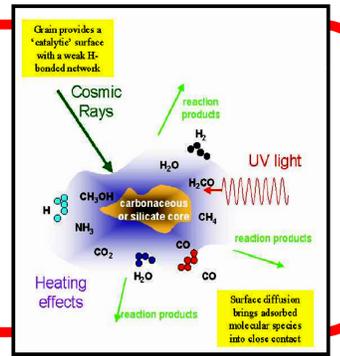


## Contexte

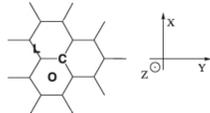
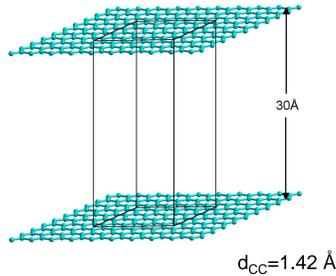
La plupart des modèles de grains proposés font intervenir des couches de natures différentes, principalement des composés réfractaires tels les silicates et les oxydes métalliques (mêlés avec du carbone graphitique [1]) ainsi que des glaces d'eau ou des revêtements carbonés recouvrant des particules minérales [2]. Selon les régions et l'évolution de la température, des nuages denses et froids aux régions de photodissociation, ces différentes strates peuvent se retrouver exposées à la phase gazeuse et donc doivent être considérées dans les mécanismes d'adsorption. Le cas des glaces d'eau, (intéressant pour la synthèse des COMs) est aujourd'hui le plus étudié [3]. Mais, lorsque la température s'élève, la glace est vaporisée et la sous-couche (carbonée ou silicatée) est mise à nu, ouvrant la possibilité de ré-adsorption des molécules de la phase gazeuse, voire d'un nouveau type de catalyse. Dans ce cadre, trois modèles de surface ont été étudiés : le **graphène**, la **glace d'eau** et la **silice hydroxylée**. Quelques exemples types illustrant l'importance du phénomène sont présentés.



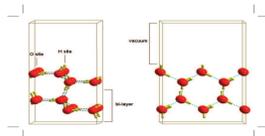
## Modélisation des grains

Le caractère infini des surfaces a été pris en compte par un modèle périodique reposant sur un développement en ondes planes permettant d'éviter les artefacts dus à l'utilisation de bases de dimensions finies [4].

### Graphène



### Glace d'eau



Surface de glace hexagonale apolaire composée de 2 bicouches [5].

### Silice hydroxylée



Surface (0001)

Quartz  $\alpha$   
Surface (1010) (chirale)

## Adsorption de H<sub>2</sub>

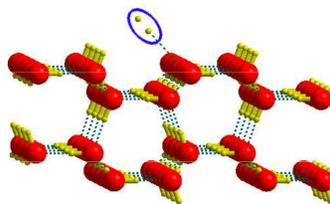
### Graphène

Site	à la surface		⊥ à la surface	
	Z <sub>m</sub>	ΔE	Z <sub>m</sub>	ΔE
O	3.23	-0.74	3.40	-0.76
C	3.52	-0.72	3.38	-0.74
L	3.52	-0.70	3.77	-0.74

Energie d'adsorption ΔE (kcal/mol) et distance d'équilibre Z<sub>m</sub> (Å) de H<sub>2</sub> sur une surface de graphène, selon la position et l'orientation de H<sub>2</sub> par rapport à la surface.

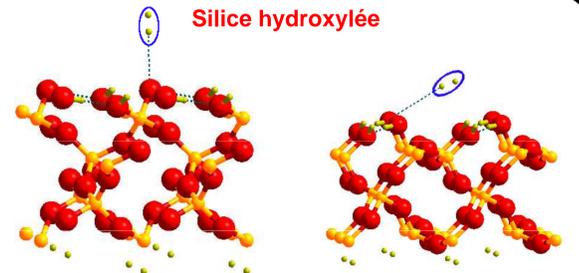
**Adsorption indépendante de l'orientation et de la position de H<sub>2</sub>.**  
 → **Formation d'une surcouche quasiment indépendante du support.**  
 → **Recouvrement optimum obtenu pour une distance entre molécules égale à celle du dimère.**

### Glace d'eau



ΔE = -2.24 kcal/mol

### Silice hydroxylée

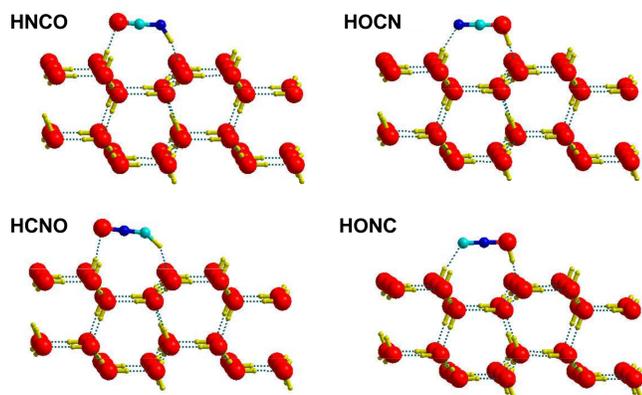


ΔE<sub>||</sub> = -0.50 kcal/mol  
ΔE<sub>⊥</sub> = -0.92 kcal/mol

ΔE = -1.37 kcal/mol

**Sur la glace et la silice, H<sub>2</sub> se positionne dans la direction de la paire libre d'un O de la surface.**  
 → **Les molécules de H<sub>2</sub> sont plus liées à la surface mais sans interaction entre elles.**  
 → **Recouvrement légèrement plus faible.**

## Adsorption de HNCO



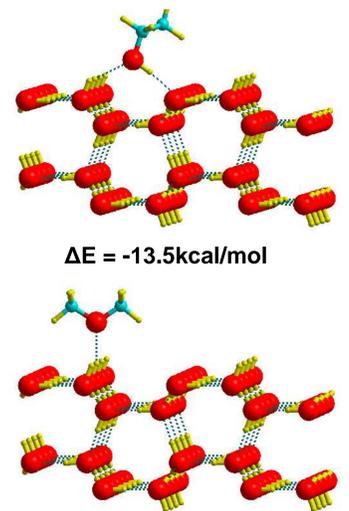
La force de l'interaction entre molécule et surface est liée à l'électronégativité de l'atome voisin de H

$$\chi_O > \chi_N > \chi_C$$

Isomère	Graphène	Glace d'eau	Silice (0001)	Silice (1010)
HNCO	-1.7	-14.3	-6.4	-7.1
HOCN	-4.3	-31.7	-10.8	-16.2
HCNO	-1.9	-11.3	-3.9	-5.4
HONC	-4.1	-27.9	-10.5	-14.7

**Quelle que soit la surface, HOCN et HONC ont une énergie d'adsorption plus grande que HNCO et HCNO.**  
 → **Ils seront plus facilement retirés de la phase gazeuse et leur abondance sous-estimée.**

## Ethanol



ΔE = -13.5 kcal/mol

ΔE = -8.5 kcal/mol

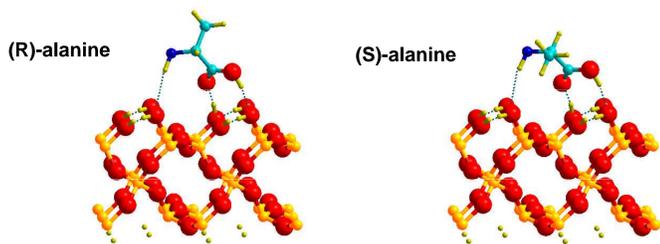
**L'éthanol s'adsorbe sur la glace à l'aide de deux liaisons hydrogène, alors que son isomère, le diméthyléther, n'en forme qu'une seule [6].**

## Alanine : adsorption spécifique des énantiomères

Dans le cadre de la recherche d'un mécanisme d'enrichissement énantiomérique, l'adsorption sélective de l'alanine R et S sur la surface (1010), **chirale**, de la silice a été étudiée.

La complexité de la surface et de la molécule engendre une grande diversité des sites d'adsorption.

→ Recherche automatisée des sites d'adsorption de l'alanine sur la surface et évaluation statistique de la différence R/S.



→ ΔE<sub>ads</sub> > 1 kcal.mole<sup>-1</sup> en faveur de l'énantiomère R (D)

Site	(%)	E <sub>ads</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )		ΔE <sub>ads</sub>
		(R)	(S)	
1	21.9	21.3	19.5	1.8
2	12.4	18.9	17.7	1.2
3	11.8	20.8	19.3	1.5
4	8.2	17.6	17.5	0.1
5	6.9	12.9	12.5	0.4
6	4.8	15.8	15.0	0.8
	66.0	19.0	17.8	1.2

## Références

- [1] J. S. Mathis, W. Ruml and K.H. Nordsieck, *ApJ*, **217**, 4251 (1977)
- [2] J.M. Greenberg, *Astrophys. Space Sci*, **39**, 9 (1976)
- [3] N. Watanabe and A. Kouchi, *Progress in Surface Science*, **83**, 439 (2008)
- [4] F. Pauzat, M. Lattalais, Y. Ellinger and C. Minot, *MNRAS*, **412**, 2729 (2011)
- [5] Casassa et al., *Chem. Phys. Lett.*, **409**, 110 (2005)
- [6] M. Lattalais, M. Bertin, H. Mokrane, et al., *A&A*, **532**, A12 (2011)

## Perspective : construction d'une base de données

. Les énergies d'adsorption de molécules simples, dont H<sub>2</sub> et HNCO précurseur de la liaison peptidique, ont été calculées sur les différentes surfaces possibles des grains interstellaires. Quelle que soit la surface, on montre que **l'énergie d'adsorption dépend du site d'adsorption sur la surface, du nombre et de la force des liaisons hydrogène formées.**

. Le fait que l'adsorption sur les grains de molécules de différentes familles fonctionnelles soit possible confirme **que les molécules indispensables à la formation des briques du vivant ont pu être adsorbées sur les corps parents des météorites** pendant la phase d'accrétion.

. Par ailleurs, l'étude de l'adsorption de l'alanine sur la silice tend à montrer que le **mécanisme d'adsorption énantiosélective** peut avoir contribué à **l'enrichissement chiral** des molécules retrouvées dans les météorites.

. L'accord observé entre les valeurs théoriques et les expériences de TPD réalisées au LPMAA et au LERMA-LAMAP (*cf. Affiche M. Bertin et al.*) nous a conduit à entreprendre **la construction d'une base de données des énergies d'adsorption, ouverte à la communauté pour la modélisation des processus chimiques à l'interface solide gaz.**

. Ce projet soutenu par une thèse débutée en Octobre 2012 **est ouvert à toute suggestion de nouvelle molécule à considérer dans cette démarche pluridisciplinaire.**

Les espèces (et leur isomères) étudiées ou en cours d'étude à ce jour sont : H, H<sub>2</sub>, OH, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCN, HCO, H<sub>2</sub>CO, HNCO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH et l'alanine.