

HF :

$$E_c = E_{exacte} - E_{HF} \quad (5.43)$$

L'objectif des approches dites post-HF que nous présenterons dans la section 5.1.8, sera de récupérer cette corrélation électronique par différentes approches perturbatives ou variationnelles.

5.1.8 Les méthodes post-HF

Beaucoup d'extensions à la théorie Hartree Fock ont été développées et nous traiterons rapidement des extensions historiques.

La méthode Møller-Plesset

La méthode Møller-Plesset [136] (MP) est une approche correctrice de l'hamiltonien HF par la théorie des perturbations décrite précédemment en section 5.1.4. Elle est nommée MPn en fonction de l'ordre n de la perturbation considérée.

Dans cette méthode, l'hamiltonien connu \hat{H}_0 est l'hamiltonien HF tout comme la perturbation est l'énergie de corrélation. Les méthodes des ordres 2, 3 et 4 respectivement MP2, MP3, et MP4 sont couramment utilisées pour des petits systèmes. Les énergies des ordres supérieurs peuvent également être calculées pour améliorer la description du système mais le coût devient rapidement prohibitif suivant la taille du système étudié. De surcroît, cette méthode, du fait qu'elle est non variationnelle, ne permet pas de prédire si l'énergie obtenue est supérieure ou inférieure à la valeur exacte, ni si la tendance observée pour un ordre sera la même à l'ordre supérieur.

La méthode d'interaction de configurations IC

La méthode d'interaction de configurations IC [137] est une méthode variationnelle qui exprime la fonction d'onde ϕ de l'état fondamental et des états excités comme une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater ϕ_i qu'il est possible de générer par excitations d'un ou plusieurs électrons depuis les spin-orbitales occupées vers des spin-orbitales vacantes.

$$\phi = \sum C_i \phi_i \quad (5.44)$$

La méthode des variations est ensuite utilisée pour obtenir les coefficients C_i de la combinaison linéaire de la fonction d'onde sur la base des déterminants de Slater

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

utilisée.

La base choisie devrait être une base complète de déterminants, (interactions de configurations complète *Full CI*), ce qui permettrait d'obtenir l'énergie exacte du système ; en pratique, cela est vite numériquement prohibitif, ce qui force à restreindre le nombre de déterminants considérés (IC tronquée). Par exemple, il est d'usage de considérer seulement les déterminants résultant d'excitations simples ou doubles (respectivement les méthodes CIS et CISD).

Extensions à la méthode IC

Plusieurs méthodes ont été développées pour améliorer l'énergie et la fonction d'onde calculées à partir d'une IC tronquée.

Les méthodes d'Interaction de Configuration Multi-références Dans les méthodes CIS et CISD, les orbitales moléculaires sont celles du déterminant HF et leurs coefficients dans la base des OA sont conservés lors du calcul d'IC. Dans certains cas cependant, décrire la fonction d'onde du système par le déterminant SCF n'est pas suffisant et il est alors nécessaire de considérer comme fonction d'onde une combinaison linéaire de déterminants de Slater obtenus à partir d'un calcul MCSCF pour *MultiConfigurations SCF* au cours duquel on optimisera simultanément les coefficients des OA et des OM qui minimisent l'énergie du système.

La fonction d'onde MCSCF obtenue est multi-déterminantale (construite à partir de plusieurs déterminants de Slater) et peut être utilisée pour le calcul d'IC. On parle alors d'IC mutli reference MRCI (*Multi-Reference Configuration Interaction*).

La méthode *Coupled Cluster* La méthode *Coupled Cluster* [138] est une variante de la méthode d'IC. Dans cette méthode, des excitations sont engendrées par le biais d'un opérateur \hat{e}^T qui va agir sur la fonction d'onde de référence ϕ^{HF} de la façon suivante :

$$\phi^{CC} = \hat{e}^T \phi^{HF} \quad (5.45)$$

L'opérateur \hat{e}^T est un développement en série de Taylor de l'opérateur d'excitation \hat{T} . En théorie, \hat{T} peut être développé sur un nombre d'excitations égal au nombre d'électrons. Cependant, les ordres élevés ayant une contribution très faible, on se limite le plus souvent à quatre excitations. Les différentes méthodes sont alors classées en fonction du nombre d'excitations considérées. On parlera de CCS [139] et CCSD

lorsqu'on tiendra compte respectivement des simples et des doubles excitations. Les termes entre parenthèses indiquent les excitations prises en compte de façon perturbative, comme par exemple les triples excitations dans le cas de la méthode CCSD(T)[140].

Dans le cas où un système peut être complètement décrit par une fonction mono-déterminantale HF, la méthode CCSD(T) est devenue une méthode de référence pour sa précision.

5.1.9 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La résolution de l'équation électronique 5.27 constitue depuis les débuts de la chimie quantique, un des plus grands défis, tout particulièrement pour des systèmes de taille importante ; en effet, le calcul des états propres du système nécessite de considérer un nombre de degrés de liberté augmentant linéairement en fonction du nombre d'électrons ; le poids des calculs en devenant donc vite exorbitant pour des systèmes au delà de la dizaine d'atomes. Une alternative aux méthodes de fonction d'onde présentées précédemment, est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui utilise la densité électronique comme variable clé pour la détermination de l'énergie du système et de ramener la dimensionnalité aux seules trois coordonnées d'espace.

Cette approche repose donc sur la densité électronique :

$$\rho(x, y, z) = N \int |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (5.46)$$

correspondant à la probabilité de trouver un électron parmi N dans un volume élémentaire :

$$P(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.47)$$

La théorie de Hohenberg et Kohn

La théorie de Hohenberg, Kohn, et Sham permet de ramener le problème de l'hamiltonien électronique à une expression de la densité électronique. Cette théorie se construit sur deux théorèmes fondateurs démontrés à l'origine par Hohenberg et Kohn en 1964 [141]. Le premier théorème stipule que pour un système dans son état fondamental, l'énergie est une fonctionnelle unique de la densité électronique $E[\rho(\vec{r})]$. Le deuxième montre que cette énergie peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle de l'énergie par rapport à ρ suivant le principe variationnel. Ces théorèmes montrent ainsi que la connaissance de la densité électronique d'un système

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

est suffisante au calcul de l'énergie d'un système qui s'effectue en suivant le principe variationnel de minimisation de la fonctionnelle.

L'expression de la fonctionnelle prévue par ces théorèmes fut introduite ensuite par Kohn et Sham [142] en se plaçant dans l'exemple fictif d'un système de N électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif reproduisant la densité électronique du système. L'énergie d'un tel système est donnée par la fonctionnelle écrite comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + E_{noy} + E_{el-noy}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5.48)$$

où T_s est l'énergie cinétique électronique des systèmes fictifs de N électrons indépendants, E_{noy} est l'énergie d'interaction électrostatique entre noyaux atomiques, et E_{el-noy} est l'énergie électrostatique d'interaction entre les électrons et les noyaux.

Les deux termes suivants correspondent à l'énergie de Hartree E_H et à l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} .

L'énergie de Hartree correspond à l'interaction d'une distribution classique de charge de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (5.49)$$

L'énergie d'échange-corrélation contient finalement tout ce qui est inconnu et est décrite par :

$$E_{xc} = (T - T_s) + (E_{ee} - E_H) \quad (5.50)$$

où T est l'énergie cinétique exacte du système, T_s est l'énergie cinétique du système sans interaction, E_{ee} est l'énergie exacte d'interaction, E_H est l'énergie de Hartree.

Opérateur de Kohn-Sham

Il s'agit ensuite d'utiliser le second théorème de Hohenberg et Kohn et de dire que l'énergie du système atteint une valeur minimale quand la densité est égale à la densité de l'état fondamental ρ_0 . La densité de l'état fondamental est développée sur des spin-orbitales naturelles occupées dites de Kohn Sham :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (5.51)$$

où N est le nombre d'électrons du système. Ces orbitales sont les solutions du problème des N particules sans interaction et sont obtenues en résolvant les équations mono-électroniques de Kohn-Sham :

$$\hat{f}_{KS}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (5.52)$$

où ϵ_i est la valeur propre de l'énergie associée à l'état i .

$V_{eff}(\vec{r})$ est le potentiel effectif vu par chaque électron indépendant et est donné par l'expression :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (5.53)$$

où V_H et V_{xc} sont respectivement les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation qui vont tous deux s'exprimer de la façon :

$$V_H[\rho](\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (5.54)$$

$$V_{xc}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5.55)$$

Les équations 5.52 et 5.53 sont alors utilisées de façon itérative à partir d'une densité électronique d'essai. Avec cette densité un premier opérateur de Kohn-Sham \hat{f}_{KS} est construit, qui par résolution des équations donnera une nouvelle densité et ainsi de suite. L'itération s'arrêtera à l'auto-cohérence du système.

La DFT est une méthode dont la précision dépend directement d'un bon traitement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Beaucoup d'approximations quant à la juste expression de cette fonctionnelle existent et l'on ne traitera dans la suite de celles qui interviennent dans nos calculs.

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

Les équations de Kohn et Sham introduisent un terme inconnu dit d'échange et corrélation et plusieurs approximations ont été développées pour modéliser ce potentiel et chacune a donné une famille de fonctionnelles.

Approximation Locale de la Densité LDA L'approximation locale de la densité (LDA *Local Density Approximation*) se base sur le modèle du gaz uniforme d'électron et

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude *ab initio* dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation, à savoir comme :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (5.56)$$

ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ , décomposée en deux termes :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (5.57)$$

Le premier terme est le terme d'échange qui a été décrit par Dirac suivant le modèle de Thomas-Fermi [143] :

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (5.58)$$

Le second terme est plus complexe ; sa première expression analytique provient de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [144] et a donné lieu à plusieurs développements [145][146][147].

L'approche LDA reproduit plutôt bien les systèmes associés à une densité électronique uniforme comme des métaux, malgré sa tendance à surestimer les énergies de liaisons.

L'approximation du gradient généralisé GGA L'approximation du gradient généralisé (GGA *Generalized Gradient Approximation*) introduit le gradient de la densité électronique dans le potentiel d'échange-corrélation. L'énergie E_{xc}^{GGA} sera donc exprimée de la façon suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (5.59)$$

Il s'agit donc de décrire au mieux possible la fonction $f(\rho, \nabla\rho)$. Plusieurs fonctionnelles sont ainsi utilisées comme celles obtenues empiriquement par Becke en 1988 [148] qui s'appuie sur l'énergie d'échange, celles basées sur des constantes phénoménologiques comme la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [149] que l'on utilisera dans nos calculs de dynamique moléculaire *ab initio*, ou encore la fonctionnelle PW91 [147], développée à la base pour des systèmes périodiques.

Fonctionnelles Hybrides La fonctionnelle hybride est une combinaison linéaire de l'énergie d'échange HF :

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i(1)\phi_j(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2)\phi_j(2) \rangle \quad (5.60)$$

et du potentiel échange-corrélation provenant d'une autre méthode (*ab initio* ou empirique), en ajustant les coefficients de la combinaison linéaire, en général pour reproduire au mieux un ensemble de paramètres.

B3LYP Le plus célèbre exemple de fonctionnelle hybride est la B3LYP pour *Becke, three-parameter Lee-Yang-Parr* [150], extensivement utilisée durant les 20 dernières années. L'énergie s'écrit alors :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (5.61)$$

avec les trois paramètres :

$$a_0 = 0.20 \quad (5.62)$$

$$a_x = 0.72 \quad (5.63)$$

$$a_c = 0.81 \quad (5.64)$$

où E_x^{GGA} est la fonctionnelle GGA d'échange de Becke 1988 [148], E_c^{GGA} est la fonctionnelle GGA de corrélation de Lee, Yang et Parr [151], E_c^{LDA} est la fonctionnelle LDA de corrélation de VWN [144].

La fonctionnelle B3LYP n'est pas ajustée sur des données expérimentales mais prend ses trois paramètres dans l'ajustement original de Becke pour sa fonctionnelle B3PW91 ajustée elle sur un ensemble de potentiels d'ionisation, d'affinités électroniques, et d'énergies atomiques totales [152].

Cette fonctionnelle sera utilisée dans nos calculs de chemins de réaction en section 5.4.

Meta-hybrid GGA : les fonctionnelles M0x Les fonctionnelles méta-hybrides GGA [153][154] sont une famille de quatre fonctionnelles construites à partir d'un ajustement empirique de leurs paramètres. Les quatre fonctionnelles ayant chacune un pourcentage différent de l'énergie d'échange exacte, sont ainsi optimisées pour différentes applications. Dans la chimie des atomes du groupe principal la fonctionnelle M06-2X, qui a un pourcentage de 54 % d'échange HF, est devenue une méthode de

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

référence car elle jouit d'un relativement bon traitement des forces de dispersion et donne en général des résultats globalement plus proches des valeurs exactes.

5.1.10 Bases d'orbitales atomiques

Comme introduit dans la section 5.1.6, les fonctions d'onde déterminées par ces différentes méthodes sont développées sur une base d'orbitales atomiques. Il est donc nécessaire pour tout calcul de chimie théorique de définir non seulement une méthode mais aussi une base d'orbitales atomiques.

Il existe deux grandes familles de fonctions de bases d'orbitales atomiques :

- Orbitales de type Slater STO *Slater Type Orbitals* [155] dont la forme générale est donnée par :

$$X_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (5.65)$$

- Orbitales gaussiennes GTO (*Gaussian Type Orbitals*) [156] de forme :

$$X_{\alpha,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\alpha r^2} \quad (5.66)$$

où N est une constante de normalisation, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ est une harmonique sphérique, ζ et α sont des coefficients numériques qui donnent l'extension spatiale de l'orbitale.

En addition aux orbitales de Slater, les orbitales gaussiennes ont été proposées afin de simplifier le calcul numérique, principalement pour les intégrales bi-électroniques. Toutefois, elles représentent moins bien le comportement des électrons à courte et longue distance. Il est donc nécessaire en pratique de combiner plusieurs gaussiennes pour chaque orbitale de Slater.

Des orbitales gaussiennes contractées CGTO (*Contracted Gaussian Type Orbitals*) [157] [158] sont construites sous la forme :

$$\phi(r) = \sum_{i=k}^n c_i x^{\beta_i} y^{\gamma_i} z^{\delta_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (5.67)$$

où c_i sont des coefficients de contraction, γ_i , β_i et δ_i sont des entiers positifs et α_i est un réel positif.

Les coefficients sont optimisés pour mimer phénoménologiquement les orbitales de Slater :

- $\beta_i = \gamma_i = \delta_i = 0$, la gaussienne a la symétrie d'une orbitale de type s
- $\beta_i + \gamma_i + \delta_i = 1$, la gaussienne a la symétrie d'une orbitale de type p
- $\beta_i + \gamma_i + \delta_i = 2$, la gaussienne a la symétrie d'une orbitale de type d

On classe ensuite les bases en fonction du nombre de CGTO qu'elles font intervenir :

- Les bases Simple Zeta (SZ) : ces bases minimales ne font intervenir qu'une seule CGTO pour décrire une orbitale
- Les bases N-Zeta (NZ) : chaque orbitale est représentée par N CGTO. On dérive donc les bases DZ, TZ, et QZ respectivement pour les bases double, triple et quadruple zeta.

Afin de pouvoir rendre compte de plusieurs phénomènes comme l'hybridation des orbitales ou leur déformation au sein d'une molécule ; on rajoute des fonctions dites de polarisation [159]. Elles sont de nombre quantique orbitalaire l supérieur à celles de l'atome libre.

En outre, dans les cas où l'on veut traiter des cas où la densité électronique est importante, typiquement loin des noyaux comme dans le cas d'états de Rydberg ou d'anions ; on utilise également des fonctions diffuses [160]. Elles sont du même nombre quantique principal que celui des orbitales de valence et améliorent significativement la description de l'extension spatiale des orbitales de valence.

Bases usuelles

Plusieurs bases courantes ont été développées et introduites dans les codes actuels de chimie théorique de façon standard.

Les bases STO-nG Les bases STO-nG sont des bases minimales pour lesquelles on décrit simplement une orbitale de Slater par n fonctions GTO, n étant en général pris égal à 3.

Les bases de Pople Les bases de Pople [161] sont symbolisées par $n-n'n''n'''(++)G(**)$. Dans ces bases, les orbitales de coeur seront décrites par n gaussiennes et les orbitales de valence, par $n'n''$ et $n'n''n'''$ respectivement pour des bases double et triple zeta. Le symbole + indiquent le nombre de fonctions diffuses s et p ajoutées sur des atomes lourds, et s pour les Hydrogènes. Enfin, les symboles * indiquent le nombre et le type de fonctions de polarisation en fonction du poids de l'atome : la première étoile ajoute des orbitales d sur les atomes lourds et la deuxième, des orbitales p sur les

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

Hydrogènes.

Le succès de ces bases tient en partie à leur efficacité numérique induite par l'utilisation du même coefficient α pour toutes les orbitales de même nombre quantique principal. Pour ces raisons, la base 6-311G(d,p) sera utilisée dans la suite pour nos calculs du chemin réactionnel en section 5.4.

Les bases de Dunning Les bases de Dunning [162][163][164][165] sont symbolisées par cc-pVXZ. Ces bases ont été développées afin de traiter la corrélation d'où l'appellation cc pour *correlation consistent*. La lettre p indique la prise en compte de la polarisation. La lettre X donne le nombre de gaussiennes utilisées pour les orbitales de valence V. Les bases cc-pVDZ, cc-pVTZ et cc-pVQZ respectivement pour des bases double, triple et quadruple zeta sont communément utilisées. Des fonctions diffuses peuvent également être rajoutées et seront notées par le préfixe *aug* (pour *augmented*).

5.1.11 L'énergie de point zéro

L'origine de l'énergie du point zéro vient du fait qu'une molécule n'est pas figée mais vibre même dans son état fondamental. Ainsi, le calcul de l'énergie aboutissant à la surface d'énergie potentielle prédit un minimum auquel doit être ajoutée l'énergie vibrationnelle ; c'est la correction de point zéro.

Dans le modèle de l'oscillateur harmonique linéaire (OHL), le potentiel d'interaction peut être décrit par :

$$\hat{V}_{OHL} = V(\vec{r}_{eq}) + \frac{1}{2}V''(\vec{r}_{eq})(\vec{r} - \vec{r}_{eq})^2 \quad (5.68)$$

Cette équation représente l'approximation de la fonction potentielle par un polynôme d'ordre 2 autour de la position d'équilibre \vec{r}_{eq} . La résolution de l'équation de Schrödinger avec ce potentiel donne ainsi des niveaux d'énergie qu'il est possible assimiler à des niveaux de vibration. L'énergie de vibration, dans le cas d'un système à un seul degré de liberté de vibration comme une molécule diatomique, va pouvoir être décrite par :

$$E_v = h\nu\left(\frac{1}{2} + v\right) \quad (5.69)$$

où v est le nombre quantique de vibration et ν est la fréquence fondamentale de la vibration.

Le premier niveau de vibration a donc une énergie de $E_v = \frac{1}{2}h\nu$, ce qui correspond donc à l'énergie minimale que peut prendre l'énergie vibrationnelle.

Dans le cas d'une molécule polyatomique possédant plus d'un degré de vibration, les vibrations sont décomposées en N modes normaux de vibrations de fréquences différentes et toutes les contributions de vibration de chacun de ces modes sont sommées pour obtenir l'énergie de point zéro. La correction ZPE est alors ajoutée à l'énergie électronique d'un minimum pour tenir compte de la vibration.

5.2 Méthodologie

Cette section présente la démarche calculatoire que nous avons adoptée pour construire les profils d'énergie des réactions étudiées. Ces calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN-09 [166].

Exploration d'une surface de potentiel

Les profils d'énergie que nous recherchons sont des chemins de plus basse énergie. On explique souvent une hypersurface d'énergie potentielle comme le relief d'une zone montagneuse dont un schéma est donné sur la figure 5.1. En premier lieu, il

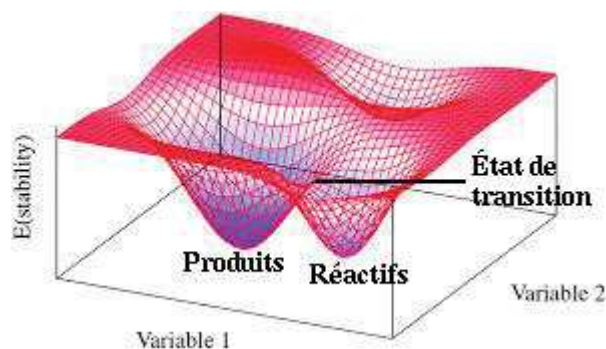


FIGURE 5.1 – Schéma explicatif d'une surface d'énergie potentielle

s'agit de localiser les *villes* correspondant aux minima locaux sur la carte et dans notre cas à nos *intermédiaires réactionnels*, à savoir les structures moléculaires stables qu'il est possible d'observer et d'isoler expérimentalement. En second lieu, il faut chercher les chemins les plus faciles entre les villes et donc localiser les *cols* correspondant aux chemins pour passer d'une ville à l'autre : les points cols, formellement des points selle d'ordre 1, correspondent pour nous aux *états de transition*, à savoir des espèces fictives non isolables expérimentalement et qui sont les intermédiaires entre deux minima. Un chemin réactionnel est ainsi construit suivant une abscisse curviligne

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

nommée *Coordonnée Réactionnelle*.

Recherche de minima et états de transition Elle se fait à partir de structures *présu-*
mées sur la surface d'énergie potentielle, qui sont optimisées ; on peut ainsi "retomber"
sur les minima locaux les plus proches. La localisation des états de transition se fait par
la recherche des points cols qui "relient" ces minima. Le chemin est ensuite confirmé
par la procédure appelée coordonnée de réaction intrinsèque (IRC *intrinsic reaction*
coordinate) [167].

Confirmation des structures : Calcul de fréquences Afin de vérifier que les struc-
tures obtenues sont bien des minima et des états de transition sur la surface d'énergie
potentielle, un calcul de fréquences de vibration est effectué, en calculant la dérivée
seconde de l'énergie potentielle autour de la géométrie étudiée. Un minimum est
caractérisé par des fréquences de vibration positives. Un état de transition est ca-
ractérisé par une fréquence négative correspondant à la vibration responsable de la
transition entre l'état de transition et les deux minima.

Calcul final de l'énergie Une fois complètement élucidé le chemin réactionnel, il est
courant de recalculer l'énergie de chacune des structures avec différentes méthodes
théoriques afin de confirmer les résultats obtenus.

L'énergie est également corrigée de l'énergie de point zéro introduite précédemment
en section 5.1.11.

Solvation implicite

Afin de modéliser simplement l'influence du solvant sur le mécanisme réactionnel,
il est courant d'utiliser une méthode de solvation ne faisant pas intervenir de mo-
lécules. Le solvant est alors représenté comme un milieu continu, sans structure
microscopique, qui sera caractérisé par des propriétés diélectriques. Le système est
alors considéré comme un soluté placé dans une cavité, immergée dans le solvant.

Le modèle de solvation implicite le plus couramment utilisé est la Méthode du
Continuum Polarisé PCM (*Polarized Continuum Model*), dans lequel la cavité du
soluté est définie comme un assemblage de sphères atomiques de van der Waals en
recouvrement. Le Formalisme de l'Équation Intégrale IEF (*Integral Equation Forma-*
lism) utilise ensuite des fonctions de Green pour générer un potentiel en tout point
de l'espace créé par l'ensemble des charges supposées ponctuelles. Ces techniques

5.3. Réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac : travaux théoriques issus de la littérature

sont présentées dans la revue de Tomasi et al. [168].

Ce modèle est implémenté dans le logiciel GAUSSIAN09.

Paramétrisation du modèle de PCM pour la glace LDA L'influence du modèle d'eau pour solvater des molécules n'étant plus à prouver (voir section 2.3.4), il est essentiel de correctement paramétrer le modèle de solvation implicite que nous utiliserons par la suite.

Le solvant est caractérisé par deux paramètres diélectriques :

- ϵ_0 qui est la constante diélectrique statique du solvant
- ϵ_∞ qui est la constante diélectrique dynamique.

La glace LDA pouvant être modélisée par de l'eau figée à basse température, on dérive la constante diélectrique statique de celle de l'eau surfondue à 170 K suivant l'équation donnée par Hodge et al. [169]. La constante diélectrique dynamique est habituellement prise comme le carré de l'indice de réfraction du milieu (dans notre cas, l'indice de réfraction de la glace LDA est pris de 1.29 [170]).

Les paramètres pris pour le modèle de solvation correspondant à de la glace LDA à 170 K sont donc :

$$\epsilon_0 = 167 \quad (5.70)$$

$$\epsilon_\infty = 1.664 \quad (5.71)$$

5.3 Réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac : travaux théoriques issus de la littérature

Dans cette section, nous présentons différentes études théoriques, issues de la littérature, sur la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac dans le vide ou en présence de plusieurs molécules d'eau.

5.3.1 Complexes $NH_3 : CO_2$, $2NH_3 : CO_2$ et $NH_3 : CO_2 : H_2O$

Les études de Buckingham et al. [26] et Amos et al. [171] du complexe $NH_3 : CO_2$ traitent deux géométries d'approches montrées sur la figure 5.2. La structure la plus stable est la structure en T donnée figure 5.2 avec une distance entre le Carbone et l'Azote de 2.95 Å.

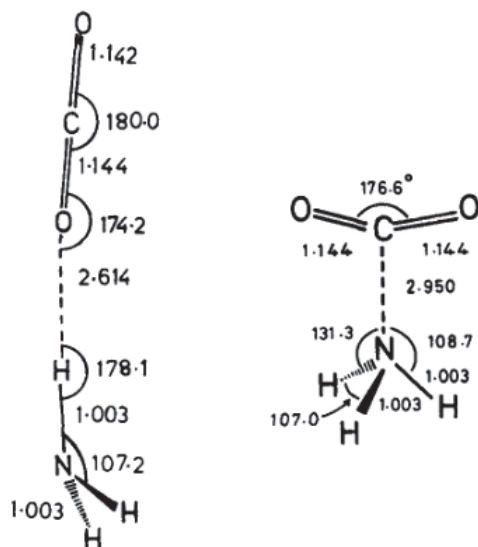


FIGURE 5.2 – Structures linéaire (à gauche) et en T (à droite) du complexe $NH_3 : CO_2$ calculées en MP2/6-31G* [26]

Cette structure a été confirmée par la suite par Jorgensen et al. [172] qui calculent une énergie d'interaction pour cette structure en T.

Buckingham et al. [26] donnent également des structures pour les complexes $2NH_3 : CO_2$ et $NH_3 : CO_2 : H_2O$. Sur ces structures, la molécule rajoutée se lie naturellement aux deux réactifs par des liaisons hydrogène sans pour autant déformer énormément la structure en T. Cette diminution dans la distance C-N est confirmée par Jorgensen et al. [172] qui donne pour les complexes $NH_3 : CO_2 : H_2O$ et $NH_3 : CO_2 : 2H_2O$ des énergies d'interaction, en fonction des méthodes utilisées pour les calculer, variant entre 3 et 5 kcal.mol⁻¹, et entre 5 et 8 kcal.mol⁻¹.

5.3.2 Réaction entre CO_2 , NH_3 et H_2O

Buckingham et al [26] considèrent la formation de l'acide carbamique. Il présente un mécanisme par transfert de proton en utilisant une molécule annexe (H_2O ou NH_3) comme médiateur. Il montre que la formation de l'acide carbamique ne stabilise pas le système total. Après une barrière de 104 kJ.mol⁻¹ et 124 kJ/mol⁻¹ respectivement pour les clusters $2NH_3 : CO_2$ et $NH_3 : CO_2 : H_2O$, le produit de la réaction est plus haut en énergie de respectivement 27 kcal.mol⁻¹ et 36 kcal.mol⁻¹, que le complexe moléculaire formé par les réactifs.

La structure des complexes produits a été confirmée par Raspoet et al. [173] dans

5.3. Réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac : travaux théoriques issus de la littérature

le cas où la molécule *solvant* est l'eau et avec le même niveau de théorie (HF/6-31G(d,p)). Il montre une structure similaire pour une seule molécule d'eau et propose une structure assez similaire pour deux.

Arstad et al. [27] ont plus récemment étudié le mécanisme de réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac seuls et en présence d'une et deux molécules d'eau que l'on peut voir sur les figures 5.3 et 5.4.

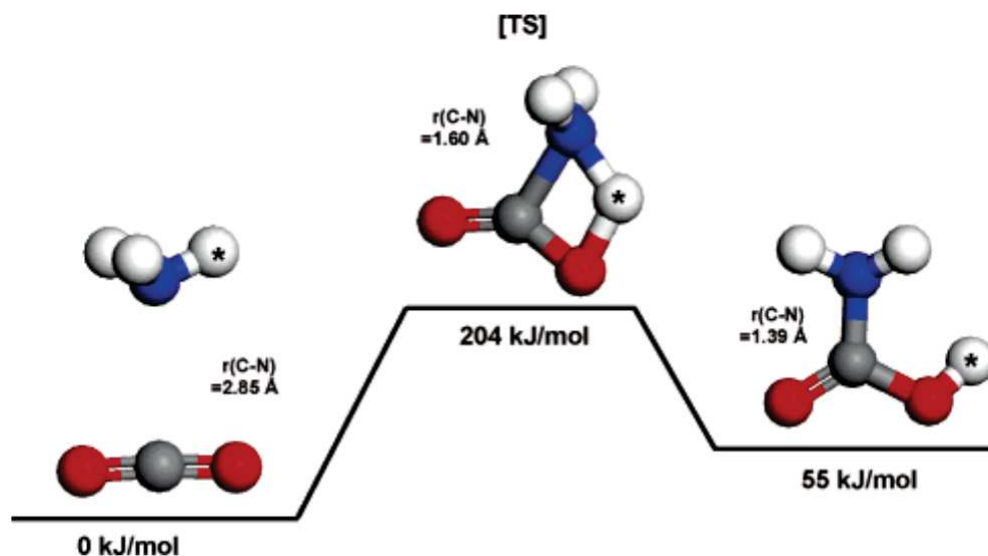


FIGURE 5.3 – Chemin de réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac modélisé par Arstad et al. [27]

Les mécanismes de réaction présentés sur les figures 5.3 et 5.4 sont similaires à ceux que l'on détaillera en sections 5.4.2 et 5.5.1 et obtenus par nos calculs préliminaires. On note la confirmation d'une barrière de réaction importante au niveau G3MP2B3 de 204 kJ.mol⁻¹ pour la formation de l'acide carbamique que l'ajout d'une puis deux molécules d'eau abaisse à 126 et 60 kJ.mol⁻¹ respectivement.

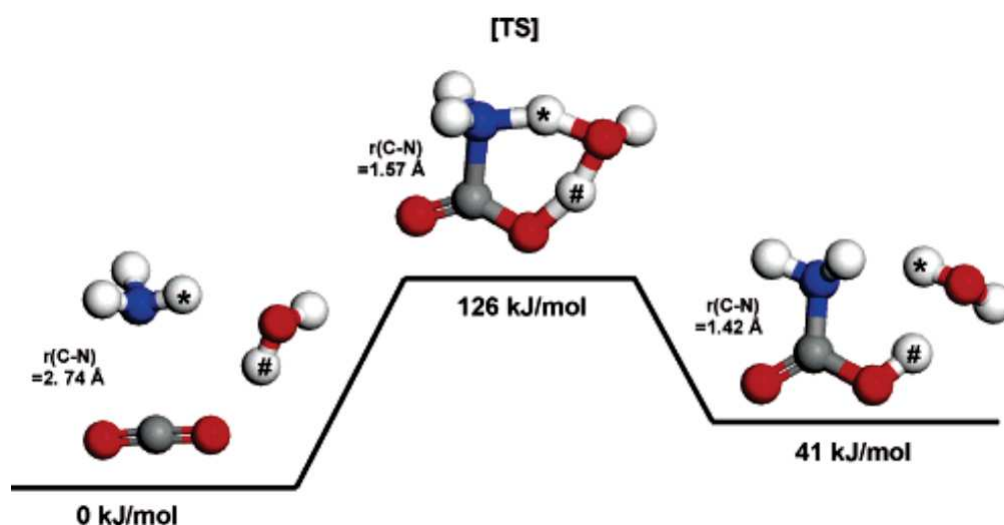


FIGURE 5.4 – Chemin de réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une molécule d'eau modélisé par Arstad et al. [27]

5.4 Notre étude de la réaction CO_2 et NH_3 dans des clusters moléculaires

Cette section présente nos premières investigations théoriques du mécanisme de réaction entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone dans des petits clusters.

5.4.1 Structures de CO_2 et NH_3

La première étape est de caractériser complètement nos réactifs par une optimisation de géométrie des structures seules. Nos optimisations de géométrie ainsi que les calculs d'énergie associés sont calculés avec toujours la même méthode à des fins comparatives. La méthode choisie est donc B3LYP/6-311G(d,p) : la fonctionnelle B3LYP ayant été utilisée dans plusieurs de nos références bibliographique et ayant déjà prouvé sa valeur dans une optimisation de géométrie.

NH_3 L'optimisation de géométrie de la structure de l'ammoniac donne la structure obtenue sur la figure 5.5.

La structure obtenue en phase gaz est ainsi très proche de la structure utilisée en dynamique moléculaire classique (ref plus haut) avec des liaisons N-H de 1.016 Å comparées à 1.01 Å (MD) et des angles H-N-H de 106.5° comparés à 106.5° (MD).

5.4. Notre étude de la réaction CO_2 et NH_3 dans des clusters moléculaires

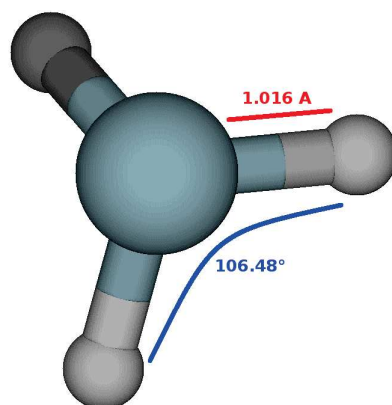


FIGURE 5.5 – Représentation de la structure de l’ammoniac optimisée par B3LYP/6-311G(d,p)

CO_2 L’optimisation de géométrie de la structure du dioxyde de carbone donne la structure obtenue sur la figure 5.6.

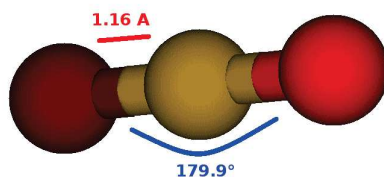


FIGURE 5.6 – Représentation de la structure du dioxyde de carbone optimisée par B3LYP/6-311G(d,p)

De même que précédemment, la structure optimisée est assez proche de celle utilisée en dynamique moléculaire (voir section 2.1.3) : avec une distance C=O de 1.16 Å contre 1.36 Å (MD) et un angle O-C-O de 179.95° contre 180.0° (MD). La liaison C-O est cependant plus grande dans la structure utilisée en dynamique moléculaire ce qui indique que la solvatation induit une différence assez importante dans la structure du dioxyde de carbone, sans doute explicable par les liaisons hydrogènes qui se créent entre le CO_2 et les molécules d’eau.

H_2O L’optimisation de la structure de l’eau donne la figure 5.7.

La structure optimisée est assez proche pour l’angle à celle du modèle TIP4P [8] : 103.8° contre 104.52° (MD). Par contre, la liaison H-O optimisée est sensiblement plus courte : 0.947 Å contre 0.957 Å (MD) ce qui semble cohérent avec la solvatation de l’eau qui génère des liaisons hydrogènes et étire donc légèrement la liaison O-H.

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

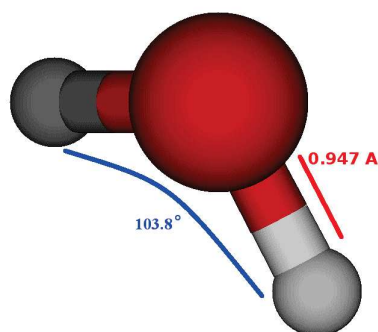


FIGURE 5.7 – Représentation de la structure de l'eau optimisée par B3LYP/6-311G(d,p)

| Molécule | Énergie B3LYP/6-311G(d,p) | Correction ZPE (hartree) | Énergie Totale (hartree) |
|----------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CO_2 | -188.6411384 | 0.0102016 | -188.6309368 |
| NH_3 | -56.5760353 | 0.0343004 | -56.5417349 |
| H_2O | -76.4474480 | 0.0213183 | -76.4231297 |

TABLE 5.1 – Énergies des molécules H_2O , CO_2 et NH_3 en hartree, optimisées en B3LYP/6-311G(d,p), avec leurs corrections de l'énergie de point zéro

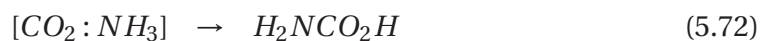
Énergies totales Les énergies de nos molécules de base sont reportées dans la table 5.1.

Ces énergies nous seront utiles pour obtenir des énergies potentielles de référence du système i.e. l'énergie de tous les réactifs séparés par une distance infinie.

5.4.2 Réaction entre la paire CO_2 : NH_3

Cette section présente les calculs préliminaires comparables à ceux montrés figure 5.3.

La réaction entre ces deux réactifs peut être résumée dans l'équation bilan 5.73 ci-dessous :



L'investigation du mécanisme donne le diagramme d'énergie potentielle sur la figure 5.8.

Le mécanisme obtenu ci-dessus montre la formation de l'acide carbamique en partant

5.4. Notre étude de la réaction CO_2 et NH_3 dans des clusters moléculaires

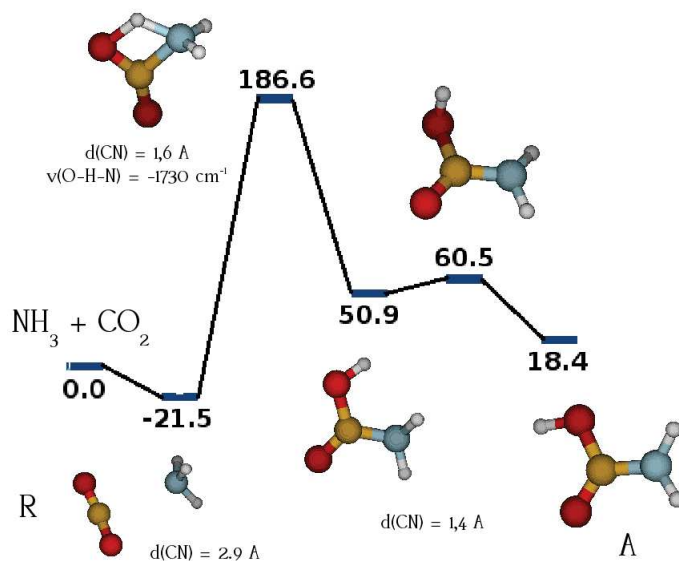


FIGURE 5.8 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $kJ.mol^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des deux molécules infiniment séparées.

de la paire moléculaire $CO_2 : NH_3$. L'optimisation de géométrie de la paire moléculaire stabilise le complexe "longue-distance" R que l'on peut voir sur la figure 5.8 avec une distance C-N de 2.86 Å. Le transfert de proton depuis l'Azote et vers l'un des Oxygènes du groupement carbonyle, forme l'un des deux rotamères de l'acide carbamique A. Au cours de cette étape, la liaison C-N devient covalente avec une longueur de 1.39 Å. La formation de ce dernier nécessite le passage par un état de transition caractérisé par une distance C-N de 1.61 Å. Cet isomère peut ensuite s'isomériser en un autre rotamère par rotation autour de la liaison C-OH. La barrière de la réaction est de 208.1 $kJ.mol^{-1}$ par rapport à l'état R et la réaction est globalement endothermique de 18.4 $kJ.mol^{-1}$. La réaction est donc globalement défavorable car pâtissant d'une barrière assez haute. La présence de deux rotamères dont la différence d'énergie est seulement due à la minimisation de la répulsion entre les deux Hydrogènes.

Les résultats obtenus sont très similaires à ceux présentés précédemment en section 5.3.2 [27]. Les auteurs ne font pas mention de la présence de deux isomères. Par contre, la barrière de réaction et la différence d'énergie entre les réactifs et les produits sont très similaires aux nôtres.

5.5 Réaction en présence d'eau

Notre objectif étant de modéliser la réaction dans un milieu solide d'eau, l'effet de l'eau sur la réaction est appréhendé en ajoutant quelques molécules d'eau, pour aller jusqu'à une première couche de solvation.

5.5.1 Réaction dans un cluster $NH_3 : CO_2 : H_2O$

Le mécanisme de la réaction entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone en présence d'une molécule d'eau est représenté sur la figure 5.9.

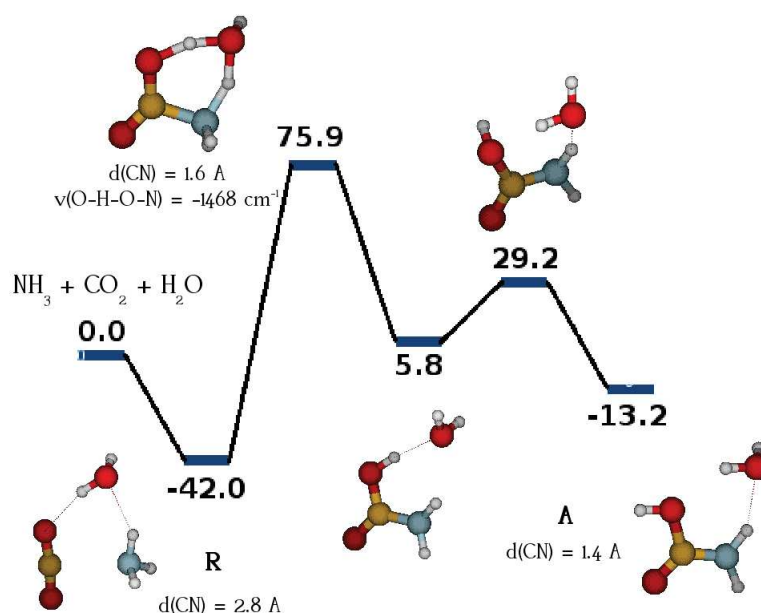


FIGURE 5.9 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une molécule d'eau. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $kJ \cdot mol^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des trois molécules infiniment séparées.

Le mécanisme de la réaction en présence d'une molécule d'eau présente globalement les mêmes intermédiaires qu'en l'absence d'eau. Il commence par la stabilisation d'un complexe "longue distance" à 3 molécules R, puis, la réaction évolue vers l'acide carbamique A. Toutefois, l'influence de l'eau est notable ; en effet, la structure de l'état de transition montre que l'eau participe au transfert d'hydrogène en tant que médiateur de proton, ce qui a pour effet de diminuer la barrière de réaction qui est de 118 $kJ \cdot mol^{-1}$ par rapport au complexe R, soit presque la moitié de celle obtenue en l'absence d'eau. De plus, l'eau permet de stabiliser fortement le premier rotamère en

diminuant la répulsion entre les deux protons à l'aide de deux liaisons hydrogènes. *A contrario*, la deuxième barrière qui correspond à la transition d'un rotamère à l'autre, a augmenté à cause de cette stabilisation. La réaction est cette fois exothermique, mais l'énergie des produits est supérieure à celle de R.

En outre, l'eau a diminué légèrement les distances C-N qui sont maintenant de 2.79 Å pour le complexe longue distance, 1.57 Å pour l'état de transition et 1.38 Å pour l'acide carbamique respectivement. Une interprétation simple est que l'ajout de la molécule d'eau a augmenté la densité locale d'électrons grâce à ses deux doublets non liants, ce qui rend le système globalement plus liant et donc les liaisons plus courtes.

La comparaison avec la figure 5.4 montre une bonne corrélation entre nos résultats et ceux de Artstad et al. [27] dont la barrière de réaction est de 126 kJ.mol^{-1} comparée à la nôtre qui est de 118 kJ.mol^{-1} et la différence d'énergie entre le complexe R et le premier rotamère de 41 kJ.mol^{-1} comparée à la nôtre qui est de 47 kJ.mol^{-1} .

5.5.2 Ajout d'une molécule d'eau "non réactive"

Afin de modéliser l'impact de l'eau sur la réaction, il faut également considérer les molécules d'eau qui vont interagir avec le système de façon non-covalente. Un complexe de la même stœchiométrie que dans la section 5.5.1 a été considéré, mais en biaisant sa position du côté non-réactif de la liaison. Le nouveau chemin de réaction obtenu est montré sur la figure 5.10.

Les résultats obtenus montrent que l'influence de la molécule "non réactive" est très faible sur la géométrie des intermédiaires ainsi que sur la forme générale de la surface de potentiel de la réaction. De plus, la barrière de réaction n'a que très légèrement diminué à l'ajout de cette molécule et reste élevée (192 kJ.mol^{-1}).

5.5.3 Réaction dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 2H_2O$

Dans l'idée de "solvater" de plus en plus la paire $NH_3 : CO_2$, l'effet de deux molécules d'eau est étudié en les ajoutant suivant deux positions : l'une réactive (la position montrée en 5.5.1) et l'autre non-réactive (la position montrée en 5.5.2). La surface de potentiel obtenue est montrée dans la figure 5.11.

Le mécanisme passe par les mêmes intermédiaires que section 5.5.1. La barrière a encore diminué en comparaison au système avec une seule molécule d'eau ce qui indique que l'ajout de la molécule non réactive aide également la réaction : la barrière de réaction par rapport au complexe R est de 80 kJ.mol^{-1} , similaire à celle

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

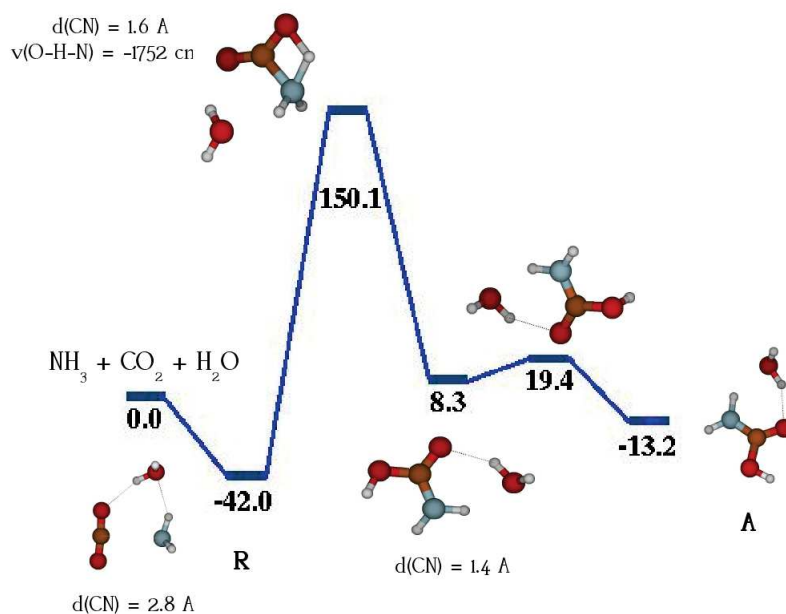


FIGURE 5.10 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une molécule d'eau "non réactive". Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en $kJ \cdot mol^{-1}$ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des trois molécules infiniment séparées.

obtenue par Arstad et al. [27] qui est de $60 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$. La réaction est exothermique et l'énergie du produit final passe en dessous de celle du complexe "longue distance" R. De même que précédemment, les liaisons C-N depuis le complexe R jusque dans l'acide carbamique A, devenues respectivement 2.67 \AA pour R, 1.53 \AA pour l'état de transition et 1.36 \AA pour l'acide, ont encore diminué suite à l'ajout d'une molécule d'eau supplémentaire en raison des même effets.

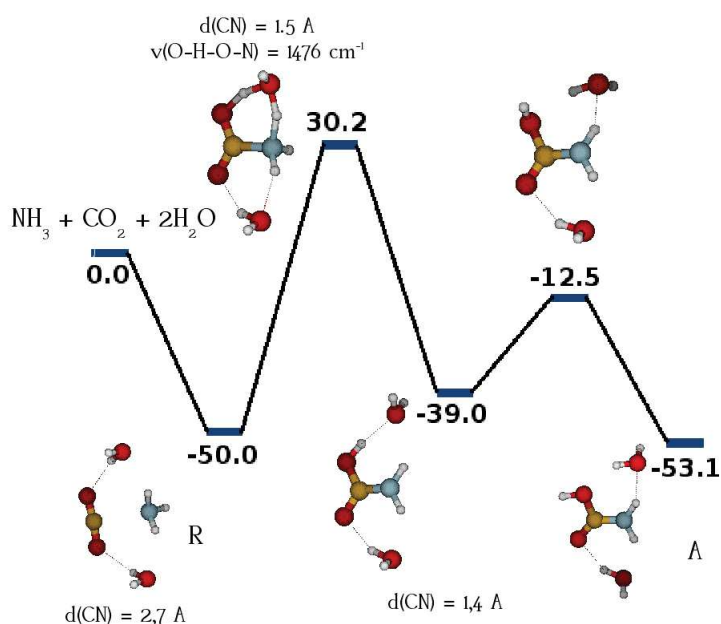


FIGURE 5.11 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence de deux molécules d'eau. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence correspond à l'énergie des quatre molécules infiniment séparées.

5.6 Réaction dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$

Nos calculs précédents ont mis en évidence l'effet de l'eau sur le profil d'énergie de la réaction entre NH_3 et CO_2 . Afin d'avancer dans notre compréhension du mécanisme, nous avons ajouté suffisamment de molécules d'eau pour former une couche correspondant à une première couche de solvation autour de notre système. Les résultats de l'investigation du mécanisme dans ces conditions sont montrés dans la figure 5.12 également publiée dans notre article [15].

Ce mécanisme de réaction passe par trois minima stables : un complexe "longue distance" R, un état zwitterionique Z et l'acide carbamique A. La structure R pourrait être assimilée à une solvation de la paire réactive NH_3 et CO_2 . La paire solvatée R est à 230 kJ.mol^{-1} en dessous de l'énergie des 8 molécules à l'infini, ce qui montre que la construction du complexe moléculaire est très stabilisante. La structure R peut évoluer vers le zwitterion Z ; la liaison C-N passe alors de 2.8 \AA pour R à 2.0 \AA dans le zwitterion. Le profil d'énergie 5.12 montre que la présence d'une coquille d'eau permet de stabiliser un état zwitterionique lors du raccourcissement de la liaison C-N. Cet état zwitterionique suite à un transfert d'hydrogène via le réseau de molécules d'eau donne l'acide carbamique A.

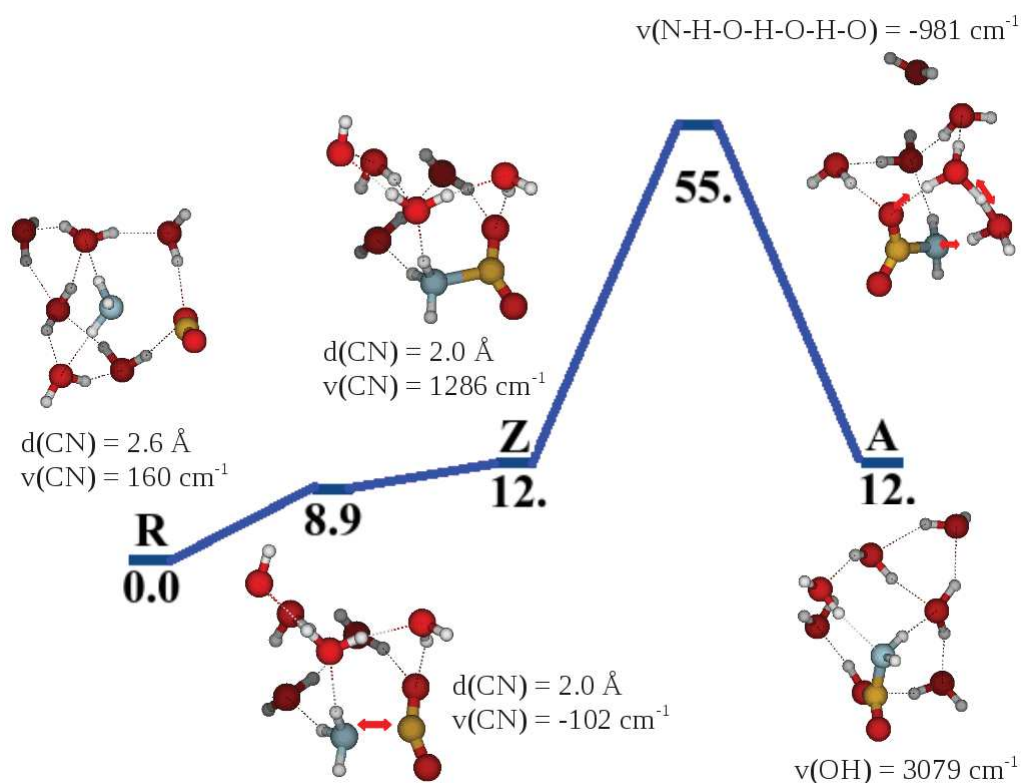
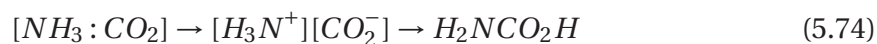


FIGURE 5.12 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de six molécules d'eau. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol⁻¹ et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R

Il ressort de cette étude que le mécanisme se fait suivant les équations bilan suivantes :



La barrière de réaction globale est encore abaissée à 55 kJ.mol⁻¹ par rapport à R ce qui peut sans doute s'expliquer par le transfert d'hydrogène qui passe ici par deux molécules d'eau, déformant très peu le système pour réagir ce qui coûte donc d'autant moins d'énergie. Il faut cependant mentionner que l'énergie de l'acide carbamique A se situe au dessus de celle du complexe R.

5.7 Réaction dans le cluster d'ammoniac : $7NH_3 : CO_2$

Afin de distinguer la diffusion des réactifs de leur réactivité dans nos expériences en glace d'eau que nous présenterons ultérieurement (chapitre 6), nous avons utilisé l'un des deux réactifs, en l'occurrence l'ammoniac, comme solvant. Notre étude théorique simule donc la réaction entre l'ammoniac et le dioxyde de carbone dans une "cage" de six molécules d'ammoniac que l'on peut assimiler à une première couche de solvation. Le chemin d'énergie minimale est montré sur la figure 5.13.

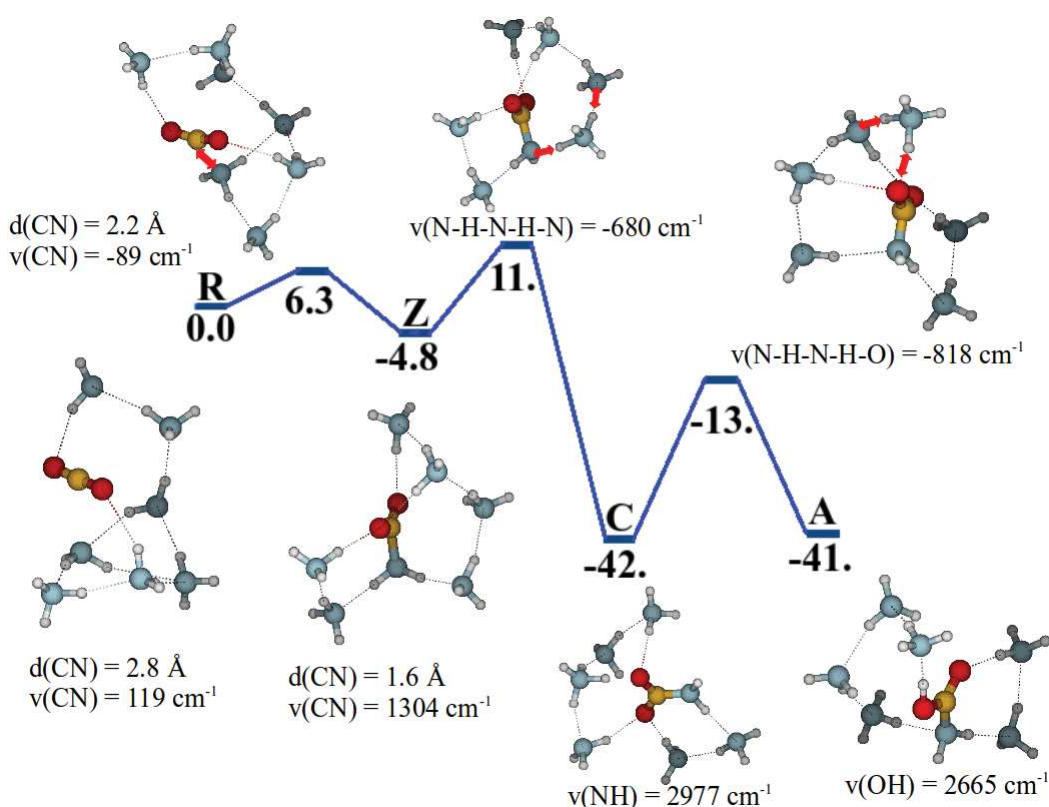


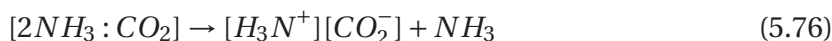
FIGURE 5.13 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de six molécules d'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R.

Le profil d'énergie montre ici quatre structures stables. La première, choisie comme état de référence R, correspond à un complexe dans laquelle la paire réactive ($CO_2 : NH_3$) est stabilisée dans la couche de solvation, 131 kJ.mol^{-1} en dessous de l'énergie des 8 molécules à l'infini. Cet état peut évoluer ensuite vers l'état zwitterion Z comme vu précédemment via une faible barrière de 6.3 kJ.mol^{-1} par rapport à R. Cette réaction s'accompagne aussi d'un raccourcissement de la liaison C-N de 2.8 Å dans R à 1.6 Å pour Z; on note que la distance obtenue est inférieure à celle obtenue en section 5.6 ce

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

qui montre que l'ammoniac a un effet légèrement plus "liant" sur la paire réactive. La réaction passe ensuite par un mécanisme différent de celui mis en jeu dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$ (section 5.6) ; en effet, on observe un transfert de proton depuis l'ammoniac vers un autre ammoniac créant ainsi une paire d'ions correspondant à une structure de type carbamate d'ammonium que l'on nommera C. Une véritable liaison covalente entre C et N est créée avec une barrière de 11 kJ.mol^{-1} par rapport à R, bien plus faible que dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$ dans lequel la barrière était de 55 kJ.mol^{-1} . La structure obtenue est très stabilisante pour le système (de 42 kJ.mol^{-1} par rapport à R). Cette structure peut alors évoluer avec une faible barrière de 29 kJ.mol^{-1} par rapport à C, vers l'acide carbamique A. Dans ce mécanisme, le passage par l'état C a permis de diminuer significativement la barrière totale de la réaction et a beaucoup stabilisé le système.

Le mécanisme de la réaction suit les équations bilan suivantes :



Le passage par un carbamate dans le cas de la réaction entre CO_2 et NH_3 a été mis en évidence dès lors qu'on met la paire réactive en présence d'une amine [174][175][176] [177], c'est à dire en présence d'une base capable de porter le proton sans que la paire d'ions soit déstabilisée. En comparaison, il a été impossible de stabiliser une telle structure dans l'eau car l'eau est une base trop faible pour permettre cette stabilisation. La barrière de la réaction sera discutée et confrontée à celle que l'on déduira de la série de nos expériences dans la suite de cette partie (chapitre 7).

5.8 Réaction dans le cluster "mixte" : $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$

Nos investigations précédentes (sections 5.6 et 5.7) montrent que la formation de l'acide carbamique à partir de NH_3 et CO_2 dans un cluster d'eau est plutôt défavorable en raison d'une haute barrière de 55 kJ.mol^{-1} par rapport à R, mais en présence d'une amine auxiliaire (ici NH_3), cette paire réactive peut donner l'acide carbamique en passant par un état intermédiaire stable : le carbamate d'ammonium ; ce qui permet de diminuer de beaucoup cette barrière (11 kJ.mol^{-1} par rapport à R et 29 kJ.mol^{-1} par rapport à C). La stratégie à adopter était donc d'étudier notre paire réactive dans une couche de solvatation d'eau contenant une molécule supplémentaire d'ammoniac :

5.8. Réaction dans le cluster "mixte" : $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$

le cluster étudié ici est donc $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ dont le profil d'énergie est figure 5.14.

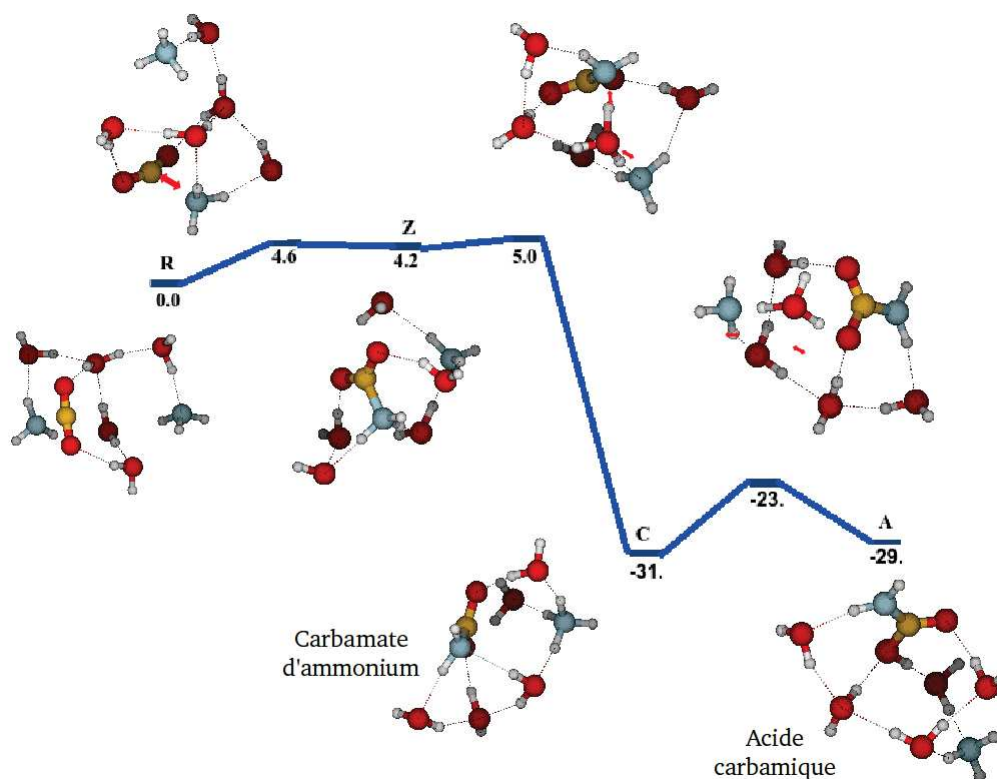


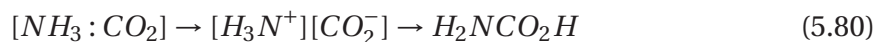
FIGURE 5.14 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de cinq molécules d'eau et une molécule d'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p), les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R.

Cette figure montre deux mécanismes. La structure de référence est toujours le complexe R et correspond à la paire réactive "solvatée" dans cette couche de solvation mixte eau-ammoniac, et est située 219 kJ.mol^{-1} en dessous de l'énergie des 8 molécules à l'infini. Cette structure peut évoluer vers un état zwitterionique Z2 similairement à la réaction dans les clusters $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$ et $7NH_3 : CO_2$ (voir section 5.7 et 5.6), cela se traduisant par un raccourcissement de la liaison C-N de 2.6 \AA pour R à 1.5 \AA pour Z. Plusieurs états zwitterioniques ont pu être stabilisés et deux sont montrés ici Z1 et Z2. Leurs structures sont relativement similaires mais ils sont les points de départ de deux voies différentes vers l'acide carbamique : leur proximité énergétique laisse à penser que passer de l'un à l'autre peut se faire simplement par une réorganisation globale des molécules d'eau.

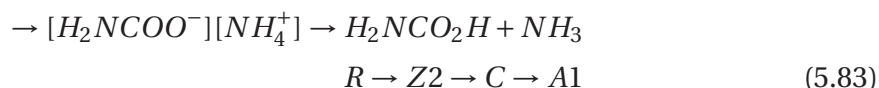
La première voie redonne le mécanisme observé dans le cluster $NH_3 : CO_2 : 6H_2O$ (section 5.6) : dans ce mécanisme, le zwitterion Z1 évolue directement vers l'acide

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

carbamique A2 via une barrière haute de 39 kJ.mol^{-1} par rapport à R correspondant à un transfert d'hydrogène assisté par les molécules d'eau. L'acide formé est légèrement stabilisé par rapport à l'état initial R. Cette première voie est décrite par l'équation bilan suivante :



La deuxième voie redonne le mécanisme observé précédemment dans le cluster $7NH_3 : CO_2$: dans ce mécanisme, le zwitterion Z2 évolue directement jusqu'au carbamate d'ammonium C via une barrière de 5 kJ.mol^{-1} par rapport à R correspondant à un transfert d'hydrogène via une molécule d'eau de l'ammoniac réactif jusque l'autre. Cette étape stabilise fortement le système. Ce carbamate peut ensuite évoluer jusque l'acide carbamique A1 via une barrière faible de 8 kJ.mol^{-1} par rapport à C. Cette seconde voie est décrite par l'équation bilan suivante :



Les deux acides formés A1 et A2 ont des énergies significativement différentes mais leurs structures correspondent également aux deux rotamères possibles de l'acide localisés précédemment en section 5.4.2 pour la réaction entre NH_3 et CO_2 . Leur différence d'énergie vient donc probablement de l'écart de stabilité entre ces deux rotamères, dans une couche de solvation.

La barrière de réaction est de 5 kJ.mol^{-1} ; c'est la barrière la plus basse pour la formation de l'acide pour toutes les voies considérées dans cette étude. Cette barrière est suffisamment faible pour envisager que cette réaction puisse se produire aux basses températures des régions de formation d'étoiles (autour de 100 K). Ce point est discuté dans le chapitre 7.

5.8.1 Influence d'une solvation implicite sur le mécanisme réactionnel

Afin d'étudier l'impact de la glace sur le profil d'énergie de la réaction, une première approche consiste à ré-optimiser, dans un modèle de solvation implicite, les structures obtenues pour le cluster $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ montrées figure 5.14. La méthode

5.8. Réaction dans le cluster "mixte" : $2\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$

PCM présentée précédemment (section 5.2) est utilisée avec les paramètres présentés pour la glace LDA.

Le nouveau profil d'énergie est présenté figure 5.15, en comparaison avec le profil précédent.

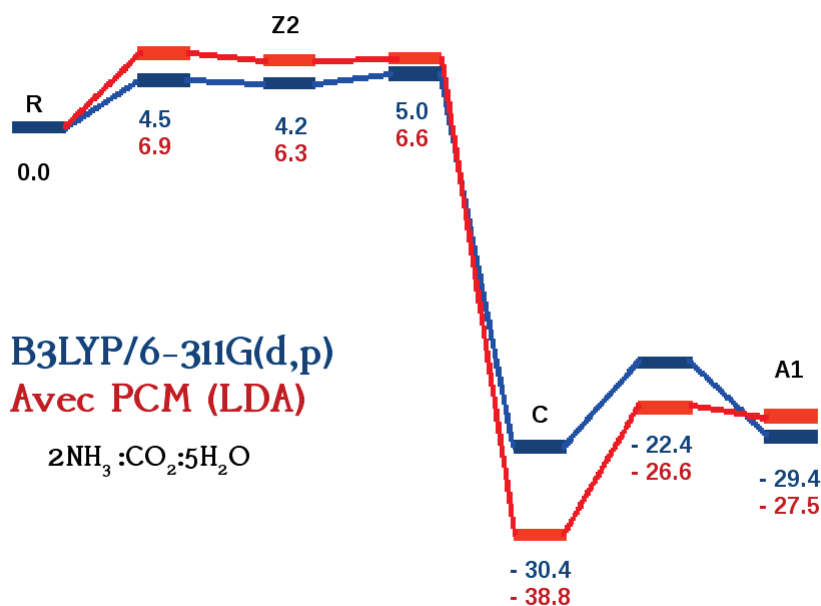


FIGURE 5.15 – Profil d'énergie minimale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac en présence d'une couche de cinq molécules d'eau et une molécule d'ammoniac. Surface calculée en B3LYP/6-311G(d,p) sans PCM en bleu, et avec PCM, en rouge. Les énergies sont données en kJ.mol^{-1} et corrigées de l'énergie de point zéro. L'état de référence est le complexe R.

L'optimisation des structures dans le PCM donne des géométries très similaires à celles montrées figure 5.14 ; ainsi la distance C-N du complexe R optimisé avec un PCM de 2.8 Å est proche de celle optimisée sans PCM de 2.6 Å. De même, la distance C-N dans l'état zwitterionique optimisé avec un PCM de 1.5 Å est égale à celle optimisée sans PCM. En outre, les énergies sont proches, et la forme générale du profil d'énergie est conservée. En effet, la formation du zwitterion passe par une barrière d'activation de 4.5 kJ.mol^{-1} par rapport à R dans le cas de la réaction sans PCM au lieu de 6.9 kJ.mol^{-1} dans un PCM. Similairement, la formation de C, à savoir la barrière globale de la réaction, se fait avec une barrière de 5.0 kJ.mol^{-1} par rapport à R sans PCM au lieu de 6.6 kJ.mol^{-1} dans un PCM. Cependant, étant donnée la précision attendue de la

Chapitre 5. Réaction entre NH_3 et CO_2 : étude ab initio dans de petits clusters d' H_2O et de NH_3

méthode de calcul employée (B3LYP), nous estimons que ces barrières d'énergies sont équivalentes et considérons pour notre réaction dans le cluster $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$, une barrière globale de $5 - 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la formation du carbamate d'ammonium, que nous rediscutons dans le chapitre 7. La formation de l'acide, elle se fait avec une barrière d'activation par rapport à C comparable de 12 et 9 kJ.mol^{-1} avec et sans PCM respectivement.

6 Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

En corrélation avec l'étude théorique précédente, cette section traite des résultats obtenus au cours de notre étude expérimentale de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac. En premier lieu, est présentée une revue bibliographique d'études de cette réaction en milieu liquide et dans des analogues de glaces interstellaire. Le mode opératoire de notre expérience est ensuite décrit et on donne enfin les résultats obtenus.

6.1 Suivi bibliographique

L'étude de la réaction entre CO_2 et NH_3 en phase aqueuse et dans des glaces a été à l'origine de beaucoup de recherches expérimentales. Les travaux les plus significatifs pour cette thèse sont présentés ci-dessous.

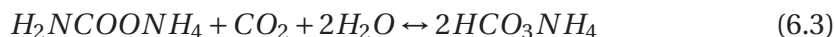
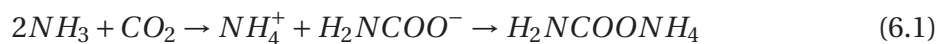
6.1.1 Étude de la réaction entre NH_3 et CO_2 en phase aqueuse.

Une revue sur le sujet a récemment été publiée par Tossel [178] qui décrit le rôle de cette réaction pour réduire la concentration atmosphérique du dioxyde de carbone. Les auteurs montrent la formation en phase aqueuse de l'acide carbamique et de son dimère et mettent en évidence la barrière d'activation pour cette formation.

Cette réaction en phase aqueuse a été aussi étudiée par Park et al. [179] qui obtiennent

Chapitre 6. Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

les équations bilan suivantes :



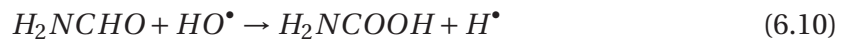
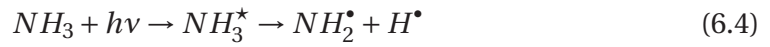
La première équation induit la formation du carbamate d'ammonium en compétition avec la formation d'un carbonate d'ammonium. Il en résulte un équilibre entre ces deux complexes.

Une étude cinétique plus récente de la réaction entre NH_3 et CO_2 en phase aqueuse par Wang et al. [180], a permis de préciser les barrières et constantes de vitesse de la réaction. Ce dernier article montre que la réaction donne d'abord le carbamate d'ammonium, qui se décompose ensuite pour donner le carbonate d'ammonium. La formation du carbamate s'effectue avec une barrière de 52 kJ.mol^{-1} . Cette compétition avec la formation du carbonate indique que le carbamate pourrait ne pas être un produit stable de la réaction. Toutefois, étant donné que la formation du carbonate se déroule sur des échelles de temps de l'ordre de la minute à température ambiante, on peut supposer qu'à très basse température, dans des glaces interstellaires, la réaction s'arrêtera au carbamate, produit cinétique de la réaction dans ces conditions. Des expérimentations dans des analogues de glaces interstellaires devraient le prouver.

6.1.2 Formation de l'acide carbamique ou de l'ion carbamate dans des analogues de glaces interstellaires

La première détection expérimentale de l'acide carbamique dans des analogues de glaces interstellaires est reportée par Chen et al. [181], qui montrent les résultats d'une expérience d'irradiation de glaces de composition $NH_3 : CO_2 : H_2O$ en proportion 1 : 1 : 1. Les auteurs commencent par irradier avec des photons UV/EUV à 15 K puis chauffent à l'aide d'une rampe de température jusque 250 K. Grâce à la détection fine de plusieurs espèces, les auteurs ont pu identifier un mécanisme de formation de

l'acide carbamique sous irradiation suivant les réactions radicalaires suivantes :



L'acide carbamique, produit via les réactions 6.9 et 6.10, ne se forme cependant qu'à haute températures. De plus, les auteurs n'observent pas la formation de carbamate d'ammonium, ce qui vient sans doute de l'irradiation qui change les voies mécanistiques. Deux articles plus récents du même groupe [182][183] font part d'études d'irradiations de glaces de compositions similaires menant à la formation d'une zoologie de molécules complexes de divers familles organiques allant jusqu'à des acides aminés.

L'étude de Bossa et al. [4] compare l'effet thermique et celui de l'irradiation sur des glaces de compositions $NH_3 : CO_2$ en proportions 1 : 1. L'irradiation de leurs glaces à 10 K donne des résultats comparables à ceux de Chen et al. [181]. Ils distinguent de nouveaux processus dans ces glaces qui expliquent la présence du carbamate d'ammonium, de l'acide carbamique et de son dimère. Le traitement thermique de ces glaces est effectué en portant à 90 K, les glaces déposées à 10 K, température à laquelle ils observent les premiers signes de réactivité. Le premier produit observé est alors le carbamate d'ammonium. Le chauffage jusque désorption fait apparaître dans un second temps le dimère d'acide carbamique.

Rodríguez-Lazcano et al. [184] ont simulé différents analogues de glaces interstellaires, et en ont étudié leur réactivité thermique. Dans des glaces de compositions $NH_3 : CO_2$ en proportions 1 : 1, la réactivité est déclenchée à partir de 80 K ; les produits formés sont le carbamate d'ammonium, et dans une proportions plus faible, l'acide carbamique. Les expériences ont également été réalisées en présence d'eau à différentes concentrations avec le rapport 2 : 1 en ammoniac et dioxyde de carbone. Dans ce cas, les premiers signes de réactivité sont détectés à partir de 120 K. Plus le système est dilué dans l'eau, plus cette température est haute. Les produits formés sont les mêmes que dans l'expérience de Bossa et al. avec en plus, le bicarbonate d'ammonium HCO_3NH_4 .

6.2 Mise en œuvre de notre expérience

Dans cette section, nous détaillons le protocole expérimental que nous avons utilisé pour simuler la réactivité de NH_3 et CO_2 dans des analogues de glaces interstellaires [15].

Ces expériences sont réalisées en utilisant l'expérience RING présentée précédemment (voir section 3.1.1).

6.2.1 Déposition des glaces mixtes $NH_3 : CO_2 : H_2O$

Le mélange des gaz (obtenus commercialement pour CO_2 et NH_3 ou par purification pour H_2O comme précisé en section 3.1.2) est effectué à la concentration désirée dans une rampe à température ambiante. Le mélange gazeux homogène est ensuite transféré dans la chambre maintenue à 60 K où se trouve la surface d'or sur laquelle les molécules vont se déposer.

Les glaces obtenues sont amorphes et non poreuses (compactes) car déposées à 60 K [35]. La morphologie et la reproductibilité de ces glaces sont bien définies ce qui assure la fiabilité de cette méthode de dépôt.

6.2.2 Suivi par spectroscopie Infra-Rouge

De même que dans les expériences de diffusion, la réactivité dans ces glaces est suivie par spectroscopie infra-rouge ; les molécules (réactifs et produits) sont identifiées par leurs groupements fonctionnels. Un exemple de spectre infra-rouge est donné sur la figure 6.1, et est tiré de Noble et al. [15].

Sur ce spectre, le dioxyde de carbone et l'ammoniac sont aisément caractérisés à partir de leurs bandes de vibrations respectives identifiées dans la Table 6.1.

De la même façon, les produits de la réaction sont identifiés à partir de leurs bandes infra-rouge dont les fréquences et forces sont présentées dans la table 6.2 [4][28][29].

Ces fréquences nous permettent de suivre la formation ou la destruction d'espèces afin d'identifier clairement le mécanisme de la réaction.

Les concentrations et l'épaisseur de la couche de glace sont calculées à partir des spectres infra-rouge par les formules 3.1 et 3.2 données dans la section 3.1.4.

6.2. Mise en œuvre de notre expérience

| Molécule | Vibration | Fréquence (cm^{-1}) | Force de bande (cm.molécule^{-1}) | Référence |
|----------------------|------------------------|--------------------------------|--|-----------------|
| CO_2 | élongation asymétrique | 2339 | $1.4 \cdot 10^{-17}$ | [185][186][187] |
| | pliage | 667 | | |
| NH_3 | <i>umbrella</i> pliage | 1110 | $1.3 \cdot 10^{-17}$ | [188] |
| H_2O | élongation | 3280 | $2.1 \cdot 10^{-16}$ | [186] |
| | pliage | 1660 | $3.1 \cdot 10^{-17}$ | |
| | <i>libration</i> | 760 | $3.1 \cdot 10^{-17}$ | |

TABLE 6.1 – Bandes d'absorption infra-rouge des réactifs NH_3 et CO_2 dans la glace déposée (Noble et al. [15])

| Molécule | Vibration | Fréquence (cm^{-1}) |
|--|--|--------------------------------|
| NH_2COOH | élongation $\text{O} - \text{H}$ | 3140 (bande large) |
| | élongation $\text{C} = \text{O}$ | 1691 |
| $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | élongation NH_2 | 3428 |
| | | 3325 |
| | pliage NH_2 | 1623 |
| | élongation antisymétrique COO^- | 1553 |
| | pliage NH_4^+ | 1495 |
| | élongation $\text{C} - \text{N}$ | 1117 |
| | élongation symétrique COO^- | 1117 |
| | balancement NH_2 | 1037 |
| | pliage hors du plan OCN | 829 |
| | pliage COO^- | 674 |
| Dimère NH_2COOH | élongation NH_2 | 3462 |
| | vibration intermoléculaire | 1451 |
| | | 1320 |

TABLE 6.2 – Bandes d'absorption infra-rouge des produits de la réaction entre NH_3 et CO_2 dans la glace déposée [4][28][29]

Chapitre 6. Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

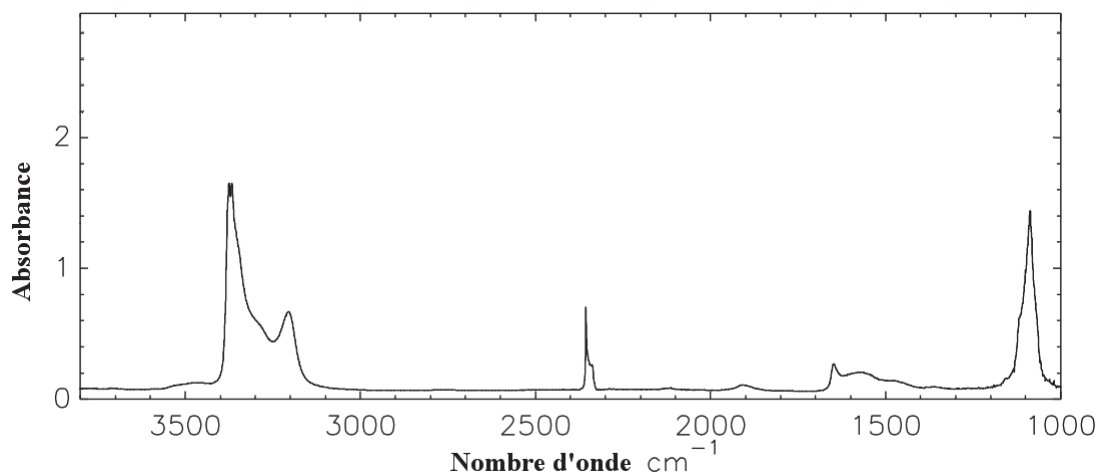


FIGURE 6.1 – Spectre d'absorption infra-rouge d'une glace mixte $NH_3 : CO_2$ dans un excès d'ammoniac

6.2.3 Analyse par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est utilisée pour compléter les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge. En effet, cette méthode nous permet, par analyse de la phase gazeuse après la désorption de la majorité de la couche de glace, de confirmer les réactions postulées.

6.2.4 Protocoles expérimentaux

Similairement à ce que nous avons effectué lors de nos expériences de la diffusion dans les glaces, deux types de protocoles expérimentaux ont été appliqués pour étudier la réactivité.

Expériences isothermes

Des expériences de cinétique isothermes sont réalisées afin d'étudier la vitesse de la réaction à différentes températures. L'échantillon, après déposition à température T_0 , est chauffé le plus rapidement possible (typiquement, en quelques secondes) à la température désirée. On choisit l'origine des temps de nos expériences comme le moment où cette température est atteinte. La réaction est donc suivie à partir de la disparition des réactifs.

Le point limitant de ce protocole est la gamme de température accessible. En effet, la température T choisie doit être suffisamment haute pour que la glace déposée

soit complètement compacte (soit $T > 60$ K). Par contre, il faut également se situer en dessous de la température de désorption des réactifs quand ils sont seuls (ou au moins de ceux présents en concentration dominante soit $T < 100$ K), afin d'éviter que la décroissance du pic ne vienne de leur désorption.

Rampes de température

Afin de mieux simuler le réchauffement des glaces interstellaires lors de l'effondrement du nuage pré-stellaire, des rampes de températures sont également appliquées au système. Dans ces expériences, la température est linéairement augmentée avec une pente β constante depuis la température de dépôt T_0 :

$$T = T_0 + \beta * t \quad (6.11)$$

L'abondance des espèces est alors mesurée en fonction du temps dans la glace par FTIR et dans les gaz désorbés par spectrométrie de masse.

6.3 Expériences en glaces "pures"

Afin de nous affranchir du processus de diffusion dans l'étude de la réactivité de l'ammoniac et du dioxyde de carbone dans la glace ; nous avons biaisé l'expérience en utilisant l'un des deux réactifs comme solvant de la réaction. De cette manière, les deux réactifs sont toujours à proximité l'un de l'autre et n'ont pas à diffuser pour réagir.

6.3.1 Réactivité en glace de dioxyde de carbone

Des glaces mixtes $NH_3 : CO_2$ dans lesquelles le dioxyde de carbone est en excès sont déposées. Les proportions utilisées sont 1 : 20. Après déposition à 60 K, cette glace est portée à une température inférieure à la température de désorption des réactifs (100 K). Dans ce cas, la réaction est suivie à partir de la disparition de l'ammoniac.

Les expériences isothermes dans cette gamme de température ($60 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$) ne montrent aucune réaction se produisant dans ces glaces de CO_2 en excès. Aucun produit n'est observé, ni en spectroscopie infra-rouge, ni en spectroscopie de masse.

Nous en concluons que la barrière de réaction dans le CO_2 comme solvant est supérieure à sa température de désorption. Ce manque de réactivité est aisément compréhensible par le caractère non protique du dioxyde de carbone. En effet, dans notre

Chapitre 6. Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

étude théorique que nous avons présentée section 5.8, il a été montré que le mécanisme de la réaction faisait intervenir des transferts de proton intermoléculaire faisant intervenir le solvant. Le dioxyde de carbone comme solvant ne permettant pas de transferts de protons, il ne peut pas "aider" la réaction qui conserve alors une barrière importante ; d'où l'absence de réaction dans ces expériences.

Il faut noter cependant que dans le milieu interstellaire, les glaces observées sont majoritairement composées d'eau. Ainsi, la réaction en glace de dioxyde de carbone n'est pas d'une grande pertinence astrophysique. Pour ces raisons, nous avons refait les expériences dans des glaces majoritairement composées d'espèces protiques, à savoir H_2O et NH_3 .

6.3.2 Réactivité en glace d'ammoniac

Différentes compositions de glaces mixtes $NH_3 : CO_2$ avec l'ammoniac en excès ont été étudiées. Après déposition à 60 K, des expériences isothermes ont été réalisées en portant l'échantillon à différentes températures inférieures à la température de désorption des réactifs (100 K). On suit la réaction en étudiant la diminution du pic du CO_2 et la croissance de celui du carbamate d'ammonium $[NH_4^+][NH_2COO^-]$ par spectroscopie infra-rouge. On suit également les produits observés en Infra-Rouge par spectrométrie de masse.

Mécanisme réactionnel

Les spectres infra-rouge montrent la formation du carbamate d'ammonium à partir de 70 K. La réaction dans l'ammoniac est donc déclenchée à des températures relativement basses. Par contre, les spectres ne révèlent ni la formation de l'acide carbamique, ni celle d'un zwitterion. Deux scénarii sont donc envisageables. Dans le premier, le carbamate d'ammonium se forme via un intermédiaire "zwitterionique", de trop faible durée de vie pour être observé :



Dans le second, le carbamate d'ammonium se forme directement à partir de deux molécules d'ammoniac :



Étant donné que les deux mécanismes proposés ci-dessus ne sont pas différentiables par notre expérience, on se contentera de considérer l'équation bilan totale 6.14 pour la formation du carbamate d'ammonium.

Vitesse de la réaction

Suivant la théorie de la cinétique des réactions, la vitesse de la réaction v sera exprimée en fonction de la formation des produits ou de la disparitions des réactifs. En considérant les fractions molaires des réactifs $[NH_3]$ et $[CO_2]$ et la fraction molaire du produit $[NH_4^+NH_2COO^-]$, toutes sans unités. La vitesse de la réaction est définie comme suit :

$$v = -\frac{d[CO_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{d[NH_4^+NH_2COO^-]}{dt} \quad (6.15)$$

et s'écrit :

$$v = k(T)[NH_3]^\alpha [CO_2]^\beta \quad (6.16)$$

où $k(T)$ est la constante de vitesse de la réaction dépendante de la température, et α et β sont les ordres partiels de la réaction relatifs respectivement à l'ammoniac et au dioxyde de carbone.

Il est courant en cinétique chimique pour déterminer les ordres partiels relatifs à chaque réactif, d'appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre par rapport à une espèce. Comme nous étudions la réaction d'un excès d'ammoniac par rapport au dioxyde de carbone, on peut considérer que :

$$[NH_3](t) \approx \text{constante} = [NH_3]_0 \quad (6.17)$$

Dans ce cas, la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$v = k'(T)[CO_2]^\beta \quad (6.18)$$

où k' est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre, indépendante du temps.

Ici, la seule dépendance temporelle est la concentration en dioxyde de carbone, ce qui nous permet d'obtenir l'expression de la concentration en dioxyde de carbone en fonction du temps en résolvant l'équation différentielle 6.19 :

$$-\frac{d[CO_2]}{dt} = k'(T)[CO_2]^\beta \quad (6.19)$$

Chapitre 6. Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

Pour déduire l'ordre d'une réaction de ce type, il est habituel de procéder à ajustement de la décroissance des réactifs par une loi de décroissance d'ordre 0, 1 ou 2 et de prendre l'ordre qui donne le meilleur ajustement.

Détermination de l'ordre β

Le tracé de la fraction molaire de CO_2 en fonction du temps à différentes températures est montré sur la figure 6.2.

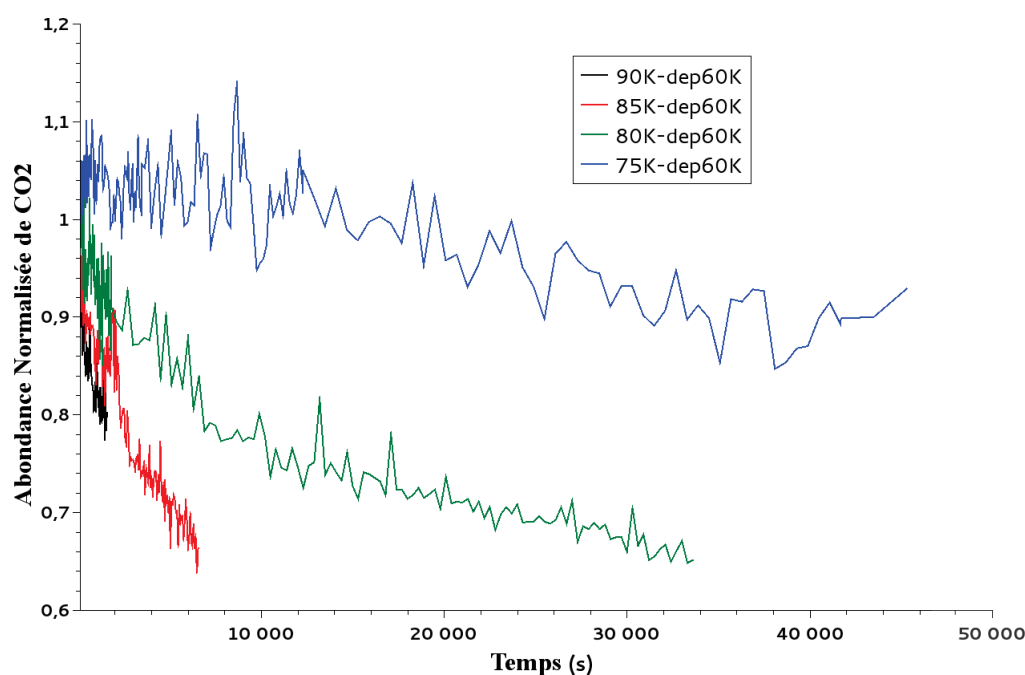


FIGURE 6.2 – Décroissance normalisée de l'intégration du pic du CO_2 à différentes températures allant de 75 K à 90 K

Le meilleur ajustement de ces courbes de décroissance est obtenu avec une exponentielle du premier ordre, ce qui donne un ordre partiel $\beta = 1$. L'expression de la fraction molaire en CO_2 est donc donnée par l'équation :

$$[CO_2](t) = [CO_2]_0 \exp^{-k't} \quad (6.20)$$

En ajustant cette expressions sur nos différents rapports de concentration obtenus à différentes températures, on obtient les valeurs de k' données dans la table 6.3 :

Le tableau montre une reproductibilité satisfaisante des constantes de vitesse obtenues à deux températures différentes de 70 K et 75 K.

6.3. Expériences en glaces "pures"

| Ratio $NH_3 : CO_2$ | Température (K) | Constante de vitesse k' (s^{-1}) |
|---------------------|-----------------|--|
| excès de CO_2 | 70 – 95 | Pas de réaction |
| excès de NH_3 | 70 | $9.6(2) \cdot 10^{-6}$ |
| excès de NH_3 | 70 | $1.0(1) \cdot 10^{-5}$ |
| excès de NH_3 | 75 | $4.8(3) \cdot 10^{-5}$ |
| excès de NH_3 | 75 | $2.0(5) \cdot 10^{-5}$ |
| excès de NH_3 | 80 | $4.9(3) \cdot 10^{-5}$ |
| excès de NH_3 | 85 | $6.4(4) \cdot 10^{-5}$ |
| excès de NH_3 | 90 | $6.4(4) \cdot 10^{-5}$ |
| 1 : 1 | 80 | $6.8(5) \cdot 10^{-5}$ |
| 4 : 1 | 80 | $4.9(4) \cdot 10^{-5}$ |
| 13 : 1 | 80 | $7.8(5) \cdot 10^{-5}$ |

TABLE 6.3 – Constantes de vitesse k' obtenues pour différentes compositions $NH_3 : CO_2$ et différentes températures. L'excès en ammoniac indique un ratio supérieur à 20 : 1. Données extraites de Noble et al. [15]. Les incertitudes sur la dernière décimale sont données entre parenthèses.

Détermination de l'ordre partie α

La dépendance de la constante k' en fonction de la fraction molaire en ammoniac peut ensuite être ajustée à partir de la relation suivante :

$$k'(T) = k(T)[NH_3]^\alpha \quad (6.21)$$

En considérant le logarithme de cette relation, on obtient une variation linéaire de k' en fonction de la fraction molaire d'ammoniac.

$$\ln(k') = \ln(k) + \alpha[NH_3] \quad (6.22)$$

Pour les proportions depuis 1 : 1 à 13 : 1, la constante k' varie très peu et l'ajustement du $\ln(k')$ en fonction de la fraction molaire en ammoniac, donne un ordre partiel proche de zéro. On peut donc écrire $\alpha = 0$. Il faut cependant mentionner que le faible nombre de points expérimentaux rend ce résultat très incertain.

Dépendance thermique de la constante de vitesse

Avec les ordres calculés précédemment, la vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = k(T)[CO_2] \quad (6.23)$$

Chapitre 6. Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

L'influence de la température sur la constante de vitesse $k(T)$ est généralement étudiée à partir de la théorie d'Arrhenius, qui permet d'écrire l'équation :

$$k(T) = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (6.24)$$

Dans cette équation, A est un facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, et R est la constante des gaz parfaits.

En utilisant les données montrées dans la table 6.3, la dépendance en température de la constante de vitesse est ajustée par cette loi d'Arrhenius. L'ajustement est montré sur la figure 6.3 tirée de Noble et al. [15].

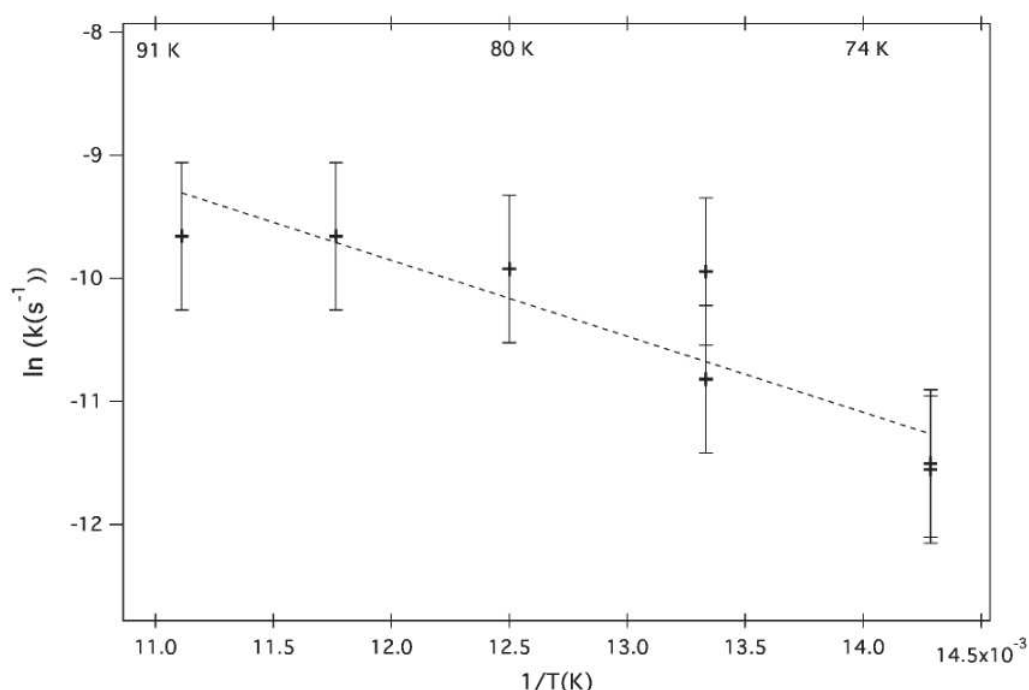


FIGURE 6.3 – Logarithme de la constante de vitesse k en fonction de l'inverse de la température. On montre également l'ajustement effectué par la loi d'Arrhenius. Figure extraite de Noble et al. [15]

L'ajustement sur la gamme de température [70 K, 90 K] donne les valeurs suivantes :

$$E_a = 5.1 \pm 1.6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (6.25)$$

$$A = 0.09 \pm 0.08 \text{ s}^{-1} \quad (6.26)$$

L'énergie d'activation de la réaction s'avère relativement faible de 5 kJ.mol^{-1} qui explique le fait que la réaction se fait à des températures relativement basses. Le facteur pré-exponentiel aussi nommé facteur de fréquences est relativement faible ;

toutefois, cette réaction ne peut probablement pas se traduire en terme d'un processus élémentaire, à savoir ne faisant intervenir que deux particules et ne créant/brisant que trois liaisons maximum ; cela peut provoquer une mauvaise modélisation en terme de fréquence de vibration intermoléculaire, du facteur pré-exponentiel.

Réaction en proportions 1 : 1

La réactivité dans une glace de $NH_3 : CO_2$ en iso-proportions a été étudiée par des expériences de rampes de températures. En suivant par spectrométrie de masse, le chauffage linéaire de la glace $NH_3 : CO_2$, on observe la formation successive du carbamate d'ammonium, de l'acide carbamique, et à plus haute température ($T > 200$ K) du dimère d'acide carbamique. Nous en concluons que les plus hautes températures déclenchent une seconde réaction pouvant être décrite par l'équation bilan :



Cette réaction doit présenter une barrière bien trop grande pour pouvoir être franchie dans nos glaces pour $T < 150$ K.

6.4 Réactivité en glaces d'eau

L'influence de l'eau sur la réaction a été étudiée par des expériences isothermes sur des glaces de composition $NH_3 : CO_2 : H_2O$ avec un excès d'eau et d'ammoniac par rapport au dioxyde de carbone. Différents rapports $NH_3 : H_2O$ ont été étudiés ; cependant, afin de continuer à nous affranchir de la diffusion, nous avons déposé la glace de façon à avoir deux molécules d'ammoniac dans la couche de solvation de chaque molécule de CO_2 ; ainsi, sur les 4 molécules solvantant chaque CO_2 il y a statistiquement toujours deux NH_3 .

Les constantes de vitesse ont été calculées sur deux expériences à 80 K et elles sont respectivement de $5.8 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ et $9.0 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Ces constantes de vitesses sont comparables à celles obtenues dans une glace de NH_3 pure. L'eau et l'ammoniac ont donc un effet sur la réaction sensiblement similaire.

Il faut noter que la présence d'eau induit souvent dans ce type de glaces la formation du bicarbonate d'ammonium suivant la réaction :



Chapitre 6. Étude expérimentale de la réaction dans des analogues de glaces interstellaires

Or, aucune formation de bicarbonate n'est observée dans nos expériences, ce point sera discuté dans le chapitre 7.

6.4.1 Ralentissement dû à la diffusion

Afin de comprendre l'impact sur la cinétique de notre réaction de la dilution dans l'eau, nous avons réalisé des expériences isothermes de réactivité dans des glaces avec l'eau en excès similairement aux expériences précédentes.

Nous avons comparé la décroissance à 80 K du pic du dioxyde de carbone en fonction du temps pour deux glaces : la première est une glace de $NH_3 : CO_2$ en proportions similaires, la seconde est une glace $NH_3 : CO_2 : H_2O$ avec l'eau en excès. Les résultats sont montrés sur la figure 6.4. On peut voir ici que la dilution du système réactif dans

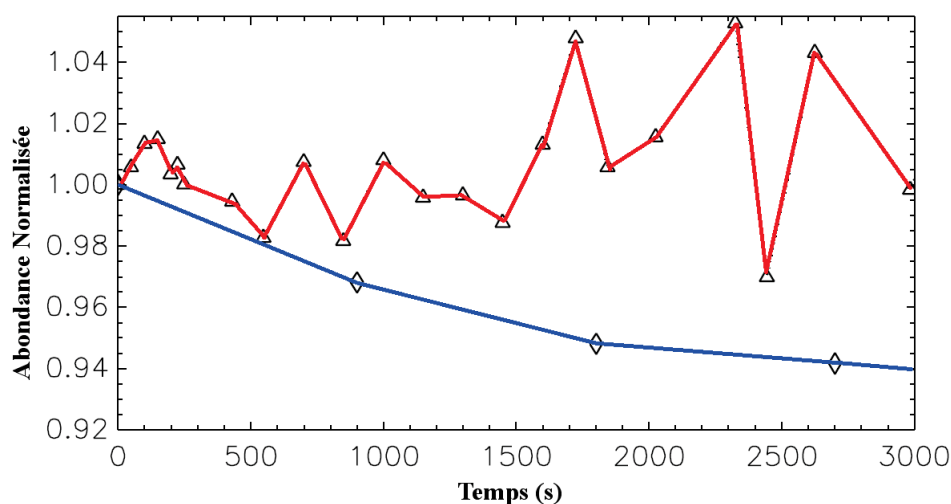


FIGURE 6.4 – Décroissance isotherme à 80K du pic de CO_2 pour deux glaces : une glace $NH_3 : CO_2$ en proportions similaires (en bleu), une glace $NH_3 : CO_2 : H_2O$ avec l'eau en excès (en rouge)

l'eau a ralenti énormément la décroissance du pic de CO_2 . Ce ralentissement est la directe illustration du problème de la dilution. En effet, le besoin des deux réactifs de diffuser l'un vers l'autre induit un substantiel ralentissement de la réaction.

6.4.2 Problème de la formation du bicarbonate

La formation du bicarbonate d'ammonium rapportée par Rodriguez-Lazcano et al. [184] rentre naturellement en compétition avec la formation du carbamate d'ammonium car elle peut venir d'une réaction directe entre le dioxyde de carbone et l'eau

6.4. Réactivité en glaces d'eau

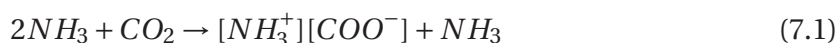
en présence d'ammoniac et ainsi diminuer la concentration en dioxyde de carbone. Le bicarbonate peut également provenir d'une transformation sous l'action de l'eau du carbamate vers le bicarbonate comme relaté par Park et al. [179]. Néanmoins, nos expériences ne montrent pas la formation du bicarbonate ce qui indique sans doute, en comparaison aux expériences de Rodriguez-Lazcano et al. [184] que nos réactifs dans nos expériences sont trop peu dilués dans l'eau.

7 Confrontation de nos résultats expérimentaux et théoriques

Dans ce chapitre, les résultats de nos simulations *ab initio* et de nos expériences sont discutés et confrontés aux données de la littérature.

7.1 Mécanisme de la réaction

Nos investigations théoriques et expérimentales nous permettent de suggérer que le mécanisme de la réaction entre le dioxyde de carbone et deux molécules d'ammoniac dans une glace LDA, s'effectue suivant les équations bilan ci-dessous :



Ce mécanisme en deux étapes passe par la formation d'une espèce zwitterionique $[NH_3^+][COO^-]$, en accord avec les résultats de Rodriguez-Lazcano et al. [184]. La deuxième étape consiste en un transfert de proton depuis le zwitterion vers une molécule d'ammoniac proche. Ce transfert de proton conduit à la formation d'une paire d'ion : le carbamate d'ammonium $[NH_4^+][NH_2COO^-]$, produit majoritaire de la réaction observée dans nos expériences. Notre profil d'énergie figure 5.14 montre qu'il s'effectue grâce à une molécule d'eau *relai* qui assiste ce transfert ; cela a également pour effet de séparer les ions obtenus et ainsi éviter leur neutralisation directe par transfert inverse de proton.

Nos expériences de réactivité de NH_3 et CO_2 en présence d'eau (section 6.4) et d'am-

moniac (section 6.3.2) montrent que la réaction s'arrête à la formation du carbamate d'ammonium, correspondant d'ailleurs au minimum d'énergie potentielle de notre chemin de réaction figure 5.14. Il faut désorber le solvant pour voir la formation de l'acide carbamique ; on pourrait donc envisager que le départ du solvant esseule la paire d'ions qui va alors se déstabiliser et va tendre à se neutraliser, par simple manque de solvation. La neutralisation peut se faire de deux façons comme on peut le voir sur les chemins d'énergie présentés figure 5.14 : la première voie est le retour dans la vallée des réactifs, et donc à la destruction du carbamate pour redonner l'ammoniac et le dioxyde de carbone, qui étant volatils, vont désorber immédiatement. La seconde voie est la formation de l'acide carbamique, via un transfert de proton depuis l'ion ammonium sur la partie carboxylate $-COO^-$ du carbonate. Nos calculs montrent que cette seconde réaction présente une barrière d'activation. Ceci pourrait expliquer pourquoi le chauffage de nos glaces jusqu'à désorption ($T > 130$ K [4]) donne lieu à la formation d'acide carbamique. L'acide formé peut également se stabiliser par formation de dimères, comme reporté par Rodriguez-Lazcano et al. [184]. Cette dimérisation est classiquement observée avec des acides carboxyliques et donne des structures liées par des ponts hydrogènes comme illustré sur la figure 7.1. Cette formation de dimère se détecte aisément par spectroscopie infra-rouge,

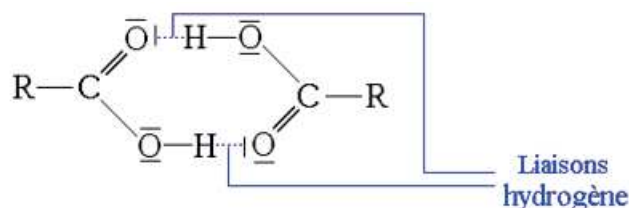


FIGURE 7.1 – Schéma de la structure de dimères d'acide carboxylique

typiquement sur la bande $O-H$ carboxylique, comme nous l'observons dans nos expériences, en accord avec les résultats de Rodriguez-Lazcano et al. [184].

7.2 Cinétique de la réaction

Nous avons entrepris différentes expériences pour étudier la dépendance en température et en concentration des produits de la vitesse de la réaction, ce qui nous a donné l'expression de la constante de vitesse :

$$k(T) = 0.09s^{-1} \exp \frac{5.1kJ.mol^{-1}}{RT} \quad (7.3)$$

Le profil d'énergie calculé en 5.14 nous a permis de décrire le mécanisme mis en

jeu dans la réaction. Les calculs et expériences réalisées confirment une barrière de réaction de l'ordre de 5 kJ.mol^{-1} .

La comparaison de notre barrière de réaction expérimentale avec celle obtenue dans nos calculs "super-molécule" de $5 - 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (avec ou sans PCM) montre une très bonne correspondance peut-être fortuite en raisons de la précision attendue des calculs de B3LYP. Mais le mécanisme réactionnel mis en évidence dans nos calculs explique totalement les produits observés expérimentalement.

7.3 Considérations astrochimiques

Expérimentalement, nous montrons que la réaction en glaces d'ammoniac se produit à des températures très basses entre 70 K et 90 K. À partir de nos calculs, nous montrons que cette réaction dans une glace contenant de l'ammoniac dans une proportion $H_2O : NH_3$ de 5 : 2 est possible moyennant une faible barrière de $5 - 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cela nous amène à suggérer que cette réaction est tout à fait possible dans les conditions de température du milieu interstellaire et précisément dans des cœurs pré-stellaires où les températures montent autour de 100 K.

Toutefois, l'une des caractéristiques des glaces du milieu interstellaire est la concentration trop faible des réactifs dans la glace majoritairement composée d'eau ; ainsi nous avons mis en évidence expérimentalement en section 6.4.1 un fort ralentissement de la réaction en glaces à des concentrations réalistes pour le milieu interstellaire mais on pourrait penser que les échelles de temps impliquées dans le milieu interstellaire pourraient être raisonnablement suffisantes pour compenser ce ralentissement (voir à ce propos la section 4.3 de la partie I).

Dans les glaces du milieu interstellaire, on doit aussi s'attendre à ce que la désorption rentre en compétition avec la réactivité. En effet, dans une glace majoritairement composée d'eau, les réactifs diffusent statistiquement dans toutes les directions et éventuellement vers la surface, au niveau de laquelle ils peuvent désorber, diminuant ainsi la concentration en réactifs et donc la vitesse de la réaction. Pour évaluer ce phénomène, nous avons réalisé des expériences destinées à mesurer le coefficient de désorption des molécules présentes dans ces glaces ; ces résultats sont publiés dans l'article de Noble et al. [15] donné en annexe. Nous avons déterminé les énergies de désorption de l'ammoniac et du dioxyde de carbone, respectivement de 23 et 25 kJ.mol^{-1} . Elles sont supérieures à l'énergie d'activation de la réaction. Ainsi, l'échelle de temps de la réactivité devrait être inférieure à l'échelle de temps de désorption, en supposant toutefois que ces deux processus sont ralentis de la même façon par la diffusion.

Chapitre 7. Confrontation de nos résultats expérimentaux et théoriques

L'un des points majeurs de l'étude de la réactivité dans ces cœurs préstellaires est l'identification d'éventuels résidus restant sur les grains après désorption de la couche d'eau. Dans notre cas, plusieurs résidus sont formés, à savoir le carbamate d'ammonium, l'acide carbamique et son dimère ; ils peuvent en effet se concentrer sur la surface du grain. À partir de ce constat, il conviendrait d'étudier leur évolution chimique naturelle sur la surface des grains ou en réponse aux conditions du milieu extérieur (action des rayons cosmiques par exemple).

Un modèle de glaces interstellaires présenté par Fresneau et al. [189] a récemment pu mettre en évidence la compétition entre ces différents phénomènes : réaction, piégeage et diffusion. L'introduction de nos résultats dans un tel modèle est une perspective naturelle à nos travaux, qui permettrait de rationaliser les hypothèses faites ci-dessus.

8 Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

Le chapitre 5 présente l'étude théorique de la réaction entre NH_3 et CO_2 dans des petits clusters moléculaires qui nous a permis de rationaliser les résultats de l'étude expérimentales de la réaction. Nous avons ainsi montré qu'il fallait deux molécules d'ammoniac pour que la réaction soit possible aux basses températures du milieu interstellaire. Ce chapitre traite de l'influence d'un modèle de glace réaliste sur le mécanisme réactionnel. Dans cette optique, des simulations de dynamique moléculaire sont utilisées pour moyenniser toutes les configurations que peut prendre le réseau de molécules d'eau autour du système réactif.

En outre, afin de prendre en compte de façon satisfaisante les interactions intermoléculaires influençant la réactivité (en particulier, les transferts de protons), il est nécessaire d'utiliser un traitement quantique de la densité électronique. La dynamique moléculaire *ab initio* va ainsi nous permettre de traiter plus finement l'influence des molécules d'eau sur le mécanisme réactionnel. Cette approche inclut l'effet de la température ce qui nous permet d'évaluer la contribution entropique dans les calculs des surfaces d'énergie libre.

Ce chapitre est scindé en quatre sections majeurs. La première présente brièvement les fondements théoriques de la dynamique moléculaire *ab initio* et la deuxième présente quelques travaux significatifs dans l'étude de mécanismes réactionnels dans des environnements aqueux, par cette méthode. Une troisième section traite le protocole mis en place dans nos simulations pour suivre le mécanisme réactionnel. Dans la dernière section, consacrée aux résultats de cette étude, le profil énergétique est présenté et comparé à celui de la section 5.8, dans l'objectif de préciser l'influence de l'eau.

8.1 La Dynamique Moléculaire *ab initio*

Il existe différentes méthodes de Dynamique Moléculaire *ab initio*; une discussion détaillée de celles-ci est présentée dans la revue de Marx et al. [190]. Parmi elles, nous avons choisi la dynamique de Born-Oppenheimer, qui est présentée dans la suite et combine les approches vues précédemment dans les sections 2.1 et 5.1. Ces calculs ont été effectués à l'aide du logiciel CP2K [191].

8.1.1 La Dynamique Moléculaire Born-Oppenheimer (BOMD)

Cette méthode a été précisément décrite par Tuckerman et al. [192]. La philosophie de cette approche est de se placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [133] présentée en section 5.1.5; cela consiste à supposer qu'à chaque pas de temps de la dynamique, les noyaux sont fixes.

À partir de la position des noyaux, la structure électronique du système est calculée à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps 8.1.

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (8.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système, ϕ , la fonction d'onde de l'état fondamental du système et E son énergie.

Les forces \vec{F} s'exerçant sur les particules sont dérivées de l'énergie E par le théorème d'Hellmann-Feynman 8.2 [193] :

$$\vec{F} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{r}} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial \vec{r}} \right\rangle \quad (8.2)$$

Ces forces sont ensuite utilisées pour déplacer les noyaux suivant les équations de dynamique classique présentée dans la section 2.1.

8.1.2 Méthode GPW : la procédure QUICKSTEP

À chaque pas de temps des trajectoires de dynamique moléculaire, l'énergie est calculée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) décrite section 5.1.9.

La méthode implémentée dans l'algorithme QUICKSTEP de CP2K pour traiter le calcul de l'énergie du système est la méthode d'ondes planes et gaussiennes GPW (*Gaussian and plane waves method*) [194]. La théorie de cette technique et son implémentation

est présentée par Vandevondele et al. [195].

Le principe est d'utiliser deux représentations pour décrire la densité électronique ; ceci permet un traitement efficace des interactions électrostatiques et donne une méthode dont le coût est linéairement proportionnel au nombre d'atomes du système.

La première représentation de la densité est locale. Elle est exprimée avec des fonctions gaussiennes contractées (GTO introduites section 5.1.10) centrées sur les atomes :

$$\rho_{locale}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P^{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (8.3)$$

où $P^{\mu\nu}$ est un élément de la matrice densité, et les $\phi_{\mu}(\vec{r})$ sont les orbitales gaussiennes contractées.

La deuxième représentation de la densité est non-locale et utilise une base auxiliaire d'ondes planes :

$$\rho_{non-locale}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (8.4)$$

où Ω est le volume de la maille (définie par une grille construite à partir de la boîte de simulation), et les \vec{G} sont les vecteurs de la maille dans l'espace réciproque. L'énergie du système est alors déduite de la densité électronique par des équations similaires à celles montrées en 5.1.9.

Dans notre cas, les fonctions de base utilisées pour décrire la densité électronique locale sont de type double zeta (DZV), avec une correction par des fonctions de polarisation similaires : cette base de fonctions est nommée DZVP.

8.1.3 Pseudo-Potentiels

Dans l'expression de l'énergie, l'énergie d'interaction entre la densité électronique et les noyaux, est traitée en utilisant une description des noyaux effectifs (en prenant en compte les électrons de cœur) à l'aide de pseudo-potentiels. Dans cette optique, les pseudo-potentiels de Goedecker, Teter et Hutter (GTH) [196][197] sont utilisés.

Ces pseudo-potentiels sont traités par une partie locale V_{local} :

$$V_{local} = -\frac{Z_{ion}}{r} erf(\alpha r) + \sum_{i=1}^4 [C_i (\sqrt{2}\alpha r)^{2i-2}] \exp[-(\alpha r)^2] \quad (8.5)$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}r_{loc}} \quad (8.6)$$

où Z_i correspond à la charge du noyau i .

et une partie non-locale $V_{non-local}$

$$V_{non-local}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} \sum_{ij} \langle \vec{r} | p_i^{lm} \rangle h_{ij}^l \langle p_j^{lm} | \vec{r}' \rangle \quad (8.7)$$

qui utilise les projecteurs :

$$\langle \vec{r} | p_i^{lm} \rangle = N_i^l Y^{lm}(\hat{r}) r^{l+2i-2} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_l}\right)^2\right] \quad (8.8)$$

où N_i^l est une constante de normalisation, et les $Y^{lm}(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques.

Ces équations introduisent un jeu de paramètres : $[r_{loc}, C_i, r_l, h_{ij}^l]$. Ces paramètres caractérisent pleinement les pseudo-potentiels GTH et ont été optimisés pour différents potentiels d'échange-corrélation ; nous utilisons ceux calculés par les développeurs du code CP2K pour le potentiel de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [149], précédemment utilisé par Frigato et al. pour étudier des clusters de quelques dizaines de molécules d'eau [198].

8.2 Mécanismes réactionnels par dynamique moléculaire *ab initio* : travaux issus de la littérature

Diverses techniques de dynamique moléculaire basées sur des champs de forces classiques sont à l'heure actuelle bien développées et implémentées dans plusieurs logiciels [71][199]. Elles permettent en particulier l'étude de réactions chimiques dans un solvant par le calcul de surfaces d'énergie libre [200]. L'algorithme le plus couramment employé pour calculer des différences d'énergie entre deux états d'un système (par exemple en suivant le chemin d'énergie minimale d'une réaction chimique) est la méthode dite de l'*échantillonnage du parapluie* (*umbrella sampling*) a été originellement proposée par Torrie et Valleau [201]. Le principe de cet algorithme est de confiner le système dans une certaine région de l'espace des configurations que l'on nommera fenêtre par le biais d'un potentiel artificiel. Pour calculer le profil d'énergie potentielle, il faut alors effectuer des simulations de dynamique moléculaire pour

8.2. Mécanismes réactionnels par dynamique moléculaire *ab initio* : travaux issus de la littérature

différentes fenêtres pavant ainsi la région étudiée. L'avantage de biaiser ces simulations de dynamique moléculaire est d'accroître l'efficacité de l'échantillonnage des conformations ; c'est tout particulièrement recommandé pour des systèmes dont les différents états sont séparés par des larges différences d'énergie, comme par exemple, des réactions chimiques. Un cas particulier de cette méthode est l'application de contraintes sur les coordonnées réactionnelles : cette méthode est nommée dynamique moléculaire contrainte [202] et son protocole est similaire à celui de l'*umbrella sampling*. À partir de ces différentes simulations de dynamiques moléculaires biaisées, deux méthodes dominantes sont adoptées à l'heure actuelle pour dé-biaiser les informations recueillies. La première technique dite des histogrammes pondérés [203] (ou *weighted histograms*) consiste à créer un histogramme dont chaque barre correspond à un état discret sélectionné le long du chemin réactionnel étudié. Ainsi, chaque histogramme donne la probabilité relative de certaines propriétés des états sélectionnés : cela donne accès au calcul de l'énergie libre et à diverses autres observables. La seconde technique, est l'intégration thermodynamique TI [204] (pour *thermodynamics integration*). Par cette méthode, les multiplicateurs de Lagrange dérivés des simulations de dynamique moléculaire, sont utilisés pour calculer la force moyenne [71], dont l'inverse est intégré le long du chemin réactionnel pour donner l'énergie libre et le potentiel de champ moyen (cette procédure est développée dans la suite en section 8.3.4).

Grâce aux progrès des techniques de dynamique moléculaire *ab initio*, et à leur intégration dans divers logiciels, ces simulations ont commencé à être utilisées pour calculer les surfaces d'énergie libre de réaction pour lesquelles une liaison chimique est formée ou détruite. Des premières études ont utilisé une méthode hybride Mécanique Quantique/Mécanique Moléculaire QM/MM [205][206][207] (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) ; dans ces études, la partie réactive est traitée de façon quantique alors que le solvant est traité de manière classique par mécanique moléculaire. Un exemple typique est l'étude du transfert de proton dans la glycine dans l'eau [206] : il est connu dans cet exemple que l'eau stabilise la forme zwitterionique, instable en phase gazeuse. Cette étude a permis de montrer que la barrière d'énergie calculée avec un potentiel biaisé le long de la coordonnée réactionnelle à l'aide de dynamiques moléculaires de quelques dizaines de picosecondes pour chaque fenêtre, est plus proche de la valeur expérimentale que celle obtenue quand l'influence du solvant est traitée par un continuum polarisable (voir section 5.2).

Quelques études plus récentes de dynamique moléculaire *ab initio* sont dédiées à la description de réactions dans l'eau [208][209][210]. Le réarrangement de l'oxoester de Ruthénium dans l'eau et l'addition du dioxyde de carbone sur un complexe de palladium dans le dioxyde de carbone, ont toutes deux été étudiées à l'aide de simulations

de dynamique moléculaire contrainte combinées avec la technique d'intégration thermodynamique TI [209]. Pour ces deux réactions, les barrières d'énergie calculées à partir du potentiel de champ moyen, s'avèrent environ deux fois supérieures à celles obtenues par des calculs en phase gazeuse, obtenues pourtant avec la même méthodologie ; ceci a permis d'estimer l'effet des molécules de solvant environnantes sur le chemin réactionnel, de nature entropique et pouvant être égal ou supérieur à la barrière d'énergie en phase gazeuse. Pour cette étude, une seule contrainte est appliquée sur chaque fenêtré au cours de la dynamique moléculaire ; les trajectoires simulées ont des durées entre 6 et 9 picosecondes et quatre fenêtrés ont été simulés.

Le mécanisme de transfert de proton dans le groupe créatine-guanidinium dans l'eau a été étudié par des simulations de dynamique moléculaires *ab initio* avec la technique de l'*umbrella sampling* [210]. Le potentiel de champ moyen a été calculé à l'aide de la méthode des histogrammes pondérés et la variation d'énergie libre obtenue est en accord avec la valeur expérimentale. Les auteurs ont également réalisé des dynamiques moléculaires non-biaisées et pu quantifier le temps caractéristique du transfert de proton de la créatine vers l'eau et vice versa. Pour ces différentes études, le logiciel CP2K [191] a été utilisé.

Récemment, d'autres méthodes de dynamique non-biaisées comme la métadynamique ont été proposées [211] ; cette méthode a été comparée, sur le cas de l'oxoester de Ruthénium [209] à l'intégration thermodynamique : un très bon accord a été observé.

8.3 Protocole d'étude de l'influence de l'eau sur le mécanisme réactionnel

Le chemin réactionnel étudié dans cette section sera construit à partir du profil réactionnel obtenu en section 5.8. Ainsi, nous nous attacherons à étudier l'influence d'une solvation explicite sur la réaction au moyen de trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio*.

Nous avons utilisé la méthode d'intégration thermodynamique sur des dynamiques contraintes. Ce protocole est décrit dans la suite de cette section.

8.3.1 Définition du chemin de réaction : construction des coordonnées de réaction

Le chemin de réaction montré en section 5.8 sur la figure 5.14 est décomposé en trois parties correspondant aux réactions depuis l'état *R*, successivement vers les états *Z*, *C*, et *A*. Dans un premier temps, nous allons déterminer, sur chaque partie, la coordonnée réactionnelle, et définir les états qui ont été utilisés pour construire le chemin de réaction.

Passage de *R* à l'état zwitterionique *Z*

Le mécanisme de cette étape, comme le montre la figure 8.1, consiste simplement en une diminution de la liaison C-N; ce qui va ainsi être notre coordonnée réactionnelle. Le chemin réactionnel est ainsi découpé en 9 fenêtres correspondant à des distances

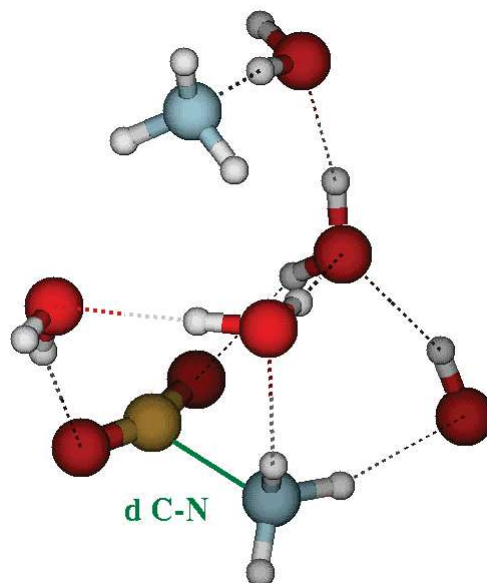


FIGURE 8.1 – Représentation de la coordonnée de la réaction d_{CN} choisie pour le passage de l'état *R* à *Z*

C-N données dans la table 8.1.

Dans ce découpage, ZR-a, ZR-i et ZR-e correspondent respectivement aux structures de *R*, de *Z* et de l'état de transition entre *R* et *Z*.

Chapitre 8. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

| Fenêtre | d_{CN} (Å) |
|---------|--------------|
| ZR-a | 2.57 |
| ZR-b | 2.47 |
| ZR-c | 2.37 |
| ZR-d | 2.27 |
| ZR-e | 2.17 |
| ZR-f | 2.03 |
| ZR-g | 1.85 |
| ZR-h | 1.68 |
| ZR-i | 1.53 |

TABLE 8.1 – Distances C-N (en Å) pour chaque fenêtre de simulation, pour le passage de l'état R à Z

Passage de l'état zwitterionique Z au carbamate d'ammonium C

Le mécanisme de cette deuxième étape est plus complexe parce qu'il fait intervenir deux transferts d'Hydrogène. Pour décrire les coordonnées réactionnelles correspondant à chaque transfert d'Hydrogène, nous appliquons une procédure similaire à celle décrite par Leung et al. [208] ; cela consiste pour un transfert d'hydrogène depuis l'atome d'Oxygène à l'atome d'Azote à définir la coordonnée réactionnelle ζ par :

$$\zeta = d_{O-H} - d_{H-N} \quad (8.9)$$

Dans notre cas, les deux transferts de protons sont décrits avec quatre liaisons représentées sur la figure 8.2. On définit donc deux coordonnées réactionnelles ζ_1 et ζ_2 comme suit :

$$\zeta_1 = d_1 - d_2 \quad (8.10)$$

$$\zeta_2 = d_3 - d_4 \quad (8.11)$$

Le chemin réactionnel est alors décomposé en 5 fenêtres construites pour paver le chemin réactionnel de Z à C, avec 5 couples de valeurs $[\zeta_1 ; \zeta_2]$ donnés dans la Table 8.2. Dans le découpage donné dans la table 8.2, les états ZC-a, ZC-i et ZC-e correspondent aux états Z, C et à l'état de transition de la réaction.

Passage du carbamate d'ammonium C à l'acide carbamique A

Cette troisième étape est similaire à la deuxième en ce qu'elle fait également intervenir deux transferts de protons. On suit donc une procédure similaire à la section 8.3.1 en utilisant les quatre liaisons représentées sur la figure 8.3. Deux coordonnées

8.3. Protocole d'étude de l'influence de l'eau sur le mécanisme réactionnel

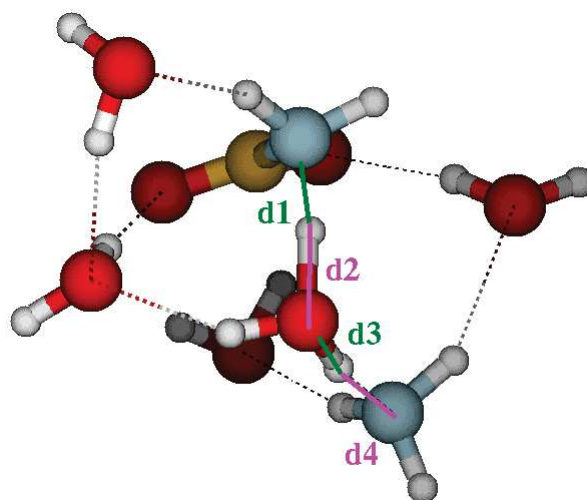


FIGURE 8.2 – Représentation des distances d_1 , d_2 , d_3 et d_4 utilisées pour le passage de l'état Z à C

| Fenêtre | ζ_1 (Å) | ζ_2 (Å) |
|---------|---------------|---------------|
| ZC-a | -0.52 | -0.80 |
| ZC-c | -0.21 | -0.64 |
| ZC-e | 0.11 | -0.48 |
| ZC-g | 0.62 | 0.08 |
| ZC-i | 1.14 | 0.64 |

TABLE 8.2 – Coordonnées réactionnelles ζ_1 et ζ_2 (en Å) pour chaque fenêtre de simulation, pour le passage de l'état Z à C

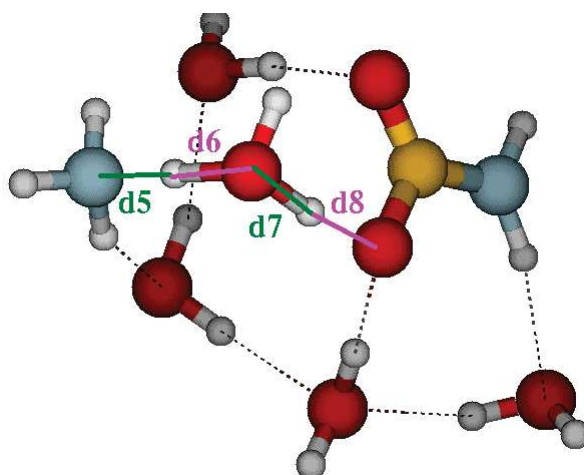


FIGURE 8.3 – Représentation des distances d_5 , d_6 , d_7 et d_8 utilisées pour le passage de l'état C à A

Chapitre 8. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

| Fenêtre | ζ_3 (Å) | ζ_4 (Å) |
|---------|---------------|---------------|
| AC-a | -0.69 | -0.70 |
| AC-c | -0.26 | -0.46 |
| AC-e | 0.17 | -0.22 |
| AC-g | 0.43 | 0.14 |
| AC-i | 0.69 | 0.50 |

TABLE 8.3 – Coordonnées réactionnelles ζ_3 et ζ_4 (en Å) pour chaque fenêtre de simulation, pour le passage de l'état A à C

réactionnelles ζ_3 et ζ_4 sont alors définies par :

$$\zeta_3 = d_5 - d_6 \quad (8.12)$$

$$\zeta_4 = d_7 - d_8 \quad (8.13)$$

De même, le chemin réactionnel de C à A est pavé de 5 fenêtres correspondant à 5 couples de valeurs $[\zeta_3; \zeta_4]$ donnés dans la Table 8.3. Dans le découpage donné dans la table 8.3, les états AC-a, AC-i et AC-e correspondent aux états C, A et à l'état de transition de la réaction.

Construction des structures de chaque fenêtres

À partir des structures des états de transition obtenues dans la section 5.8, on construit des structures correspondant aux coordonnées réactionnelles définies dans les sections précédentes. Ainsi, le chemin est pavé de différentes structures moléculaires correspondant aux différentes fenêtres définies ci-dessus.

8.3.2 Création des boîtes de simulation pour toutes les fenêtres

Les différentes structures construites dans la section 8.3.1, sont ensuite placées dans une boîte de simulation cubique, dans laquelle sont ajoutées des molécules d'eau (de façon à en obtenir un nombre total de 80) à l'aide du logiciel GROMACS par la procédure décrite en section 2.1.4.

La taille de la boîte est alors fixée manuellement à 1.366 nm, et on réalise une optimisation de géométrie par la procédure *steepest descent* décrite en section 2.1.5. Cette procédure a pour effet de fixer la densité de notre échantillon à 0.957. Les boîtes de simulation ainsi créées pour chacune des fenêtres sont utilisées par la suite comme structures de départ des trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio*.

8.3.3 Calcul des trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio*

Les trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio* sont réalisées à l'aide du logiciel CP2K [191].

Les simulations sont naturellement effectuées en conditions aux limites périodiques (voir section 2.1.4). L'ensemble thermodynamique choisi pour cette étude est l'ensemble NVT (voir section 2.1.4). Les boîtes de simulations sont donc couplées à un thermostat de type Nosé-Hoover [212][213], à la température de 170 K et pour lequel la constante de temps est fixée à 0.1 ps.

Chaque fenêtre de simulation est considérée séparément. Pour chacune de ces boîtes, les coordonnées réactionnelles correspondant à chaque fenêtre sont gardées constantes tout le long de la dynamique, afin de suivre le chemin réactionnel supposé.

Les trajectoires générées sont de 8 ps avec un pas de temps de 0.5 fs. Les premières 6 ps sont considérées comme de la stabilisation et ne sont pas utilisées (voir section 8.4.1).

8.3.4 Analyse des trajectoires

Une fois les 8 ps de dynamique moléculaire générées, différents outils seront mis en œuvre pour les étudier. À partir des trajectoires, on peut obtenir les informations suivantes.

Énergie potentielle L'énergie potentielle totale du système sera considérée en fonction du temps ; cela permettra en particulier de mettre en évidence la stabilisation de l'énergie du système qui indiquera la correcte thermalisation de la boîte de simulation. L'énergie potentielle finale sera déterminée en moyennant sur les derniers 2 ps des trajectoires.

Multiplicateurs de Lagrange L'application des contraintes à la dynamique moléculaire se fait par l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange dans l'expression de l'énergie du système ; celui-ci représente physiquement le "coût" énergétique de ladite contrainte. Ces coefficients sont en nombre égal à celui des contraintes et leurs valeurs seront obtenues en moyennant les dernières 100 étapes de dynamique (i.e. les dernières 50 fs). Pour la contrainte ξ , le multiplicateur sera noté λ_ξ

Énergie Libre et Potentiel de Champ Moyen Il résulte du grand nombre de molécules d'eau présentes dans notre système, un grand nombre de configurations qu'elles peuvent adopter, ce qui peut engendrer des variations d'énergie potentielle très importantes. Il est donc d'usage de représenter l'énergie du système par des grandeurs thermodynamiques afin de moyenniser la contribution des molécules d'eau. Dans cette optique, les multiplicateurs de Lagrange présentés précédemment sont utilisés pour calculer l'énergie libre du système ainsi que le potentiel de champ moyen.

La variation d'énergie libre ΔF_{1-2} entre les états 1 et 2 suivant la coordonnée de réaction ξ peut être naturellement dérivée du multiplicateur de Lagrange associé λ_ξ [184][214] à partir de l'équation :

$$\Delta F_{1-2} = - \int_{\xi(1)}^{\xi(2)} \lambda_{\xi'} d\xi' \quad (8.14)$$

Similairement, il est possible de déduire des multiplicateurs de Lagrange λ_ξ associés à la coordonnée réactionnelle ξ , la variation du potentiel de champ moyen ΔPMF_{1-2} (PMF *Potential of Mean Force*) suivant l'équation suivante extraite de Sprik et al. [214] :

$$\Delta PMF_{1-2} = - \int_{\xi(1)}^{\xi(2)} \left[\lambda_{\xi'} - \frac{k_B T}{\xi'} \right] d\xi' \quad (8.15)$$

Ce potentiel de champ moyen permet de prendre en compte la température à laquelle est effectuée la simulation.

Dans le cas de plusieurs contraintes (dans notre cas 2 pour les passages de Z vers C et C vers A), les variations d'énergie libre et de PMF seront simplement sommées (dans l'hypothèse, admise ici, que les coordonnées réactionnelles sont orthogonales).

8.4 Étude par dynamique moléculaire *ab initio* du chemin réactionnel

La mise en œuvre du protocole mis en exergue en section 8.3, a produit une série de trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio* dont nous présentons l'analyse dans cette section.

8.4.1 Énergie potentielle

Le premier outil d'étude de ces trajectoires est l'étude de l'énergie potentielle totale du système à chaque étape.

Convergence

Les boîtes de simulations étant directement créées et relaxées hors du thermostat, l'état de départ des trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio* est dans une configuration non thermalisée. Les premiers instants de la dynamique correspondent ainsi à la thermalisation du système.

Afin d'estimer la durée de celle-ci et d'ainsi déterminer l'énergie "convergée" du système, l'énergie potentielle du système est tracée au cours de la simulation sur la figure 8.4, pour la fenêtre de simulation ZR-a, choisie comme exemple.

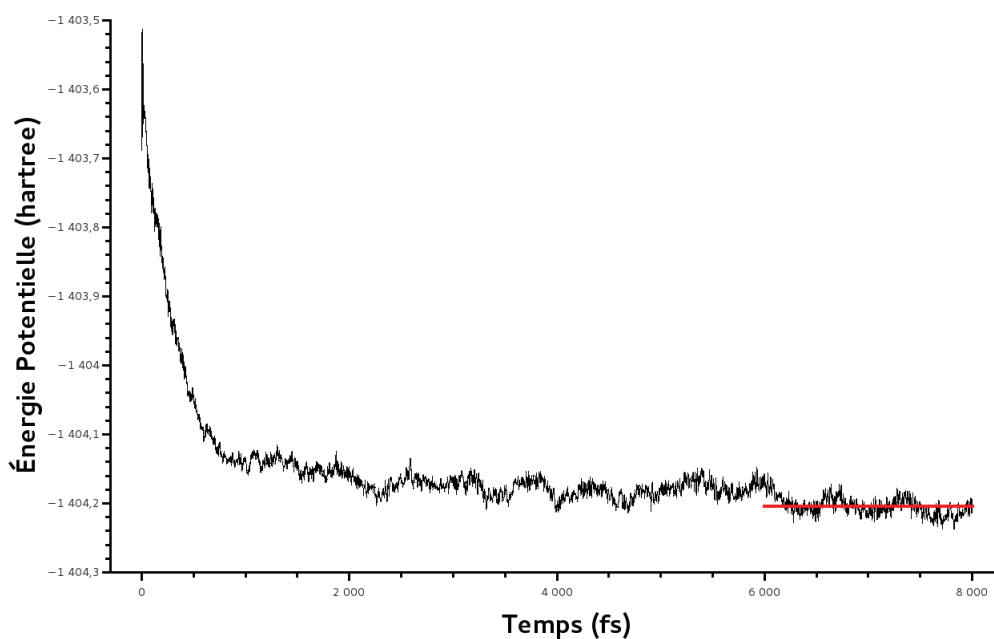


FIGURE 8.4 – Énergie potentielle en hartree (en noir) de la boîte de simulation correspondant à la fenêtre ZR-a au long de la dynamique de 8 ps. L'ajustement par une constante est donné par la courbe rouge.

La figure 8.4 montre que l'énergie du système, initialement assez haute (environ 840 kJ.mol^{-1} au dessus de l'énergie "convergée"), converge assez rapidement vers une valeur stable. On peut ainsi considérer que pour toutes les fenêtres, l'énergie est convergée au bout de 6 ps.

L'énergie potentielle convergée du système est ainsi calculée en ajustant les 2 dernières

Chapitre 8. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

picosecondes de la trajectoire par une constante, comme représenté en rouge sur la figure 8.4. Il faut cependant mentionner que, même si la moyenne de l'énergie est calculée sur un grand nombre de points, les variations d'énergie du système restent relativement élevées ($\pm 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Énergie potentielle du chemin

Les énergies convergées calculées sur le chemin réactionnel sont tracées sur les figures 8.5 8.6 et 8.7. Les valeurs des énergies potentielles sont également données dans les

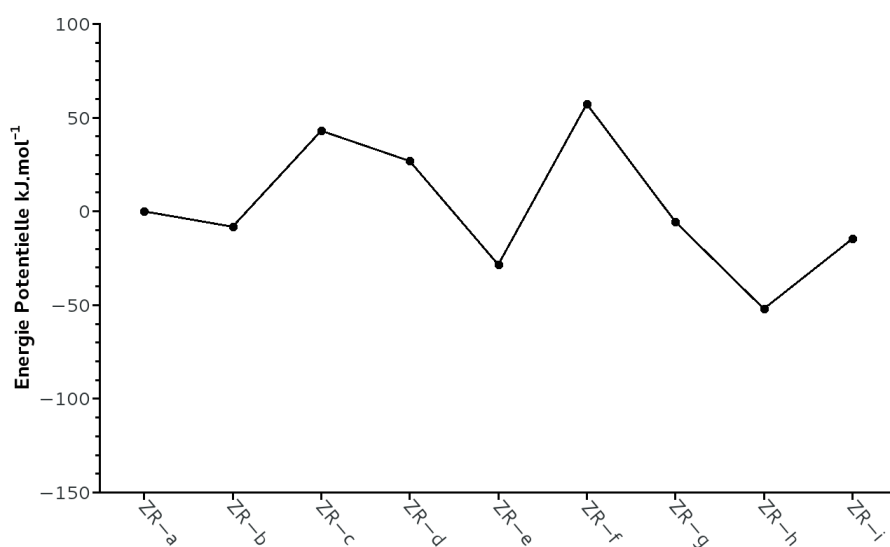


FIGURE 8.5 – Énergie potentielle en kJ.mol^{-1} (en noir) de la boîte de simulation pour chaque fenêtre de simulation pavant le chemin réactionnel de R à Z. L'énergie de référence est l'état ZR-a

tables 8.4, 8.5 et 8.6.

Les figures 8.5, 8.6 et 8.7 montrent que l'énergie potentielle du système varie très fortement au cours du chemin de la réaction. Par exemple, depuis l'état R jusque l'état Z, on observe des variations de $\pm 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ de l'énergie. De même, le passage de C vers A se fait en passant par des pics d'énergie potentielle pouvant monter jusqu'à 100 kJ.mol^{-1} ; ces variations sont 10 fois plus importantes que les barrières d'activation obtenues pour le cluster $2\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$. Ces larges fluctuations d'énergie potentielle mettent en évidence un effet entropique de l'eau qui est visible sur la figure 8.4. En effet, nous présumons que les variations temporelles de l'énergie potentielle, une fois arrivée à convergence, résultent du mouvement du réseau d'eau autour du système réactif.

8.4. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* du chemin réactionnel

| Fenêtre | Énergie totale (hartree) | Énergie par rapport à ZR-a (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|--------------------------|--|
| ZR-a | -1404.204101 | 0.0 |
| ZR-b | -1404.207219 | -8.2 |
| ZR-c | -1404.187720 | 43.0 |
| ZR-d | -1404.193875 | 26.8 |
| ZR-e | -1404.214932 | -28.4 |
| ZR-f | -1404.182262 | 57.3 |
| ZR-g | -1404.206209 | -5.5 |
| ZR-h | -1404.223905 | -52.0 |
| ZR-i | -1404.209675 | -14.6 |

TABLE 8.4 – Énergie totale (en hartree) et relative à ZR-a (en kJ.mol⁻¹), pour chaque fenêtre de simulations de R à Z.

| Fenêtre | Énergie totale (hartree) | Énergie par rapport à ZC-a (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|--------------------------|--|
| ZC-a | -1404.198973 | 0.0 |
| ZC-c | -1404.214852 | -41.6 |
| ZC-e | -1404.197361 | 4.3 |
| ZC-g | -1404.202077 | -8.1 |
| ZC-i | -1404.210044 | -29.0 |

TABLE 8.5 – Énergie totale (en hartree) et relative à ZC-a (en kJ.mol⁻¹), pour chaque fenêtre de simulations de Z à C.

| Fenêtre | Énergie totale (hartree) | Énergie par rapport à AC-a (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|--------------------------|--|
| AC-a | -1404.247866 | 0.0 |
| AC-c | -1404.221260 | 69.9 |
| AC-e | -1404.237300 | 27.7 |
| AC-g | -1404.197189 | 133.1 |
| AC-i | -1404.230217 | 46.3 |

TABLE 8.6 – Énergie totale (en hartree) et relative à AC-a (en kJ.mol⁻¹), pour chaque fenêtre de simulations de C à A.

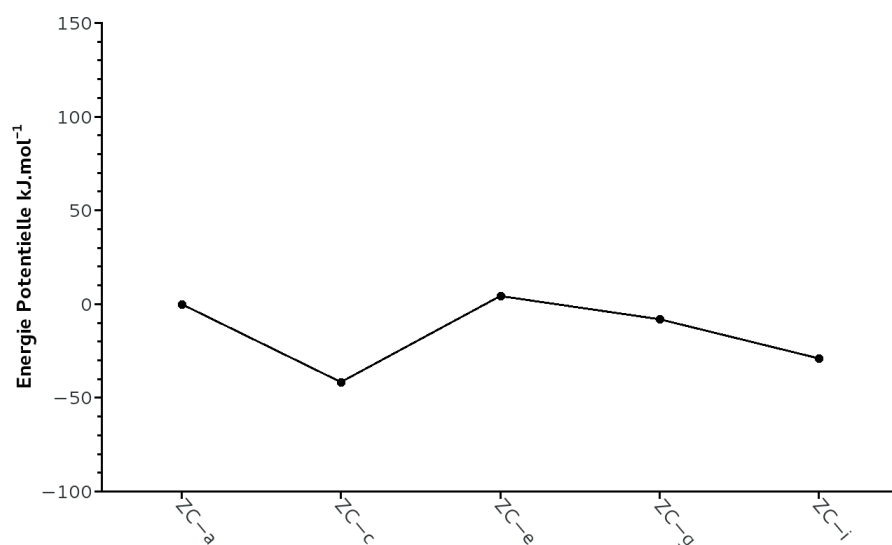


FIGURE 8.6 – Énergie potentielle en kJ.mol^{-1} (en noir) de la boîte de simulation pour chaque fenêtre de simulation pavant le chemin réactionnel de Z à C. L'énergie de référence est l'état ZC-a

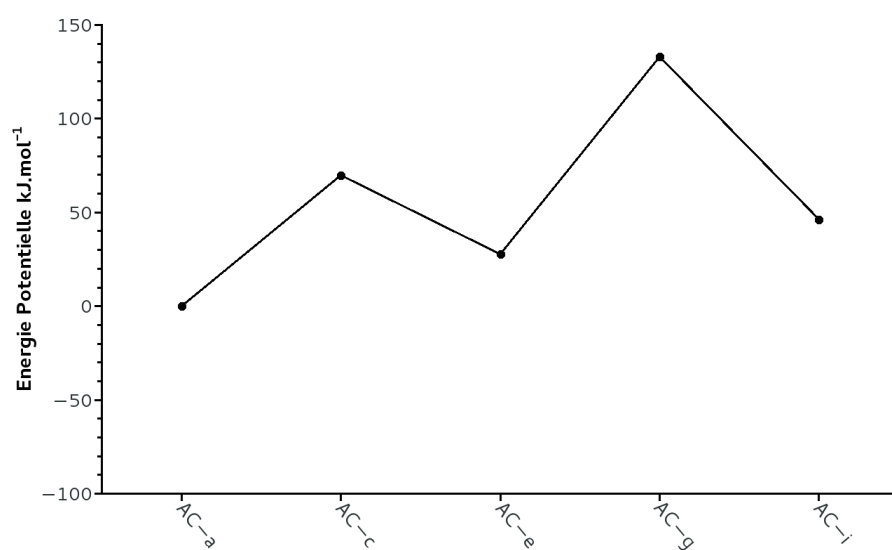


FIGURE 8.7 – Énergie potentielle en kJ.mol^{-1} (en noir) de la boîte de simulation pour chaque fenêtre de simulation pavant le chemin réactionnel de A à C. L'énergie de référence est l'état AC-a

On peut en outre constater dans les tables 8.4, 8.5 et 8.6 que les états ZR-i et ZC-a, correspondant tous deux à l'état Z du chemin figure 5.14, ont des énergies sensiblement différentes ; tout comme les états ZC-i et AC-a, correspondant tous deux à l'état C. Cette différence vient tout naturellement du fait que ces états ont été définis, dans la dynamique moléculaire *ab initio* suivant des coordonnées réactionnelles contraintes

8.4. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* du chemin réactionnel

différentes ; cette différence d'énergie n'est donc pas physiquement réaliste.

Il est cependant possible de distinguer une tendance générale entre les courbes observées figure 8.5, 8.6 et 8.7 et le chemin réactionnel présenté en section 5.8. En effet, il est clair que le chemin est peu stabilisant de R à Z, puis que le carbamate d'ammonium est plus stable que le zwitterion. Enfin, on note bien que l'acide est d'énergie supérieure à celle du carbamate d'ammonium. Par contre, il est difficile d'estimer la présence de barrières entre ceux-ci.

8.4.2 Multiplicateurs de Lagrange

La section précédente a montré que les énergie potentielles totales du système ne permettaient pas d'estimer de façon satisfaisante la variation d'énergie du système réactif le long du chemin réactionnel.

Afin de déduire des propriétés thermodynamiques des trajectoires, on utilise les multiplicateurs de Lagrange associés à chaque contrainte. Le multiplicateur de Lagrange associé à la distance C-N pour la fenêtre ZR-a est tracé sur la figure 8.8.

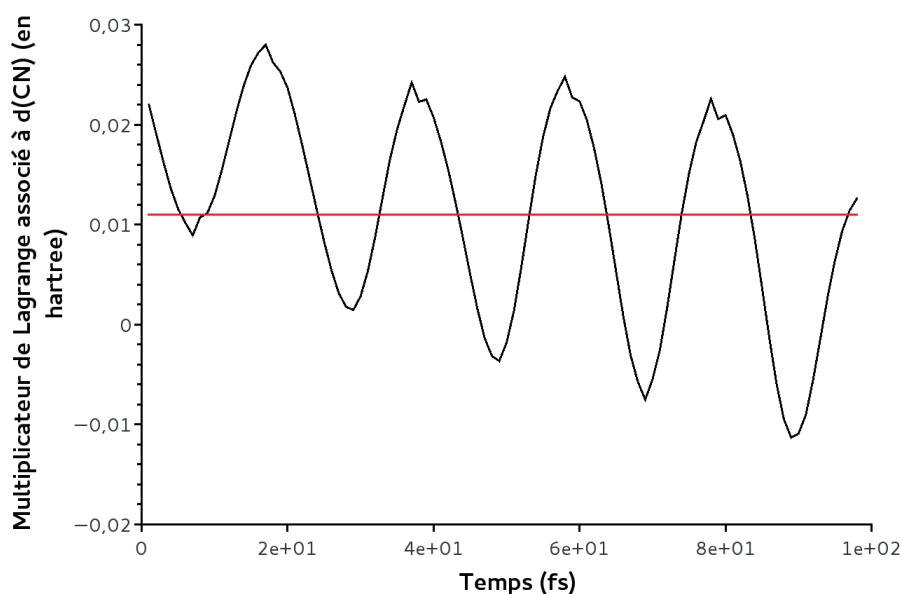


FIGURE 8.8 – Multiplicateur de Lagrange associé à la distance d_{CN} calculé sur les 100 dernières étapes de la dynamique moléculaire pour la fenêtre ZR-a (en noir). La valeur moyenne de ce multiplicateur est montrée en rouge.

Les valeurs moyennées des multiplicateurs de Lagrange sont données dans les tables 8.7, 8.8 et 8.9.

Chapitre 8. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

| Fenêtre | $\lambda_{d_{CN}}$ (hartree) |
|---------|------------------------------|
| ZR-a | 0.01091588 |
| ZR-b | 0.01221548 |
| ZR-c | -0.00149458 |
| ZR-d | -0.00140750 |
| ZR-e | -0.00823302 |
| ZR-f | -0.01064677 |
| ZR-g | -0.02790888 |
| ZR-h | -0.01537704 |
| ZR-i | 0.03265431 |

TABLE 8.7 – Multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{d_{CN}}$ associés à la contrainte d_{CN} sur le chemin de R vers Z

| Fenêtre | λ_{ζ_1} (hartree) | λ_{ζ_2} (hartree) |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|
| ZC-a | 0.00932542 | -0.00247220 |
| ZC-c | 0.00367869 | -0.00387312 |
| ZC-e | 0.00341949 | -0.00226178 |
| ZC-g | 0.01502232 | -0.00113905 |
| ZC-i | 0.00096891 | -0.00197247 |

TABLE 8.8 – Multiplicateurs de Lagrange λ_{ζ_1} et λ_{ζ_2} associés aux contraintes ζ_1 et ζ_2 sur le chemin de Z vers C

| Fenêtre | λ_{ζ_3} (hartree) | λ_{ζ_4} (hartree) |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|
| AC-a | -0.00015262 | -0.00173297 |
| AC-c | -0.00273122 | -0.00796146 |
| AC-e | 0.00284645 | -0.00998045 |
| AC-g | -0.00067564 | 0.00136083 |
| AC-i | 0.00072131 | -0.00195672 |

TABLE 8.9 – Multiplicateurs de Lagrange λ_{ζ_3} et λ_{ζ_4} associés aux contraintes ζ_3 et ζ_4 sur le chemin de C vers A

8.4. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* du chemin réactionnel

Ces multiplicateurs seront utilisés dans la section 8.4.3 pour calculer, énergie libre et potentiel de champ moyen le long du chemin réactionnel.

8.4.3 Énergie Libre et Potentiel de Champ Moyen

L'intégration des multiplicateurs de Lagrange a été effectuée ici numériquement pour une température de 170 K, pour donner l'énergie libre et le potentiel de champ moyen qui sont montrés sur les figures 8.9, 8.10 et 8.11. Les états R, Z et C ont été utilisés comme références des intégrations pour les zones R-Z, Z-C et C-A respectivement. Les énergies obtenues sont données dans les tables 8.10, 8.11 et 8.12.

Les énergies données dans les figures 8.9, 8.10 et 8.11 et les tables 8.10, 8.11 et 8.12 montrent un comportement relativement similaire pour les énergies libres et le potentiel de champ moyen. Dans notre interprétation du chemin obtenu, nous discutons donc seulement les potentiels de champ moyen. De même, ayant montré en section 5.8.1 que les énergies obtenues dans l'étude du cluster $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ étaient similaires avec et sans l'introduction d'un modèle de solvatation implicite, les comparaisons effectuées ci-dessous seront faites sur les énergies obtenues sans PCM.

La première partie du mécanisme donné en figure 8.9 montre une légère stabilisation dans l'approche des deux réactifs, ce qui indique que la paire solvatée a une distance C-N de 2.4 Å inférieure à celle de 2.6 Å dans le complexe à 5 molécules d'eau. On trouve une barrière de 39.1 kJ.mol^{-1} entre R et Z, donc sur la formation de la liaison C-N. Cette barrière est largement supérieure à celle de 4.6 kJ.mol^{-1} reportée en section 5.8.

La deuxième partie du mécanisme, illustrée en figure 8.10 montre que le carbamate d'ammonium se forme depuis l'état zwitterionique sans barrière et par une réaction très exothermique : en effet, le carbamate obtenu est 33.2 kJ.mol^{-1} plus stable que le zwitterion. Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus pour le cluster $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$ (section 5.8), pour lesquels une barrière très faible de 0.8 kJ.mol^{-1} (par rapport à Z) et une stabilisation du carbamate de 35.2 kJ.mol^{-1} ont été trouvés.

La dernière partie du mécanisme (figure 8.11) ne révèle pas de barrière d'activation pour la formation de l'acide carbamique à partir du carbamate d'ammonium, contrairement à ce qui a été obtenu pour le complexe $2NH_3 : CO_2 : 5H_2O$. Elle met en évidence la forte endothermicité (26.2 kJ.mol^{-1}) de cette partie du mécanisme, confirmant la nécessité d'un apport d'énergie pour la formation de l'acide carbamique, en accord avec les résultats obtenus en section 5.8.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* montrent que le produit majoritaire de la réaction de $2NH_3 + CO_2$ dans la glace LDA est le carbamate d'ammonium

Chapitre 8. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

et que l'acide carbamique ne se formera que dans un second temps car nécessitant un apport d'énergie supplémentaire, en accord avec les calculs "super-molécule" (section 5.8) et les résultats de nos expériences (chapitre 6).

Il faut toutefois nuancer ces résultats en rappelant les biais apportés dans cette étude. En effet, les contraintes choisies pour les trajectoires de dynamique moléculaire supposent un chemin réactionnel à partir de notre connaissance de la réaction dans des petits clusters d'eau, optimisés à 0 K sans influence d'un solvant. La différence importante entre les deux environnements de réaction peut ainsi impacter le mécanisme davantage que par un seul effet entropique sur les énergies.

Brüssel et al. [209] ont montré que l'eau pouvait modifier les barrières d'énergie de réaction dans des proportions importantes pouvant aller jusqu'à 35 kJ.mol^{-1} , et ce, par un fort effet de nature entropique ce qui explique sans doute l'écart entre nos différentes études de la réaction.

La courte longueur des trajectoires de dynamique moléculaire *ab initio* (en comparaison de Ivchenko et al. [210]) a sans doute un impact sur la convergence des énergies potentielles et des multiplicateurs de Lagrange, pouvant ainsi générer artificiellement des variations d'énergie non physiques. Le nombre de fenêtres de simulations (dans notre cas de 5 ou 9) peut également être trop petit, spécialement dans le cas de plusieurs contraintes (de Z à C ou C à A) ; en effet, une mauvaise superposition des états peut générer des erreurs dans l'intégration thermodynamique. Plusieurs perspectives à cette études seront envisagées dans la suite (dans le chapitre 9) pour répondre à ces interrogations.

8.4. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* du chemin réactionnel

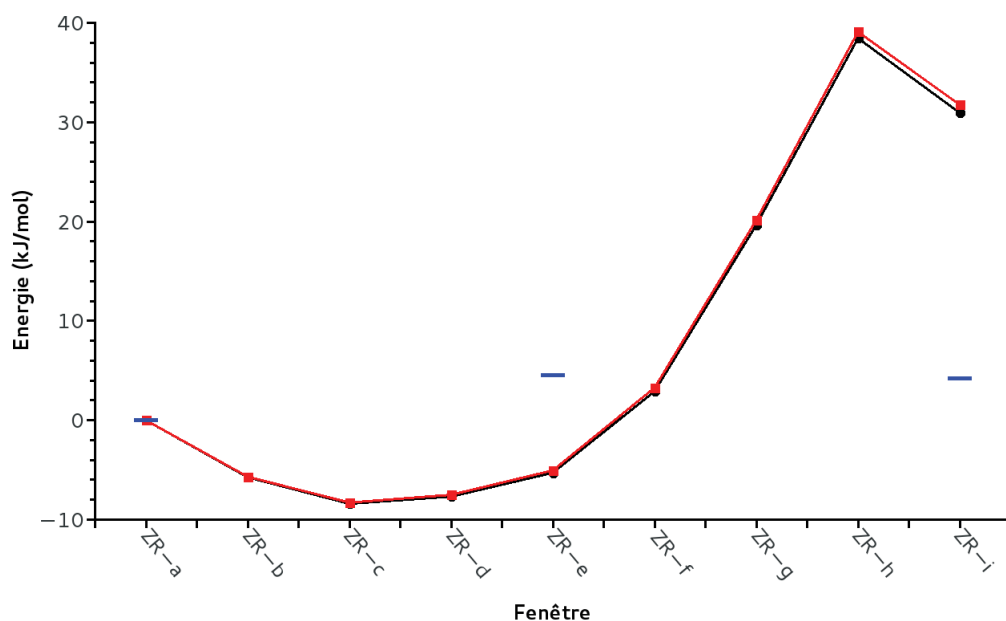


FIGURE 8.9 – Profil d'énergie libre (en noir) et de potentiel de champ moyen (en rouge) suivant le chemin de réaction de R à Z. Pour comparaison, les énergies obtenues en section 5.8 sont données en bleu. Les énergies sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

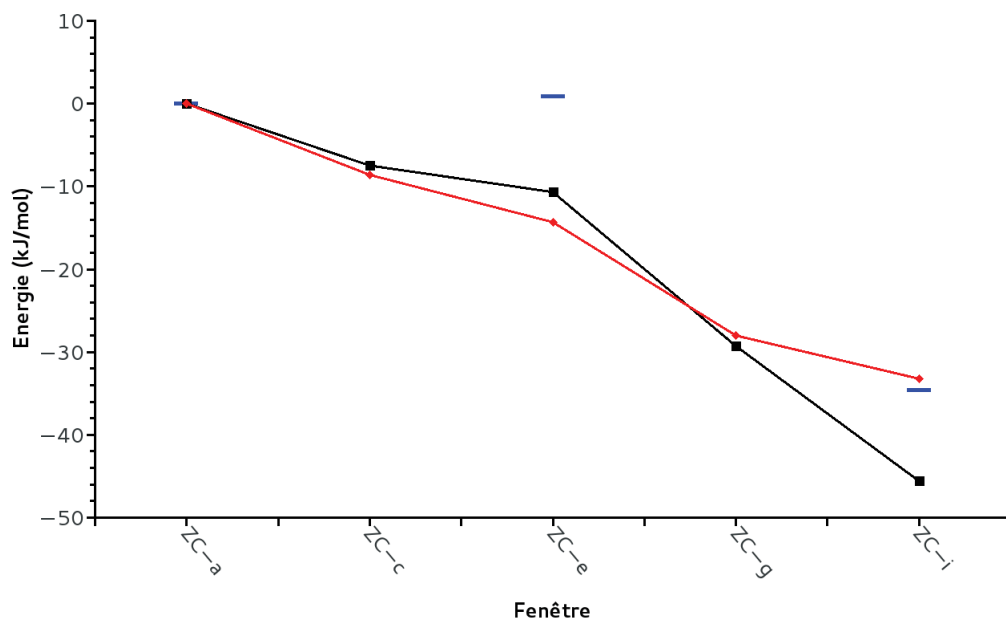


FIGURE 8.10 – Profil d'énergie libre (en noir) et de potentiel de champ moyen (en rouge) suivant le chemin de réaction de Z à C. Pour comparaison, les énergies obtenues en section 5.8 sont données en bleu. Les énergies sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Chapitre 8. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* de la réaction

| Fenêtre | Énergie Libre (kJ.mol ⁻¹) | Potentiel de Champ Moyen (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|---------------------------------------|--|
| ZR-a | 0.0 | 0.0 |
| ZR-b | -5.7 | -5.7 |
| ZR-c | -8.4 | -8.3 |
| ZR-d | -7.7 | -7.5 |
| ZR-e | -5.3 | -5.0 |
| ZR-f | 2.9 | 3.3 |
| ZR-g | 19.7 | 20.2 |
| ZR-h | 38.5 | 39.1 |
| ZR-i | 30.9 | 31.8 |

TABLE 8.10 – Énergies Libres et Potentiels de Champ moyens pour chaque fenêtre de simulation. Les énergies sont données en kJ.mol⁻¹. L'état pris comme référence d'énergie est la fenêtre ZR-a.

| Fenêtre | Énergie Libre (kJ.mol ⁻¹) | Potentiel de Champ Moyen (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|---------------------------------------|--|
| ZC-a | 0.0 | 0.0 |
| ZC-c | -7.5 | -8.6 |
| ZC-e | -10.7 | -14.3 |
| ZC-g | -29.3 | -28.0 |
| ZC-i | -45.6 | -33.2 |

TABLE 8.11 – Énergies Libres et Potentiels de Champ moyens pour chaque fenêtre de simulation. Les énergies sont données en kJ.mol⁻¹. L'état pris comme référence d'énergie est la fenêtre ZC-a.

| Fenêtre | Énergie Libre (kJ.mol ⁻¹) | Potentiel de Champ Moyen (kJ.mol ⁻¹) |
|---------|---------------------------------------|--|
| AC-a | 0.0 | 0.0 |
| AC-c | 8.8 | 7.5 |
| AC-e | 19.4 | 15.0 |
| AC-g | 25.7 | 21.1 |
| AC-i | 26.2 | 26.1 |

TABLE 8.12 – Énergies Libres et Potentiels de Champ moyens pour chaque fenêtre de simulation. Les énergies sont données en kJ.mol⁻¹. L'état pris comme référence d'énergie est la fenêtre AC-a.

8.4. Étude par dynamique moléculaire *ab initio* du chemin réactionnel

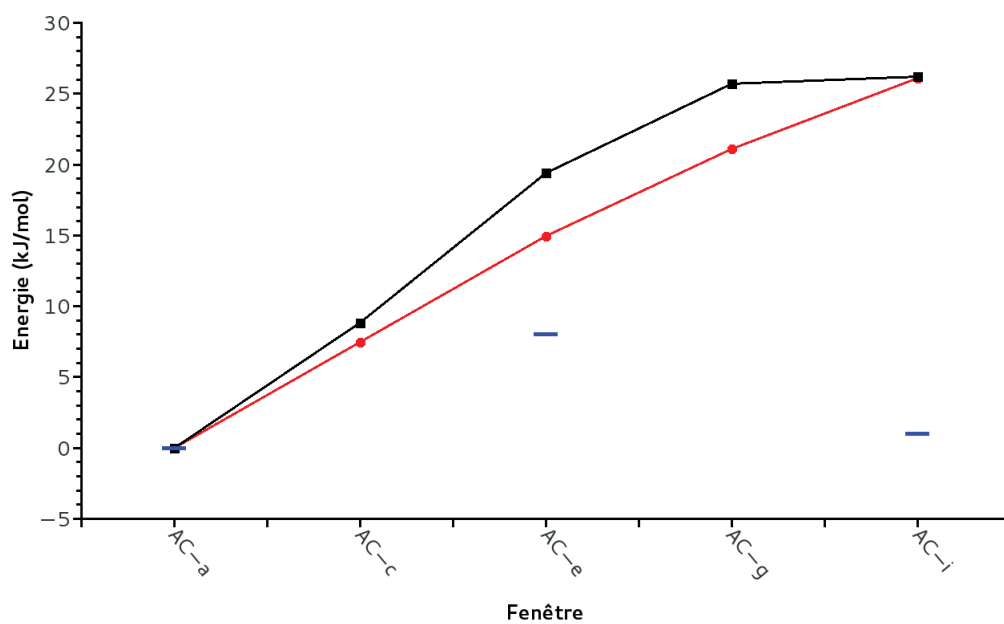


FIGURE 8.11 – Profil d'énergie libre (en noir) et de potentiel de champ moyen (en rouge) suivant le chemin de réaction de C à A. Pour comparaison, les énergies obtenues en section 5.8 sont données en bleu. Les énergies sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9 Conclusions Générales et Perspectives

Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé les méthodes de la chimie théorique pour étudier une réaction mettant en jeu deux molécules identifiées dans les glaces interstellaires, à savoir NH_3 et CO_2 . Nous nous sommes intéressés non seulement à leur réactivité dans un modèle de glace interstellaire, une fois qu'elles sont en présence l'une de l'autre mais aussi à leur diffusion dans cette glace. En effet ces molécules, généralement diluées dans les glaces interstellaires, ne sont pas nécessairement à proximité l'une de l'autre et doivent diffuser l'une vers l'autre pour réagir. L'originalité de mon travail est double. D'une part, l'étude théorique est couplée à des expériences de laboratoire auxquelles j'ai participé. C'est la confrontation des résultats expérimentaux et théoriques qui nous a permis d'atteindre le degré de compréhension des processus mis en jeu. D'autre part et à ma connaissance, c'est la première fois que les méthodes de la chimie théorique sont utilisées pour étudier des processus de diffusion et de réactivité dans le volume des glaces interstellaires ; en effet, la plupart des travaux théoriques entrepris à ce jour l'ont été pour des processus se produisant à la surface des glaces.

La modélisation d'une réaction dans un milieu solide, amorphe, et pour les basses températures du milieu interstellaire nous a amené à utiliser des approches méthodologiques très différentes, adaptées aux processus physiques étudiés, à savoir la diffusion et la réactivité. Ainsi, la dynamique moléculaire classique nous a permis de construire un modèle de glace amorphe et de basse densité pour modéliser les glaces du milieu interstellaire. Nous avons pu produire des trajectoires suffisamment longues pour obtenir des coefficients de diffusion pour des températures supérieures à 90 K, ainsi que des barrières de diffusion pour une série de molécules d'intérêt astrochimique : NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO . La confrontation de nos résultats de modélisation

avec des mesures expérimentales nous a permis de valider notre approche théorique pour l'étude de la diffusion moléculaire à basse température, ouvrant ainsi la perspective de pouvoir traiter d'autres molécules interstellaires, mais aussi d'autres types de glaces comme les glaces d'eau cristallines ou des glaces mixtes. Nous avons également mis en évidence la limite de cette approche pour les températures inférieures à 90 K, en raison du manque de statistiques sur les trajectoires ; des simulations Monte Carlo similaires à celles de Karssemeijer et al. [25] pourraient être une alternative car elles permettent de produire des trajectoires suffisamment longues pour traiter des plus basses températures. Enfin, si la diffusion des quelques molécules étudiées comme NH_3 , CO , CO_2 et H_2CO se révèle lente à basse température dans des glaces de type amorphes et de basse densité, nous avons montré que pour des températures de plus de 90 K, les molécules pourraient parcourir la couche de glace en un temps "court" par rapport à la durée de vie du nuage, rendant cette diffusion moins limitante pour la réactivité.

Dans l'optique de résoudre ce problème de statistiques pour les basses températures, nous envisageons d'utiliser une modification de la relation d'Einstein (équation 2.28) donnée par Uhlenbeck et al. [215] pour décrire le déplacement carré moyen, de façon générale pour toutes les échelles de temps, de molécules de type P :

$$MSD_P(t) = \frac{6mD^2}{k_B T} \left(\frac{k_B T}{mD_P} t - 1 + \exp^{-\frac{k_B T}{mD_P} t} \right) \quad (9.1)$$

Cette équation, se simplifiant en l'équation 2.28 pour des temps très longs, pourrait permettre d'ajuster la valeur du déplacement carré moyen aux plus basses échelles de temps permettant en particulier de résoudre le "saut" observé en première étape de nos déplacements carrés moyens en section 2.3.6 et d'en déduire des coefficients de diffusion. Cela serait tout particulièrement indiqué pour pouvoir différencier la diffusion de surface et de volume aux basses températures.

Une approche de type "super-molécule", dans le cadre de la fonctionnelle de la densité, nous a permis d'étudier le mécanisme de la réaction entre le dioxyde de carbone et l'ammoniac dans un environnement d'eau. En introduisant successivement dans le système des molécules de solvant, nous avons pu appréhender l'influence de la solvation sur le mécanisme et montrer que la présence de "molécules solvant" abaissait considérablement la hauteur de la barrière. Deux produits ont été identifiés : le carbamate d'ammonium et l'acide carbamique. Nous avons ainsi pu montrer que la réaction nécessitait une concentration minimale en ammoniac pour pouvoir se produire dans les températures froides du milieu interstellaire. Nos calculs nous ont permis de rationaliser les expériences réalisées sur la même réaction, de proposer un mécanisme de formation pour le produit observé expérimentalement qui est le carba-

mate d'ammonium, et d'expliquer la barrière de 5 kJ.mol^{-1} mesurée. Cette barrière est suffisamment basse pour que, dans les zones de formation d'étoiles, l'accroissement de la température du milieu interstellaire permette le passage de cette barrière, et donc la formation du carbamate d'ammonium.

Afin de se rapprocher d'un modèle de glace plus réaliste et de prendre en compte l'effet de la température sur la réaction, des dynamiques moléculaires *ab initio* contraintes ont été entreprises dans une glace périodique. Ces dynamiques contraintes ont confirmé la forme générale du profil réactionnel obtenu par une approche "super-molécule" mais ont mis en évidence l'effet entropique élevé de l'eau sur la réaction générant des fluctuations importantes de l'énergie potentielle. Les basses températures auxquelles nous nous intéressons nécessitent probablement des simulations plus longues avec un découpage plus fin et donc un meilleur échantillonnage du profil de réaction au cours de la dynamique contrainte. Pour cela, nous envisageons dans un futur proche de recourir à la méta-dynamique. Cette méthode, proposée par Laio et al. [211] est connue pour permettre un échantillonnage plus efficace des surfaces d'énergie libre et ne nécessite pas une forte connaissance préalable de la coordonnée réactionnelle ou du couple réactif/produit mis en jeu. Elle présente une double capacité à explorer la surface d'énergie libre et à la reconstruire [216]. Sa mise en œuvre associée à une dynamique Born-Oppenheimer, et son efficacité a déjà été prouvée [217]. Nous envisageons également d'employer des méthodes basées sur les intégrales de chemin afin de comprendre l'effet quantique de l'eau sur la réaction. Dans le cadre de cette thèse, nous avons considéré la diffusion et la réactivité indépendamment. Afin de mieux contraindre les expériences de réactivité dans les glaces il faudrait pouvoir suivre les deux processus au travers d'une même dynamique moléculaire. Pour cela nous envisageons de coupler la méta-dynamique à une approximation de la DFT basée sur la théorie des liaisons fortes (DFTB pour *Density-Functional based Tight Binding*) dans l'espoir d'étudier les deux processus et leur couplage au sein de la même glace.

L'analyse des structures obtenues par dynamique moléculaire *ab initio* pourrait alors donner le nombre de molécules d'eau nécessaires pour solvater complètement le système réactif. Réduisant la glace à ce nombre de molécules d'eau, il devrait être possible de reprendre le calcul du profil d'énergie dans le cas d'une approche "super-molécule" pour un profil réactionnel de plus grande précision, utilisable pour un calcul de taux de réaction par des approches, de dynamique collisionnelle. Nous envisageons le calcul "super-molécule" à partir des structures que nous aurons stabilisées suite à l'échantillonnage par la méta-dynamique.

Dans les modèles gaz-grains les plus utilisées par la communauté astrophysique,

la réactivité dans le volume de la glace est considérée comme négligeable et est donc ignorée. Si cela est justifié dans les nuages sombres en raison des très basses températures, cela ne l'est plus dans les zones plus chaudes du milieu interstellaire comme les zones de formation d'étoiles ou dans les disques pré-stellaires. Il est alors nécessaire de prendre en compte cette chimie dans le volume. Des modèles simples existent, comme celui à trois phases de Hasegawa et al. [218], introduisant la réactivité dans le volume des glaces. Mais, dans ces modèles les coefficients de diffusion et la réactivité sont décrits comme des processus athermiques, mettant en jeu un mécanisme par effet tunnel. Ce modèle, adapté pour des atomes légers comme H et He, ne l'est absolument pas pour des molécules comme celles que nous avons traitées. Un travail analytique serait donc à apporter sur ces modèles pour introduire de façon satisfaisante une description de la cinétique des réactions dans le volume telle que fait dans les modèles gaz-gaz donc un taux de réaction en fonction de la température, ainsi que des coefficients de diffusion calculés ou mesurés et non pas déduits de coefficients de désorption comme cela est fait actuellement. Fournir des grandeurs calculées ou mesurées de coefficients de diffusion et de taux de réaction, serait alors de prime importance pour de tels modèles. Ce travail de thèse montre que cela est envisageable.

L'une des suppositions les plus fortes effectuées dans mon travail de thèse, est l'hypothèse que les glaces sont compactes. En effet, les expériences suggèrent qu'aux basses températures du milieu interstellaires (en dessous de 60 K), les glaces du milieu interstellaires sont fortement poreuses. Ceci implique qu'elles possèdent une grande surface effective pouvant catalyser un grand nombre de réactions chimiques et ainsi former des molécules complexes dans ces pores. Ces molécules peuvent, lors du collapse des pores, rester piégées dans les glaces et subir, dans un second temps, une réactivité en volume. Ces phénomènes de collapse ou éventuellement de relaxation et de cristallisation de la glace amorphe peuvent générer un mouvement supplémentaire des molécules, un mélange global de ces couches de glaces, augmentant la diffusion moléculaire et donc leur probabilité de rencontre. Il est donc nécessaire d'ajouter dans les modèles de glaces interstellaires, des questions relatives à leur morphologie et leur compacité en fonction de la température du milieu, afin de correctement modéliser le déplacement statistique des molécules dans la glace.

La détection du glycolaldéhyde CH_2OHCHO [219] ou de l'urée H_2NCONH_2 [220] dans le milieu interstellaire pose la question de la possible formation des premiers sucres ou des premières bases azotées ; tout comme des petits acides aminés dans les glaces interstellaires, par des voies comme la synthèse de Strecker [44]. L'enrichissement des modèles de glaces, avec des données relatives à ces nouvelles voies de synthèse dans les glaces interstellaires, permettrait ainsi d'estimer la possibilité de

leur formation sur les échelles de temps de vie d'un disque pré-stellaire ; et par là, d'estimer la complexité moléculaire accessible dans ces glaces à ces échelles de temps. Ensuite, ces matériaux étant généralement plus réfractaires que l'eau, ils désorbent à des températures supérieures à l'eau. Ainsi aux températures supérieures à 120 K, il deviendrait nécessaire de construire un nouveau modèle gaz-grain traitant des molécules complexes réfractaires et de leurs réactivité à la surface des grains. La paramétrisation de tels modèles nécessiterait alors des travaux combinant des modélisations théoriques et des protocoles expérimentaux ; ce dont cette thèse donne un bon exemple.



Articles publiés



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 11455

Diffusion of molecules in the bulk of a low density amorphous ice from molecular dynamics simulations†

P. Ghesquière,^a T. Mineva,^b D. Talbi,^{*a} P. Theulé,^c J. A. Noble‡^c and T. Chiavassa^c

The diffusion of molecules in interstellar ice is a fundamental phenomenon to take into account while studying the formation of complex molecules in this ice. This work presents a theoretical study on the diffusion of H₂O, NH₃, CO₂, CO, and H₂CO in the bulk of a low density amorphous (LDA) ice, while taking into account the physical conditions prevailing in space, *i.e.* temperatures below 150 K and extremely low pressure. This study was undertaken by means of molecular dynamics simulations. For CO₂ for which no experimental data were available we conducted our own experiments. From our calculations we show that, at low temperatures, the diffusion of molecules in the bulk of a LDA ice is driven by the self-diffusion of water molecules in the ice. With this study we demonstrate that molecular dynamics allows the calculation of diffusion coefficients for small molecules in LDA ice that are convincingly comparable to experimentally measured diffusion coefficients. We also provide diffusion coefficients for a series of molecules of astrochemical interest.

Received 28th January 2015,
Accepted 27th March 2015

DOI: 10.1039/c5cp00558b

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

Astrophysical observations of cold interstellar clouds, comets and icy planetary bodies have revealed the existence of ices mainly composed of water but also containing a few simple molecular species like CO₂, CO, NH₃, and CH₄.^{1,2} These ices form during the collapse of dense regions within interstellar clouds.^{3,4} During this process, the density increases while the temperature decreases, allowing the condensation or formation of simple molecules on the dust grains present in these dense regions, also called star-forming regions. It is believed that later in the life of these regions of star formation, when the ices are warmed up until sublimation, these ices could catalyze the formation of complex organic molecules (COMs).^{5,6} However, even at these temperatures, the scarcity of the molecules present in the ices and the resulting need for the reactants to diffuse and meet each other strongly limit ice chemistry. Whether or not long interstellar time scales can counterbalance the diffusion-limited solid-state reactivity in the diffusion-reaction

equation derivation depends on both the reaction rate constants and the reactants diffusion coefficients. Diffusion of molecules in ices is therefore a key phenomenon to take into account when studying the formation of complex molecules in interstellar ices.

Diffusion-limited reactivity is also encountered in terrestrial ices, such as polar ice or atmospheric ice,^{7,8} and drives the capacity of ice particles to modify atmospheric chemistry. An experimental study⁹ devoted to the structure of interstellar ices showed that at very low temperature ($T = 10$ K) the condensation phase leads to the formation of a high density porous amorphous ice, which transforms into a low density amorphous (LDA) ice when the temperature increases (from 20 K to 120 K).¹⁰ Molecular dynamics (MD) simulations have been applied to understand the evolution of a LDA ice to a high-density amorphous ice^{11,12} while considering temperature and pressure effects or to study the high-density amorphous ice/crystalline ice I_h compression–decompression at a fixed low temperature.¹³ Diffusion of small molecules, in crystalline ice,^{14–18} clathrates^{18,19} and hydrates,²⁰ has also been studied with molecular dynamics. The previously established interstitial mechanism for He atoms in ice I_h¹⁶ has been found inappropriate for the N₂ molecules.¹⁷ From the comparison of diffusion coefficients of N₂, O₂, CO₂, and CH₄ in hexagonal ices I_h¹⁴ the bond-breaking diffusion mechanism has been suggested with diffusion velocity being several orders of magnitude larger than that found in the case of an interstitial mechanism. In the interstitial mechanism He atoms have been found to migrate from a stable interstitial site to an adjacent site without a distortion of the lattice. In the bond-breaking mechanism, the hydrogen bonds in the lattice are

^a Laboratoire Univers et Particules de Montpellier UMR 5299, CNRS et Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095, Montpellier Cedex 05, France.

E-mail: dahbia.talbi@univ-montp2.fr

^b Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 05, France

^c Aix-Marseille Univ., CNRS, PIIM UMR 7345, Marseille, 13397, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5cp00558b

‡ Present address: Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires UMR 5255 CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France.

broken and the molecule jumps between stable sites. The bond-breaking mechanism has also been proposed for the diffusion of formaldehyde in hexagonal I_h ice.¹⁵ The most recent work on CO₂ diffusion in clathrates has revealed that CO₂ diffusion is possible in these solids if water vacancy exists.¹⁸ Diffusion has also been quantified in structure materials like H₂, tetrahydrofuran clathrate hydrates¹⁹ or for water in cyclodextrin hydrates.²⁰ For a more complete insight into molecular diffusion in clathrates we recommend the very recent review by English and MacElroy²¹ on molecular simulation of clathrate hydrates. All the studies cited above have demonstrated the applicability of several different effective potentials such as TIP4P,²² TIP4P-ice,²³ SPC,²⁴ MCY,²⁵ ST2,²⁶ SPC/E,²⁷ and Kawamura potential model to describe various types of ices and to study ice phase changes as well as the diffusivity of molecules in them. A fully atomistic, off-lattice kinetic Monte Carlo technique was applied to compute the diffusion to desorption barrier ratios of CO and CO₂ at crystalline ice surfaces at temperatures equal to 25 and 70 K.²⁸ The CO mobility, studied by the same technique, has been reported to be very sensitive to the amorphous ice surface morphology, with the CO molecules trapped by surface nanopores for low CO coverage.²⁹

To the best of our knowledge, diffusivity of molecules in the bulk of LDA ices has not been considered by means of molecular dynamics. The present work aims at bringing additional knowledge on diffusion by studying theoretically the bulk diffusion of H₂O, NH₃, CO₂, CO, and H₂CO in a LDA ice as a relevant model for an interstellar ice, at very low temperatures and no pressure.

Experimental studies of bulk diffusion in LDA ices are scarce too.^{30,31} For these ices, we are only aware of the self-diffusion study of H₂O³² in an amorphous water ice near 150 K and of the diffusion of CO, NH₃, HNCO and H₂CO for temperatures below 140 K³³ in a compact amorphous water ice. Based on the results of Collings *et al.*,³⁴ molecules can be separated into three categories: CO-like molecules, H₂O-like molecules and intermediate molecules. According to this earlier work, CO₂ is an intermediate molecule, for which such an experimental diffusion study is not available. We have conducted diffusion experiments on CO₂ in ice applying the methodology of Mispelaer *et al.*³³ to allow for the comparison of our calculated bulk diffusivity with experimental data for all the studied molecules, *i.e.* H₂O, NH₃, CO₂, CO, and H₂CO.

This paper is organized as follows. First the computational approach and protocols of the MD simulations are detailed (Section II). The experimental set-up for the CO₂ bulk diffusion measurements is presented (Section III). Then the computational results are discussed with respect to available experimental data from the literature and from our own experiments (Section IV).

II Computational approach

II-1 The molecular dynamics protocol

In order to investigate the diffusion of small molecules in a low density amorphous ice mimicking an interstellar ice, classical molecular dynamics (MD) simulations using the OPLS-AA (optimized potentials for liquid simulations – all atom)^{35–37} force field were performed. The σ and ϵ parameters of the

Table 1 Lennard-Jones parameters for all molecules considered in the MD simulations

| Molecule | Atom | Mass (a.u.) | Charge (<i>e</i>) | σ (nm) | ϵ/k_B (K) |
|--|------|-------------|---------------------|---------------|--------------------|
| TIP3P ²² | H | 1.008 | 0.417 | 0.0 | 0.0 |
| | O | 15.994 | −0.834 | 0.31506 | 76.54 |
| TIP4P ^{22,39} | H | 1.008 | 0.52 | 0.0 | 0.0 |
| | O | 15.9994 | 0.0 | 0.3154 | 78.02 |
| | M | 0.0 | −1.04 | 0.0 | 0.0 |
| CO ₂ ^{36,66} | C | 12.011 | 0.7 | 0.375 | 52.84 |
| | O | 15.9994 | −0.35 | 0.296 | 63.41 |
| NH ₃ ^{35,67} | N | 14.0067 | −1.02 | 0.342 | 85.548 |
| | H | 1.008 | 0.34 | 0.0 | 0.0 |
| CO ³⁸ | C | 12.011 | −0.75 | 0.383 | 9.16 |
| | O | 15.9994 | −0.85 | 0.312 | 80.06 |
| | D | 0.0 | 1.6 | 0.0 | 0.0 |
| H ₂ CO ^{15,17,36,68} | H | 1.008 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | C | 12.011 | 0.45 | 0.375 | 52.74 |
| | O | 15.994 | −0.45 | 0.296 | 105.5 |

Lennard-Jones (LJ) potential, implemented in the OPLS-AA force field, are summarized in Table 1. The geometrical parameters of the molecules are reported in Table 2. It is worth noting that for a correct description of the charges in the carbon monoxide, a dummy atom D was introduced between C and O, bearing a positive charge in order to account for the nucleophilic character of both C and O atoms.³⁸ The water molecules of the ice were described by the four point rigid TIP4P model^{22,39} (transferable intermolecular potential four points) with the water molecules described by three sites corresponding to the atoms and an atom M located on the bisector of the HOH angle bearing the negative charge of the oxygen atom (Table 1). TIP4P was chosen after test calculations with the more recent TIP4PQ/2005 potential model developed by McBride *et al.*⁴⁰ and Noya *et al.*⁴¹ that will be discussed later.

The diffusive molecules were described using for each atom the LJ parameters and a charge without any adjustment or extra site (except for CO). An equivalent potential model for a water molecule would be TIP3P²² (where water is represented with three sites corresponding to the atoms with their respective charge). To validate our diffusion calculations for NH₃, CO₂, CO, and H₂CO in the LDA ice we have also calculated the diffusion in the same LDA ice of a single TIP3P water molecule. As will be recalled later, such calculated diffusion will be designated in our paper as “water diffusion” to be distinguished from the “water self-diffusion” calculated for all the water molecules described by the TIP4P potential.

The cross-interaction between the solute molecule and the water molecule was defined by using the usual Lorentz–Berthelot combining rules (geometric mean of the $C^{(6)}$ and $C^{(12)}$ van der Waals coefficients) for each site–site interaction pair. Periodic boundary conditions were applied in all three directions. The cut-off for Lennard-Jones and real-space coulombic interactions was set to 0.9 nm. The particle mesh Ewald method was used to compute reciprocal electrostatic forces and energies. The equations of motion were integrated using the leap-frog algorithm with a time

Table 2 Geometry parameters for all molecules considered in the MD simulations

| Molecule | Bond | b_0 (nm) | k_B (kJ mol ⁻¹) | Angle | θ_0 (°) | k_θ (kJ mol ⁻¹) | Dihedral | φ_0 (°) | k_φ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------|------|------------|-------------------------------|-------|----------------|------------------------------------|----------|-----------------|-------------------------------------|
| TIP3P | O–H | 0.09572 | — | H–O–H | 104.52 | — | — | — | — |
| TIP4P | O–H | 0.09572 | — | H–O–H | 104.52 | — | — | — | — |
| | O–M | 0.015 | — | — | — | — | — | — | — |
| CO ₂ | C–O | 0.13674 | 476.976 | O–C–O | 180.0 | 1.5 | — | — | — |
| NH ₃ | N–H | 0.101 | 434.0 | H–N–H | 106.43 | 0.182 | H–N–H–H | 113.15 | 0.0247 |
| CO | C–O | 0.1128 | 1002.528 | — | — | — | — | — | — |
| H ₂ CO | H–C | 0.1203 | 570.0 | H–C–O | 121.8 | 80.0 | — | — | — |
| | C–O | 0.1101 | 367.0 | H–C–H | 116.5 | 35.0 | — | — | — |

step of 2 fs. In all simulations the molecules were treated as rigid bodies having only translational and rotational degrees of freedom. We used the GROMACS 4.5.2 software package⁴² to perform the MD simulations.

II-2 The low density amorphous LDA ice model

A cubic cell of 2.25 nm size was constructed with one solute molecule in the center surrounded by 350 to 380 water molecules. The initial arrangement of the water molecules is that of their liquid state. To achieve the correct LDA organization, an annealing procedure was carried out, following the methodology suggested by Martoňák *et al.*^{11,12} First, the system was relaxed using a steepest descent algorithm. Second, it was placed in a Berendsen thermostat at 15 K with a coupling time constant of 0.1 ps, for a 100 ps simulation time. Third, the Parrinello–Rahman barostat at 0 bar was introduced with a coupling time constant of 0.5 ps and finally the equilibration of the system was continued for another 100 ps.

This system was further equilibrated in the NPT ensemble, where the pressure and the temperature were fixed by coupling the system to the barostat and the thermostat. The temperature was raised to 170 K by steps of 15–20 K with an equilibration of the system for 10 ns, at each step. At 170 K, the system was equilibrated for another 1 μ s simulation in order to reach the LDA organization. The cooling was done by decreasing the temperature from 170 K to 60 K by steps of 15–20 K and equilibrating the system for 100 ns at each step. With this procedure, thermalized ice structures were obtained for each temperature. Finally, performing an extra 500 ns simulation equilibrated each one of these structures. To study the diffusion of the solute molecules in the LDA ice, 5 μ s MD trajectories were calculated starting from the equilibrated systems at 170 K, 150 K, 135 K, 120 K, 105 K, 90 K, 75 K, and 60 K.

To obtain equilibrated LDA structures at $T = 200, 225, 250,$ and 275 K a similar procedure was performed by starting from the ice equilibrated at $T = 170$ K. However, as it will be discussed later in Section IV-1, for these high temperatures the ice was losing its LDA organization.

The ice densities were calculated all along the simulated annealing procedure. The initial density was that of the liquid state created by the initial GROMACS arrangement. It decreased during the heating phase and stabilized during the long equilibration at 170 K to a value of 0.958. At each temperature along the ice thermalization, the density increased again as the ice was cooled, but remained below 1 as required for a LDA ice.^{11,12,43–45}

The evolution during our simulations of the densities can be viewed in Fig. S1 of the ESI.†

As the size of the simulation box was previously reported to influence the diffusion coefficient calculations,⁴⁶ we have tested a larger box of 2.57 nm containing 540 water molecules. The procedure described above was followed. Densities calculated with the larger simulation box of 540 water molecules, in the range of 0.972 at 60 K to 0.949 at 170 K, showed no difference with respect to densities calculated for the 350–380 water cell.

Densities for the equilibrated structures were also calculated using the TIP4PQ/2005 potential. As can be viewed in Fig. S4 (ESI†), they are higher than the densities calculated with the TIP4P model with values above 1. These high densities do not characterize LDA ices but rather crystalline or high-density amorphous ices. Indeed TIP4PQ/2005 was improved by increasing the charges on the hydrogen and the M atoms in order to reproduce the densities and the structures of the crystalline ices.

II-3 The diffusion coefficient calculations

The diffusion coefficient, D_T , of a target molecule T can be derived from the mean square displacement (MSD) as a function of time t by fitting $r_i(t)$, the position of a particle i (from the ensemble of T diffusing molecules) as a function of time obtained against the Einstein relation:⁴⁷

$$\langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in E_T} = 6D_T t$$

The temperature dependence of the diffusion coefficients is obtained by fitting the diffusion coefficient curve against an Arrhenius law:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{\text{diff}}}{RT}}$$

where E_{diff} is the activation energy of the diffusion process and D_0 is the pre-exponential factor.

Diffusion coefficients were calculated from the MSD following the methodology described above and implemented in GROMACS.⁴²

III Experimental section

III-1 The ice film preparation

The experiments were performed using the RING experimental set-up as described elsewhere.⁴⁸ A gold plated copper surface is maintained at low temperature using a closed-cycle helium cryostat (ARS Cryo, model DE-204 SB, 4 K cryogenerator) within

a high-vacuum chamber at a few 10^{-9} hPa. The sample temperature is measured with a DTGS 670 silicon diode with a 0.3 K uncertainty. The temperature is controlled using a Lakeshore Model 336 temperature controller and a heating resistance. Infrared absorption spectra are recorded in the reflection absorption mode by means of Fourier transform reflection absorption infrared (FTIR-RAIRS) spectroscopy using a Vertex 70 spectrometer with either a DTGS detector or a liquid N_2 cooled MCT detector. A typical spectrum has a 1 cm^{-1} resolution and is averaged over a few tens of interferograms.

Water vapor is obtained from deionized water, which was purified by several freeze–pump–thaw cycles, carried out under primary vacuum. Gas-phase CO_2 is commercially available in the form of 99.9995% pure gas from Air Liquide. Gas-phase H_2O and CO_2 are mixed together at room temperature in a primary pumped vacuum line using standard manometric techniques, with CO_2 mixing ratios of a few percent. Then the homogeneously mixed gas-phase mixture is sprayed onto the cold gold plated copper surface at a normal incidence at 80 K to give a homogeneously mixed $CO_2:H_2O$ ice mixture, with a large excess of amorphous solid water (ASW), as displayed in Fig. 1. The 80 K deposition temperature is chosen to obtain a compact morphology of the amorphous ice (c-ASW) and prevent the diffusion on the open pores surface. At 80 K the pore collapse was measured at $1.7 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$,³³ *i.e.* a characteristic time of approximately an hour and a half. Fig. 2 shows the characteristic spectra we get for $CO_2:H_2O$ mixtures.

The column density N (molecules cm^{-2}) of each molecular species is derived from the IR absorption spectrum right after deposition from the film IR spectra, as seen in Fig. 2, using the expression

$$N = \frac{\int(\tau_\nu)d\nu}{A}$$

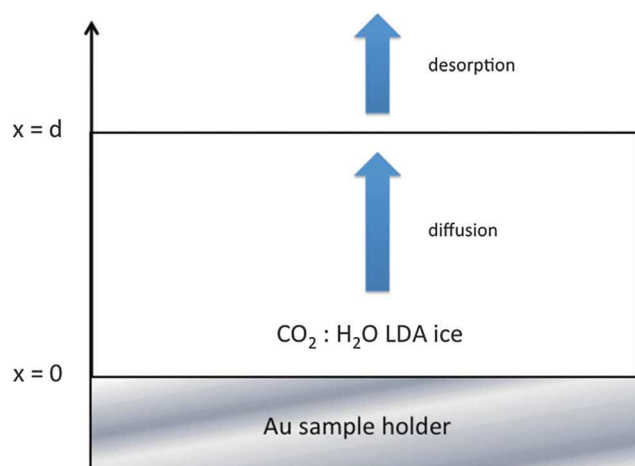


Fig. 1 Scheme of the ASW film of thickness d , where the CO_2 is homogeneously mixed in the dominant ASW at the initial time. The one-dimension diffusion of the CO_2 molecules along the x direction is monitored at a fixed temperature by recording the evolution of its characteristic IR absorption bands as a function of time using FTIR spectroscopy. The diffusion boundary conditions at the surface are a null flow at $x = 0$ and a flow set by the desorption rate at $x = d$.

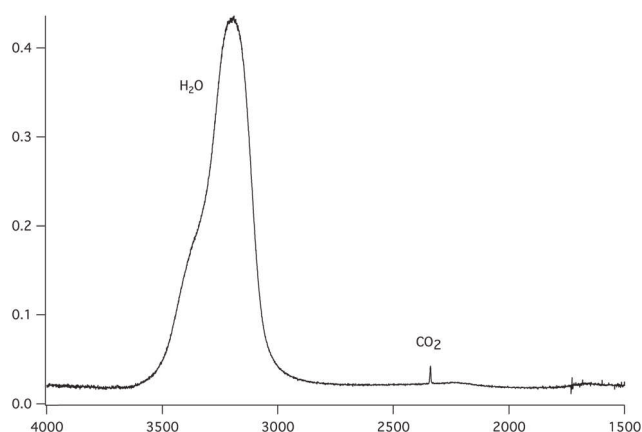


Fig. 2 Infrared absorption spectrum at 120 K of CO_2 homogeneously mixed in c-ASW ice, deposited at 80 K in a 1.4 : 100 $CO_2:H_2O$ concentration ratio.

where the optical depth τ_ν is equal to $\ln(10)$ times the integrated absorbance, and A is the band strength in cm molecule^{-1} .

Carbon dioxide is identified by its asymmetric stretching mode at 2342 cm^{-1} and its bending mode band at 667 cm^{-1} . The band strength for the CO_2 asymmetric stretching band was measured to be $7.6 \times 10^{-17}\text{ cm molecule}^{-1}$ for the pure solid,^{49,50} while in water ice a value of $1.4 \times 10^{-17}\text{ cm molecule}^{-1}$ was found.⁵¹ Water ice has three characteristic bands at 3280, 1660 and 760 cm^{-1} corresponding to the OH stretching, HOH bending and libration modes respectively. The corresponding band strengths are 2.1×10^{-16} , 3.1×10^{-17} and $3.1 \times 10^{-17}\text{ cm molecule}^{-1}$, respectively.⁵⁰ There is an approximate 30% uncertainty on the band strengths and so on the calculated column densities.

The ASW ice film thickness l the CO_2 molecules need to diffuse through is an important parameter in our experiment. The method we used to measure it is based on the quantity of matter as determined from the IR absorption bands, using the H_2O OH stretching band. The ASW thickness l is derived from the measured column density N (molecule cm^{-2}) using $\rho = 0.94\text{ g cm}^{-3}$ as the amorphous ice density, and using

$$l(\text{cm}) = \frac{18N \cos(18^\circ)}{2\rho N_A}$$

with N_A being the Avogadro number 18 g mol^{-1} is the molar mass for H_2O . The $\cos(18^\circ)$ comes from the 18° incidence angle between the FTIR beam and the ice film normal angle. The factor a half comes from the reflection mode, which probes double the column density. The uncertainty on the ASW thickness l is therefore mainly given by the uncertainty on the band strengths, around 30%. For thin ice films (few hundreds of nm thick) it is more precise to determine the thickness from IR spectra than from He–Ne laser interference.

Since the ice sample can be modeled as a cylinder of a few centimeters diameter and a few hundreds of nanometers thick, and since the IR beam has a smaller diameter, we can reasonably assume that the CO_2 molecules are mainly diffusing along the x direction within the ASW layer and that a negligible amount of them escape from the cylinder side. The diffusion

Table 3 Summary of the different IK experiments performed on CO₂ diffusion in ASW ice

| Experiment number | Morphology | Temp. (K) | Initial ratio | Deposition temperature (K) | Thickness (nm) |
|-------------------|--------------------|-----------|---------------|----------------------------|----------------|
| 1 | Compact | 95 | 5.2 | 80 | 194 |
| 2 | Compact | 100 | 5.8 | 80 | 40 |
| 3 | Compact | 100 | 0.3 | 100 | 75 |
| 4 | Compact | 120 | 6.2 | 80 | 183 |
| 5 | Compact | 120 | 0.2 | 100 | 48 |
| 6 | Compact | 130 | 1.8 | 100 | 62 |
| 7 | Compact | 135 | 6.2 | 80 | 93 |
| 8 | Compact | 140 | 8.5 | 80 | 514 |
| 9 | Compact | 140 | 0.3 | 100 | 67 |
| 10 | Compact | 140 | 0.3 | 100 | 28 |
| 11 | Compact | 140 | 0.2 | 100 | 12 |
| 12 | Compact | 150 | 0.2 | 100 | 37 |
| 13 | Porous homogeneous | 100 | 0.36 | 15 | 22 |

problem can be treated as one-dimensional diffusion within an infinite ice sheet. The different deposited samples and related experiments are summarized in Table 3.

III-2 The kinetics of the ASW film pore collapse

The morphology of the ice depends on the temperature of the gold surface the water vapor is deposited on. Once deposited the ASW (porous p-ASW or compact c-ASW for low- and high-deposition temperatures respectively) is metastable and will tend to reach a thermodynamically equilibrium state. The pore structure will collapse and the amorphous structure will reorganize into an organized crystalline network. This way the equilibrium can be decomposed by phase transitions, from an initial high-density amorphous ice Ia h (temperature deposition at 15 K) to a low-density amorphous ice Ia l between 38 K and 68 K, and possibly a third amorphous form Ia r preceding the crystallization into cubic ice Ic 1. Because of the deposition temperature we choose, our ice does not undergo the high density to low density transition. Ice porosity is visible from the small OH dangling bands at 3720 and 3696 cm⁻¹, indicating a large effective surface.^{52,53} Once slightly warmed up these dangling bands quickly disappear, indicating the start of the pore collapse and the decrease of the effective surface. The ice samples we prepared have a small surface to volume ratio as indicated by the absence of OH dangling bands in our spectra as seen in Fig. 2. The pore collapse also induces modifications of the OH stretching band. The pore collapse kinetics can be estimated from the changes in the OH stretching band.^{33,54} Fitting the experimental kinetic rates measured in ref. 33 between 40 K and 120 K with an Arrhenius law gives an approximate 0.8 ± 0.1 kJ mol⁻¹ reorganization energy, with a $6.5 \pm 1.5 \times 10^{-4}$ s⁻¹ pre-exponential factor. This reorganization is fast. For example at the onset of crystallization, at 150 K, it is around 18 minutes.³³ In the interstellar medium, at 10 K, it is approximately 9 months, which is nothing on an interstellar timescale. Above 120–140 K the crystallization kinetics takes over the reorganization process which precedes it. Both the deposition temperature we have chosen, 80 K, and the temperature interval we are working in ensure that the ASW ice is compact, with a small surface to volume ratio, and that we are measuring volume diffusion mainly.

III-3 The isothermal kinetic experiments on CO₂

In isothermal kinetic (IK) experiments, right after deposition, the ice film is heated as fast as possible to a fixed target temperature T , in typically a few tens of seconds. Once the target temperature T is reached, we set the initial time $t = 0$ s of our isothermal kinetics. Assigning a “time zero” can be difficult because of the time it takes to reach the isothermal temperature. If the deposition temperature is close to the target temperature the uncertainties are small, *ca.* a few seconds, but the error can be significant for low temperature deposition, *ca.* a few tens of seconds, which is nevertheless small compared to hours long kinetics. In an IK experiment, the CO₂ molecules diffuse within the water ice film, up to the top surface of the ice, and then desorb. The diffusion–desorption of CO₂ along the x direction at the fixed temperature T is monitored by recording its abundance decay from its characteristic absorption band at 2342 cm⁻¹ as a function of time, until it reaches a plateau, as shown in Fig. 3 for several temperatures. The IR decay curve is directly related to the CO₂ molecules diffusion in the compact ASW ice. The decay curves are normalized to the initial CO₂ abundance.

The temperature range that can be accessed to is limited. The lowest temperature is set by the time duration and the long-term stability of the experiment, *i.e.* by the deposition of residual water on top of the ASW film and the consequent increase in the ASW ice thickness. Within our vacuum conditions, *ca.* at a few 10⁻⁹ hPa, the time to grow *ca.* 10% of the initial thickness corresponds to approximately three days. The highest accessible temperature is set by the ASW substrate desorption compared to the time needed to acquire one spectrum. The H₂O desorption rate constant is $k(\text{H}_2\text{O}) = 10^{15} \text{ s}^{-1} \times \exp(46.6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$,⁵⁵ which corresponds to a residence time of 240 s at 140 K and 17 s at 150 K. At 150 K, the ASW desorption rate is too high and prohibits IK studies. Fig. 4 shows that at $T = 150$ K the CO₂ decay curve is not due to diffusion but due to the water ice substrate desorption. Therefore we will consider IK experiments between 95 K and 140 K only.

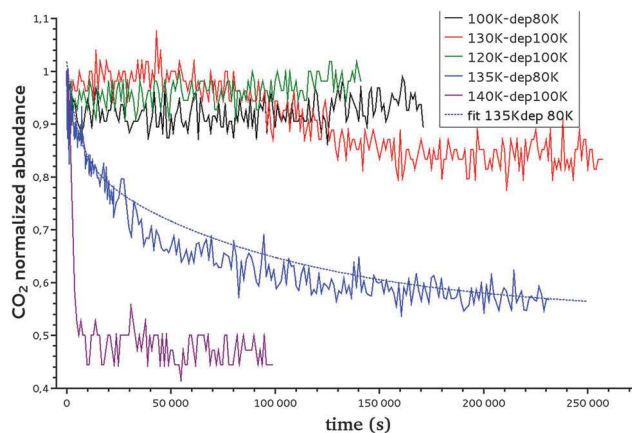


Fig. 3 Decay curve of CO₂ at temperatures ranging from 100 to 140 K using two different deposition temperatures (80 K and 100 K) as presented in the legend. An example of the fit, using the formula introduced in Section III-3, of the CO₂ decay curve at 135 K is plotted with a dashed line.

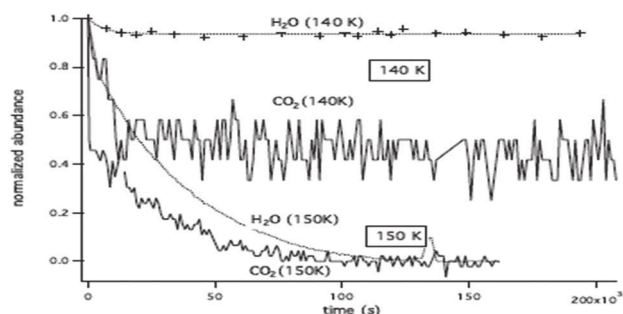


Fig. 4 Decay curve of CO₂ (solid line) and H₂O (dashed line) at 140 K and 150 K. At 140 K there is almost no co-desorption, while at 150 K the co-desorption mechanism is dominant.

The reproducibility and the dispersion of the experiments are estimated by measuring the decay of CO₂ at 140 K (experiments 8, 9, 10 and 11 in Table 3). The four experiments show decay rates of the same order of magnitude ($8.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectively).

The CO₂ abundance decay curves are fitted using a one-dimension diffusion equation in a plane sheet, where the boundary condition at the $x = 0$ surface is given by a null flow and where the boundary condition at the free surface is set by the CO₂ desorption rate. The initial concentration is C_0 at $t = 0$. We chose temperatures for which the CO₂ residence time on top of the ice surface ($x = 1$) is much smaller than the diffusion time, so that we have an infinite desorption rate and therefore a null concentration at $x = 1$. Since we never totally deplete the initial CO₂ reservoir, we can make the assumption that the concentration at $x = 0$ is kept constant at C_0 . In that case the total amount of CO₂ present at time t in the plane ice sheet, normalized to the initial quantity, is⁵⁶

$$\frac{M(t)}{M(t=0)} = \frac{8}{\pi^2} \sum_n \left[\frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{l^2}\right) \right]$$

The quantity $M(t)/M(t=0)$ is the experimentally measured quantity as shown in Fig. 3.

For some of the temperatures, it was not possible to derive a diffusion coefficient, but rather an upper limit for the diffusion coefficient for a given thickness and temperature. The experimental results are presented in Table 4 and can be viewed in Fig. 9b. They are discussed with respect to the calculated values in Section IV-4. One must emphasize that the decay curve

Table 4 Measured diffusion coefficients for different temperatures

| Temperature (K) | Experiment number | $D_{\text{mes.}} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$ |
|-----------------|-------------------|--|
| 100 | 3 | $< 1 \times 10^{-14}$ |
| 120 | 4 | $(2 \pm 4) \times 10^{-12}$ |
| 120 | 5 | $< 1 \times 10^{-14}$ |
| 130 | 6 | $(8.2 \pm 1) \times 10^{-13}$ |
| 135 | 7 | $(8.6 \pm 1) \times 10^{-13}$ |
| 140 | 8 | $(3.5 \pm 1) \times 10^{-11}$ |
| 140 | 9 | $(2.5 \pm 1) \times 10^{-12}$ |
| 140 | 10 | $(1.4 \pm 1) \times 10^{-12}$ |
| 140 | 11 | $(1.7 \pm 1) \times 10^{-12}$ |

fitting depends on the estimated final value of the curves, which is taken arbitrarily, and not set to zero as we might theoretically expect. This remaining CO₂ problem has been previously observed in Mispelaer *et al.*³³ and will be discussed in Section IV-4.

IV The molecular dynamics simulations for diffusion in a LDA ice

IV-1 The LDA ice structure

The LDA ice structure equilibrated at various temperatures and obtained by employing the TIP4P effective potential, including for the H₂O solute molecule, is defined by us as a “reference system”, and this notation will be used later in the text.

In order to ensure that the ice structures, resulting from the methodology described in Section II-2, have the required local structure of LDA ices, we computed for the “reference system” the O–O radial distribution function (RDF), $g_{\text{OO}}(r)$, at 170 K, 105 K and 60 K.

Fig. 5 shows that our calculated $g_{\text{OO}}(r)$ behaves similarly for the three temperatures. The curves exhibit two peaks corresponding to the two first solvation shells at 2.75 Å and 4.5 Å respectively, and a deep minimum at 3.1 Å. These peaks (positions and relative intensities) are very similar to those found experimentally by Finney *et al.*⁴³ and Bowron *et al.*⁴⁵ using neutron diffraction, and from molecular dynamics simulations by Martoňák *et al.*^{11,12} The existence of these peaks is an indication of a local structural organization in the LDA ice, whereas the amorphous character of the ice model can be concluded from the $g_{\text{OO}}(r)$ at $r > 5$ Å, where the fast averaging of the oxygen density evidences the non-existence of crystallinity as expected for a LDA ice. The peak intensities vary with the temperature. This is more pronounced for the first peak at 2.75 Å: a lower intensity being associated with a decrease of the local structural organization. Our calculated $g_{\text{OO}}(r)$ indicates, as expected, a higher structural organization of the ice for lower temperature. The positions of the peaks are the same for the three temperatures demonstrating that the LDA ice structure is preserved in the interval of $T = 60$ to 170 K.

Our calculated RDF, at 170 K, using the TIP4PQ/2005 and the TIP4P potential models are compared in Fig. S2 (ESI†).

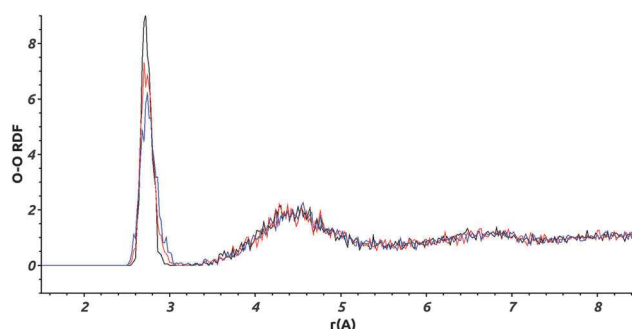


Fig. 5 Calculated O–O RDF: $g_{\text{OO}}(r)$, for the “reference system” for three different temperatures: 170 K in blue, 105 K in red, and 60 K in black.

One can see from this comparison that the two peaks corresponding to the first solvation shells are shifted toward smaller distances (2.65 Å and 4.35 Å) in the case of TIP4PQ/2005, confirming the nonadequacy of this potential to describe LDA ices.

We note here that the radial distribution functions for the larger cell of 540 water molecules were also computed. There is no difference with the reference system as follows from the results reported in Fig. S3 (ESI[†]).

In order to evaluate the porosity of the modeled ice, a cavity distribution calculation was carried out using the SURFNET program.⁵⁷ This program allows for the calculation of the position and volume of the cavities present in the ice. Fig. 6 is a snapshot of our LDA ice where water and cavities are shown.

The cavity distribution was then built by calculating the size and the volume of the cavities for each step and averaging for 1000 steps of the molecular dynamics. The distributions of the cavity radii and volumes are shown in Fig. 7 at 170 K and 105 K.

Fig. 7 shows that the majority of the cavities of our ice model are very small with radii below 2 Å. They are much smaller than a “vacancy” representing the volume leftover when a water molecule is absent and for which, from our calculated distance of the first solvation layer (Fig. 5), we expected a radius of 2.8 Å minimum. The cavities we calculate are likely due to the statistical motion of the water molecules of our ice water box creating small interstices. Our LDA ice is evidently not porous since pores would appear with at least the radius of a vacancy. We have also calculated the densities of the ice at various temperatures. They range between 0.98 g cm⁻³ ($T = 60$ K) and 0.96 g cm⁻³ ($T = 170$ K). They are very close to the density of 0.97 g cm⁻³ determined by Martoňák *et al.*^{11,12} at 80 K and zero pressure for the same type of ice, and to the experimental density of 0.94 g cm⁻³ measured at 117 K.⁴⁴ The size of the cavities of our LDA ice model and its density confirm its compactness and therefore its relevance for modeling astrophysical ices for $T = 60$ –170 K.

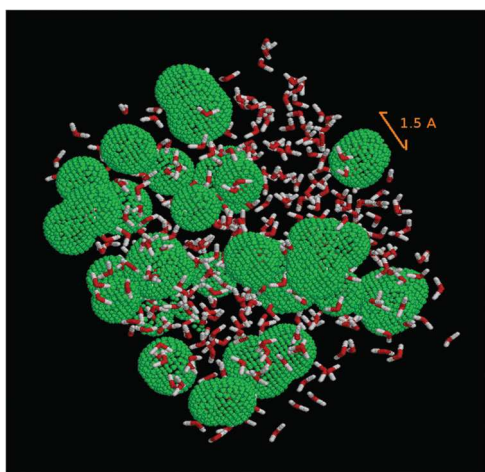


Fig. 6 Snapshot of the system studied. Water molecules are shown in a ball-and-stick representation. Green beads delineate the cavities in amorphous ice.

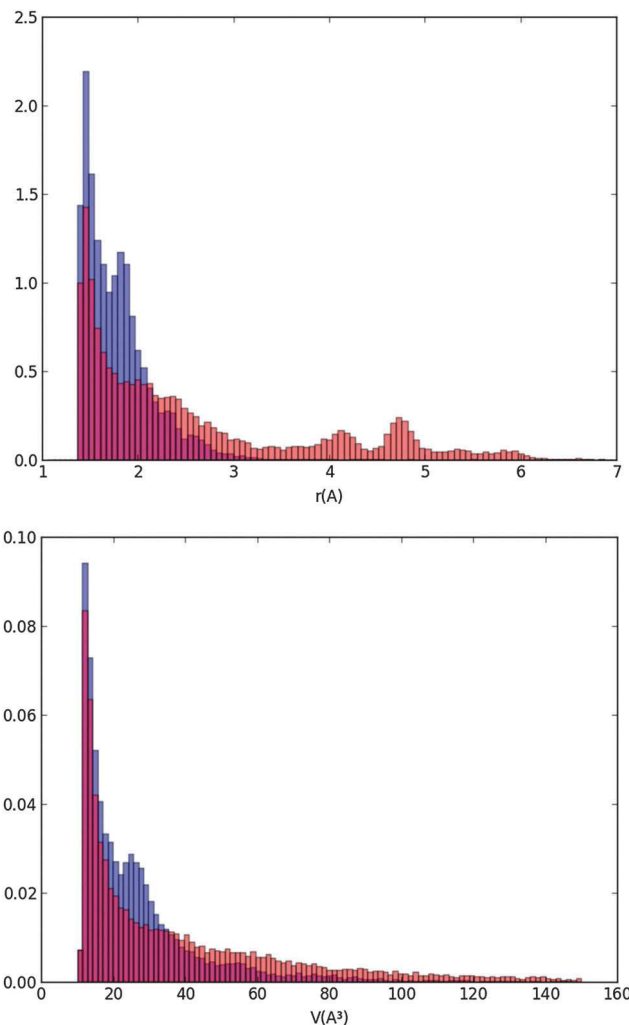


Fig. 7 Distributions of normalized cavity radii and volumes at two characteristic temperatures of 170 K in orange and 105 K in blue (the red color corresponds to the overlap of the blue and orange colors).

IV-2 Water self-diffusion and diffusion of a water molecule in a LDA ice

In this section, we are comparing the calculated “water self-diffusion” in a LDA ice with “water diffusion” in the same ice. We recall that in the former case, all molecules of the simulation box, all described with the TIP4P effective potential (*i.e.* the “reference system”), are considered as diffusive molecules. In the later case, only the motion of one solute H₂O molecule in the LDA ice is considered. In this last case, the diffusing water molecule is described using the TIP3P effective potential while the remaining water molecules composing the ice are described using the TIP4P effective potential. Such a comparison is undertaken to validate our approach for the diffusion coefficient calculations of a solute molecule in a LDA ice (Section IV-3). Molecular diffusion trajectories of 1 μs were considered to calculate the water self-diffusion coefficients while these trajectories were extended to 5 μs for the “water diffusion” coefficients calculations.

Our calculated O–O radial distribution functions for the “reference system” and the LDA ice containing one solute

molecule (Fig. S6 of ESI†) are identical, both in very good agreement with available data from the literature.^{11,12,43–45}

Fig. 8 reveals that the calculated diffusion coefficients follow different regimes: a “high temperature” regime above 170 K, a “medium temperature” regime between 170 K and 90 K, and a “low temperature” regime below 90 K. Below 90 K, an asymptotic behavior is observed. These plateaus are an indication that at low temperatures, the mean square displacements from the MD simulations are too small to determine the diffusion coefficients with a good precision. Indeed the MSD derived from the trajectories at 170 K and 60 K and reported in Fig. S7 and S8 (ESI†), respectively, show at 170 K a linear MSD behavior with time, while at 60 K the MSD curve is flat and difficult to extract from the noise. We conclude that the present MD calculations are not able to give diffusion coefficients for temperature below 90 K, as are the IK experiments.

Our simulations between 170 and 90 K are of interest for the present study. The ice model is of LDA type as confirmed from the calculated $g_{\text{OO}}(r)$ and ρ_{LDA} at these temperatures (as well as calculated cavity distributions at 170 K and 150 K). These temperatures correspond to those where diffusion and thermal reactivity could occur at reasonable timescales in the interstellar medium.⁶ Indeed, it has been shown that in the laboratory for

conditions mimicking those in the interstellar medium, NH_3 and CO_2 react to form ammonium carbamate in 3 hours at 90 K.⁵⁸

In our limited temperature interval, the calculated diffusion coefficients exhibit an Arrhenius behavior (linear from Fig. 8), decreasing with temperature as expected, very similarly for both the self-diffusion and the water molecule diffusion. The calculated water self-diffusion coefficients and the calculated diffusion coefficients of a water molecule in the same LDA ice are reported in Table 5. They compare very satisfyingly regarding the uncertainty of our calculations (of an order of magnitude at most from our calculations).

The self-diffusion coefficients derived from molecular dynamics trajectories computed for the larger 2.57 nm water cell are compared to the self-diffusion coefficients calculated for the 2.25 nm reference system (Fig. S9 of ESI†). Their similarity as well as the very good agreement of radial distribution functions and densities, computed for both water box sizes, justified our choice to use the smaller box with 350–380 water molecules to study the diffusion of molecules in a LDA ice.

Using the Arrhenius formula defining the temperature dependence of the diffusion coefficients, the activation energies were estimated from the self-diffusion and water molecule diffusion calculations for $T = [170–90 \text{ K}]$. They are $15 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $13 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ with pre-exponential factors of $(7 \pm 1) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $(9 \pm 1) 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively, and are reported in Table 7.

Following the Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) law for glass, as given below,

$$D = D_0 e^{\frac{-E}{T-T_0}}$$

Smith *et al.*³² obtained an activation energy, a pre-exponential factor and a reference temperature of $7.2 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $2.8 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and $119 \pm 3 \text{ K}$, respectively.

The experimental self-diffusion coefficients determined by Smith *et al.*³² in an amorphous solid water ice are in orange in Fig. 8. They range from 10^{-15} to $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for temperature between 150 K and 160 K. The variation with temperature of these self-diffusion coefficients is attributed to an amorphous solid ice glass transition into a quasi-liquid phase prior to crystallization.^{59,60} However at 150 K, crystallization kinetics have been proved to be a minute-scale phase transition,⁶¹ so that the diffusion coefficient of $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ determined experimentally at 150 K might account for an ice in a crystalline phase explaining its discrepancy with our calculated one at the

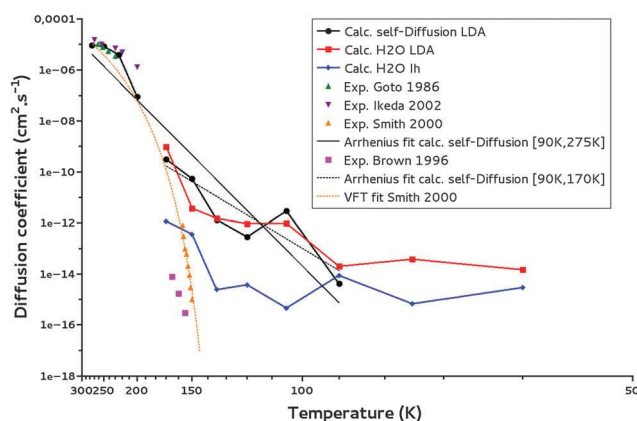


Fig. 8 Water self-diffusion (calc. self-Diffusion LDA), water diffusion coefficients (calc. H₂O LDA) calculated for a LDA ice and water self-diffusion coefficients calculated for a crystalline ice (calc. self-Diffusion I_h). The Arrhenius fits for $T = 90–170 \text{ K}$ and $T = 90–275 \text{ K}$ of calculated self-diffusion coefficients (Arrhenius fit calc. self-Diffusion) are reported. Experimental data from the literature: Smith *et al.*,³² Brown *et al.*,⁶² Ikeda-Fukazawa *et al.*,¹⁴ Goto *et al.*,⁶³ as well as the VFT fit from Smith *et al.*³² are given for comparison.

Table 5 A comparison of self-diffusion and water diffusion coefficients ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) calculated in the LDA ice

| Temperature (K) | D self-D LDA ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | D H ₂ O LDA ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | $D_{\text{calc. self-D I}_h}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) |
|-----------------|---|---|--|
| 60 | $(2.1 \pm 3.0) \times 10^{-15}$ | $(1.5 \pm 2.6) \times 10^{-14}$ | $(3.0 \pm 6.0) \times 10^{-15}$ |
| 75 | $(1.9 \pm 1.8) \times 10^{-15}$ | $(3.8 \pm 5.2) \times 10^{-14}$ | $(6.8 \pm 3.3) \times 10^{-15}$ |
| 90 | $(4.16 \pm 0.04) \times 10^{-15}$ | $(2.0 \pm 3.2) \times 10^{-14}$ | $(8.8 \pm 1.4) \times 10^{-14}$ |
| 105 | $(3.0 \pm 5.9) \times 10^{-12}$ | $(9.7 \pm 9.9) \times 10^{-13}$ | $(4.6 \pm 3.4) \times 10^{-15}$ |
| 120 | $(2.9 \pm 1.1) \times 10^{-12}$ | $(9.5 \pm 1.8) \times 10^{-12}$ | $(3.8 \pm 3.5) \times 10^{-15}$ |
| 135 | $(1.4 \pm 5.5) \times 10^{-12}$ | $(1.5 \pm 4.8) \times 10^{-12}$ | $(2.4 \pm 5.4) \times 10^{-15}$ |
| 150 | $(5.4 \pm 3.1) \times 10^{-11}$ | $(3.8 \pm 3.9) \times 10^{-12}$ | $(3.7 \pm 1.2) \times 10^{-14}$ |
| 170 | $(3.2 \pm 6.4) \times 10^{-11}$ | $(9.9 \pm 1.4) \times 10^{-10}$ | $(1.2 \pm 6.5) \times 10^{-13}$ |

same temperature in the LDA ice but its agreement with our calculated one in a crystalline ice ($10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 150 K).

Brown *et al.*⁶² measured diffusion coefficients for H_2^{18}O in a crystalline H_2^{16}O ice, of 10^{-16} – $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for $T = 155$ – 165 K . These values are much lower than our calculated amorphous water ice diffusion coefficient of $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 150 K while closer to our calculated one in a crystalline I_h ice of $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 150 K (see also Fig. 8). As expected the self-diffusion of water in an amorphous ice is a couple of orders of magnitude faster than in a crystalline ice.

To allow for further comparison of our theoretical calculations with data from the literature^{16,63} we have calculated the water ice “self-diffusion” coefficients for higher temperatures. Between 200 and 270 K they range from 10^{-7} to $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ comparing satisfyingly with the experimental data of Goto *et al.* in crystalline ice⁶³ of 10^{-6} – $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ measured between 230 and 260 K (see Fig. 8). Ikeda *et al.*¹⁶ calculated water diffusion coefficients in ice I_h to be 10^{-6} – $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at $T = 200$ – 270 K . The radial distribution functions for these high-temperature simulations are shown in Fig. S5 (ESI[†]). One can see that the RDFs lose their structures, as temperature increases. The densities also increase as shown in Fig. S4 (ESI[†]): a tendency expected for an ice to liquid water transition.

We have carried out a supplementary fit using our water self-diffusion coefficients including the supercooled liquid points and considering temperatures from 90 K to 275 K. Comparing the resulting fit with the fitted values of Smith *et al.*³² following the VFT law (in orange in Fig. 8), we can state that as expected diffusion in amorphous ice, which is generally understood as diffusion in liquid water, is better described by an Arrhenius law.⁶⁴ The successful inclusion of the supercooled liquid zone in the fit argues for the same diffusion mechanism for both the LDA ice and the supercooled water; this certainly characterizes a viscous-like diffusion.

The similarity of our results (considering our one order of magnitude uncertainty) for both the self-diffusion and water diffusion approaches and the agreement of our results with measured values argue for the validity of our protocol to calculate diffusion coefficients of molecules by considering a molecule diffusing in a LDA ice of 350 to 380 water molecules for MD trajectory of 5 μs . This protocol was used to calculate the diffusion coefficients of CO, CO_2 , NH_3 , and H_2CO in the same LDA ice.

IV-3 Diffusion of CO, CO_2 , NH_3 , and H_2CO in a LDA ice

We have calculated diffusion coefficients for CO, CO_2 , NH_3 and H_2CO , in the LDA ice model. Their diffusion coefficients are reported in Fig. 9a–d, along with water self-diffusion coefficients, for temperature ranging between 170 K and 90 K. We did not report our calculated diffusion coefficients below 90 K because they are not reliable, as discussed above.

Fig. 9a–d show that in the 90–170 K temperature range, the diffusion coefficients of CO, CO_2 , NH_3 and H_2CO present the same dependence on temperature as the water self-diffusion despite their difference in mass, geometry, polarizability, dipole moment and ability to make hydrogen bonding. A deeper analysis of these

diffusion coefficients is possible from Table 6 where they are reported together with the available experimental diffusion coefficients of NH_3 , CO, CO_2 and H_2CO measured in LDA ices.

Using the above Arrhenius formula, activation energies were estimated from the diffusion calculations for $T = [170$ – $90 \text{ K}]$. They are reported in Table 7.

From Table 6a–d one can see that the calculated diffusion coefficients are rather similar while corresponding to molecules with different physical properties (mass, dipole moment, polarizability, hydrogen bonding). In between 120 K and 135 K they are of the order of $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for H_2O self-diffusion, 10^{-13} – $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the diffusion of CO_2 , $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for NH_3 , 10^{-11} – $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for H_2CO and $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for CO. At 150 K they are of the order of $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for H_2O self-diffusion, $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for the diffusion of CO_2 , $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for NH_3 and H_2CO and $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for CO. Taking into account the one order of magnitude uncertainty of our calculations, we confirm the trend already observed from Fig. 9a to d that the diffusion in these LDA ices is driven by the diffusion of the water molecules of the ice, regardless of the solute molecule diffusing in. The classification suggested by Collings *et al.*³⁴ for desorption can obviously not be transposed to bulk diffusion in amorphous water ice.

IV-4 Discussion

Let us now compare our calculated bulk diffusion coefficients of CO, CO_2 , NH_3 and H_2CO with the experimentally measured ones (or tentatively measured in the case of CO) in the bulk of LDA ices. Table 6 shows that within the experimental and theoretical uncertainties, *i.e.* one order of magnitude for both, we can argue for a rather satisfying agreement between the calculated diffusion coefficients and the experimental one for CO_2 , NH_3 and H_2CO , validating our molecular dynamics simulations and therefore our suggestion above of a diffusion mechanism driven by the diffusion of the water ice molecules. The case of CO_2 is important since its diffusion does not involve hydrogen bond breaking. We do not observe the same agreement for CO for which the experimentally measured diffusion is expected to be dominated by surface diffusion even at low temperature because of its low desorption energy (9.8 kJ mol^{-1}) and the experimental difficulties to get compact ices at such low temperatures. Indeed, at these low temperatures, the ices are very porous, allowing for the diffusion of CO through the pores towards the surface. The diffusion coefficients measured for CO, much higher than what would be expected for bulk diffusion, are consistent with the surface diffusion coefficients calculated by Karssemeijer for CO and CO_2 ^{28,29} (see Fig. 9a and c).

Our calculated diffusion coefficients for NH_3 in a crystalline ice (Table 6) are of the order of $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ between 90 K and 150 K. At 140 K Livingston³⁰ measured in a crystalline ice a bulk diffusion coefficient for NH_3 of $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This value is higher than our diffusion coefficient calculated in the crystalline ice (but closer to the one in the LDA ice). Two explanations are possible. (i) As discussed in Livingston *et al.*³⁰ the high diffusion coefficient measured might be related to a crystalline ice lattice disruption. Breaking the lattice would generate vacancies

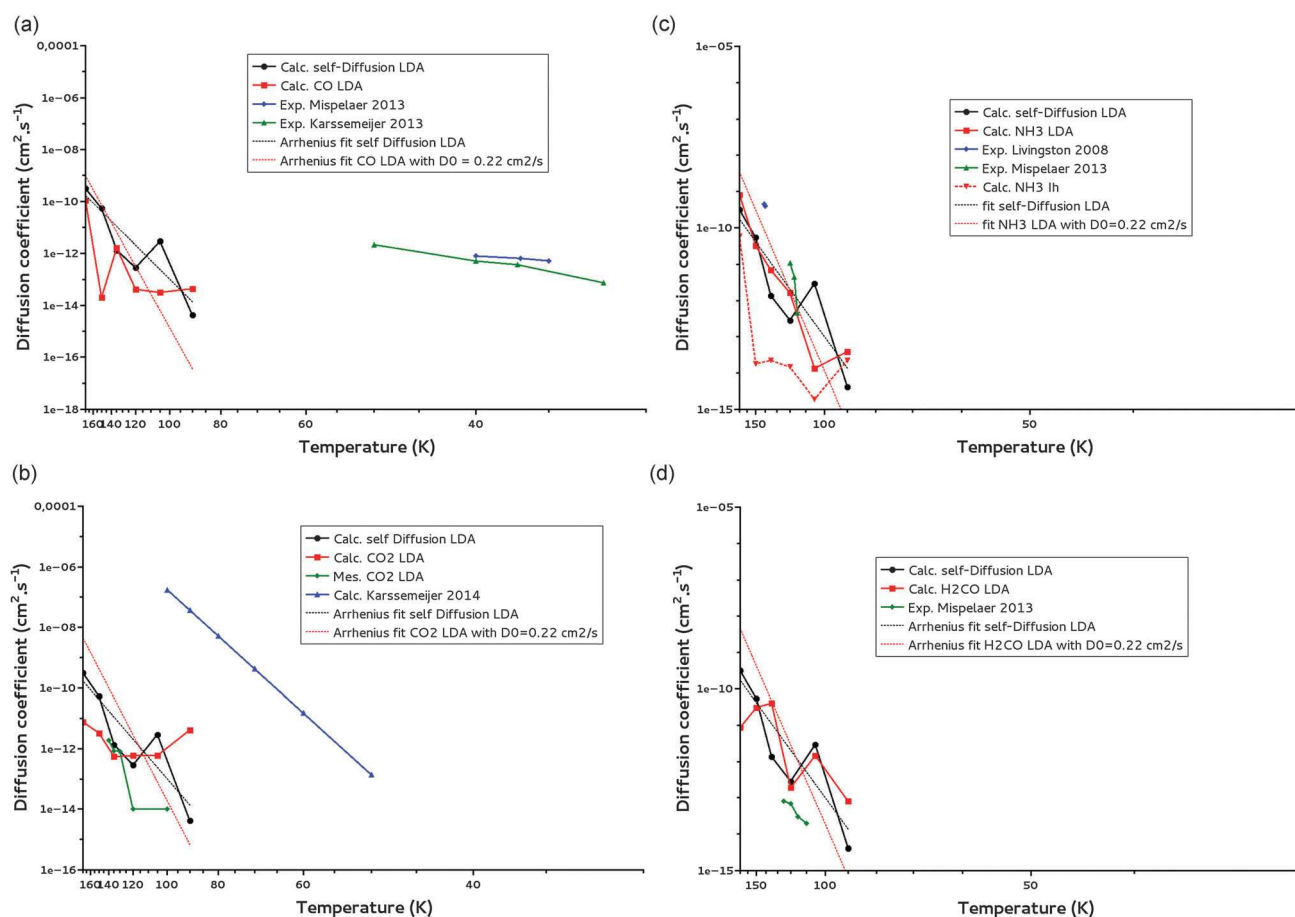


Fig. 9 (a) CO diffusion coefficients calculated for a LDA ice (calc. CO LDA) and comparison with water self-diffusion (calc. self-Diffusion LDA) coefficients calculated for the same ice for $T = 90$ – 170 K. The Arrhenius fit ($T = 90$ – 170 K) of the self-diffusion is added. Experimental data of Mispelaer *et al.*³³ and Karssemeijer *et al.*²⁹ are reported respectively in blue and green for comparison. (b) CO₂ diffusion coefficients calculated for a LDA ice (calc. CO₂ LDA) and comparison with water self-diffusion (calc. self-Diffusion LDA) coefficients calculated for the same ice for $T = 90$ – 170 K. The Arrhenius fit ($T = 90$ – 170 K) of the self-diffusion is added. Our measured CO₂ diffusion coefficients are given in green and calculated points of Karssemeijer *et al.*²⁸ in blue. (c) NH₃ diffusion coefficients calculated for a LDA ice (calc. NH₃ LDA) and for a I_h crystalline ice (calc. NH₃ I_h) and comparison with water self-diffusion (calc. self-Diffusion LDA) coefficients calculated for the LDA ice for $T = 90$ – 170 K. The Arrhenius fit ($T = 90$ – 170 K) of the self-diffusion is added. Experimental points of Livingston *et al.*³⁰ and Mispelaer *et al.*³³ are given respectively in blue and green. (d) H₂CO diffusion coefficients calculated for a LDA ice (calc. H₂CO LDA) and comparison with water self-diffusion (calc. self-Diffusion LDA) coefficients calculated for the same ice for $T = 90$ – 170 K. The Arrhenius fit ($T = 90$ – 170 K) of the self-diffusion is also reported. Experimental points of Mispelaer *et al.*³³ are given in green.

causing the ammonia to move *via* a faster surface diffusion. (ii) Taking into account that during our molecular dynamics no destruction of the crystalline lattice is observed, it is clear that our calculations cannot account for a bulk diffusion mechanism mediated by vacancy formation.

We have derived activation energies for the diffusion of CO, CO₂, NH₃ and H₂CO from our Arrhenius fits. They are given in Table 7. One can notice that the activation energies might be related to the polarity of the molecule with CO₂ presenting the lowest activation energy and H₂O and NH₃ the highest one. The height of the activation energies might also be related to the ability of the molecules to build hydrogen bonds. Our activation energies compare rather well with the experimental values of Mispelaer *et al.*³³ for instance, for CO and H₂CO the measured activation energies are respectively 1 and 12 kJ mol⁻¹ which are in the same range as ours (8 and 9 kJ mol⁻¹, respectively). A larger discrepancy is observed for ammonia with an experimental value of

71 kJ mol⁻¹ and a theoretical one of 17 kJ mol⁻¹. However the agreement between corresponding measured and calculated diffusion coefficients suggests that this discrepancy for the activation energies might be due to fitting artifact and due to the limited number of experimental values used for the fitting.

Our derived activation energies are totally correlated to the corresponding derived pre-exponential factors. To get around this bias we have derived another set of activation energies for CO, CO₂, NH₃ and H₂CO using a unique value for the pre-exponential factor, the value of 0.22 cm² s⁻¹ derived from fitting the water self-diffusion coefficients including the self-diffusion of the supercooled water. The new set of activation energies obtained for CO, CO₂, NH₃, and H₂CO as well as for H₂O, for $T = 90$ – 170 K, are given in Table 7. These activation energies are all of the order of 25 kJ mol⁻¹, arguing for a diffusion mechanism equivalent for all species and therefore for a solvent-driven mechanism.

Table 6 (a) Calculated bulk diffusion coefficient for CO as a function of temperature in our LDA ice model and experimental data from Karssemeijer *et al.*²⁸ and Mispelaer *et al.*³³ (b) Calculated and measured bulk diffusion coefficient for CO₂ as a function of temperature in the LDA ice model and experimental data from Karssemeijer *et al.*²⁹ Values in italics are from interpolation. (c) Calculated bulk diffusion coefficient for NH₃ as a function of temperature in the LDA ice model and in the I_h ice model and experimental data from Livingston *et al.*³⁰ and Mispelaer *et al.*³³ (d) Calculated bulk diffusion coefficient for H₂CO as a function of temperature in the LDA ice model and experimental data from Mispelaer *et al.*³³

| (a) | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|
| Temperature (K) | $D_{\text{calc. CO LDA}} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $D_{\text{exp. Mispelaer et al.}}^{33}$ | $D_{\text{calc. Karssemeijer et al.}}^{28}$ | |
| 32 | | | 7.4×10^{-14} | |
| 35 | | $(5.2 \pm 4.7) \times 10^{-13}$ | | |
| 36.8 | | $(6.8 \pm 5.9) \times 10^{-13}$ | | |
| 37 | | | 3.7×10^{-13} | |
| 40 | | $(8.0 \pm 7.3) \times 10^{-13}$ | 5.1×10^{-13} | |
| 50 | | | 2.2×10^{-12} | |
| 90 | $(4.4 \pm 3.6) \times 10^{-14}$ | | | |
| 105 | $(3.1 \pm 6.6) \times 10^{-14}$ | | | |
| 120 | $(4.2 \pm 1.1) \times 10^{-13}$ | | | |
| 135 | $(1.6 \pm 7.7) \times 10^{-13}$ | | | |
| 150 | $(2.0 \pm 4.0) \times 10^{-13}$ | | | |
| 170 | $(1.1 \pm 5.3) \times 10^{-11}$ | | | |
| (b) | | | | |
| Temperature (K) | $D_{\text{calc. CO}_2 \text{ LDA}} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $D_{\text{mes. CO}_2} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $D_{\text{exp. Karssemeijer et al.}}^{29}$ | |
| 50 | | | 1.4×10^{-13} | |
| 60 | | | 1.5×10^{-11} | |
| 70 | | | 4.3×10^{-10} | |
| 80 | | | 5.3×10^{-09} | |
| 90 | $(4.2 \pm 1.2) \times 10^{-11}$ | | 3.7×10^{-08} | |
| 100 | 5.9×10^{-14} | $< 1 \times 10^{-14}$ | 1.8×10^{-07} | |
| 105 | $(5.9 \pm 2.9) \times 10^{-13}$ | — | | |
| 120 | $(5.9 \pm 1.3) \times 10^{-12}$ | $(2 \pm 4) \times 10^{-12}$ | | |
| 130 | 9.2×10^{-13} | $(8.2 \pm 1) \times 10^{-13}$ | | |
| 135 | $(5.5 \pm 9.7) \times 10^{-13}$ | $(8.6 \pm 1) \times 10^{-13}$ | | |
| 140 | 1.76×10^{-12} | $(2.5 \pm 1) \times 10^{-12}$ | | |
| 150 | $(3.3 \pm 2.9) \times 10^{-12}$ | — | | |
| 170 | $(7.7 \pm 1.7) \times 10^{-12}$ | — | | |
| (c) | | | | |
| Temperature (K) | $D_{\text{calc. NH}_3 \text{ LDA}} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $D_{\text{calc. NH}_3 \text{ I}_h} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $D_{\text{exp. Livingston et al.}}^{30}$ | $D_{\text{exp. Mispelaer et al.}}^{33}$ |
| 90 | $(3.9 \pm 5.0) \times 10^{-14}$ | $(2.3 \pm 1.1) \times 10^{-14}$ | | |
| 105 | $(1.3 \pm 4.9) \times 10^{-14}$ | $(1.9 \pm 1.9) \times 10^{-13}$ | | |
| 115 | | | | $(4.5 \pm 4.1) \times 10^{-13}$ |
| 117 | | | | $(4.5 \pm 4.1) \times 10^{-12}$ |
| 120 | $(1.6 \pm 3.0) \times 10^{-12}$ | $(1.5 \pm 8.3) \times 10^{-14}$ | | $(1.1 \pm 1.0) \times 10^{-11}$ |
| 135 | $(6.9 \pm 3.2) \times 10^{-12}$ | $(2.2 \pm 5.3) \times 10^{-14}$ | | |
| 140 | | | 4×10^{-10} | |
| 141.2 | | | 4.5×10^{-10} | |
| 150 | $(3.3 \pm 2.9) \times 10^{-11}$ | $(1.8 \pm 3.4) \times 10^{-14}$ | | |
| 170 | $(8.1 \pm 1.1) \times 10^{-9}$ | $(5.8 \pm 1.1) \times 10^{-10}$ | | |
| (d) | | | | |
| Temperature (K) | $D_{\text{calc. H}_2\text{CO LDA}} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ | $D_{\text{exp. Mispelaer et al.}}^{33}$ | | |
| 90 | $(8.1 \pm 9.0) \times 10^{-14}$ | | | |
| 105 | $(1.5 \pm 3.0) \times 10^{-12}$ | | | |
| 110 | | $(2.0 \pm 1.8) \times 10^{-14}$ | | |
| 115 | | $(3.0 \pm 2.7) \times 10^{-14}$ | | |
| 120 | $(1.9 \pm 3.4) \times 10^{-12}$ | $(7.0 \pm 6.4) \times 10^{-14}$ | | |
| 125 | | $(8.0 \pm 7.3) \times 10^{-14}$ | | |
| 135 | $(4.1 \pm 4.3) \times 10^{-11}$ | | | |
| 150 | $(3.1 \pm 1.7) \times 10^{-11}$ | | | |
| 170 | $(8.7 \pm 2.2) \times 10^{-11}$ | | | |

The experimental decay curves, shown in Fig. 3 and 4 or in Mispelaer *et al.*,³³ do not reach zero for any molecules. The diffusion-desorption process does not completely empty the CO₂ reservoir. For example, at 130 K about 80% of the CO₂ is

trapped in the ice while diffusing, due to the concomitant crystallization of the water ice substrate.⁶¹ Intermediate species (CO₂), or CO-like species, which are weakly hydrogen bonded to the water solvent, should be totally depleted. The CO₂ depletion

Table 7 Pre-exponential factors and energy barriers deduced from diffusion coefficients calculated for $T = 90\text{--}170$ K. Activation energy derived from a fit with $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

| System | D_0 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) | E_a (kJ mol^{-1}) | E_a (kJ mol^{-1}) with $D_0 = 0.22 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ |
|--|--|--------------------------------|--|
| H ₂ O Self-D LDA | $(7 \pm 1) \times 10^{-06}$ | 15 ± 5 | 24.9 ± 2.9 |
| H ₂ O Self-D I _h | $(1 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ | 9 ± 5 | |
| NH ₃ LDA | $(3 \pm 0.5) \times 10^{-05}$ | 17 ± 5 | 25.4 ± 1.0 |
| NH ₃ I _h | $(7 \pm 2) \times 10^{-10}$ | 9 ± 5 | |
| CO ₂ | $(3 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ | 3 ± 3 | 25.0 ± 2.4 |
| CO | $(2 \pm 0.5) \times 10^{-09}$ | 8 ± 5 | 27.2 ± 2.1 |
| H ₂ CO | $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-08}$ | 9 ± 5 | 25.0 ± 1.7 |
| H ₂ O | $(9 \pm 1) \times 10^{-07}$ | 13 ± 5 | 25.3 ± 1.3 |

is similar to what was found for other molecules, strengthening the argument of a water solvent-driven diffusion. The non-total depletion of desorbing molecules has been previously ascribed to a trapping phenomenon. This trapping can be viewed as the creation of a local structure around the diffusive molecule similarly in principle to the clathrate example. Thus, this over-structuration drastically slows down the diffusion, “entrapping” a fraction of the molecule. It can also be viewed as a change of the diffusion coefficient (couple of order of magnitude lower) during the phase change.³² The astrophysical implication of such trapping raises a real hot question, because it could strongly influence the ice molecular compositions: volatiles can be trapped in the ice above their desorption temperatures, and they can possibly be involved in high barrier reactions. It is therefore important to understand how far this “trapping” slows down the diffusion process. Indeed, when a week-long experiment cannot see the full depletion, can we expect a similar “trapping” in molecular cloud ices warmed up slowly over thousands of years? A theoretical molecular investigation might bring more answers and enlighten this challenging issue.

We can relate the experimental diffusion coefficient to a characteristic time using the Einstein–Smoluchowski formulation of the one-dimension diffusion equation for Brownian motion given below:

$$t = \frac{r^2}{D}$$

If we relate the mean squared displacement to the average spacing between two binding sites, *ca.* 2.8 Å, we can estimate a characteristic thermal hopping time for a given temperature. At 90 K, our calculated diffusion coefficients for almost all molecules including H₂O are about $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This gives a 100 millisecond characteristic thermal hopping time at 90 K. A 100 nm diameter grain, with a typical site density of 10^{15} sites cm^{-2} , has approximately 10^6 sites per monolayer. Thus, scanning azimuthally a whole grain monolayer takes around 10^5 seconds or around 30 hours. Crossing radially 100 ML (*ca.* 30 nm) thin ice to reach the surface takes around 17 minutes. These rough estimations show that above 90 K, the diffusion of neutral molecules is significant at long timescales, especially for the star formation timescales (10^5 to 10^6 years depending on the mass of the star). For the sake of comparison, at 10 K, a hydrogen atom would scan an ASW surface within a few days.⁶⁵

V Conclusion

We have demonstrated that molecular dynamics enables one to calculate diffusion coefficients of small molecules such as CO, CO₂, NH₃ and H₂CO in a LDA ice and that the calculated coefficients compare satisfyingly with experimentally measured coefficients, within the experimental and theoretical uncertainties. From these calculations we are able to suggest a bulk diffusion mechanism at low temperature driven by the diffusion of the water molecules in the ice. The validation of the molecular dynamics approach from experimental measurements is of prime importance if we want to extend calculations to other molecules and to lower temperatures. Theory and experiments are complementary as experiments measure macroscopic diffusion while molecular dynamics calculations give a microscopic insight into the diffusion. However, they both suffer from the same limitations at very low temperature. Experiments at low temperature are limited by the IK experiment maximum duration time, as discussed in the experimental section, while theory is limited by computational time; yet, calculations enable us to investigate slightly lower temperatures. Moreover, it has been possible to calculate CO bulk diffusion while it was not possible to measure it experimentally.

The knowledge of bulk diffusion coefficients, which we have demonstrated to be obtainable from calculations, should now allow astrochemical models to introduce diffusion kinetic limitation for reactivity and desorption in multilayered ice. The volume of the ice has long been considered chemically inert and considered independently. Comparing our CO and CO₂ values with those measured or calculated^{29,33} at lower temperature, we have outlined the large difference between bulk and surface diffusion. Our work provides the tools to refine this statement as a function of temperature and scarcity of the reactants.

Acknowledgements

We thank the PCMI (Physique et Chimie du Milieu Interstellaire) CNRS research program for its financial support and the HPC resources from GENCI-[CCRT/CINES/IDRIS] (grants 2013 and 2014 [x2013085116] and [x2014085116]) for the computing time. We also thank Dr M. C. Bacchus-Montabonel for the fruitful discussions.

References

- 1 E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert and A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, 2004, **151**(1), 35–73.
- 2 E. Dartois, *Space Sci. Rev.*, 2005, **119**, 293–310.
- 3 L. J. Allamandola, M. P. Bernstein, S. A. Sandford and R. L. Walker, *Space Sci. Rev.*, 1999, **90**, 219–232.
- 4 E. Herbst and E. F. van Dishoeck, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 2009, **47**, 427.
- 5 J. B. Bossa, P. Theulé, F. Duvernay, F. Borget and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2008, **429**, 719–724.
- 6 P. Theulé, F. Duvernay, G. Danger, F. Borget, J. B. Bossa, V. Vinogradoff, F. Mispelaer and T. Chiavassa, *Adv. Space Res.*, 2013, **52**(8), 1567–1579.

- 7 F. Dominé and P. B. Shepson, *Science*, 2002, **297**(5586), 1506.
- 8 J. P. D. Abbatt, *Chem. Rev.*, 2003, **103**(12), 4783–4800.
- 9 J. B. Bossa, K. Isokoski, M. S. de Valois and H. Linnartz, *Astron. Astrophys.*, 2012, **545**, A82.
- 10 P. Jenniskens and D. F. Blake, *Science*, 1994, **165**(5173), 753.
- 11 R. Martoňák, D. Donadio and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 22.
- 12 R. Martoňák, D. Donadio and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 134501.
- 13 N. J. English and J. S. Tse, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **609**, 54–58.
- 14 T. Ikeda-Fukazawa, K. Kawamura and T. Hondoh, *Mol. Simul.*, 2004, **30**, 973–979.
- 15 V. Ballenegger, S. Picaud and C. Toubin, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **432**, 78–83.
- 16 T. Ikeda-Fukazawa, S. Horikawa, T. Hondoh and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 3886–3896.
- 17 T. Ikeda-Fukazawa, K. Kawamura and T. Hondoh, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**, 467–471.
- 18 A. Demurov, R. Radhakrishnan and B. L. Trout, *J. Chem. Phys.*, 2002, **112**, 702–709.
- 19 H. Cao, N. J. English and M. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, 2009, **138**, 094507.
- 20 K. Braesicke, T. Steiner, W. Saenger and E. W. Knapp, *J. Mol. Graphics Modell.*, 2000, **18**, 143–152.
- 21 N. J. English and J. M. D. MacElroy, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **121**, 133–156.
- 22 W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 926–935.
- 23 J. L. Abascal, E. Sanz, R. Garcia-Fernandez and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 234511.
- 24 H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren and J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1981, pp. 331–342.
- 25 O. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, 1976, **61**, 1351–1361.
- 26 F. H. Stillinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1545–1557.
- 27 H. J. C. Berendsen, J. G. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 6269–6271.
- 28 L. J. Karssemeijer and H. M. Cuppen, *Astron. Astrophys.*, 2014, **569**, A107.
- 29 L. J. Karssemeijer, S. Ioppolo, M. C. van Hemert, A. van der Avoird, M. Allodi, G. A. Blake and H. M. Cuppen, *Astrophys. J.*, 2014, **781**, 16.
- 30 F. E. Livingston and S. M. George, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 6309–6318.
- 31 R. Scott Smith, C. Huang and B. D. Kay, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 6123–6126.
- 32 R. Scott Smith, Z. Dohnálek, G. A. Kimmel, K. P. Stevenson and B. D. Kay, *Chem. Phys.*, 2000, **258**, 291–305.
- 33 F. Mispelaer, P. Theulé, H. Aouididi, J. A. Noble, F. Duvernay, G. Danger, P. Roubin, O. Morata, T. Hasegawa and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2013, **555**, A13.
- 34 M. P. Collings, M. A. Anderson, R. Chen, J. W. Dever, S. Viti, D. A. Williams and M. R. S. McCoustra, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2004, **354**, 1133–1140.
- 35 R. C. Rizzo and W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4827–4836.
- 36 W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11225–11236.
- 37 W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5179–5197.
- 38 J. E. Straub and M. Karplus, *Chem. Phys.*, 1991, **158**, 221–248.
- 39 C. Vega, J. F. L. Abascal, M. M. Conde and J. L. Aragones, *Faraday Discuss.*, 2009, **141**, 251–276.
- 40 C. McBride, C. Vega, E. G. Noya, R. Ramirez and L. M. Sese, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 024506.
- 41 E. G. Noya, C. Vega, L. M. Sese and R. Ramirez, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124518.
- 42 D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark and H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 1701–1718.
- 43 J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. Soper and D. T. Bowron, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 22.
- 44 O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature*, 1985, **31**, 76–78.
- 45 D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 194502.
- 46 I.-C. Yeh and G. Hummer, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15873–15879.
- 47 M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, 1987.
- 48 P. Theulé, F. Duvernay, A. Ilmane, T. Hasegawa, O. Morata, S. Coussan, G. Danger and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2011, **530**, A96.
- 49 H. Yamada and W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 2478.
- 50 P. A. Gerakines, W. A. Schutte and P. Ehrenfreund, *Astron. Astrophys.*, 1996, **312**, 289–305.
- 51 S. A. Sandford and L. J. Allamandola, *Astrophys. J.*, 1990, **355**, 357–372.
- 52 B. Rowland, M. Fisher and J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 1378–1384.
- 53 C. Manca, C. Martin and P. Roubin, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364**, 220–224.
- 54 B. Maté, Y. Rodríguez-Lazcano and V. J. Herrero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10595–10602.
- 55 H. J. Fraser, M. P. Collings, M. R. S. McCoustra and D. A. Williams, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2001, **327**, 1165–1172.
- 56 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford UK, 1975.
- 57 R. A. Laskowski, *J. Mol. Graphics*, 1995, **13**, 323–330, <http://www.ebi.ac.uk/thornton-srv/software/SURFNET/>.
- 58 J. A. Noble, P. Theulé, F. Duvernay, G. Danger, T. Chiavassa, P. Ghesquière, T. Mineva and D. Talbi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23604–23615.
- 59 S. H. Chen, L. Liu, E. Fratini, P. Baglioni, A. Faraone and E. Mamontov, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 9012–9016.
- 60 S. H. Chen, F. Mallamace, C.-Y. Mou, M. Broccio, C. Borsaro, A. Faraone and L. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 12974–12978.

- 61 R. Scott Smith, J. Matthiesen, J. Knox and B. D. Kay, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 5908–5917.
- 62 D. E. Brown and S. M. George, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 15460–15469.
- 63 K. Goto, T. Hondoh and A. Higashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1986, **25**, 351–357.
- 64 D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulations*, Academic press, 1996.
- 65 Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka and A. Kouchi, *Astrophys. J.*, 2012, **749**, 67.
- 66 Q. Yang and C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 17776–17783.
- 67 M. Ferrario, M. Haughney, I. R. McDonald and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1990, **95**, 5156–5166.
- 68 S. Swaminathan, R. J. Whitehead, E. Guth and D. L. Beveridge, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7817–7822.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2014, **16**, 23604

Kinetics of the NH₃ and CO₂ solid-state reaction at low temperature

J. A. Noble,^a P. Theule,^{*a} F. Duvernay,^a G. Danger,^a T. Chiavassa,^a
P. Ghesquiere,^b T. Mineva^c and D. Talbi^d

Ammonia and carbon dioxide play an important role in both atmospheric and interstellar ice chemistries. This work presents a theoretical and experimental study of the kinetics of the low-temperature NH₃ and CO₂ solid-state reaction in ice films, the product of which is ammonium carbamate (NH₄⁺NH₂COO⁻). It is a first-order reaction with respect to CO₂, with a temperature-dependent rate constant fitted to the Arrhenius law in the temperature range 70 K to 90 K, with an activation energy of 5.1 ± 1.6 kJ mol⁻¹ and a pre-exponential factor of 0.09_{-0.08}^{+1.1} s⁻¹. This work helps to determine the rate of removal of CO₂ and NH₃, via their conversion into ammonium carbamate, from atmospheric and interstellar ices. We also measure first-order desorption energies of 69.0 ± 0.2 kJ mol⁻¹ and 76.1 ± 0.1 kJ mol⁻¹, assuming a pre-exponential factor of 10¹³ s⁻¹, for ammonium carbamate and carbamic acid, respectively.

Received 2nd June 2014,
Accepted 22nd August 2014

DOI: 10.1039/c4cp02414a

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

Ammonia (NH₃) and carbon dioxide (CO₂) are ubiquitous constituents of the Earth's atmosphere and of the molecular interstellar medium.

On Earth, ammonia is considered to be the most important of all nitrogen-bearing species which are deposited onto vegetation and other receptors.¹ Ammonia originates from animal waste and the volatilisation of synthetic fertilizers, biomass burning, losses from soils bearing native vegetation or agricultural crops, and fossil fuel combustion.² Ammonia is a very important alkaline constituent in the atmosphere as it reacts readily with acidic substances, *e.g.* sulfuric acid (H₂SO₄) or nitric acid (HNO₃), to form ammonium (NH₄⁺) salt aerosols.¹ The removal of gaseous NH₃ from the atmosphere by the formation of fine particulate NH₄⁺ salts is a very efficient mechanism. The effects of NH₃ when combined with other air pollutants, such as the all-pervasive ozone (O₃) or the increasingly abundant carbon dioxide (CO₂), are poorly understood. Atmospheric CO₂ is of prime importance in plant and algal photosynthesis, as well as for the greenhouse effect. It originates from the respiration processes of living aerobic organisms, organic matter, and volcanic outgassing. Its increasing concentration contributes to global warming and ocean acidification.

Its chemical capture through conversion into non-volatile species is a vast field of research.³ Plants naturally fix the CO₂ they need for their growth in the form of carbamate using the ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase enzyme in the first step of the Calvin cycle.³ It is therefore important to understand how the reactivity between NH₃ and CO₂ can lead to other non-methane volatile organic compounds (NMVOC) or refractory species on aerosols or in terrestrial ice. The reaction of carbon dioxide with Bronsted bases is of great importance in biology, geology, and for industrial applications.⁴ As an example, amines (RNH₂) are used to remove carbon dioxide from gas streams.⁵

In space, water, carbon dioxide, and ammonia are among the most abundant species present in interstellar ices. They are formed during the transition from the diffuse atomic medium to the dense molecular medium *via* simple atomic or diatomic reactions on the surface of bare interstellar grains. Ammonia is formed by the hydrogenation of the N atom.⁶ Carbon dioxide is thought to be formed from the HO-CO complex⁷⁻⁹ or by the CO + O addition reaction.¹⁰ Water can be formed by the hydrogenation of the O atom, O₂ or O₃ molecules, or the OH radical.¹¹⁻¹⁵ In molecular clouds and in solar system bodies, carbon dioxide and ammonia have abundances on the order of 20% and 5%, respectively.¹⁶ Under interstellar conditions, both molecules are transformed into other species either thermally¹⁷⁻²⁰ or non-thermally, due to the effect of UV photon irradiation,²¹ proton or heavy ion bombardment,^{22,23} and/or electron bombardment.²⁴ Products will either enrich the gas-phase of the interstellar medium in complex organic molecules when the ice mantle is desorbed or be a constituent of the refractory organic residue.

^a Aix-Marseille Univ., CNRS, PIIM UMR 7345, Marseille, 13397, France.

E-mail: patrice.theule@univ-amu.fr; Tel: +33 4 91 28 85 82

^b Laboratoire Univers et Particules de Montpellier UMR 5299, CNRS et Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France

^c Institute Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier cedex 05, France

In this work we investigate the reaction mechanisms and the kinetics of the $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ solid-phase system, with the reactants located on neighboring sites. Low-temperature $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ thermal reactivity has been shown to lead to the formation of the ammonium carbamate salt ($[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$), carbamic acid (NH_2COOH)^{17–20} and, in the presence of water, the ammonium bicarbonate salt ($[\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-]$).²⁰ While these previous studies spectroscopically characterise the reaction products, the mechanisms and the kinetics of the reaction $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ have not yet been addressed experimentally. High level calculations on the solvation of CO_2 in water–ammonia clusters of four molecules are reported,²⁵ with barriers of solvation determined between 60 and 110 kJ mol^{-1} . Here, we present the results of dedicated isothermal laboratory experiments on $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ice films of different concentration ratios, measured using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). We measured the reaction barrier for the formation of ammonium carbonate to be $E_a^{\text{th}} = 5.1 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. The substitution of a NH_3 molecule by a H_2O molecule is also investigated. The question of the diffusion of the reactants within the ice has been purposefully separated from the reactivity of the reactants, and will be addressed in a future publication (Ghesquiere *et al.*, in preparation). We also performed calculations based on density functional theory to mimic the reaction of NH_3 and CO_2 in a water–ammonia cluster to aid the interpretation of experimental results and provide insight into the mechanism(s) of the formation of ammonium carbamate ($\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$) and carbamic acid (NH_2COOH) in a model $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ ice mixture.

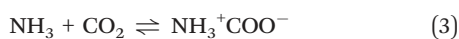
Reaction mechanisms

The formation of the products NH_2COOH (A) and $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ (C) from the reactants NH_3 and CO_2 can occur *via* three mechanisms.

In the first mechanism, NH_2COOH is a reaction intermediate, and $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ is the final product of a sequence of two successive reactions:

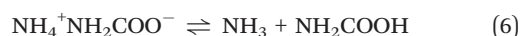


In the second mechanism, the reaction pathway proceeds *via* a zwitterion ($\text{NH}_3^+\text{COO}^-$, Z) intermediate, rather than carbamic acid:



If we are not able to observe the zwitterion intermediate, it cannot be included in the kinetic analysis and thus we cannot distinguish between reactions (1) and (3).

In the third mechanism, $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ is produced as a reaction intermediate (either directly or *via* a zwitterion, as in the second mechanism); NH_2COOH is the final product of a sequence of two successive reactions:



2 Methods

2.1 Experimental methods

The experiments were performed using our RING experimental set-up, as described elsewhere.²⁶ In a high-vacuum chamber (few 10^{-9} mbar) a gold-plated copper surface is held at low temperature using a closed-cycle helium cryostat (ARS Cryo, model DE-204 SB, 4 K cryogenerator). The sample temperature is measured using a DTGS 670 silicon diode with an uncertainty of 0.5 K. The temperature is controlled using a Lakeshore Model 336 temperature controller and a heating resistance. Infrared absorption spectra are recorded in reflection mode by means of Fourier-transform infrared reflection absorption spectroscopy (or FTIR) using a Vertex 70 spectrometer with either a DTGS detector or a liquid N_2 -cooled MCT detector. A typical spectrum has a resolution of 0.5 cm^{-1} and is averaged over a few tens of interferograms. Mass spectra of the gas-phase species are recorded using a Hiden HAL VII RGA quadrupole mass spectrometer (QMS). The ionization source is a 70 eV impact electronic source. Mass spectra are recorded between 1 and 60 amu.

$\text{NH}_3:\text{CO}_2:(\text{H}_2\text{O})$ ice films are formed by vapour deposition. Gas-phase CO_2 and NH_3 are commercially available in the form of 99.9995% pure gas and obtained from Linde and Air Liquide, respectively. The H_2O vapour is obtained from deionised water which has been purified by several freeze–pump–thaw cycles, carried out under primary vacuum. The different gases are introduced and mixed together in a defined concentration ratio in a primary pumped vacuum line using standard manometric techniques at room temperature. The homogeneously mixed gas-phase mixture is then sprayed onto the cold gold-plated copper surface.

The morphology of the $\text{NH}_3:\text{CO}_2:(\text{H}_2\text{O})$ ice film depends on the temperature of the gold surface on which the gas-phase mixture is deposited.²⁷ If the ice film is deposited below 60 K, the ice film is amorphous and porous. If deposited between 60 K and 150 K, the ice is amorphous and compact, with little or no porosity. If deposited above 150 K, the ice is crystalline. We deposit the homogeneous $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ gas-phase mixture at 60 K in order to measure the $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ reactivity in compact amorphous ice. Such ice films are better defined and more reproducible than porous amorphous ice films. Pore collapse in the latter can change the overall kinetics by introducing additional reorganisation kinetics.²⁸

The column density (N , molecules cm^{-2}) of each molecular species is derived immediately after deposition from the IR spectra, an example of which is presented in Fig. 1(a), using the expression:

$$N = \frac{\int \tau_\nu d\tilde{\nu}}{A}, \quad (7)$$

where the optical depth (τ_ν) is equal to $\ln(10)$ times the integrated absorbance and A is the band strength, in cm molecule^{-1} . Ammonia is identified *via* its umbrella mode at 1110 cm^{-1} , the band strength of which is $1.3 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$.²⁹ Carbon dioxide is identified *via* its asymmetric stretching mode at 2339 cm^{-1} and its bending mode band at 667 cm^{-1} . The band strength of the CO_2 asymmetric stretching band was measured

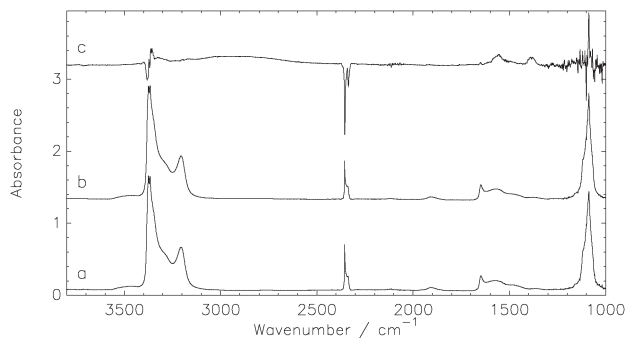


Fig. 1 Infrared absorption spectra of a homogeneously mixed $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ice film with an excess of NH_3 held at 80 K. Spectra shown are: (a) at $t = 0$, (b) after 11 hours at 80 K, and (c) the difference spectrum of (b) minus (a) magnified by a factor of 10. The CO_2 bands have decreased while the carbamate bands have appeared.

to be $7.6 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$ for the pure solid,^{30,31} while in water ice, a value of $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$ was found.³² Water ice has three characteristic bands at 3280, 1660, and 760 cm^{-1} corresponding to the OH stretching, HOH bending, and libration modes, respectively. The corresponding band strengths are 2.1×10^{-16} , 3.1×10^{-17} , and $3.1 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$, respectively.³¹ The frequencies and band strengths of the carbamate are taken from Bossa *et al.*¹⁹ There is an approximately 30% uncertainty on the band strengths and therefore on the calculated column densities. The characteristic frequencies of the different products are listed in Table 1.

The ice film thickness is determined from the measured column density (N , molecule cm^{-2}), assuming $\rho = 0.94 \text{ g cm}^{-3}$ as the amorphous ice density, and using:

$$l_{[\text{cm}]} = \frac{N \times 17}{\rho \times N_A} \times \cos(18^\circ)/2, \quad (8)$$

where N_A is the Avogadro constant, 17 g mol^{-1} is the molar mass for NH_3 , and the $\cos(18^\circ)$ term comes from the 18° incidence angle between the FTIR beam and the normal to

Table 1 Infrared absorption bands and assignment of the products formed from the reaction of $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$

| Assignment | Wavenumbers (cm^{-1}) |
|---|----------------------------------|
| $\nu(\text{NH}_2) \text{NH}_2\text{COOH dimer}$ | 3462 |
| $\nu(\text{NH}_2)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 3428 |
| $\nu(\text{NH}_2)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 3325 |
| $\nu(\text{OH}) \text{NH}_2\text{COOH}$ | 3140 ^a |
| $\nu(\text{C}=\text{O}) \text{NH}_2\text{COOH}$ | 1691 |
| $\delta(\text{NH}_2)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 1623 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 1553 |
| $\delta(\text{NH}_4^+)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 1495 |
| $\text{NH}_2\text{COOH dimer}$ | 1451 |
| $\nu(\text{CN})[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 1393 |
| $\text{NH}_2\text{COOH dimer}$ | 1320 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 1117 |
| $\rho(\text{NH}_2)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 1037 |
| $\delta_{\text{oop}}(\text{OCN})[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 829 |
| $\delta(\text{COO}^-)[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2\text{COO}^-]$ | 674 |

^a Broad band.

the ice film. The factor one half comes from the reflection mode, which probes double the column density.

We use two approaches to derive the relevant physical and chemical parameters of the $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ system:

- During isothermal kinetic (IK) experiments, infrared spectra of the solid-phase molecules are recorded at regular time intervals at a fixed temperature.

- During temperature ramp experiments, IR spectra of the solid-state molecules are recorded at regular time (temperature) intervals, and mass spectra of the gas-phase molecules are recorded as they desorb during a temperature ramp.

2.1.1 Isothermal kinetic experiments. In isothermal kinetic (IK) experiments, immediately after deposition the ice film is heated as fast as possible to a fixed temperature (T), in typically a few tens of seconds. Once the temperature, T , is reached, we set the initial time, $t = 0 \text{ s}$, of our isothermal experiment. NH_3 and CO_2 react to form reaction products, as can be seen from the IR spectrum and the difference spectrum of the ice mixture at the end of the experiment, as displayed in Fig. 1(b) and (c), respectively. The kinetics of the $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ice mixture at the fixed temperature, T , are monitored by measuring the disappearance of the reactants and appearance of the products from their characteristic IR absorption bands as a function of time, as illustrated for a typical isothermal experiment in Fig. 2. Isothermal kinetic experiments are performed at different temperatures to study the temperature dependence of the reactivity. These kinetics will determine the removal of NH_3 and CO_2 in atmospheric or interstellar ices. Since both in atmospheric and interstellar chemistry this reaction is competing with other reactions, such as $\text{NH}_3 + \text{HNCO}$,²⁸ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{CO}$,³³ or $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CO}_2$,³⁴

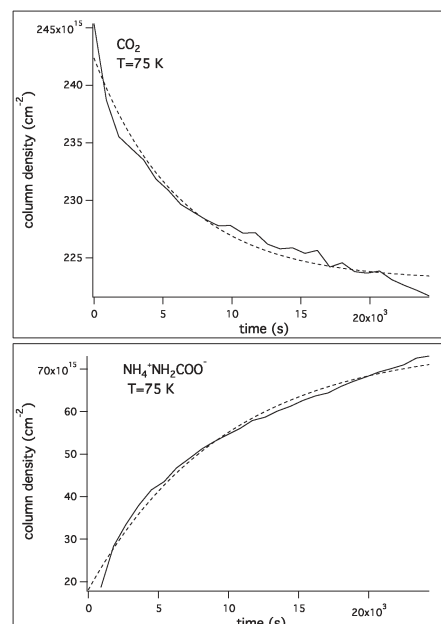


Fig. 2 Isothermal kinetic experiments at 75 K carried out on a homogeneously mixed $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ice film, deposited at 60 K with an excess of NH_3 (solid lines). The CO_2 column density exponentially decreases with time as the $\text{NH}_4^+\text{COO}^-$ (from its band at 1393 cm^{-1}) increases (dashed lines).

it is important to know its kinetic parameters in order to compare it with the other reactions.

The temperature range within which isothermal experiments can be performed is limited. The lowest temperature is constrained by the maximum time we can wait. This time is defined as the amount of background deposition onto the ice film from the vacuum chamber; at 10^{-8} mbar, *ca.* 360 monolayers are deposited in 10 hours. The highest temperature is constrained by desorption of our ice film. With pre-exponential factors of $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ and $6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ and desorption energies of 25 and 23 kJ mol^{-1} for NH_3 and CO_2 , respectively,^{35,36} the desorption rates of NH_3 and CO_2 can be evaluated. For example, at 80 K, it takes approximately seven minutes to desorb one monolayer.

2.1.2 Temperature ramp experiments. In temperature programmed reactivity (TPR) experiments, the temperature is linearly increased at a ramp rate, β , from the deposition temperature, T_0 :

$$T = T_0 + \beta \times t. \quad (9)$$

The abundances of the solid-phase species during the temperature ramp are measured from FTIR spectra.

In temperature programmed desorption (TPD) experiments, the temperature is also linearly increased, as in eqn (9). During heating, the mass spectrum of the sublimating species is recorded; desorption parameters are derived from TPD experiments.

2.2 Computational methods

Energy profile calculations have been performed within the framework of density functional theory using the hybrid generalised gradient approximation (GGA) B3LYP functional^{37,38} in conjunction with a triple zeta atomic basis set extended by polarisation functions *i.e.*, 6-311G(d,p). Structures at minima and maxima (transition states) on the reaction paths have been located by total optimisation using analytical gradients. Harmonic vibrational analyses have been performed at the same levels of theory to confirm each stationary point as either an equilibrium structure (*i.e.*, all real frequencies) or a transition structure (TS) (*i.e.*, with one imaginary frequency). Intrinsic reaction coordinate calculations have been conducted in order to reliably link the transition states with the corresponding minima. All energies have been corrected for unscaled zero-point energies calculated at the same theoretical level. All calculations have been performed using the GAUSSIAN-09 package.³⁹

3 Results

3.1 Experimental results

We perform several IK and TPR experiments at different temperatures on several CO_2 : NH_3 ice mixtures with varying concentration ratios to investigate the reaction mechanism and measure the kinetics of the reaction. First we study the reactivity in a non-protic CO_2 dominated ice, and second in a protic NH_3 dominated ice. The possible influence of H_2O is addressed.

3.1.1 Reactivity of the NH_3 : CO_2 system with CO_2 in excess. In an NH_3 : CO_2 ice mixture with a 1 : 20 concentration ratio, where NH_3 is diluted in a CO_2 ice, no reactivity is observed at

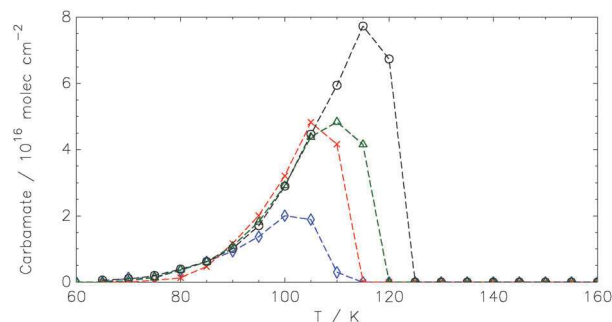


Fig. 3 $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ produced during temperature programmed reactivity experiments on NH_3 : CO_2 ice mixtures with an excess of NH_3 . The temperature is ramped between 60 K and 160 K at rates of 0.5 (diamonds), 1 (crosses), 2 (triangles) and 5 (circles) K min^{-1} . $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ abundances are monitored using the 1393 cm^{-1} band. IR bands corresponding to NH_2COOH are not observed when NH_3 is in excess. Although the initial quantity of matter (the curve area) is different in the four experiments, the slope of the curves is the same.

any temperature below the desorption temperature of CO_2 . This means that the reaction barriers are too high and, as a result, desorption of CO_2 is faster than any reaction. This case, where ice is dominated by a non-polar molecule such as CO_2 , is less usual in real ices, which are usually water-dominated. Thus we will focus on NH_3 : CO_2 where polar and hydrogen bonded molecules, such as NH_3 and H_2O , are dominant.

3.1.2 Reactivity of the NH_3 : CO_2 system with NH_3 in excess. We perform TPR experiments on NH_3 : CO_2 ice films deposited at 60 K and heated at different temperature ramp rates, as shown in Fig. 3. The characteristic IR bands of $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ increase as it is produced and decrease as it sublimates. NH_2COOH is not identified in our spectra, either as a transitory species or as a final product, when NH_3 is in excess. Indeed, carbamic acid is observed in TPR experiments, at high temperatures, only when CO_2 is present in an equal concentration with NH_3 , as previously shown.^{19,20} The absence of NH_2COOH tends to validate either the second mechanism, with a non-observable zwitterion intermediate, where the activation energy of reaction (4) is lower than that of reaction (3), or the third mechanism, a serial formation pathway of NH_2COOH from $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$, the second step (reaction (6)) having too large an energy to occur before carbamate desorption.

Thus, the experimental observations can be summarised as:



We assume that the reaction can be described using kinetic equations of the form:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} &= -k(T) \times (\text{NH}_3)^\alpha \times (\text{CO}_2)^\beta \\ \frac{d(\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-)}{dt} &= k(T) \times (\text{NH}_3)^\alpha \times (\text{CO}_2)^\beta \end{aligned} \quad (11)$$

where $k(T)$ is the temperature-dependent reaction rate constant, α and β are the partial orders of reaction, and (X) the molar fraction of the X species (with no dimension). In the case of

excess NH_3 , $(\text{NH}_3) \simeq 1$ and we measure the effective reaction rate constant $k' = k(T) \times (\text{NH}_3)^\alpha$.

In $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ice mixtures where CO_2 is diluted in an excess of NH_3 , each CO_2 molecule is surrounded by an NH_3 molecular environment and we can assume pseudo first-order kinetics for every reaction. The $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ice films are deposited at 60 K. The IR bands of reactants decrease and product bands increase as the temperature is increased, which implies that NH_3 and CO_2 react.

3.1.2.1 Determination of the partial orders of reaction. Isothermal kinetic experiments on $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ ice films with an excess of NH_3 exhibit a time dependence, with CO_2 and $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ concentrations evolving as depicted in Fig. 2. The exponential decay of CO_2 and the corresponding growth of $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ exhibit pseudo first-order reaction kinetics, with a rate constant k' , i.e. $\beta = 1$. The system of kinetic eqn (11) is solved analytically as:

$$(\text{CO}_2)(t) = (\text{CO}_2)_0 \times e^{-k't} \quad (12)$$

$$(\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-)(t) = (\text{CO}_2)_0(1 - e^{-k't}). \quad (13)$$

Fitting IK experiments with eqn (12) and (13) gives the pseudo first-order reaction constant, k' , at the fixed temperature T . To determine the partial reaction order, α , we measure k' at different (NH_3) molar fractions at the same temperature, as shown in Table 2 and in Fig. 4. The pseudo first-order reaction constant k' shows no dependence on the NH_3 molar fraction, which indicates that $\alpha = 0$ and therefore that $k' = k$. Due to the relatively large uncertainties on our measurements, the determination of α is tentative. In this particular case, the unit of k is s^{-1} .

3.1.2.2 Determination of the temperature dependence of the reaction rate. In order to determine the temperature dependence of the reaction rate constant $k(T)$, different IK experiments are performed at different fixed temperatures. They are summarised in Table 2.

The temperature dependence of the pseudo first-order reaction rate constant, k , is determined from the values of mixtures

Table 2 Reaction rate constants, k , from isothermal experiments with different $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ concentration ratios. Uncertainties on the last digit of the rates are in parenthesis

| $T(\text{K})$ | Concentration ratio | Rate constant k' (s^{-1}) |
|--|-------------------------|--|
| $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ ice films | | |
| 70–95 | Excess of CO_2 | No reaction |
| 70 | Excess of NH_3 | $9.6(2) \times 10^{-6}$ |
| 70 | Excess of NH_3 | $1.0(1) \times 10^{-5}$ |
| 75 | Excess of NH_3 | $4.8(3) \times 10^{-5}$ |
| 75 | Excess of NH_3 | $2.0(5) \times 10^{-5}$ |
| 80 | Excess of NH_3 | $4.9(3) \times 10^{-5}$ |
| 85 | Excess of NH_3 | $6.4(4) \times 10^{-5}$ |
| 90 | Excess of NH_3 | $6.4(4) \times 10^{-5}$ |
| 80 | 1:1 | $6.8(5) \times 10^{-5}$ |
| 80 | 1:4 | $4.9(4) \times 10^{-5}$ |
| 80 | 1:13 | $7.8(5) \times 10^{-5}$ |
| $\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ ice films | | |
| 80 | 1:60:60 | $5.8(4) \times 10^{-5}$ |
| 80 | 1:60:60 | $9.0(4) \times 10^{-5}$ |

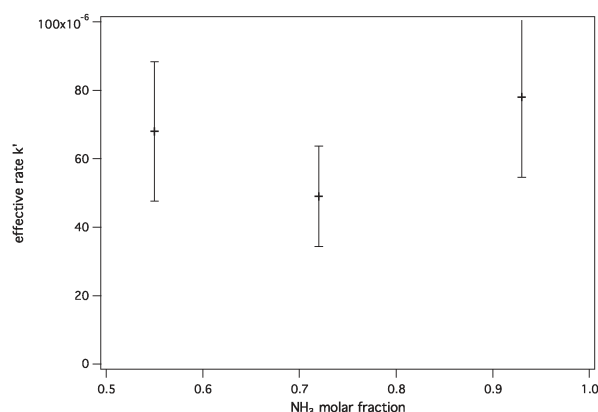


Fig. 4 Dependence of the pseudo first-order reaction constant $k' = k \times (\text{NH}_3)^\alpha$ on the (NH_3) molar fraction at $T = 80$ K. We limit (NH_3) to approximately 0.66, since we need at least two NH_3 molecules to react with one CO_2 molecule.

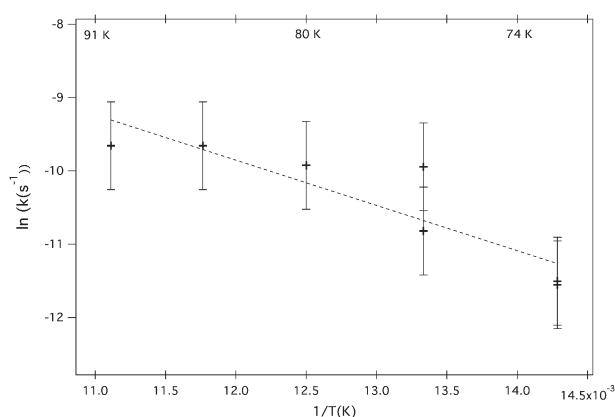


Fig. 5 Logarithm of the pseudo first-order reaction rate constant, k , as a function of the inverse of the temperature. The uncertainty on each point is estimated from both the fitting procedures for the CO_2 band and the four carbamate bands time decay, and from the dispersion between two measurements taken at 70 K and 75 K.

with an excess of NH_3 in Table 2, and is displayed in Fig. 5. The uncertainties are evaluated by (i) taking into account the fitting uncertainty on each fitting procedure, (ii) the dispersion on the rate constants obtained from the CO_2 band and from the four carbamate bands, and (iii) from the dispersion on two experiments performed at the same temperature. The uncertainty is dominated by the dispersion, which results from the pore collapse of the out-of-equilibrium ice.²⁸ The uncertainty on the temperature measurement is 0.5 K.

Fitting the experimental curve with the Arrhenius law gives an experimental activation energy of $5.1 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($642 \pm 62 \text{ K}$) and a pre-exponential factor of $0.09_{-0.08}^{+1.1} \text{ s}^{-1}$ for a temperature interval between 70 K and 90 K. The small value of the pre-exponential factor can have two origins: either the measured pseudo first-order rate represents a sequence of elementary processes, or there is a contribution from quantum tunnelling between 70 K and 90 K.⁴⁰ Such a quantum tunnelling effect has been observed at lower temperature (8–15 K) in the $\text{HNCO} + \text{NH}_3$

system²⁸ (although not in the HNCO + H₂O system²⁶) and it contributes to the reaction rate in the 15–40 K range, along with the thermal reaction rate. The latter takes over as the reaction temperature increases.

3.1.3 Determination of the influence of H₂O. In order to investigate the change in reactivity induced by replacing a NH₃ molecule by a H₂O molecule, including its possible effect on the height of the reaction barrier, we perform IK experiments on CO₂:NH₃:H₂O ice films with different NH₃:H₂O ratios. We take care not to go below a 1:1 ratio, since we need at least two NH₃ molecules in the four closest neighbouring molecules of the first shell around CO₂ to form NH₄⁺NH₂COO⁻. If no NH₃ molecule is present in the first shell, it needs to diffuse toward CO₂ through the H₂O molecules, which alters the kinetic measurements. We see in Table 2 that the rates at 80 K are, within the dispersion uncertainty, similar or slightly higher if the NH₃ molecule is replaced by a H₂O molecule. This means that, within the dispersion of our experimental methods, NH₃ and H₂O have more or less the same effect on the reaction barrier.

In the presence of water, the formation of ammonium bicarbonate NH₄⁺HCO₃⁻ can also take place.²⁵



We do not observe the formation of ammonium bicarbonate in our experiments, perhaps due to the limited range of temperature.

3.1.4 Reactivity of the CO₂:NH₃ system with equal amounts of CO₂ and NH₃. When CO₂ and NH₃ are present in comparable amounts in ice films, both ammonium carbamate and carbamic acid are formed.^{19,20}

We see in Fig. 6 that ammonium carbamate (NH₄⁺NH₂COO⁻) forms first, and that carbamic acid (NH₂COOH) forms later from the carbamate. Above 150 K, the initial reactants CO₂ and NH₃ have desorbed and are not present anymore. Part of the formed

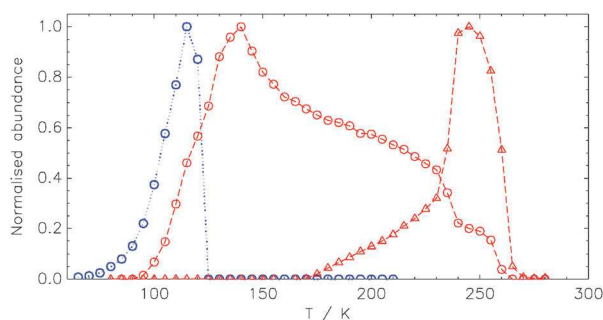
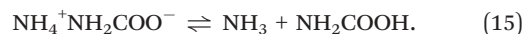


Fig. 6 A temperature programmed reactivity experiment performed at 5 K min⁻¹ on a CO₂:NH₃ ice mixture in a 1:1.5 concentration ratio after an isothermal experiment at 80 K lasting 26.75 hours. The evolution of NH₄⁺NH₂COO⁻ (circles, dashed line) and NH₂COOH (triangles, dashed line) is monitored via their bands at 1393 cm⁻¹ and 3462 cm⁻¹, respectively, when the temperature is ramped between 60 K and 300 K. The (blue) dotted line (circles) is a TPR experiment performed immediately after the CO₂:NH₃ ice mixture deposition (data from Fig. 3, 5 K min⁻¹, circles). The desorption of reactants prevents the formation of large quantities of carbamate, and consequently of carbamic acid as well.

carbamate has co-desorbed with them. Above 150 K the ice film is made of carbamate only and carbamate is converted into carbamic acid, as seen in Fig. 6 between 150 K and 225 K. Above 225 K, both the carbamate and carbamic acid desorb. These experiments clearly show that we have an additional high-temperature mechanism of conversion of the carbamate into carbamic acid:



This is consistent with reaction (6) of the third reaction mechanism, although it could also be the reverse reaction of reaction (2).

3.1.5 Determination of the desorption energy of ammonium carbamate and carbamic acid. To determine the desorption parameters of ammonium carbamate, we perform a TPD experiment on a CO₂:NH₃ ice mixture with an excess of NH₃. The mixture was held at 75 K for 12 hours in an IK experiment, then the temperature was ramped at a rate of 5 K min⁻¹. The TPD profile of *m/z* 44 displayed in Fig. 7 shows three desorption features, which can be assigned from the correlation with IR bands. The first feature at 120 K corresponds to the desorption of CO₂^{36,41} which did not react with NH₃. The second feature at 240 K corresponds to the desorption of NH₄⁺NH₂COO⁻. The third feature at 265 K corresponds to the desorption of NH₂COOH.

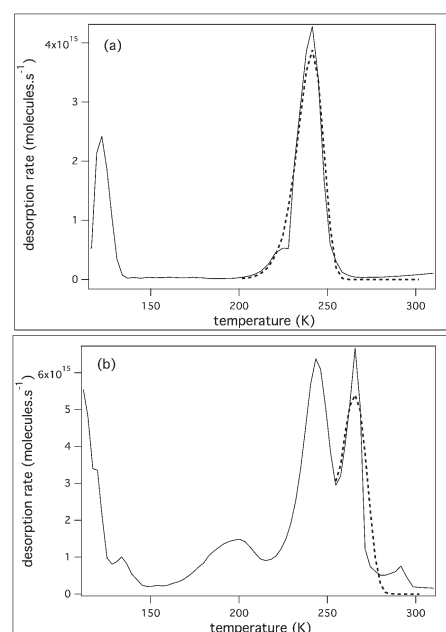


Fig. 7 Temperature programmed desorption experiment (*m/z* 44) at a 5 K min⁻¹ temperature ramp of (a) a CO₂:NH₃ ice mixture with an excess of NH₃, and (b) an approximately equal amount of CO₂ and NH₃. The shoulder on the desorption feature is due to the crystallisation. The first desorption feature at 120 K corresponds to CO₂ desorption, the second one at 240 K to NH₄⁺:NH₂COO⁻ desorption, and the third one at 265 K to NH₂COOH desorption, according to their correlation with IR bands. Fitting the experimental curve with a first-order Polanyi–Wigner equation (dashed line) gives the desorption parameters of NH₄⁺:NH₂COO⁻ and of NH₂COOH.

Replacing time by temperature, using eqn (9), in the Polanyi-Wigner equation, we get:

$$\frac{N}{dT} = -\frac{\nu}{\beta} \exp(-E_{\text{des}}RT) \times N^n, \quad (16)$$

where ν and E_{des} are the pre-exponential factor and desorption energy of the desorption rate constant, respectively, and n is the order of the desorption. Fitting the carbamate desorption feature at 240 K with a first-order Polanyi-Wigner equation while fixing the pre-exponential factor at a typical value of $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, we get $E_{\text{des}} = 69.0 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Fitting the carbamic acid desorption feature at 265 K with a zeroth-order Polanyi-Wigner equation while fixing the pre-exponential factor at a typical value of $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, we get $E_{\text{des}} = 76.1 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. The higher desorption energy of carbamic acid is probably due to its ability to arrange into dimers.¹⁹

Fig. 8 shows the mass spectrum of ammonium carbamate and carbamic acid at their maximum desorption temperatures, *i.e.* 240 K and 265 K, respectively. For carbamic acid, the molecular ion at m/z 61 is weak but detectable and masses m/z 17, 18, and 44, corresponding to NH_3 and CO_2 , dominate. Carbamic acid decomposes into NH_3 and CO_2 either spontaneously or under electron impact, but is stable for at least some time since the molecular ion at m/z 61 is observed. For ammonium carbamate, the molecular ion at m/z 78 is not

observed, but rather m/z 61, corresponding to NH_2COOH , is weakly observed, and the masses corresponding to NH_3 and CO_2 dominate. The carbamate decomposes in the gas phase, either spontaneously or under the electron impact, into NH_3 and NH_2COOH and then into NH_3 and CO_2 .

3.2 Theoretical results

Three different clusters of eight molecules were constructed in order to study the reactivity of NH_3 and CO_2 in water:ammonia environments. These clusters were designed to provide a fully solvated first solvation layer (*i.e.* six molecules around the $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ pair). Such cluster calculations are inherently gas phase calculations and thus resemble the energetics of the solid state reaction only approximately, independent of the quantum chemical method/DFT functional used.

The first cluster was designed to mimic the reactivity of CO_2 and NH_3 in a pure ammonia ice, and therefore it was constructed from one CO_2 and seven NH_3 molecules. This cluster is labeled “7:1:0”, derived from the $\text{NH}_3\text{:CO}_2\text{:H}_2\text{O}$ concentration ratio. The two other clusters were designed to mimic the reaction of NH_3 and CO_2 in a diluted, water-dominated environment. One was composed of one CO_2 , one NH_3 , and six H_2O molecules, hereafter denoted “1:1:6”. The other was composed of one CO_2 , two NH_3 , and five H_2O molecules, hereafter denoted “2:1:5”.

We would like to point out here that our goal with these calculations is not to provide accurate energy barriers, but rather to compare different mechanisms in order to assess the catalytic role of ammonia and water molecules in the formation of ammonium carbamate and carbamic acid in model ices, and thus to rationalise the present experimental results. The structures located in the following energy profiles are all obtained through an optimisation procedure allowing for the total relaxation of all eight molecules.

3.2.1 Reaction profile of the 7:1:0 cluster. The reaction of NH_3 and CO_2 is investigated in the presence of six surrounding ammonia molecules. The energy profile is shown in Fig. 9:

The energy profile shown in this figure reveals four stable structures. The first one, R, can be viewed as the solvation of CO_2 in an ammonia solvent. It is characterised by a CN bond of 2.8 Å, associated with a frequency of 119 cm^{-1} . This system has to overcome a barrier of 6.3 kJ mol^{-1} to produce the $\text{NH}_3^+\text{CO}_2^-$ zwitterion, Z, surrounded by six NH_3 molecules. The transfer of a proton from the zwitterion to a neighbouring ammonia molecule leads to the formation of the carbamate anion C (NH_2CO_2^-) stabilised by the ammonium cation NH_4^+ . This transformation involves a barrier that is 11 kJ mol^{-1} above R. Such a small barrier is consistent with the 5.1 kJ mol^{-1} barrier found experimentally. Structure C is very stable with respect to R, *i.e.* 42 kJ mol^{-1} below. One further hydrogen transfer can transform this carbamate anion into carbamic acid, A. This transformation involves barriers of 13 kJ mol^{-1} below R and 29 kJ mol^{-1} above C.

3.2.2 Reaction profile of the 1:1:6 cluster. The reaction of NH_3 and CO_2 is investigated in the presence of six surrounding water molecules. The energy profile is shown in Fig. 10:

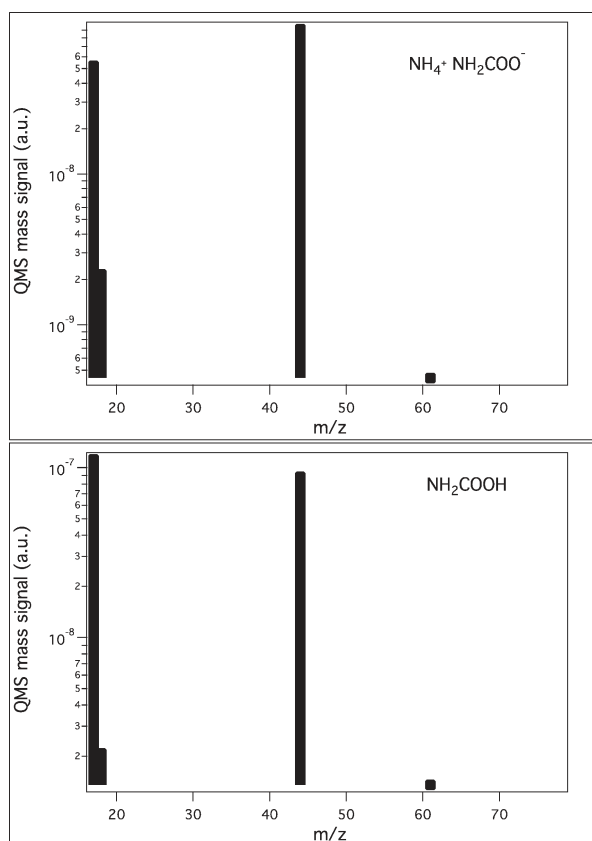


Fig. 8 Mass spectrum of ammonium carbamate ($\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) at $T = 240 \text{ K}$ (top) and of carbamic acid (NH_2COOH) at $T = 265 \text{ K}$ (bottom) obtained using a QMS spectrometer with a 70 eV electron impact source.

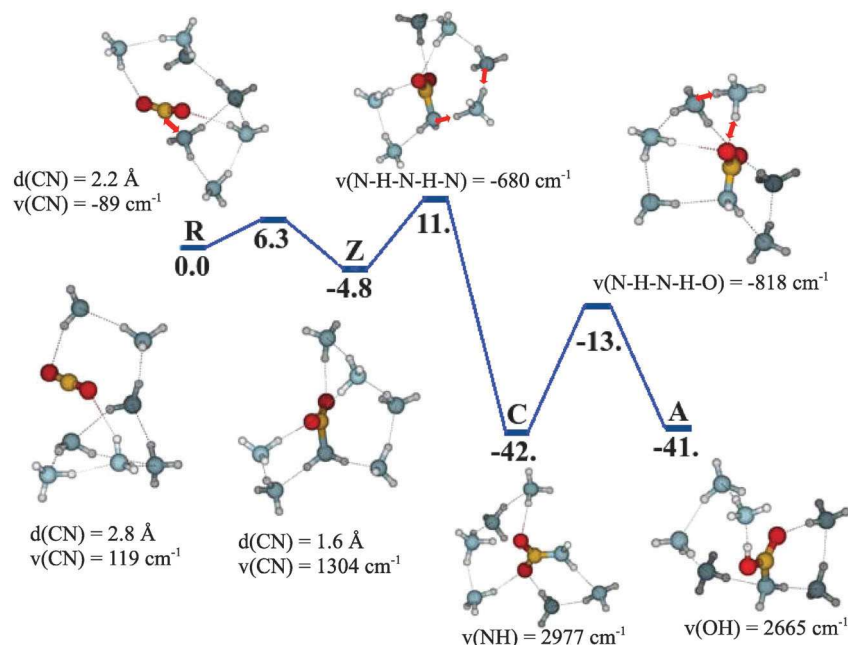


Fig. 9 B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of ammonium carbamate and carbamic acid in the 7:1:0 cluster. Energies are given in kJ mol^{-1} and are corrected for unscaled zero-point energies. Green = carbon, red = oxygen, and white = hydrogen. The arrows indicate the atomic motion during the reaction. R, Z, C, and A stand for reactants, zwitterion, carbamate anion, and carbamic acid structures, respectively. All relative energies are given with respect to R.

The energy profile shown in Fig. 10 reveals three stable structures. As in the previous 7:1:0 structure, R can be viewed as CO_2 and NH_3 solvated in water. The CN bond of 2.6 \AA , associated with a frequency of 160 cm^{-1} , is also consistent with the one obtained for R in the 7:1:0 structure. The second stable structure Z corresponds to the $\text{NH}_3^+\text{CO}_2^-$ zwitterion

surrounded by six H_2O molecules. A water-mediated proton transfer involving a high barrier of 55 kJ mol^{-1} above R leads to the formation of carbamic acid. Such a high barrier for the formation of NH_2COOH is certainly large, but this formation pathway will dominate if H_2O is more abundant than NH_3 , as long as the temperature is high enough.

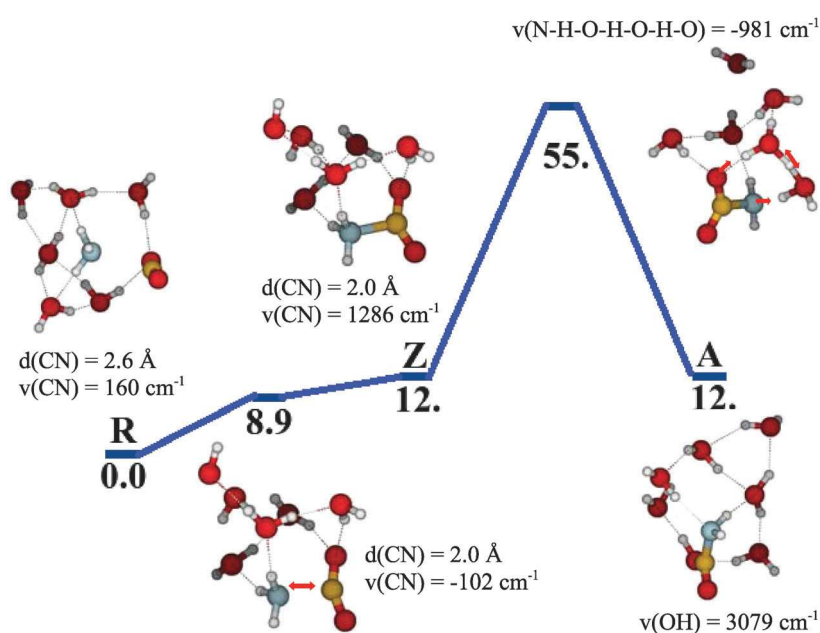


Fig. 10 B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of carbamic acid in the 1:1:6 cluster. Energies are given in kJ mol^{-1} and are corrected for unscaled zero-point energies. Green = carbon, red = oxygen, and white = hydrogen. The arrows indicate the atomic motion during the reaction. R, Z, and A stand for reactants, zwitterion, and carbamic acid structures, respectively. All relative energies are given with respect to R.

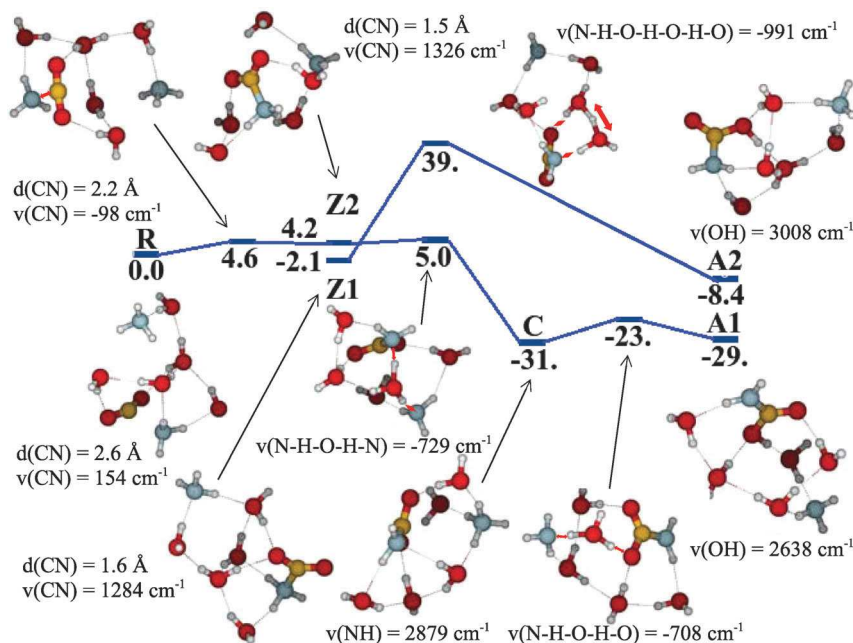


Fig. 11 B3LYP/6-311G(d,p) lowest energy profile for the formation of the carbamate anion and carbamic acid in the 2 : 1 : 5 cluster. Energies are given in kJ mol^{-1} and are corrected for unscaled zero-point energies. Green = carbon, red = oxygen, and white = hydrogen. The arrows indicate the atomic motion during the reaction. R, Z1, Z2, C and A stand for reactants, zwitterions 1 and 2, carbamate anion, and carbamic acid structures, respectively. All relative energies are given with respect to R.

3.2.3 Reaction profile of the 2 : 1 : 5 cluster. The reaction of NH_3 and CO_2 is investigated in the presence of five water molecules and one NH_3 molecule. The energy profile is shown in Fig. 11.

As for the previous energy profiles, structure R can be viewed as the solvation of CO_2 and NH_3 in a five water- and one ammonia-cluster. It is characterised by a CN distance of 2.6 \AA , with a frequency of 154 cm^{-1} , consistent with the two previous optimised R structures. The formation of Z2 from R, a $\text{NH}_3^+\text{CO}_2^-$ zwitterion surrounded by five water molecules and one ammonia molecule, involves a very small barrier of 4.6 kJ mol^{-1} . A water-mediated proton transforms this zwitterion into a carbamate anion stabilised by an NH_4^+ cation. The barrier for the transformation of Z2 into C is 5 kJ mol^{-1} above R. Structure C is very stable with respect to R, *i.e.* 31 kJ mol^{-1} below. This 5 kJ mol^{-1} barrier for a mixed $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ solvation is lower than the 11 kJ mol^{-1} barrier for a pure NH_3 solvation. The formation of the carbamate anion seems to be better catalysed by water than ammonia, if water and ammonia are both present. This is due to higher efficiency of proton transfers. This phenomenon was not observed in the experiments in Section 3.1.3, but is clearly evident from the theoretical calculations.

A water-mediated proton transfer can allow for the transformation of this carbamate anion into the carbamic acid, A1. The transition state involved in the C \rightarrow A1 transformation is lower in energy with respect to R by 23 kJ mol^{-1} . This transition state is 8 kJ mol^{-1} above C.

An alternative pathway has been investigated for another zwitterionic structure, Z1, although Z1 being close enough to Z2 a simple relaxation can transform one into another. We found this zwitterion to transform into carbamic acid, A2,

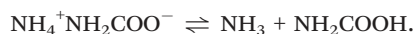
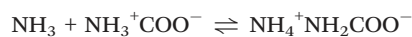
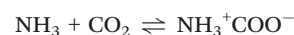
without going through the formation of a carbamate anion. This transformation does, however, involve a high barrier of 39 kJ mol^{-1} with respect to R. The barrier involved in the formation of A2 is much higher than the one involved in the formation of A1, both structures corresponding to carbamic acid but with a different arrangement of the solvent molecules. The reaction pathway *via* the carbamate anion structure should therefore be strongly favoured.

4 Discussion

On the basis of laboratory experiments and *ab initio* calculations we discuss the NH_2COOH and $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ formation mechanisms from a low temperature solid-phase NH_3 and CO_2 ice mixture. The mechanisms involved in the formation of the carbamate anion and carbamic acid are concentration dependent.

In a CO_2 -dominated ice, the proton transfer cannot take place and no reactivity occurs.

In a protic environment, *i.e.* a NH_3 - or H_2O -dominated ice, the less energetic pathway is the formation of the carbamate $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$, *via* the formation of a zwitterion (scenario 2). The carbamate then transforms into carbamic acid, according to the following reactions:



The formation of carbamic acid involves lower energy barriers when formed from the carbamate anion. The direct formation of carbamic acid is possible but energetically unfavourable. However, in a H₂O dominated ice, where there is a shortage of NH₃ reactants, this energetic pathway is the only one available. Calculations show that carbamate seems to be better catalysed by water than by ammonia, although such a difference was not observed experimentally in kinetic experiments.

In a NH₃-dominated ice, the kinetics of the reaction are partial first-order with respect to CO₂ and partial zero-order with respect to NH₃ (for a NH₃ molar fraction between 0.5 and 1). The kinetic equation for the reaction can therefore be written as:

$$\frac{d(\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-)}{dt} = -\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k(T) \times (\text{CO}_2) \quad (17)$$

The temperature dependence of the first-order rate constant is experimentally determined to follow the Arrhenius law, $k(T) = 0.09_{-0.08}^{+1.1} \text{ s}^{-1} \times \exp(5.1 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$, in the 70 K to 90 K range, when the reactants are located on two neighbouring sites, *i.e.* for a NH₃:H₂O ratio greater than 1:1.

The determination of the reaction barrier of the two reactants located on two neighboring sites is very important for later studies of diffusion-limited reactions. Indeed, solid-phase reactions in water-dominated ice, in either interstellar or atmospheric environments, are diffusion-limited.⁴² The reaction will involve reactants either initially located on neighbouring sites (for a NH₃:H₂O ratio greater than 1) or brought to neighbouring sites by diffusion (NH₃:H₂O ratio lower than 1). The chemical reaction kinetics must be coupled with the diffusion kinetics of the reactants in order to fully describe such diffusion-limited reaction kinetics.

As shown in Fig. 12, the necessary diffusion of the reactants in H₂O-dominated ice ((NH₃:H₂O ratio lower than 1) slows down the kinetics of the NH₃ and CO₂ solid-state reaction. Very few studies exist on surface and volume diffusion in either crystalline^{43,44} or amorphous ice.^{45,46} Such studies on the diffusion of molecules in ice are a fundamental step toward the understanding of the kinetics of diffusion-limited reactions in ice. The coupling between solid-phase reactivity and diffusion in ice is therefore far from being understood.

We have also shown that NH₄⁺NH₂COO⁻ has a zeroth-order desorption rate constant, $k_{\text{des}}(T) = 10^{13} \text{ s}^{-1} \times \exp(69.0 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}/(R \times T))$, and is therefore more refractory than

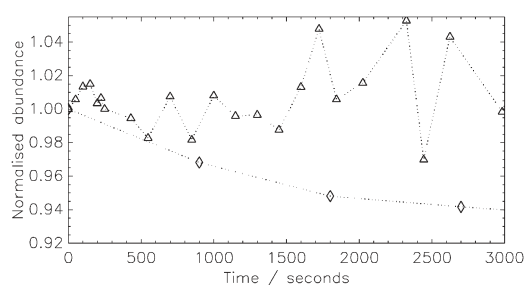


Fig. 12 Isothermal decay at 80 K of CO₂ in a CO₂:NH₃ ice film (diamonds) and in a CO₂:NH₃:H₂O ice film where H₂O is in excess with respect to NH₃ (triangles). The need for reactants to diffuse before reacting dramatically slows down the reaction.

water ice, which has a desorption energy of 46.6 kJ mol⁻¹ (ref. 47)). This implies that some NH₄⁺NH₂COO⁻ can stay on the substrate (silicate, carbon, aerosol) surface at high temperature when water ice has sublimated. Such refractory species enter the composition of a residue, where a water-free chemistry can take place at higher temperature than the water ice sublimation temperature. For example, the reaction between amines and CO₂ produces alkyl-ammonium alkyl-carbamates which, under (solar or interstellar) ultraviolet irradiation, can lead to the formation of amino acid salts, such as ethyl-ammonium glycinate.³⁴

More generally, carbamates are CO₂ reservoirs. They can store CO₂, which can be released at higher temperatures when the carbamate sublimates, as seen in Fig. 7. The rate of carbamate formation is important when calculating the overall rate of CO₂ removal. Carbamates can also be reaction intermediates in the synthesis of urea from NH₃ and CO₂ carried out in industrial plants.⁴⁸ Industrial research is presently carried out on methods of CO₂ removal in aqueous ammonia solutions.⁴⁹ At middle latitudes, the tropopause temperature ranges from an average of 15 °C at the sea level to about -55 °C at the top of the tropopause. The NH₃ to NH₄⁺ conversion rates have been estimated between 10⁻³ s⁻¹ (ref. 50) and 5 × 10⁻⁵ s⁻¹.⁵¹ Upon extrapolating the rate we have measured to these temperatures, we find reaction rates between 0.01 s⁻¹ and 5 × 10⁻³ s⁻¹, with an average of 7 × 10⁻³ s⁻¹. This extrapolation is tentative since the temperature ranges are different. However, as long as diffusion is not involved, the amorphous or crystalline state of the ice should not be an issue. Our results are slightly higher than the previous estimates of the rate of removal of atmospheric gas-phase NH₃ and its transformation into (NH₄⁺) salt aerosols. This can be explained by the effect of the diffusion on the overall reaction rate, as shown in Fig. 12.

5 Conclusion

We studied, both theoretically and experimentally, the low temperature solid-phase reactivity of the CO₂:NH₃ system. While NH₃ and CO₂ do not react in the gas-phase, we have shown that once in the solid-phase, the molecular environment can lower the reaction barrier, enabling the reaction between frozen CO₂ and NH₃ to occur. In a CO₂ dominated environment, the reaction is not possible. In a hydrogen bonded environment, such as in the presence of NH₃ or H₂O, the reaction barrier is lowered and the reaction is possible. The reaction produces both carbamic acid (NH₂COOH) and ammonium carbamate (NH₄⁺NH₂COO⁻). However, the formation of NH₄⁺NH₂COO⁻ precedes the formation of NH₂COOH. The reaction can occur at temperatures below the desorption of the reactants, and their kinetic parameters can be measured using isothermal kinetic experiments and temperature programmed reactivity experiments on CO₂:NH₃ ice films. We concluded that the reaction rate constant follows the Arrhenius law $k(T) = 0.09_{-0.08}^{+1.1} \text{ s}^{-1} \times \exp(5.1 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}/(RT))$ between 70 K and 90 K. The product of this reaction, ammonium carbamate (NH₄⁺NH₂COO⁻), is

more refractory than water ice and has $69.0 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ first-order desorption energy for a 10^{13} s^{-1} pre-exponential factor. Carbamic acid (NH_2COOH) has $76.1 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ first-order desorption energy for a 10^{13} s^{-1} pre-exponential factor. Real ices are water dominated, and thus solid-phase thermal reactions are diffusion-limited. The next steps are therefore to investigate the kinetics of the diffusion of each reactant and the kinetics of the reactivity of the $\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ mixture where H_2O is dominant. Understanding how the reactivity is limited by the diffusion of the reactants is the key to understand ice chemistry.

Acknowledgements

We thank the PCMI (Physique et Chimie du Milieu Interstellaire) program and the CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) for financial support, and the HPC resources from GENCI-[CCRT/CINES/IDRIS] (grant 2014 [x2014085116]) for computing time. J.A.N. is a Royal Commission for the Exhibition of 1851 Research Fellow.

References

- 1 S. Krupa, *Environ. Pollut.*, 2003, **124**, 179–221.
- 2 J. G. J. Olivier, A. F. Bouwman, K. W. Van der Hoek and J. J. M. Berdowski, *Environ. Pollut.*, 1998, **102**, 135–148.
- 3 J. Bassham, A. Benson and M. Calvin, *J. Biol. Chem.*, 1950, **185**, 781–787.
- 4 D. B. Dell Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti and G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3857–3897.
- 5 G. Sartori and D. Savage, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1983, **22**, 239–249.
- 6 K. Hiraoka, A. Yamashita, Y. Yachi, K. Aruga, T. Sato and H. Muto, *Astrophys. J.*, 1995, **443**, 363–370.
- 7 Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama and V. Pirronello, *Astrophys. J., Lett.*, 2010, **712**, L174–L178.
- 8 S. Ioppolo, Y. van Boheemen, H. M. Cuppen, E. F. van Dishoeck and H. Linnartz, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2011, **413**, 2281–2287.
- 9 J. A. Noble, F. Dulieu, E. Congiu and H. J. Fraser, *Astrophys. J.*, 2011, **735**, 121.
- 10 M. Minissale, E. Congiu, G. Manicò, V. Pirronello and F. Dulieu, *Astron. Astrophys.*, 2013, **559**, A49.
- 11 K. Hiraoka, T. Miyagoshi, T. Takayama, K. Yamamoto and Y. Kihara, *Astrophys. J.*, 1998, **498**, 710.
- 12 S. Ioppolo, H. M. Cuppen, C. Romanzin, E. F. van Dishoeck and H. Linnartz, *Astrophys. J.*, 2008, **686**, 1474–1479.
- 13 Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka and A. Kouchi, *Astrophys. J.*, 2008, **686**, 1474–1479.
- 14 F. Dulieu, L. Amiaud, E. Congiu, J.-H. Fillion, E. Matar, A. Momeni, V. Pirronello and J. L. Lemaire, *Astron. Astrophys.*, 2010, **512**, A30.
- 15 H. Mokrane, H. Chaabouni, M. Accolla, E. Congiu, F. Dulieu, M. Chehrouri and J. L. Lemaire, *Astrophys. J., Lett.*, 2009, **705**, L195–L198.
- 16 E. Dartois, *Space Sci. Rev.*, 2005, **119**, 293–310.
- 17 D. L. Frasco, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 2134–2140.
- 18 I. Hisatsune, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 945–948.
- 19 J. B. Bossa, P. Theulé, F. Duvernay, F. Borget and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2008, **492**, 719–724.
- 20 Y. Rodriguez-Lazcano, B. Mate, V. J. Herrero, R. Escribano and O. Galvez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 3371–3380.
- 21 Y.-J. Chen, M. Nuevo, J.-M. Hsieh, T.-S. Yih, W.-H. Sun, W.-H. Ip, H.-S. Fung, S.-Y. Chiang, Y.-Y. Lee, J.-M. Chen and C.-Y. R. Wu, *Astron. Astrophys.*, 2007, **464**, 253–257.
- 22 R. K. Khanna and M. H. Moore, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1999, **55**, 961–967.
- 23 V. Bordalo, E. F. da Silveira, X. Y. Lv, A. Domaracka, H. Rothard, E. Seperuelo Duarte and P. Boduch, *Astrophys. J.*, 2013, **774**, 105.
- 24 M. Bertin, I. Martin, F. Duvernay, P. Theule, J. B. Bossa, F. Borget, E. Illenberger, A. Lafosse, T. Chiavassa and R. Azria, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1838.
- 25 P. Jackson, A. Beste and M. I. Attalla, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 16301–16311.
- 26 P. Theule, F. Duvernay, A. Ilmane, T. Hasegawa, O. Morata, S. Coussan, G. Danger and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2011, **530**, A96.
- 27 T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Diaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks and N. Uras-Aytemiz, *Rev. Mod. Phys.*, 2012, **84**, 885–944.
- 28 F. Mispelaer, P. Theule, F. Duvernay, P. Roubin and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2012, **540**, A40.
- 29 O. Kerkhof, W. A. Schutte and P. Ehrenfreund, *Astron. Astrophys.*, 1999, **346**, 990–994.
- 30 H. Yamada and W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 2478–2487.
- 31 P. A. Gerakines, W. A. Schutte, J. M. Greenberg and E. F. van Dishoeck, *Astron. Astrophys.*, 1995, **296**, 810.
- 32 S. A. Sandford and L. J. Allamandola, *Astrophys. J.*, 1990, **355**, 357–372.
- 33 J. B. Bossa, P. Theule, F. Duvernay and T. Chiavassa, *Astrophys. J.*, 2009, **707**, 1524–1532.
- 34 J.-B. Bossa, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, L. D'Hendecourt and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2009, **506**, 601–608.
- 35 S. A. Sandford and L. J. Allamandola, *Astrophys. J.*, 1993, **417**, 815–825.
- 36 O. Gálvez, I. K. Ortega, B. Maté, M. A. Moreno, B. Martn-Llorente, V. J. Herrero, R. Escribano and P. J. Gutiérrez, *Astron. Astrophys.*, 2007, **472**, 691–698.
- 37 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 38 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 39 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,

- J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- 40 R. L. Brown, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1981, **86**, 357–359.
- 41 S. A. Sandford and L. J. Allamandola, *Icarus*, 1990, **87**, 188–192.
- 42 P. Theulé, F. Duvernay, G. Danger, F. Borget, J. B. Bossa, V. Vinogradoff, F. Mispelaer and T. Chiavassa, *Adv. Space Res.*, 2013, **52**, 1567–1579.
- 43 F. Livingston, J. Smith and S. George, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 6309–6318.
- 44 C. A. Varotsos and R. Zellner, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, **10**, 3099–3105.
- 45 F. Mispelaer, P. Theulé, H. Aouididi, J. Noble, F. Duvernay, G. Danger, P. Roubin, O. Morata, T. Hasegawa and T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.*, 2013, **555**, A13.
- 46 L. J. Karssemeijer, S. Ioppolo, M. C. van Hemert, A. van der Avoird, M. A. Allodi, G. A. Blake and H. M. Cuppen, *Astrophys. J.*, 2014, **781**, 16.
- 47 H. J. Fraser, M. P. Collings, M. R. S. McCoustra and D. A. Williams, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2001, **327**, 1165–1172.
- 48 F. Barzagli, F. Mani and M. Peruzzini, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1267–1274.
- 49 Z. Niu, Y. Guo, Q. Zeng and W. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 5309–5319.
- 50 A. W. M. Vermetten, W. A. H. Asman, E. Buijsman, W. Mulder, J. Slanina and A. Waijers-Ijpelaar, *VDI. Ber.*, 1985, **560**, 241–251.
- 51 J. W. Erisman, A. W. M. Vermetten, W. A. H. Asman, A. Waijers-Ijpelaar and J. Slanina, *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 1153–1160.

Bibliographie

- [1] A. McKellar, "Evidence for the Molecular Origin of Some Hitherto Unidentified Interstellar Lines," *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, vol. 52, p. 187, June 1940.
- [2] P. Caselli and C. Ceccarelli, "Our astrochemical heritage," *Astronomy and Astrophysics Review*, vol. 20, p. 56, Oct. 2012.
- [3] J.-B. Bossa, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, L. D'Hendecourt, and T. Chiavassa, "Methylammonium methylcarbamate thermal formation in interstellar ice analogs : a glycine salt precursor in protostellar environments," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 506, pp. 601–608, Nov. 2009.
- [4] Bossa, J. B., Theulé, P., Duvernay, F., Borget, F., and Chiavassa, T., "Carbamic acid and carbamate formation in NH_3 : CO_2 ices – uv irradiation versus thermal processes," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 492, no. 3, pp. 719–724, 2008.
- [5] P. Ghesquiere, D. Talbi, T. Mineva, P. Theule, J. A. Noble, and t. Chiavassa, "Diffusion of molecules in the bulk of a low density amorphous ice from molecular dynamics simulations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. –, 2015.
- [6] R. Martonak, D. Donadio, and M. Parrinello, "Polyamorphism of ice at low temperatures from constant-pressure simulations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 225702, Jun 2004.
- [7] R. Martonak, D. Donadio, and M. Parrinello, "Evolution of the structure of amorphous ice : From low-density amorphous through high-density amorphous to very high-density amorphous ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 13, pp. –, 2005.
- [8] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 2, 1983.

Bibliographie

- [9] C. McBride, C. Vega, E. G. Noya, R. Ramírez, and L. M. Sesé, "Quantum contributions in the ice phases : The path to a new empirical model for water—TIP4PQ/2005," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 2, pp. –, 2009.
- [10] E. G. Noya, C. Vega, L. M. Sesé, and R. Ramírez, "Quantum effects on the maximum in density of water as described by the TIP4PQ/2005 model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 12, pp. –, 2009.
- [11] R. A. Laskowski, "Surfnet : A program for visualizing molecular surfaces, cavities, and intermolecular interactions," *Journal of Molecular Graphics*, vol. 13, no. 5, pp. 323 – 330, 1995.
- [12] Theule, P., Duvernay, F., Ilmane, A., Hasegawa, T., Morata, O., Coussan, S., Danger, G., and Chiavassa, T., "Kinetics of the ocn^- and HOCN formation from the $HNCO + H_2O$ thermal reaction in interstellar ice analogs," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 530, p. A96, 2011.
- [13] F. E. Livingston, J. A. Smith, and S. M. George, "General trends for bulk diffusion in ice and surface diffusion on ice," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 26, pp. 6309–6318, 2002.
- [14] F. Mispelaer, P. Theulé, H. Aouididi, J. Noble, F. Duvernay, G. Danger, P. Roubin, O. Morata, T. Hasegawa, and T. Chiavassa, "Diffusion measurements of CO, HNCO, H_2CO , and NH_3 in amorphous water ice," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 555, p. A13, July 2013.
- [15] J. A. Noble, P. Theule, F. Duvernay, G. Danger, T. Chiavassa, P. Ghesquiere, T. Minerva, and D. Talbi, "Kinetics of the NH_3 and CO_2 solid-state reaction at low temperature," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 23604–23615, 2014.
- [16] E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, and A. G. G. M. Tielens, "Interstellar Ice : The Infrared Space Observatory Legacy," *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 151, pp. 35–73, Mar. 2004.
- [17] V. Pirronello, J. Krelowski, and G. Manicò, eds., *Solid state astrochemistry*, 2003.
- [18] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney, and D. T. Bowron, "How many amorphous ices are there?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 8783–8794, 2011.
- [19] R. S. Smith, J. Matthiesen, and B. D. Kay, "Measuring diffusivity in supercooled liquid nanoscale films using inert gas permeation. i. kinetic model and scaling methods," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 17, pp. –, 2010.
- [20] K. Goto, T. Hondoh, and A. Higashi, "Determination of diffusion coefficients of self-interstitials in ice with a new method of observing climb of dislocations by x-ray topography," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 3R, p. 351, 1986.

- [21] T. Ikeda-Fukazawa, S. Horikawa, T. Hondoh, and K. Kawamura, "Molecular dynamics studies of molecular diffusion in ice Ih," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 8, 2002.
- [22] R. Smith, Z. Dohnálek, G. A. Kimmel, K. Stevenson, and B. D. Kay, "The self-diffusivity of amorphous solid water near 150 K," *Chemical Physics*, vol. 258, no. 2–3, pp. 291 – 305, 2000.
- [23] D. E. Brown and S. M. George, "Surface and bulk diffusion of H₂¹⁸O on single-crystal H₂¹⁶O ice multilayers," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 38, pp. 15460–15469, 1996.
- [24] L. J. Karssemeijer, S. Ioppolo, M. C. van Hemert, A. van der Avoird, M. A. Allodi, G. A. Blake, and H. M. Cuppen, "Dynamics of CO in Amorphous Water ice Environments," *The Astrophysical Journal*, vol. 781, p. 16, Jan. 2014.
- [25] Karssemeijer, L. J. and Cuppen, H. M., "Diffusion-desorption ratio of adsorbed CO and CO₂ on water ice," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 569, p. A107, 2014.
- [26] A. D. Buckingham, N. C. Handy, J. E. Rice, K. Somasundram, and C. Dijkgraaf, "Reactions involving CO₂, H₂O, and NH₃ : The formation of (i) carbamic acid, (ii) urea, and (iii) carbonic acid," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 7, no. 3, pp. 283–293, 1986.
- [27] B. r. Arstad, R. Blom, and O. Swang, "CO₂ absorption in aqueous solutions of alkanolamines : Mechanistic insight from quantum chemical calculations," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 7, pp. 1222–1228, 2007.
- [28] D. L. Frasco, "Infrared spectra of ammonium carbamate and deuterioammonium carbamate," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 7, 1964.
- [29] S. Ikuta and M. Imamura, "Theoretical study on the hydrogen bonding and solvation of ammonium and pyridinium ions," *Chemical Physics*, vol. 90, no. 1–2, pp. 37 – 45, 1984.
- [30] B. Zuckerman, B. E. Turner, D. R. Johnson, F. J. Lovas, N. Fourikis, P. Palmer, M. Morris, A. E. Lilley, J. A. Ball, and F. O. Clark, "Detection of interstellar trans-ethyl alcohol," *The Astrophysical Journal*, vol. 196, pp. L99–L102, Mar. 1975.
- [31] N. Kaifu, M. Morimoto, K. Nagane, K. Akabane, T. Iguchi, and K. Takagi, "Detection of Interstellar Methylamine," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 191, pp. L135–L137, Aug. 1974.
- [32] M. B. Bell, P. A. Feldman, M. J. Travers, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, and P. Thaddeus, "Detection of HC₁₁N in the Cold Dust Cloud TMC-1," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 483, pp. L61–L64, July 1997.
- [33] L. Kolesníková, B. Tercero, J. Cernicharo, J. L. Alonso, A. M. Daly, B. P. Gordon, and S. T. Shipman, "Spectroscopic Characterization and Detection of Ethyl

Bibliographie

- Mercaptan in Orion,” *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 784, p. L7, Mar. 2014.
- [34] L. J. Allamandola, M. P. Bernstein, S. A. Sandford, and R. L. Walker, “Evolution of Interstellar Ices,” *Space Science Review*, vol. 90, pp. 219–232, Oct. 1999.
- [35] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks, and N. Uras-Aytemiz, “Ice structures, patterns, and processes : A view across the icefields,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, pp. 885–944, Apr. 2012.
- [36] Bossa, J.-B., Isokoski, K., de Valois, M. S., and Linnartz, H., “Thermal collapse of porous interstellar ice,” *Astronomy and Astrophysics*, vol. 545, p. A82, 2012.
- [37] R. S. Smith, J. Matthiesen, J. Knox, and B. D. Kay, “Crystallization kinetics and excess free energy of H₂O and D₂O nanoscale films of amorphous solid water,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 23, pp. 5908–5917, 2011.
- [38] R. S. Smith, N. G. Petrik, G. A. Kimmel, and B. D. Kay, “Thermal and nonthermal physiochemical processes in nanoscale films of amorphous solid water,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 45, no. 1, pp. 33–42, 2012.
- [39] R. A. May, R. S. Smith, and B. D. Kay, “The release of trapped gases from amorphous solid water films. i. “top-down” crystallization-induced crack propagation probed using the molecular volcano,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 10, pp. –, 2013.
- [40] R. Alan May, R. Scott Smith, and B. D. Kay, “The release of trapped gases from amorphous solid water films. ii. “bottom-up” induced desorption pathways,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 10, pp. –, 2013.
- [41] E. Dartois, “Interstellar ices,” *ASP Conference Series*, 2009.
- [42] L. Amiaud, J. H. Fillion, S. Baouche, F. Dulieu, A. Momeni, and J. L. Lemaire, “Interaction of D₂ with H₂O amorphous ice studied by temperature-programed desorption experiments,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 094702, Mar. 2006.
- [43] J. E. Elsila, J. P. Dworkin, M. P. Bernstein, M. P. Martin, and S. A. Sandford, “Mechanisms of amino acid formation in interstellar ice analogs,” *The Astrophysical Journal*, vol. 660, no. 1, p. 911, 2007.
- [44] N. Lerner, E. Peterson, and S. Chang, “The strecker synthesis as a source of amino acids in carbonaceous chondrites : Deuterium retention during synthesis,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57, no. 19, pp. 4713 – 4723, 1993.
- [45] C. Cleland and C. Chyba, “Defining ‘life’,” *Origins of life and evolution of the biosphere*, vol. 32, no. 4, pp. 387–393, 2002.

- [46] M. P. Bernstein, S. F. M. Ashbourn, S. A. Sandford, and L. J. Allamandola, "The lifetimes of nitriles (cn) and acids (cooh) during ultraviolet photolysis and their survival in space," *The Astrophysical Journal*, vol. 601, no. 1, p. 365, 2004.
- [47] N. Goldman, E. J. Reed, L. E. Fried, I.-F. William Kuo, and A. Maiti, "Synthesis of glycine-containing complexes in impacts of comets on early Earth," *Nature Chemistry*, vol. 2, pp. 949–954, Nov. 2010.
- [48] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, "Gromacs : Fast, flexible, and free," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1701–1718, 2005.
- [49] R. C. Rizzo and W. L. Jorgensen, "OPLS All-Atom Model for Amines : Resolution of the Amine Hydration Problem," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 20, pp. 4827–4836, 1999.
- [50] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the OPLS All-Atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 45, pp. 11225–11236, 1996.
- [51] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 19, pp. 5179–5197, 1995.
- [52] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones, "What ice can teach us about water interactions : a critical comparison of the performance of different water models," *ArXiv e-prints*, Jan. 2009.
- [53] J. L. F. Abascal and C. Vega, "A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 23, pp. –, 2005.
- [54] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández, and C. Vega, "A potential model for the study of ices and amorphous water : TIP4P/ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 23, pp. –, 2005.
- [55] M. Ferrario, M. Haughney, I. R. McDonald, and M. L. Klein, "Molecular dynamics simulation of aqueous mixtures : Methanol, acetone, and ammonia," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 7, 1990.
- [56] J. E. Straub and M. Karplus, "Molecular dynamics study of the photodissociation of carbon monoxide from myoglobin : Ligand dynamics in the first 10 ps," *Chemical Physics*, vol. 158, no. 2–3, pp. 221 – 248, 1991.
- [57] Q. Yang, Q. Xu, B. Liu, C. Zhong, and S. Berend, "Molecular simulation of CO₂/H₂ mixture separation in metal-organic frameworks : Effect of catenation and

Bibliographie

- electrostatic interactions," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, no. 5, pp. 781 – 790, 2009.
- [58] S. Swaminathan, R. J. Whitehead, E. Guth, and D. L. Beveridge, "A heuristic intermolecular potential function for formaldehyde-water based on ab initio molecular orbital calculations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, no. 24, pp. 7817–7822, 1977.
- [59] B. Collignon and S. Picaud, "Comparison between methanol and formaldehyde adsorption on ice : a molecular dynamics study," *Chemical Physics Letters*, vol. 393, no. 4–6, pp. 457 – 463, 2004.
- [60] V. Ballenegger, S. Picaud, and C. Toubin, "Molecular dynamics study of diffusion of formaldehyde in ice," *Chemical Physics Letters*, vol. 432, no. 1–3, pp. 78 – 83, 2006.
- [61] H. Schreiber and O. Steinhauser, "Molecular dynamics studies of solvated polypeptides : Why the cut-off scheme does not work," *Chemical Physics*, vol. 168, no. 1, pp. 75 – 89, 1992.
- [62] P. P. Ewald, "Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale," *Annalen der Physik*, vol. 369, no. 3, pp. 253–287, 1921.
- [63] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, "Particle mesh ewald : an n.log(n) method for ewald sums in large systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 12, pp. 10089–10092, 1993.
- [64] R. Hockney, S. Goel, and J. Eastwood, "Quiet high-resolution computer models of a plasma," *Journal of Computational Physics*, vol. 14, no. 2, pp. 148 – 158, 1974.
- [65] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 8, 1984.
- [66] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, "Canonical sampling through velocity rescaling," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 1, pp. –, 2007.
- [67] M. Parrinello and A. Rahman, "Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12, 1981.
- [68] S. Nosé and M. Klein, "Constant pressure molecular dynamics for molecular systems," *Molecular Physics*, vol. 50, no. 5, pp. 1055–1076, 1983.
- [69] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen, and J. G. E. M. Fraaije, "LINCS : A linear constraint solver for molecular simulations," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 18, no. 12, pp. 1463–1472, 1997.
- [70] *Computer Simulations of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987.

- [71] D. Frenkel and B. Smit, "Chapter 4 - molecular dynamics simulations," in *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)* (D. Frenkel and B. Smit, eds.), pp. 63 – 107, San Diego : Academic Press, second edition ed., 2002.
- [72] A. Perret, D. A. Bonhommeau, G. Liger-Belair, T. Cours, and A. Alijah, "CO₂ diffusion in champagne wines : A molecular dynamics study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 7, pp. 1839–1847, 2014.
- [73] S. Tazi, A. Botan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq, and B. Rotenberg, "Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 24, no. 28, p. 284117, 2012.
- [74] I. Gladich and M. Roeselova, "Comparison of selected polarizable and nonpolarizable water models in molecular dynamics simulations of ice Ih," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11371–11385, 2012.
- [75] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car, and M. Parrinello, "Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice," *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 4863–4872, Mar 1993.
- [76] D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A. K. Soper, "The local and intermediate range structures of the five amorphous ices at 80k and ambient pressure : A faber-ziman and bhatia-thornton analysis," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 19, pp. –, 2006.
- [77] N. J. English and J. S. Tse, "Thermal conduction and phonon propagation in pressure-amorphized ices," *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 184114, May 2011.
- [78] N. J. English and J. S. Tse, "Reversible pressure-induced crystal-amorphous structural transformation in ice Ih," *Chemical Physics Letters*, vol. 609, no. 0, pp. 54 – 58, 2014.
- [79] M. Seidl, T. Loerting, and G. Zifferer, "High-density amorphous ice : Molecular dynamics simulations of the glass transition at 0.3 GPa," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 11, pp. –, 2009.
- [80] J. S. Tse, D. D. Klug, M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, and J. Urquidi, "Investigation of the intermediate- and high-density forms of amorphous ice by molecular dynamics calculations and diffraction experiments," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 214107, Jun 2005.
- [81] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones, "What ice can teach us about water interactions : a critical comparison of the performance of different water models," *ArXiv e-prints*, Jan. 2009.
- [82] J. L. Aragones, E. G. Noya, J. L. F. Abascal, and C. Vega, "Properties of ices at 0 K : A test of water models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 15, pp. –, 2007.

Bibliographie

- [83] A. M. Saitta, T. Strassle, and S. Klotz, "Structural properties of the amorphous ices : an analysis in terms of distance ranked neighbors and angular correlations," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 8, pp. 3595–3603, 2006.
- [84] J. Wang and T. Hou, "Application of molecular dynamics simulations in molecular property prediction ii : Diffusion coefficient," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 16, pp. 3505–3519, 2011.
- [85] B. Hess, "Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 1, pp. 209–217, 2002.
- [86] R. Shevchuk and F. Rao, "note : Microsecond long atomistic simulation of supercooled water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 3, pp. –, 2012.
- [87] W. Kob, "Computer simulations of supercooled liquids and glasses," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 11, no. 10, p. R85, 1999.
- [88] F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia, and S. H. Chen, "Supercooled water and the kinetic glass transition," *Phys. Rev. E*, vol. 54, pp. 6331–6343, Dec 1996.
- [89] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, "Density effect on infrared spectrum for supercritical water in the low- and medium-density region studied by molecular dynamics simulation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 19, pp. –, 2012.
- [90] L. Onsager and L. K. Runnels, "Diffusion and relaxation phenomena in ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 50, no. 3, 1969.
- [91] Y. Gurikov, "Mechanism of self-diffusion in water," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 173–176, 1965.
- [92] S. P. Tiwari, N. Rai, and E. J. Maginn, "Dynamics of actinyl ions in water : a molecular dynamics simulation study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 8060–8069, 2014.
- [93] M. Garcia-Ratés, J.-C. de Hemptinne, J. B. Avalos, and C. Nieto-Draghi, "Molecular modeling of diffusion coefficient and ionic conductivity of CO₂ in aqueous ionic solutions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 9, pp. 2787–2800, 2012.
- [94] R. E. Zeebe, "On the molecular diffusion coefficients of dissolved , and and their dependence on isotopic mass," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, no. 9, pp. 2483 – 2498, 2011.
- [95] J. A. Morrone, K. E. Haslinger, and M. E. Tuckerman, "Ab initio molecular dynamics simulation of the structure and proton transport dynamics of methanol–water solutions†," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 8, pp. 3712–3720, 2006.

- [96] R. Gupta and A. Chandra, "An ab initio molecular dynamics study of diffusion, orientational relaxation and hydrogen bond dynamics in acetone–water mixtures," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 165, no. 0, pp. 1 – 6, 2012.
- [97] I. Gladich, W. Pfalzgraff, O. Marsalek, P. Jungwirth, M. Roeselova, and S. Neshyba, "Arrhenius analysis of anisotropic surface self-diffusion on the prismatic facet of ice," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 19960–19969, 2011.
- [98] A. Al-Halabi, H. J. Fraser, G. J. Kroes, and E. F. van Dishoeck, "Adsorption of CO on amorphous water-ice surfaces," *Astronomy and astrophysics*, vol. 422, no. 3, pp. 777–791, 2004.
- [99] L. J. Karssemeijer, A. Pedersen, H. Jonsson, and H. M. Cuppen, "Long-timescale simulations of diffusion in molecular solids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 10844–10852, 2012.
- [100] M. W. Lee and M. Meuwly, "Diffusion of atomic oxygen relevant to water formation in amorphous interstellar ices," *Faraday Discuss.*, vol. 168, pp. 205–222, 2014.
- [101] T. Ikeda-Fukazawa, K. Kawamura, and T. Hondoh, "Mechanism of molecular diffusion in ice crystals," *Molecular Simulation*, vol. 30, no. 13-15, pp. 973–979, 2004.
- [102] C. A. Varotsos and R. Zellner, "A new modeling tool for the diffusion of gases in ice or amorphous binary mixture in the polar stratosphere and the upper troposphere," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 6, pp. 3099–3105, 2010.
- [103] A. Demurov, R. Radhakrishnan, and B. L. Trout, "Computations of diffusivities in ice and CO₂ clathrate hydrates via molecular dynamics and Monte Carlo simulations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 702–709, Jan. 2002.
- [104] H. Cao, N. J. English, and J. M. D. MacElroy, "Diffusive hydrogen inter-cage migration in hydrogen and hydrogen-tetrahydrofuran clathrate hydrates," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 9, pp. –, 2013.
- [105] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, and D. T. Bowron, "Structures of High and Low Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 225503, June 2002.
- [106] H. J. Fraser, M. P. Collings, M. R. S. McCoustra, and D. A. Williams, "Thermal desorption of water ice in the interstellar medium," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 327, pp. 1165–1172, Nov. 2001.
- [107] S. A. Sandford and L. J. Allamandola, "The physical and infrared spectral properties of CO₂ in astrophysical ice analogs," *The Astrophysical Journal*, vol. 355, pp. 357–372, May 1990.

Bibliographie

- [108] P. A. Gerakines, W. A. Schutte, and P. Ehrenfreund, "Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices.," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 312, pp. 289–305, Aug. 1996.
- [109] J. Crank, *The mathematics of diffusion / by J. Crank*. Clarendon Press Oxford [England], 2nd ed. ed., 1975.
- [110] C. R. Daley, Z. Fakhraai, M. D. Ediger, and J. A. Forrest, "Comparing surface and bulk flow of a molecular glass former," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 2206–2212, 2012.
- [111] S.-C. Park, E.-S. Moon, and H. Kang, "Some fundamental properties and reactions of ice surfaces at low temperatures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 12000–12011, 2010.
- [112] O. Nasello, S. N. de Juarez, and C. D. Prinzio, "Measurement of self-diffusion on ice surface," *Scripta Materialia*, vol. 56, no. 12, pp. 1071 – 1073, 2007.
- [113] S. Nie, N. C. Bartelt, and K. Thürmer, "Observation of surface self-diffusion on ice," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 136101, Mar 2009.
- [114] K.-H. Jung, S.-C. Park, J.-H. Kim, and H. Kang, "Vertical diffusion of water molecules near the surface of ice," *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, pp. 2758–2764, Aug. 2004.
- [115] E. Congiu, M. Minissale, S. Baouche, H. Chaabouni, A. Moudens, S. Cazaux, G. Manico, V. Pirronello, and F. Dulieu, "Efficient diffusive mechanisms of O atoms at very low temperatures on surfaces of astrophysical interest," *Faraday Discuss.*, vol. 168, pp. 151–166, 2014.
- [116] S. M. George and F. E. Livingston, "Dynamic ice surface in the polar stratosphere," *Surface Review and Letters*, vol. 04, no. 04, pp. 771–780, 1997.
- [117] F. E. Livingston, G. C. Whipple, and S. M. George, "Diffusion of HDO into single-crystal H_2^{16}O ice multilayers : comparison with H_2^{18}O ," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 32, pp. 6127–6131, 1997.
- [118] H. Lu, S. A. McCartney, and V. Sadtchenko, "H/D exchange kinetics in pure and HCl doped polycrystalline ice at temperatures near its melting point : Structure, chemical transport, and phase transitions at grain boundaries," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 5, pp. –, 2009.
- [119] T. Takaoka, M. Inamura, S. Yanagimachi, I. Kusunoki, and T. Komeda, "Ammonia adsorption on and diffusion into thin ice films grown on Pt(111)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 9, 2004.
- [120] E. Park, D. H. Lee, S. Kim, and H. Kang, "Transport and surface accumulation of hydroniums and chlorides in an ice film. a high temperature (140–180 K) study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 41, pp. 21828–21835, 2012.

- [121] F. E. Livingston and S. M. George, "Diffusion kinetics of HCl hydrates in ice measured using infrared laser resonant desorption depth-profiling," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 21, pp. 5155–5164, 2001.
- [122] K. T. Gillen, D. C. Douglass, and M. J. R. Hoch, "Self-diffusion in liquid water to -31°C ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, no. 12, pp. 5117–5119, 1972.
- [123] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H.-D. Lüdemann, "Diffusion in supercooled water to 300 MPa," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 1128–1131, Sep 1987.
- [124] J. Matthiesen, R. S. Smith, and B. D. Kay, "Measuring diffusivity in supercooled liquid nanoscale films using inert gas permeation. ii. diffusion of Ar, Kr, Xe, and CH_4 through methanol," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 17, pp. –, 2010.
- [125] R. S. Smith, C. Huang, and B. D. Kay, "Evidence for Molecular Translational Diffusion during the Crystallization of Amorphous Solid Water," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 6123–6126, 1997.
- [126] S. M. McClure, E. T. Barlow, M. C. Akin, D. J. Safarik, T. M. Truskett, and C. B. Mullins, "Transport in amorphous solid water films : implications for self-diffusivity," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 36, pp. 17987–17997, 2006.
- [127] M. P. Collings, J. W. Dever, H. J. Fraser, M. R. S. McCoustra, and D. A. Williams, "Carbon monoxide entrapment in interstellar ice analogs," *The Astrophysical Journal*, vol. 583, no. 2, p. 1058, 2003.
- [128] M. E. Palumbo, "Infrared spectra and nature of the principal CO trapping sites in amorphous and crystalline H_2O ice," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 23, pp. 4298–4301, 1997.
- [129] T. Zubkov, R. S. Smith, T. R. Engstrom, and B. D. Kay, "Adsorption, desorption, and diffusion of nitrogen in a model nanoporous material. ii. diffusion limited kinetics in amorphous solid water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 18, pp. –, 2007.
- [130] N. Uras and J. P. Devlin, "Rate study of ice particle conversion to ammonia hemihydrate : hydrate crust nucleation and NH_3 diffusion," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 24, pp. 5770–5777, 2000.
- [131] S. J. Suresh and V. M. Naik, "Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 21, 2000.
- [132] J. Li, "Inelastic neutron scattering studies of hydrogen bonding in ices," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 16, 1996.

Bibliographie

- [133] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [134] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89–110, 1 1928.
- [135] V. Fock, "Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [136] C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems," *Phys. Rev.*, vol. 46, pp. 618–622, Oct 1934.
- [137] J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, "Theoretical models incorporating electron correlation," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 10, no. S10, pp. 1–19, 1976.
- [138] J. Cizek, "On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell type expansion using quantum field theoretical methods," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, no. 11, 1966.
- [139] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, "Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 14, no. 5, pp. 545–560, 1978.
- [140] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, "A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories," *Chemical Physics Letters*, vol. 157, no. 6, pp. 479 – 483, 1989.
- [141] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [142] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [143] P. A. M. Dirac, "note on exchange phenomena in the thomas atom," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, pp. 376–385, 7 1930.
- [144] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [145] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [146] L. A. Cole and J. P. Perdew, "Calculated electron affinities of the elements," *Phys. Rev. A*, vol. 25, pp. 1265–1271, Mar 1982.

- [147] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992.
- [148] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [149] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [150] K. Kim and K. D. Jordan, "Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 40, pp. 10089–10094, 1994.
- [151] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan 1988.
- [152] A. D. Becke, "Density functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.
- [153] Y. Zhao and D. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 120, no. 1-3, pp. 215–241, 2008.
- [154] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Assessment of density functionals for pi systems : Energy differences between cumulenes and poly-yne ; proton affinities, bond length alternation, and torsional potentials of conjugated polyenes ; and proton affinities of conjugated Schiff bases," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 35, pp. 10478–10486, 2006.
- [155] J. C. Slater, "Atomic shielding constants," *Phys. Rev.*, vol. 36, pp. 57–64, Jul 1930.
- [156] S. F. Boys, "Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 200, no. 1063, pp. 542–554, 1950.
- [157] S. Huzinaga, "Gaussian type functions for polyatomic systems. i," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no. 4, 1965.
- [158] T. H. Dunning, "Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first row atoms," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 7, pp. 2823–2833, 1970.
- [159] P. Hariharan and J. Pople, "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies," *Theoretica chimica acta*, vol. 28, no. 3, pp. 213–222, 1973.

Bibliographie

- [160] *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, ch. 29. 1986.
- [161] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, "Self consistent molecular orbital methods 25. supplementary functions for gaussian basis sets," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 7, 1984.
- [162] D. E. Woon and T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, 1993.
- [163] R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 9, 1992.
- [164] T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 2, 1989.
- [165] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning, "Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. iv. the classical barrier height of the $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ reaction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 10, 1994.
- [166] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, X. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, "Gaussian 09 Revision A.1,"
- [167] K. Fukui, "The path of chemical reactions - the IRC approach," *Accounts of Chemical Research*, vol. 14, no. 12, pp. 363–368, 1981.
- [168] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum mechanical continuum solvation models," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 8, pp. 2999–3094, 2005.
- [169] I. M. Hodge and C. A. Angell, "The relative permittivity of supercooled water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, no. 4, 1978.
- [170] M. S. Westley, G. A. Baratta, and R. A. Baragiola, "Density and index of refraction of water ice films vapor deposited at low temperatures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, no. 8, 1998.

- [171] R. D. Amos, N. C. Handy, P. J. Knowles, J. E. Rice, and A. J. Stone, "Ab-initio prediction of properties of carbon dioxide, ammonia, and carbon dioxide...ammonia," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 11, pp. 2186–2192, 1985.
- [172] K. R. Jorgensen, T. R. Cundari, and A. K. Wilson, "Interaction energies of CO₂-amine complexes : Effects of amine substituents," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 42, pp. 10403–10411, 2012.
- [173] G. Raspoet, M. T. Nguyen, M. McGarraghy, and A. F. Hegarty, "Experimental and theoretical evidence for a concerted catalysis by water clusters in the hydrolysis of isocyanates," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 63, no. 20, pp. 6867–6877, 1998.
- [174] E. Orestes, C. Machado Ronconi, and J. W. d. M. Carneiro, "Insights into the interactions of CO₂ with amines : a DFT benchmark study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 17213–17219, 2014.
- [175] H. Yamada, Y. Matsuzaki, T. Higashii, and S. Kazama, "Density functional theory study on carbon dioxide absorption into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol using a continuum solvation model," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 14, pp. 3079–3086, 2011.
- [176] H.-B. Xie, Y. Zhou, Y. Zhang, and J. K. Johnson, "Reaction mechanism of monoethanolamine with CO₂ in aqueous solution from molecular modeling," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 43, pp. 11844–11852, 2010.
- [177] T. Davran-Candan, "DFT modeling of CO₂ interaction with various aqueous amine structures," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 25, pp. 4582–4590, 2014.
- [178] J. Tossell, "Can two (environmental) wrongs make a right ? the reaction of anthropogenic waste CO₂ and NH₃ to form NH₂COOH," *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 692–695, 2011.
- [179] H. Park, Y. M. Jung, J. K. You, W. H. Hong, and J.-N. Kim, "Analysis of the CO₂ and NH₃ reaction in an aqueous solution by 2D IR COS : Formation of bicarbonate and carbamate," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 29, pp. 6558–6562, 2008.
- [180] X. Wang, W. Conway, D. Fernandes, G. Lawrance, R. Burns, G. Puxty, and M. Maeder, "Kinetics of the reversible reaction of CO₂(aq) with ammonia in aqueous solution," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 24, pp. 6405–6412, 2011.
- [181] Y.-J. Chen, M. Nuevo, J.-M. Hsieh, T.-S. Yih, W.-H. Sun, W.-H. Ip, H.-S. Fung, S.-Y. Chiang, Y.-Y. Lee, J.-M. Chen, and C.-Y. R. Wu, "Carbamic acid produced by the UV/EUV irradiation of interstellar ice analogs," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 464, no. 1, pp. 253–257, 2007.

Bibliographie

- [182] M. Nuevo, Y.-J. Chen, T.-S. Yih, W.-H. Ip, H.-S. Fung, C.-Y. Cheng, H.-R. Tsai, and C.-Y. Wu, "Amino acids formed from the UV/EUV irradiation of inorganic ices of astrophysical interest," *Advances in Space Research*, vol. 40, no. 11, pp. 1628–1633, 2007.
- [183] Y.-J. Chen, M. Nuevo, C.-C. Chu, Y.-G. Fan, T.-S. Yih, W.-H. Ip, H.-S. Fung, and C.-Y. Wu, "Photo-desorbed species produced by the UV/EUV irradiation of an H₂O :CO₂ :NH₃ ice mixture," *Advances in Space Research*, vol. 47, no. 9, pp. 1633–1644, 2011.
- [184] N. Rodríguez-Jeangros and J. Seminario, "Density functional theory and molecular dynamics study of the uranyl ion (UO₂)²⁺," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 20, no. 3, 2014.
- [185] H. Yamada and W. B. Person, "Absolute infrared intensities of the fundamental absorption bands in solid CO₂ and N₂O," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 8, 1964.
- [186] P. A. Gerakines, W. A. Schutte, J. M. Greenberg, and E. F. van Dishoeck, "The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures.," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 296, p. 810, Apr. 1995.
- [187] S. A. Sandford and L. J. Allamandola, "Condensation and vaporization studies of CH₃OH and NH₃ ices : Major implications for astrochemistry," *The Astrophysical Journal*, vol. 417, pp. 815–825, Nov. 1993.
- [188] O. Kerkhof, W. Schutte, and P. Ehrenfreund, "The infrared band strengths of CH₃OH, NH₃ and CH₄ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures," *ASTRONOMY & ASTROPHYSICS*, vol. 346, pp. 990–994, JUN 1999.
- [189] A. Fresneau, G. Danger, A. Rimola, P. Theule, F. Duvernay, and T. Chiavassa, "Trapping in water – an important prerequisite for complex reactivity in astrophysical ices : the case of acetone (CH₃)₂C=O and ammonia NH₃," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 443, no. 4, pp. 2991–3000, 2014.
- [190] D. Marx and J. Hutter, *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, ch. 13, pp. 301–449. NIC, Forschungszentrum Jülich, i ed., 2000.
- [191] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, and J. VandeVondele, "CP2K : atomistic simulations of condensed matter systems," *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 4, no. 1, pp. 15–25, 2014.
- [192] M. E. Tuckerman, "Ab initio molecular dynamics : basic concepts, current trends and novel applications," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 50, p. R1297, 2002.
- [193] R. P. Feynman, "Forces in Molecules," *Physical Review*, vol. 56, pp. 340–343, Aug. 1939.

- [194] B. G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, "A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme," *Molecular Physics*, vol. 92, no. 3, pp. 477–488, 1997.
- [195] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter, "Quickstep : Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach," *Computer Physics Communications*, vol. 167, no. 2, pp. 103 – 128, 2005.
- [196] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, "Separable dual-space gaussian pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 1703–1710, Jul 1996.
- [197] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, "Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn," *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 3641–3662, Aug 1998.
- [198] T. Frigato, J. VandeVondele, B. Schmidt, C. Schütte, and P. Jungwirth, "Ab Initio molecular dynamics simulation of a medium-sized water cluster anion : From an interior to a surface-located excess electron via a delocalized state," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 27, pp. 6125–6133, 2008.
- [199] C. Chipot and A. Pohorille, *Free Energy Calculations : Theory and Applications in Chemistry and Biology*. Springer Series in Chemical Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [200] M. Tuckerman, *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation*. Oxford Graduate Texts, OUP Oxford, 2010.
- [201] G. M. Torrie and J. P. Valleau, "Monte carlo free energy estimates using non-boltzmann sampling : Application to the sub-critical Lennard-Jones fluid," *Chemical Physics Letters*, vol. 28, no. 4, pp. 578 – 581, 1974.
- [202] E. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, and R. Kapral, "Constrained reaction coordinate dynamics for the simulation of rare events," *Chemical Physics Letters*, vol. 156, no. 5, pp. 472 – 477, 1989.
- [203] S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, and P. A. Kollman, "The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. i. the method," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 13, no. 8, pp. 1011–1021, 1992.
- [204] J. V. Eerden, W. Briels, S. Harkema, and D. Feil, "Potential of mean force by thermodynamic integration : Molecular-dynamics simulation of decomplexation," *Chemical Physics Letters*, vol. 164, no. 4, pp. 370 – 376, 1989.
- [205] Y. Zhang, H. Liu, and W. Yang, "Free energy calculation on enzyme reactions with an efficient iterative procedure to determine minimum energy paths on a combined *ab initio* QM/MM potential energy surface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 8, 2000.

Bibliographie

- [206] Q. Cui, "Combining implicit solvation models with hybrid quantum mechanical/molecular mechanical methods : A critical test with glycine," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 10, 2002.
- [207] H. Hu, Z. Lu, and W. Yang, "QM/MM minimum free-energy path : methodology and application to triosephosphate isomerase," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 3, no. 2, pp. 390–406, 2007.
- [208] K. Leung and S. B. Rempe, "*Ab initio* molecular dynamics study of glycine intramolecular proton transfer in water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 18, pp. –, 2005.
- [209] M. Brüssel, P. J. Di Dio, K. Muñiz, and B. Kirchner, "Comparison of free energy surfaces calculations from *Ab Initio* molecular dynamic simulations at the example of two transition metal catalyzed reactions," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, no. 2, p. 1389, 2011.
- [210] O. Ivchenko, P. Bachert, and P. Imhof, "Umbrella sampling of proton transfer in a creatine–water system," *Chemical Physics Letters*, vol. 600, no. 0, pp. 51 – 55, 2014.
- [211] A. Laio and M. Parrinello, "Escaping free-energy minima," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 20, pp. 12562–12566, 2002.
- [212] S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, 1984.
- [213] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molecular Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [214] M. Sprik and G. Ciccotti, "Free energy from constrained molecular dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 18, 1998.
- [215] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein, "On the Theory of the Brownian Motion," *Physical Review Online Archive (Prola)*, vol. 36, pp. 823–841, Sept. 1930.
- [216] B. Ensing, M. De Vivo, Z. Liu, P. Moore, and M. L. Klein, "Metadynamics as a tool for exploring free energy landscapes of chemical reactions," *Accounts of Chemical Research*, vol. 39, no. 2, pp. 73–81, 2006.
- [217] J. Rabone and E. López-Honorato, "Density functional theory metadynamics of silver, caesium and palladium diffusion at β -sic grain boundaries," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 458, no. 0, pp. 56 – 63, 2015.
- [218] T. I. Hasegawa and E. Herbst, "Three-phase chemical models of dense interstellar clouds : gas, dust particle mantles and dust particle surfaces," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 263, no. 3, pp. 589–606, 1993.
- [219] J. M. Hollis, F. J. Lovas, and P. R. Jewell, "Interstellar Glycolaldehyde : The First Sugar," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 540, pp. L107–L110, Sept. 2000.

- [220] A. J. Remijan, L. E. Snyder, B. A. McGuire, H.-L. Kuo, L. W. Looney, D. N. Friedel, G. Y. Golubiatnikov, F. J. Lovas, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, B. J. McCall, and J. M. Hollis, "Observational Results of a Multi-telescope Campaign in Search of Interstellar Urea [(NH₂)₂CO]," *The Astrophysical Journal*, vol. 783, p. 77, Mar. 2014.