Processus physico-chimiques induits par les rayonnements ionisants dans le milieu interstellaire. L'exemple des molécules carbonées de grande taille.

Aude Simon, Emmanuel Dartois, Fernand Spiegelman

▶ **To cite this version:**

Aude Simon, Emmanuel Dartois, Fernand Spiegelman. Processus physico-chimiques induits par les rayonnements ionisants dans le milieu interstellaire. L'exemple des molécules carbonées de grande taille.. L'Actualité Chimique, 2021, La chimie sous rayonnement, 460-461, pp.34-41. hal-03195166

HAL Id: hal-03195166
https://hal.science/hal-03195166

Submitted on 10 Apr 2021

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.

Processus physico-chimiques induits par les rayonnements ionisants dans le milieu interstellaire.

L'exemple des molécules carbonées de grande taille.

Physical-chemical processes induced by ionizing radiations in the interstellar medium.

The example of large carbonaceous molecules.

Aude Simon[1], Emmanuel Dartois[2], Fernand Spiegelman[1]

1. Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ), UMR5626 CNRS, Université Paul Sabatier (UT3), IRSAMC, Bât 3R1b4, 31062 Toulouse, France
2. Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), UMR8214, CNRS, Université Paris-Saclay Bât 520, 91405 Orsay, France

Résumé : Les interactions des rayonnements ionisants avec la matière interstellaire jouent un rôle important dans la physicochimie du milieu interstellaire. Les processus induits dépendent du type, de l'énergie et de l'intensité du rayonnement, ainsi que de la nature de la cible, qui peut être une molécule ou une entité de plus grande taille (grain carboné ou silicaté, éventuellement recouvert d'un manteau de glace), ou encore une molécule en interaction avec un grain. Cet article porte sur la simulation des processus électro-nucléaires induits dans le cas de molécules carbonées de plusieurs dizaines d'atomes, et notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui contiendraient une fraction significative du carbone cosmique. Nous introduisons brièvement les aspects théoriques permettant de décrire un certain nombre de ces processus, puis nous illustrons quelques mécanismes de réactivité unimoléculaire induite conduisant à l'isomérisation et/ou à la dissociation des HAP.

Mots clés : rayonnement ionisant, HAP, chimie quantique, dynamique électronique, dynamique moléculaire

Summary : The interactions of ionizing radiations with interstellar matter are expected to play a crucial role in the physics and chemistry of the interstellar medium. The induced processes depend on the type, energy and intensity of the radiation and of the chemical nature of the target, that can be either a molecule or a larger entity (a carbonaceous or silicate grain potentially covered with an icy mantle), or a molecule interacting with a grain. This article addresses the simulation of induced electronic and nuclear processes in the case of carbonaceous molecules of several tens of atoms, and in particular polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which may contain a significant fraction of cosmic carbon. We introduce some theoretical aspects developed to describe some of these mechanisms and then we illustrate long timescale reactivity processes such as isomerisation and dissociation observed for PAHs.

Keywords : ionizing radiation, PAH, quantum chemistry, nuclear and electronic dynamics.

Les processus physicochimiques se produisant dans milieu interstellaire (MIS) sont complexes et variés en raison de la diversité de ce milieu[1]. La matière dans le milieu interstellaire peut être soumise à des rayonnements ionisants et des particules très énergétiques, de nature et énergies variables (Figure 1). Ces particules sont suffisamment énergétiques pour "pénétrer" la matière, exciter le nuage électronique des atomes et molécules du MIS, et conduire à l'ionisation(d'où le nom de rayonnement ionisant). **Les processus**

[1] voir les références [1] et [2] pour des revues sur la diversité du MIS et les recherches pour avancer dans sa compréhension.

induits sont variés et dépendent du type et de l'énergie du rayonnement, ainsi que de la nature des cibles, qui peuvent être des molécules plus ou moins complexes, des grains, ou des molécules adsorbées sur des grains (Figure 2). Des efforts sont déployés par les expérimentateurs et les théoriciens pour avancer dans la compréhension de ces processus. Nous allons dans cet article illustrer quelques aspects des études portant sur les effets des rayonnements ionisants les moins énergétiques, impliquant des processus électro-nucléaires, sur la matière carbonée interstellaire par des approches de dynamique moléculaire et électronique. Nous évoquerons les processus physicochimiques mis en jeu, ainsi que les principes des méthodes utilisées pour les simuler à différentes échelles de temps. Nous détaillerons certains aspects théoriques et quelques exemples d'études de réactivité unimoléculaire - processus aux temps longs - pour des espèces carbonées de type hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) présentes dans le MIS[2].

Quelles sont les sources de rayonnement ionisant dans le MIS ? Avec quelle cible chimique interagissent-ils ? Quels sont les effets attendus ?

Il existe différents types de rayonnements ionisants interagissant avec la matière interstellaire incluant le rayonnement cosmique (~100 MeV/ua), les vents stellaires (~1 MeV/ua) et les photons de haute énergie émis dans l'UV lointain. Le rayonnement cosmique est constitué de particules chargées de haute énergie qui circulent dans le MIS. Il est principalement composé de noyaux atomiques de l'ensemble du tableau périodique, dominé en abondance par les protons et noyaux d'hélium, mais aussi d'ions plus lourds, moins

[2] pour une revue sur les études expérimentales et théoriques sur les dissociation des PAH d'intérêt astrophysique, voir la référence [7].

abondants, interagissant plus fortement avec la matière. Il contient également des électrons, ainsi que des positrons et antiprotons en faible abondance. Les énergies de ces particules varient du keV à plus de 10^{20} eV, mais la gamme d'énergie s'étendant typiquement du keV au GeV est celle où à la fois le flux de rayons cosmiques et le degré d'interaction avec les molécules et grains interstellaires dominent. (Figure 1) Le vent stellaire est un flux de plasma constitué essentiellement de protons et d'électrons qui sont éjectés de la haute atmosphère des étoiles. Enfin, les photons les plus énergétiques (dans le spectre de l'UV lointain) parcourant le MIS sont émis par les étoiles massives, ou les étoiles jeunes et chaudes, très actives.

Les rayonnements ionisants agissent dans le milieu diffus (de densité équivalente à quelques atomes d'hydrogène par cm^3), mais peuvent également pénétrer profondément dans les nuages moléculaires, régions les plus denses et les plus froides (de densité typiquement supérieure à 1000 atomes ou molécules d'hydrogène par cm^3) du milieu interstellaire, là ou d'autres rayonnements sont arrêtés en surface des nuages moléculaires. Les objets interagissant avec ce rayonnement peuvent être des espèces moléculaires ou des grains (silicatés ou carbonés) recouverts de glace d'eau, voire des espèces moléculaires adsorbées sur des glaces d'eau (Figure 2). Les rayonnements ionisants donnent lieu à une excitation du nuage électronique. Sous l'effet de l'interaction avec ce rayonnement, les électrons peuvent subir une excitation et, dans le cas des composants les plus petits (molécules, très petits grains), éventuellement être éjectés de la matière, conduisant à de l'ionisation qui peut être multiple, voire à une explosion coulombienne. Ces processus électroniques, rapides (échelle de la femtoseconde), ont des conséquences à plus longue échelle de temps sur les noyaux, conduisant à de la réactivité chimique : processus de fragmentation, de radiolyse et modification des phases de la matière (Figure 2). Ce rayonnement est également responsable

de la radiolyse des manteaux de glace interstellaire, il peut induire des changements structurels dans les solides (amorphisation des silicates interstellaires) et conduire à la pulvérisation (électronique) des surfaces des grains interstellaires. Ces derniers processus ne seront pas détaillés dans cet article. Nous nous focaliserons en effet sur la description au niveau microscopique – structure électronique quantique et dynamique moléculaire et électronique - de l'impact des rayonnements ionisants les moins énergétiques (c'est-à-dire n'affectant pas les électrons de cœur) sur les molécules carbonées de grande taille. Nous nous limiterons à la description des processus électroniques des couches externes mis en jeu, puis nous détaillerons les processus réactifs subséquents, isomérisation et dissociation, que nous avons mis en évidence pour un certain nombre de HAP.

Sous quelle forme est la matière carbonée du MIS ?

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant (0.5% en pourcentage massique) dans la voie lactée après l'hydrogène (73.9 %), l'hélium (24%), et l'oxygène (1%). Une fraction importante de ce carbone cosmique est contenue dans des molécules carbonées de grande taille de structures variées (nano-diamants, fullérènes, HAP, agrégats carbonés et hydrogéno-carbonés amorphes), ainsi que dans des grains de poussière (voir la référence [8] pour une revue à ce sujet). Notons que si une grande fraction du carbone cosmique (5-10%) serait contenue dans une « population » de HAP [9], aucun HAP spécifique (taille, stœchiométrie, forme, état de charge…) n'a été identifié à ce jour. Certaines signatures sur les spectres d'émission infra-rouge observés dans le MIS apparaissant comme des bandes plus larges appelées "plateaux" pourraient être attribuées à la présence de grains plus amorphes (Figure 3). Des grains de carbone amorphe hydrogénés sont également observés en absorption dans le milieu diffus [11]. Ces phases amorphes représentent probablement la majeure partie de l'abondance de la phase solide carbonée. Beaucoup d'interrogations demeurent sur la nature

précise des molécules et grains carbonés présents dans le MIS, et les travaux collaboratifs entre astronomes, astrophysiciens, physicochimistes expérimentateurs et théoriciens se poursuivent pour élucider la composition de la matière carbonée interstellaire. En outre, des questions se posent sur le lien entre ces différentes formes de la matière carbonée (voir Figure 1). Les petites molécules se forment-elle par destruction des plus gros grains (processus « top-down » [12]) ou les systèmes de plus grande taille se forment-ils par des processus de nucléation/agrégation à partir des plus petits (processus « bottom-up» [13])? **La contribution des rayonnements ionisants à ces processus n'est pas à exclure.**

Les études des effets des rayonnements ionisants en laboratoire requièrent

–(i)- des dispositifs expérimentaux (grands instruments) dédiés qui permettent la production de particules très énergétiques qui pourront interagir avec l'échantillon d'intérêt. Le développement et la mise en œuvre de telles expériences représentent de vrais défis.

-(ii)- des approches théoriques capables de décrire les différents processus et échelles de temps mises en jeu pour les systèmes étudiés. Nous allons ci-après préciser et illustrer les processus électro-nucléaires et les échelles de temps mis en jeu suite à l'interaction de particules chargées très énergétiques (mais les moins énergétiques parmi l'ensemble des rayonnements ionisants émis dans le MIS) avec un système moléculaire. Puis nous expliciterons quelques principes de base des approches théoriques développées pour traiter l'évolution temporelle des électrons de valence et celle des noyaux atomques, qui peuvent être couplées. Il faut souligner que les électrons de cœur peuvent aussi être excités, mais le traitement de ce type d'excitation requiert des approches spécifiques non traitées dans cet article. Enfin, nous terminerons par des exemples d'études théoriques, en partie couplées à des études expérimentales, concernant les processus de réactivité unimoléculaire, isomérisation et dissociation induite par collision de particules énergétiques sur les HAP.

Processus mis en jeu et échelles de temps

Cette section détaille les processus et les échelles de temps typiques relatives à une collision entre une particule et un sytème moléculaire isolé, illustrés sur l'exemple du buckminsterfullerène (Figure 4).

-(i)- La collision, les transferts d'énergie et de charge du projectile vers le système, suivis d'ionisation, éventuellement multiple, se déroulent à l'échelle de l'attoseconde (10^{-18} seconde). Le système après la collision possède une quantité d'énergie interne dont la distribution est difficile à connaître précisément, mais dont le maximum se situe plusieurs ordres de grandeur en dessous de l'énergie du projectile. Par exemple, si l'on considère la collision d'un ion H^+ accéléré avec une énergie de 100 keV avec une molécule de pyrène ($C_{16}H_{10}$), la distribution en énergie reçue par cette molécule aurait un maximum localisé autour de 20 eV (Figure 5).

-(ii)- Comment se répartit ensuite cette énergie dans les degrés de liberté électronique et nucléaires du système moléculaire ? Dans le cas des collisions les plus énergétiques, il y a excitation électronique [11]. La dynamique éléctronique est décrite par l'équation de Schrödinger dépendant du temps et le paquet d'onde électronique peut évoluer dans le temps à l'échelle de la femtoseconde (10^{-15} s).

-(iii)- L'énergie électronique est ensuite transférée aux noyaux par couplage rovibronique : on peut considérer que les mouvements électroniques et nucléaires sont couplés dans une fenêtre temporelle allant de la femtoseconde à la picoseconde (10^{-12} s). La résolution quantique du problème passe par des approches dites de « dynamique non adiabatique » dont les principes de base sont explicités ci-après. Le développement et les applications de ces approches représentent de véritables défis : une bonne description du spectre des états excités et du couplage entre les états est nécessaire pour avoir des résultats fiables. **En pratique, le choix**

de la méthode de simulation est déterminé par la nature chimique et la taille du système considéré.

-(iv)- Si l'on considère que toute l'énergie électronique est transférée sous forme d'énergie vibrationnelle au système par conversion interne (couplage rovibronique), le système étant isolé, plusieurs voies de relaxation de l'état électronique fondamental peuvent encore être envisagées : l'émission de photons IR pour qui ramène le système vers son état vibrationnel fondamental (ainsi, les bandes aromatiques infra-rouges sont observées dans de nombreuses régions du MIS et attribuées à la population HAP [9]), et les réactions unimoléculaires d'isomérisation et de dissociation. Notons que si le système est adsorbé sur un grain, l'énergie peut être transférée à l'environnement.

La description de ces processus requiert des approches spécifiques pour chacun d'entre eux. La modélisation de la collision, du transfert de charge/d'énergie et de la multi-ionisation est un enjeu pour la physique moléculaire et la chimie théorique, mais elle ne fait pas l'objet de cet article.

Quelques aspects de dynamiques électronique et nucléaire

La dynamique des systèmes atomiques et moléculaires requiert en principe la connaissance de l'évolution de la fonction d'onde du système $\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}, t)$ en fonction des coordonnées électroniques $\boldsymbol{r} = \{r_i\}$, nucléaires $\boldsymbol{R} = \{R_A\}$, et du temps, et donc la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour les noyaux et les électrons. Il est commode d'utiliser une représentation hiérarchisée dans laquelle la partie électronique de la fonction d'onde est déterminée pour des positions paramétriques des noyaux et la partie nucléaire est déterminée ensuite, comme dans l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui définit des surfaces de potentiel adiabatiques en fonction des coordonnées $\boldsymbol{R}$ sur lesquelles

la dynamique des noyaux est étudiée (dynamique BOMD ou adiabatique). Une grande variété d'approches adaptées au nombre de degrés de liberté permettent de décrire la structure électronique, elles sont résumées dans **l'Encadré 1**. En ce qui concerne la dynamique électro-nucléaire, il existe un certain nombre de situations dans lesquelles l'approche BOMD n'est pas valable. En effet, les degrés de liberté électroniques et nucléaires peuvent être fortement couplés, en particulier dans la dynamique des états excités au voisinage de régions où deux surfaces de potentiel sont proches comme les intersections coniques (régions de contact des surfaces de potentiel adiabatiques présentant un topologie conique, où les couplages non-adiabatiques sont grands et les transitions non-adiabatiques privilégiées). Des approches ont été développées afin de décrire ces couplages. Elles sont brièvement décrites dans **l'Encadré 2.**

Si les approches DFT et TDDFT (Encadré 1) permettent de simuler l'évolution dynamique de molécules relativement petites, lorsque les systèmes deviennent plus grands, même les calculs DFT se révèlent limités et ne permettent pas un échantillonnage statistiquement représentatif des conditions initiales et des temps de simulation suffisamment longs. Des approximations de la DFT ont été développées, en particulier la méthode Density Functional based Tight Binding (DFTB) qui repose sur l'utilisation d'une base minimale LCAO pour exprimer les orbitales et les éléments de matrice de l'hamiltonien Kohn-Sham, la paramétrisation des termes à deux corps, la négligence des termes à trois centres et plus, la paramétrisation des éléments de matrice à deux centres (voir la référence [29] et sa bibliographie pour une revue sur le développement et les applications de la DFTB). La DFTB peut s'avérer de 100 à 1000 fois plus rapide que la DFT. L'approche TDDFTB, le pendant de la TDDFT, a également été formulée [30] et des versions de dynamique de sauts de surfaces couplées électrons-noyaux entre états TDDFTB ont été développées par différents groupes, permettant notamment l'étude de la relaxation des états excités des HAP linéaires (Figure 8).

Finalement, bien qu'il ne soit pas exclu qu'après dépôt d'énergie, des processus de fragmentation directs ou indirects puissent intervenir dans les états excités, une approximation souvent admise est qu'après excitation, la relaxation électronique est rapide, et que le système se retrouve à l'état fondamental avec une redistribution vibrationnelle de l'excès d'énergie équi-répartie sur l'ensemble des modes. La fragmentation statistique peut alors être étudiée par dynamique moléculaire sur l'état électronique fondamental. La section suivante est dédiée à l'illustration de ce type de dynamique pour l'étude de la dissociation des HAP d'intérêt astrophysique.

Dynamique BOMD : isomérisations et dissociations de HAP

Les systèmes de type HAP de quelques dizaines d'atomes se retrouvent dans l'état fondamental (vibrationnellement excité) après une centaine de fs typiquement. En partant de cette hypothèse, nous avons effectué des simulations BOMD "en vol" intensives. A l'instant t=0, le HAP possède une énergie interne sous forme vibrationnelle de plusieurs dizaines d'eV. L'objectif est d'obtenir des rapports de branchement de voies de dissociation, et des comparaisons de cinétiques de dissociation pour des HAP de différentes tailles pour différentes valeurs d'énergies internes. Les énergies typiques utilisées sont dans la gamme 20-40 eV, ce qui se situe autour du maximum de la distribution d'énergie transférée à une molécule de pyrène (Figure 5). Ces travaux sont novateurs dans la mesure où l'on s'approche d'une statistique en prenant explicitement en compte la structure électronique. Ceci est possible grâce à l'approche DFTB présentée ci-dessus. Une statistique impliquant des milliers de trajectoires de l'ordre de 100-500 ps peut être mise en œuvre, impliquant des calculs d'énergie et de gradient pour plusieurs centaines de millions de géométries. Pour une étude donnée, les conditions initiales diffèrent par la distribution initiale - aléatoire- de l'énergie

vibrationnelle dans les différents modes de vibrations.[3] Les pertes de H, H_2 et C_2H_2 sont observées, voies typiques d'une fragmentation « statistique » des HAP où l'énergie a le temps de se répartir selon une loi de Boltzmann dans les différents modes de vibration [28]. Nous avons mis en évidence que ces fragmentations sont souvent précédées de migrations d'hydrogène [33], ou des modifications du squelette carboné [34] affectant essentiellement les cycles les plus externes, conduisant notamment à la formation de cycles à 5. Nous avons ainsi analysé des familles de réactions d'isomérisation observées dans le cas de HAP compacts dans différents états de charges telles que la formation de fonctions de type "fulvène" ou encore de chaines éthyle libre [34]. Ces conclusions semblent également valables pour des HAP présentant des structures moins régulières comme le dibenzopyrène [35]. Les simulations BOMD/DFTB de la Figure 9 montrent que l'isomère AL du cation dibenzopyrène possédant initialement une énergie interne de 27 eV sous forme vibrationnelle perd H, H_2 et C_2H_2 en 500 ps. Comme on le voit sur la figure, ces fragmentations sont précédées par des isomérisations, migrations d'hydrogène, formation de chaines hydrocarbonées latérales et de cycles à 5. Ce type d'approche permet la détermination de chemins de réaction « réels » au cours de la dynamique, sans *a priori,* quelle que soit l'énergie, contrairement aux méthodes de calculs de chemins réactionnels de moindre énergie qui, dans le cas de la réactivité des HAP, peut se révéler une tâche ardue [36].

Les pertes de H, H_2 et C_2H_2 sont les fragments neutres formés lors d'apports d'énergie modérés. Lorsque l'apport d'énergie augmente les systèmes peuvent "exploser" et conduire à la formation simultanée de petits fragments carbonés tels que ceux reportés sur la Figure 10 b.

[3] Les simulations présentées dans cet article sont effectuées dans l'ensemble microcanonique (NVE). Notons que les simulations de dynamique moléculaires peuvent être effectuées dans différents ensembles, canonique (NVT), grand canonique (NVμ), (NVP). Le choix de l'ensemble doit être adapté au problème traité.

Par les simulations BOMD/DFTB, n'importe quelle valeur d'énergie sous forme vibrationnelle peut être incorporée dans le système initial. Ainsi, afin de comparer nos résultats théoriques avec des résultats expérimentaux de collision d'une molécule de pyrène avec un proton d'une centaine de keV, nous avons effectué environ 1.5 milliers de simulations BOMD/DFTB de 500 ps où le cation pyrène, initialement dans son état fondamental, voit son énergie interne augmenter sous forme vibrationnelle selon la distribution représentée sur la Figure 5. L'énergie est ensuite redistribuée dans tous les modes selon une statistique Boltzmanienne puis il y a fragmentation si l'énergie est suffisante. La nature et la taille des fragments formés dépendent du temps et de l'énergie interne initiale (Figure 10). Le spectre de masse calculé est comparé au spectre de masse expérimental obtenu suite à la collision d'une molécule de pyrène avec un proton d'une centaine de keV (Figure 11). Les espèces détectées dans l'expérience peuvent être multi-chargées alors que les spectres simulés reproduisent uniquement les abondances des mono-cations. En prenant en compte ces différences inhérentes aux méthodes utilisées, l'accord expérience/théorie est cependant très satisfaisant. Cela signifie que l'hypothèse de notre modèle théorique - conversion interne (due aux couplages non-adiabatiques ro-vibroniques) rapide - est valable et que les surfaces de potentiel DFTB décrivant les espèces hydrocarbonées sont raisonnables [14].

L'approche utilisée dans les cas de HAP est généralisable à d'autre systèmes en raison de la transférabilité des surfaces de potentiel DFTB, ce qui n'est pas toujours le cas des approches champ de force, moins coûteuses en terme de temps de calculs, où les interactions sont décrites par des potentiels analytiques. Ainsi, il sera intéressant par la suite d'appliquer ce type d'approches à d'autres systèmes d'intérêt astrophysique comme les molécules

prébiotiques environnées, en interaction avec de la glace par exemple[4]. Cependant, l'hypothèse d'une conversion interne rapide et totale vers l'état fondamental,n'est pas toujours vérifiée. De nombreux phénomènes aux plus courtes échelles de temps notamment la population d'états électroniques "à transfert de charge" peuvent induire des fragmentations qu'une simple dynamique BOMD/DFTB ne peut pas décrire.

Le développement de stratégies multi-échelles multi-méthodes couplant des approches de dynamique dans les états excités (Ehrenfest /TSH) pour décrire les processus aux temps courts et des approches de dynamique BOMD dans l'état fondamental pour traiter les événements aux temps longs, représente un enjeu de taille pour les méthodologistes. La perspective ambitieuse étant la description de l'ensemble des phénomènes temps court/temps long affectant les systèmes de grande taille et/ou environné sous irradiation[5].

[4] ANR-19-CE29-0011 " Réactivité Utrarapide de Biomolécules sous Irradiation" RUBI, coordinateur : A. de la Lande (LCP, Orsay)

[5] ANR-19-CE29-0011 " Réactivité Utrarapide de Biomolécules sous Irradiation" RUBI, coordinateur : A. de la Lande (LCP, Orsay)

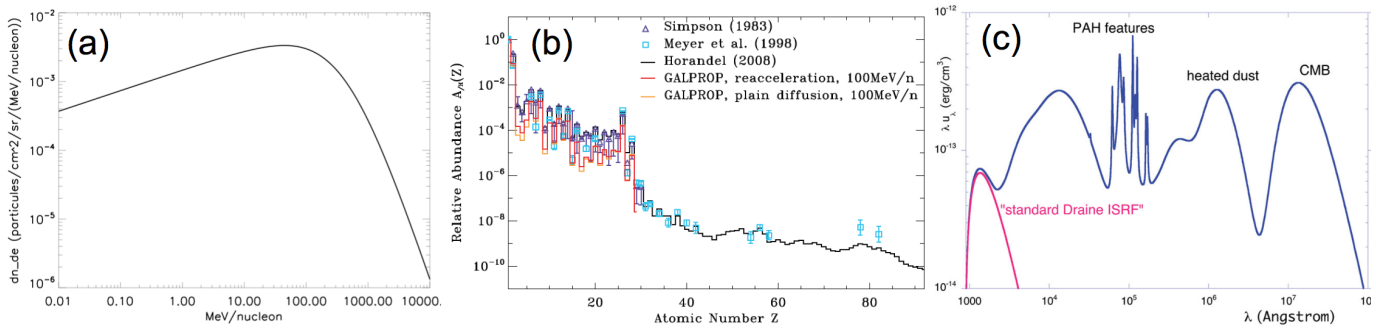
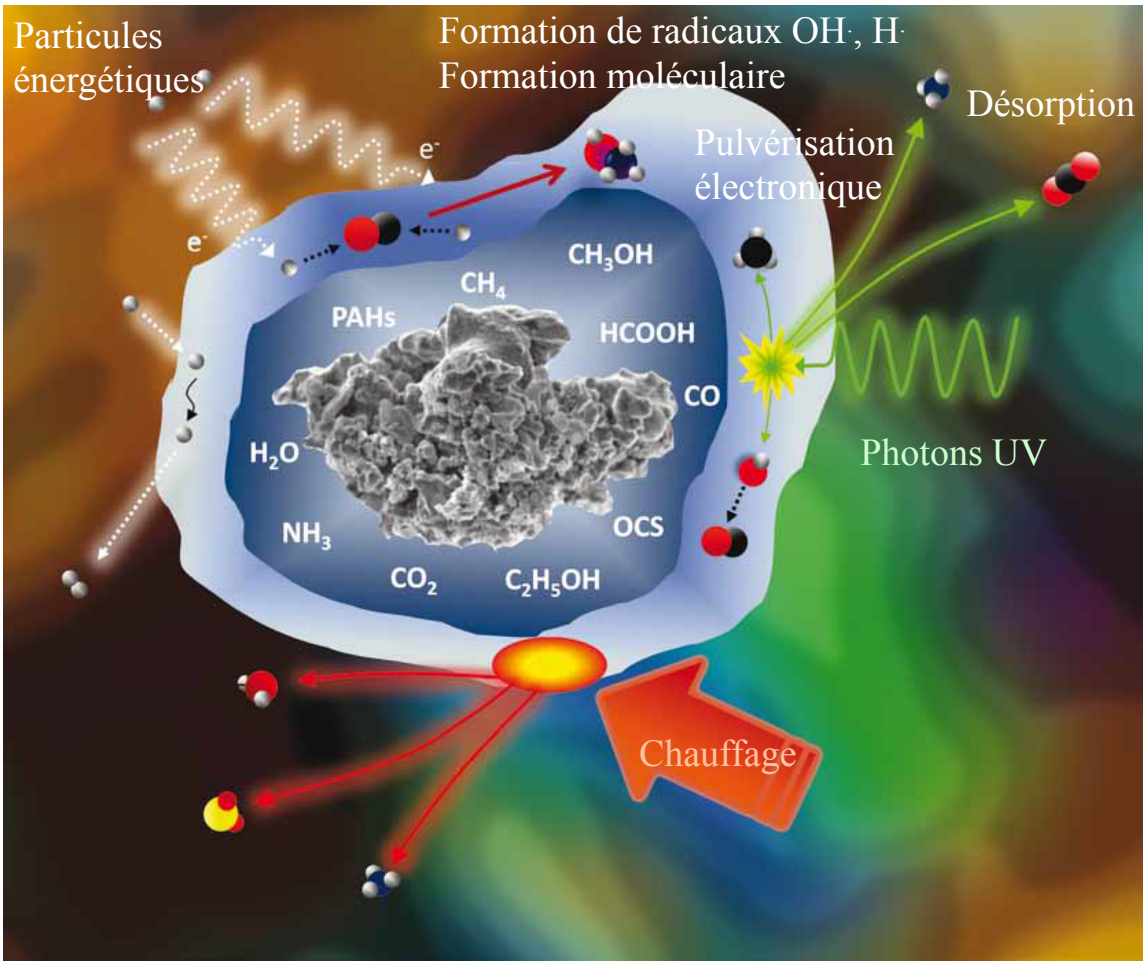
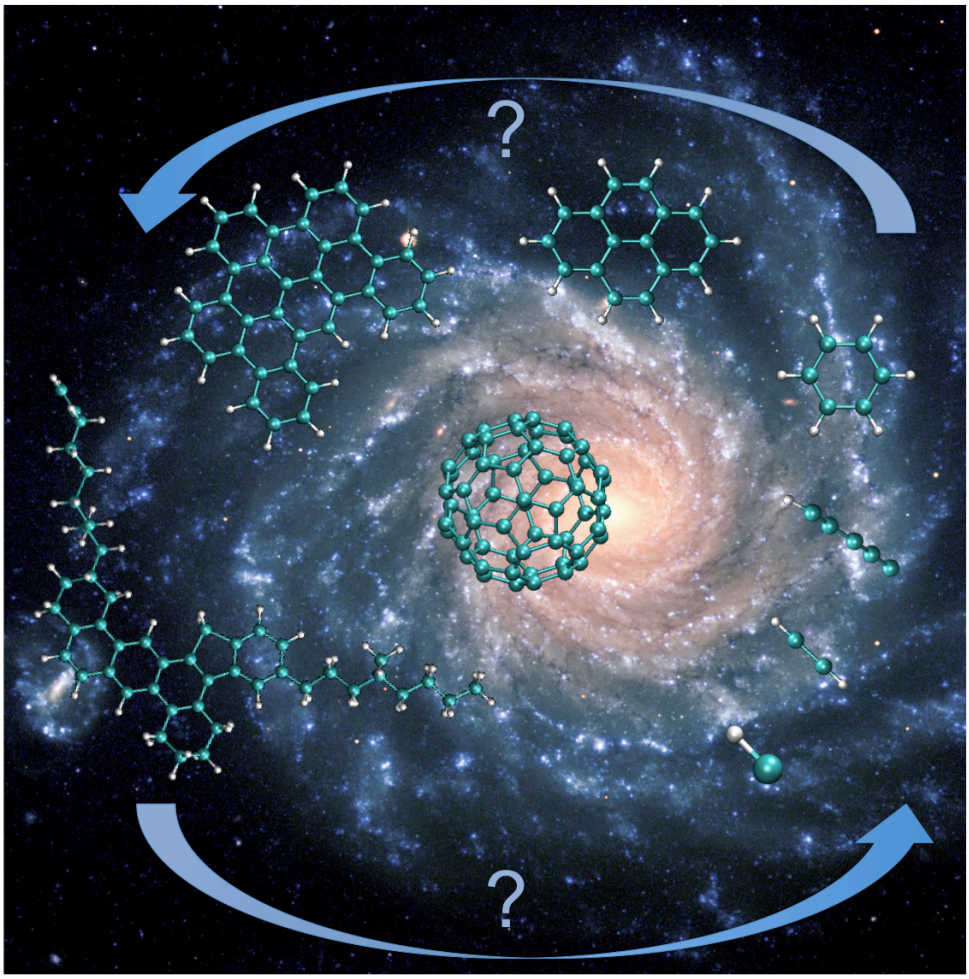


Figure 1 (a) Flux différentiel de rayons cosmiques typique pour les protons dans le milieu interstellaire en fonction de leur énergie en MeV par nucléon (adapté de la référence [3] avec la permission d'Astronomy & Astrophysics, © ESO). La forme de la distribution devrait être similaire au premier ordre pour les autres particules constituant les rayons cosmiques; leur flux différentiel peut être obtenu en multipliant la forme par leur abondance relative. (b) Abondance des éléments dans le rayonnement cosmique en fonction de leur numéro atomique Z, à des énergies d'environ 0,1-1 GeV/nucléon, d'après les modèles de propagation galactique, et normalisée à l'hydrogène ([4] et références citées dans ce document, avec la permission d'Astronomy & Astrophysics, © ESO). (c) Modèle représentant la distribution typique des photons galactiques, également appelée champ de rayonnement interstellaire standard (ISRF), de l'ultraviolet sous vide (VUV) au domaine submillimétrique, avec les contributions des étoiles massives dans le flux VUV, des étoiles de la séquence principale dans le visible, des bandes d'émission des HAP dans le proche et le moyen infra-rouge, des grains de poussière chauffés de l'infra-rouge moyen à lointain, et la contribution du fond diffus cosmologique dans le domaine microonde [5].


Particules
énergétiques
Formation de radicaux OH·, H·
Formation moléculaire
Désorption
Pulvérisation
électronique
e⁻
e⁻
CH3OH
CH4
PAHs
HCOOH
CO
H2O
NH3
OCS
CO2
C2H5OH
Photons UV
Chauffage



(a)

(b)

Figure 2 (a) Vue d'ensemble des processus induits par le rayonnement sur un grain interstellaire, avec un cœur carboné ou silicaté recouvert de glace (adapté de la référence [6] avec permission des sociétés propriétaires de PCCP). b) Prototypes de structures carbonées présentes dans le milieu interstellaire (fullérènes, HAP, HAP possédant des chaines aliphatiques, benzène, petites chaines carbonées) et image de la grande galaxie spirale NGC 1232 (Crédit ESO, https://www.eso.org/public/france/images/eso9845d/)

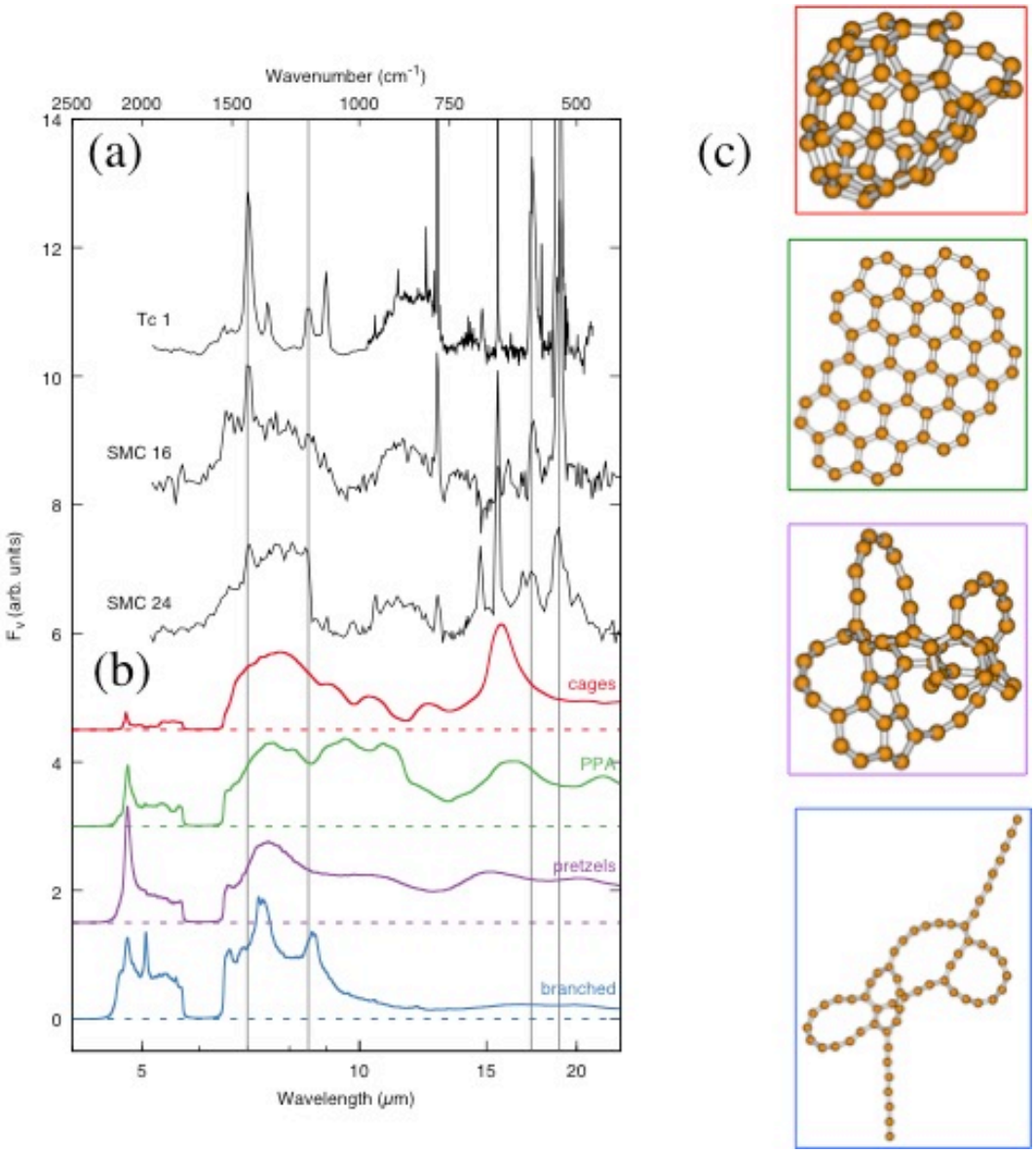


Figure 3. (a) Spectres d'émission de nébuleuses planétaires riches en carbone et en hydrogène où HAP et fullérènes ont été détectés. (b) Spectres d'émission modélisés de populations d'agrégats carbonés - familles d'isomères du buckminsterfullérène C_{60} - dans différents degrés d'amorphisation. Ces familles sont définées par des paramètres structuraux (sphéricité) et électroniques (fraction de carbones hybridés sp^2). (c) Exemple de structure pour chaque famille : cage (rouge), « flakes » ou « planar polycyclic aromatics « (PPA, green), violet (bretzels) et structures « branchées » (bleu). La famille des cages pourrait contribuer au plateau observé dans la région 6-9 μm (adaptée de la référence [10] avec la permission d'Astronomy & Astrophysics, © ESO).

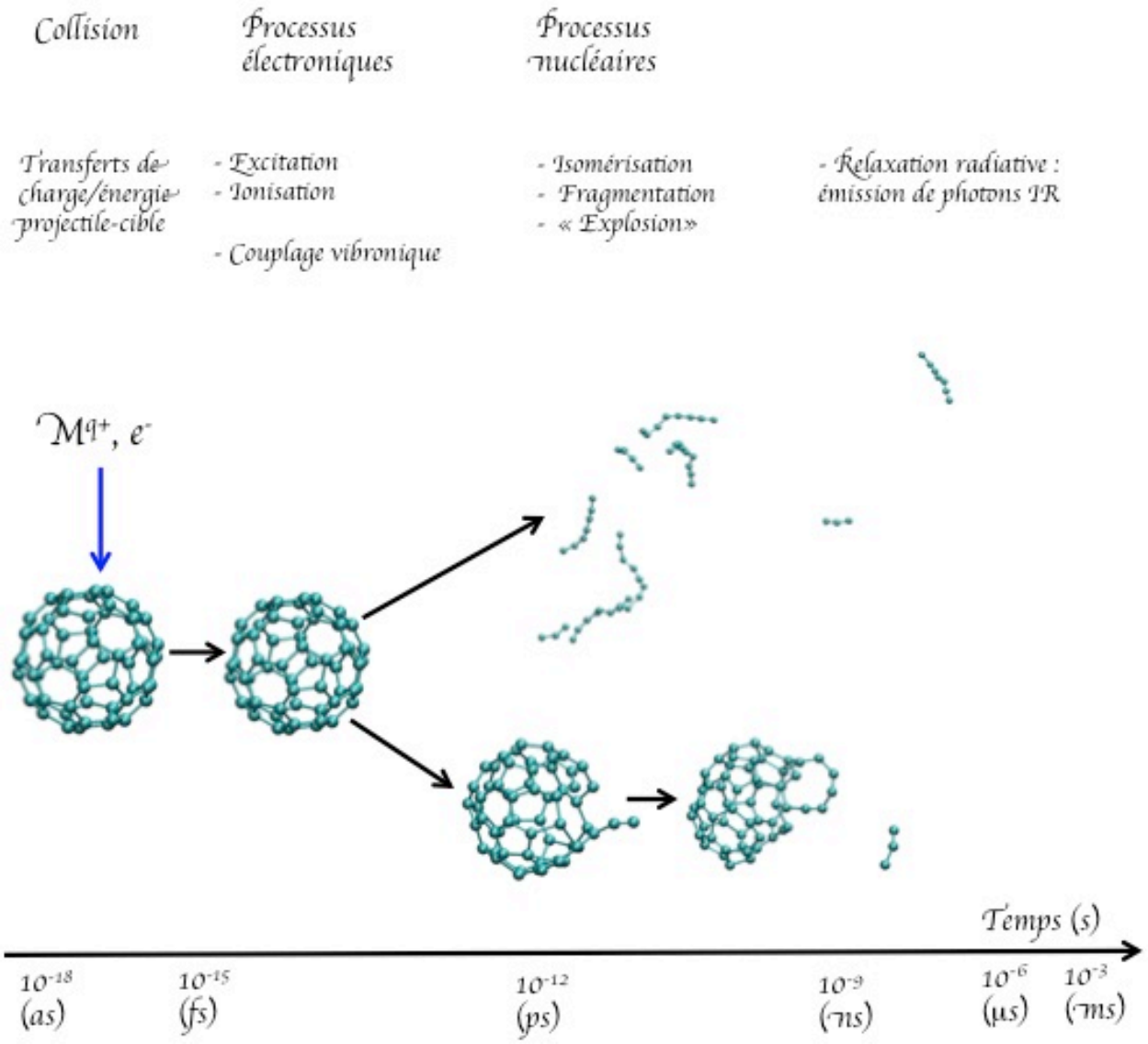


Figure 4 : Processus et échelles de temps typiques pour les molécules carbonées de grande taille (quelques dizaines d'atomes).

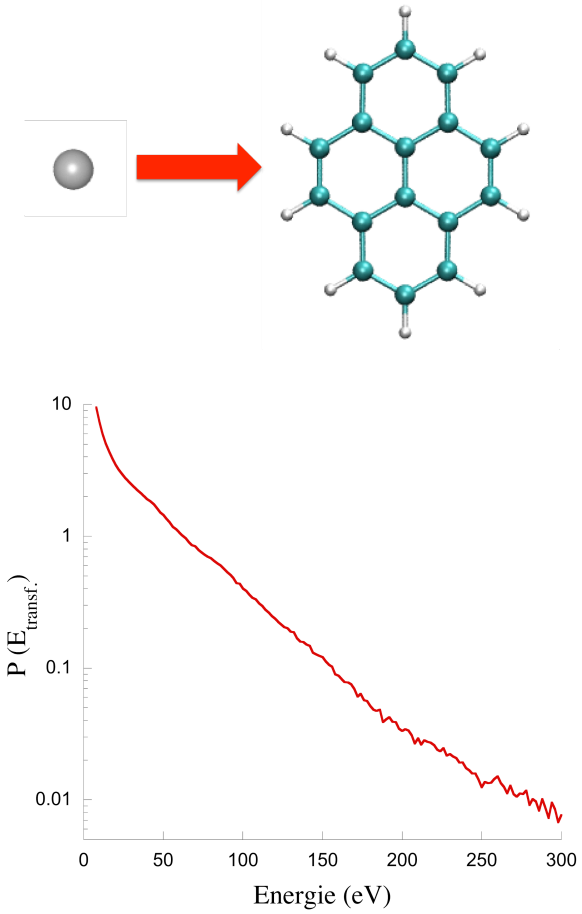


Figure 5 Distribution de l'énergie (échelle logarithmique, en %) simulée à partir d'un modèle de collision atomistique [14] transférée aux molécules de pyrène après collision avec un proton accéléré avec une énergie de 100 keV. La distribution obtenue résulte des simulations de millions de collisions effectuées pour différents paramètre d'impact et différentes orientations de la molécule du pyrène par rapport à la trajectoire du projectile.

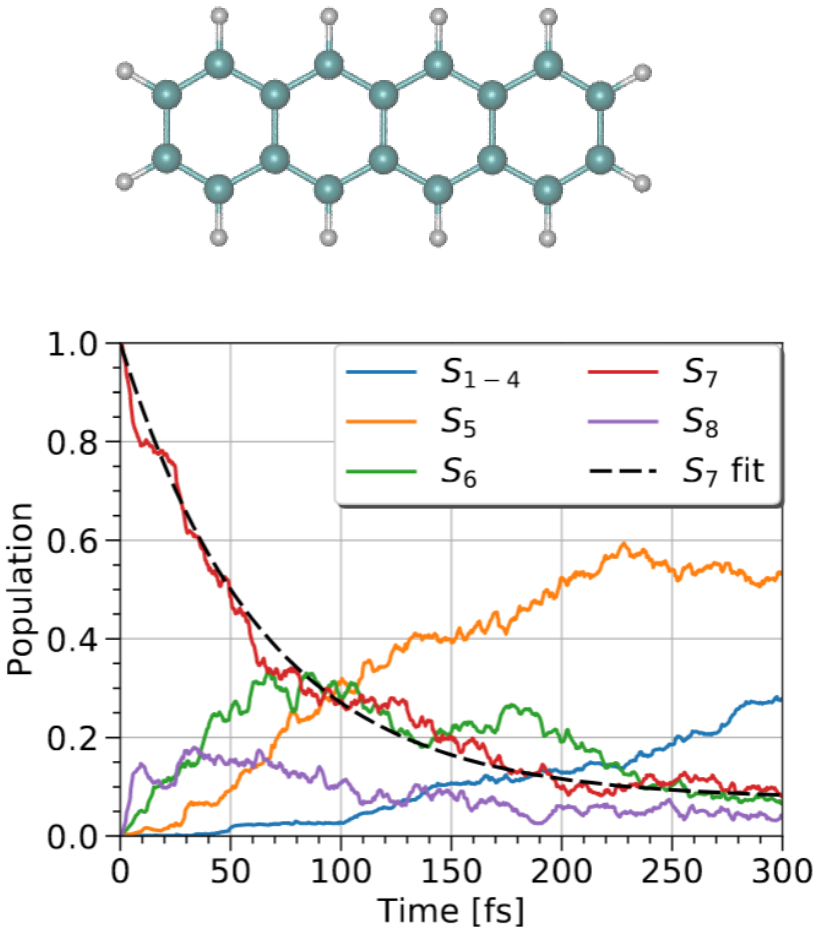


Figure 8 Relaxation électronique de la molécule de tetracène initialement excitée dans son état le plus brillant « S_7 » (7ème état électronique excité singulet de spin), adaptée de la référence [31], avec permission des sociétés propriétaires de PCCP.

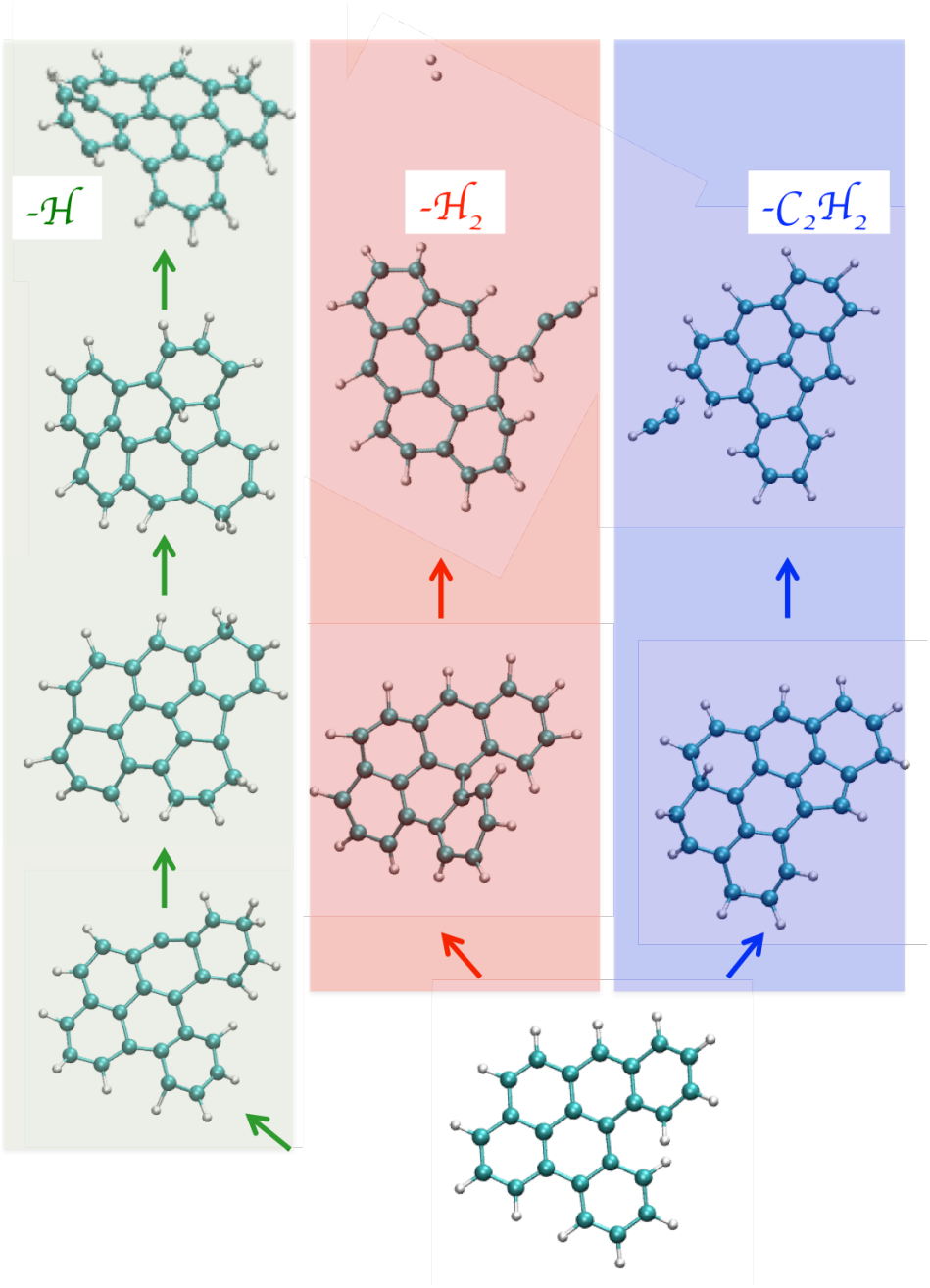
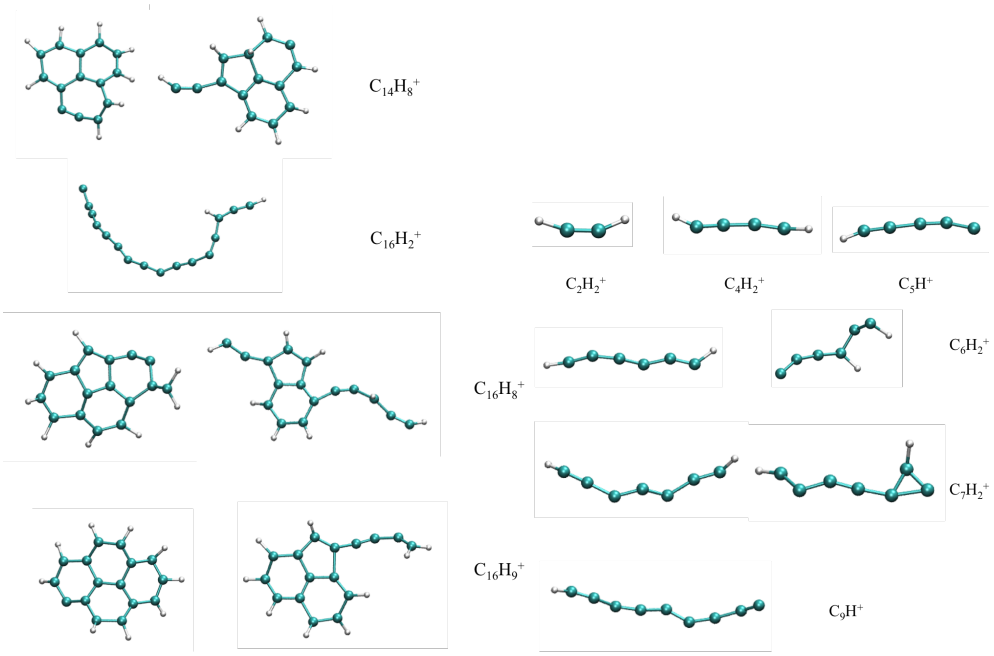


Figure 9. Instantanés issus de trois trajectoires de 500 ps (choisies parmi une centaine de trajectoires) calculées avec l'approche BOMD/DFTB (pas de temps δt = 0.1 fs) conduisant à la dissociation de l'isomère AL du cation dibenzopyrène selon les trois voies de fragmentation statistique majoritaires : perte de H (vert), de H_2 (rouge), de C_2H_2 (bleu). L'énergie interne initiale est de 27 eV.



(a) (b)

Figure 10 Géométries des ions fragments issus de la dissociation du cation pyrène (simulations BOMD/DFTB extraites de la référence [14]) (a) aux énergies les plus basses et (b) aux énergies plus élevées tirées aléatoirement dans la distribution représentée sur la Figure 5

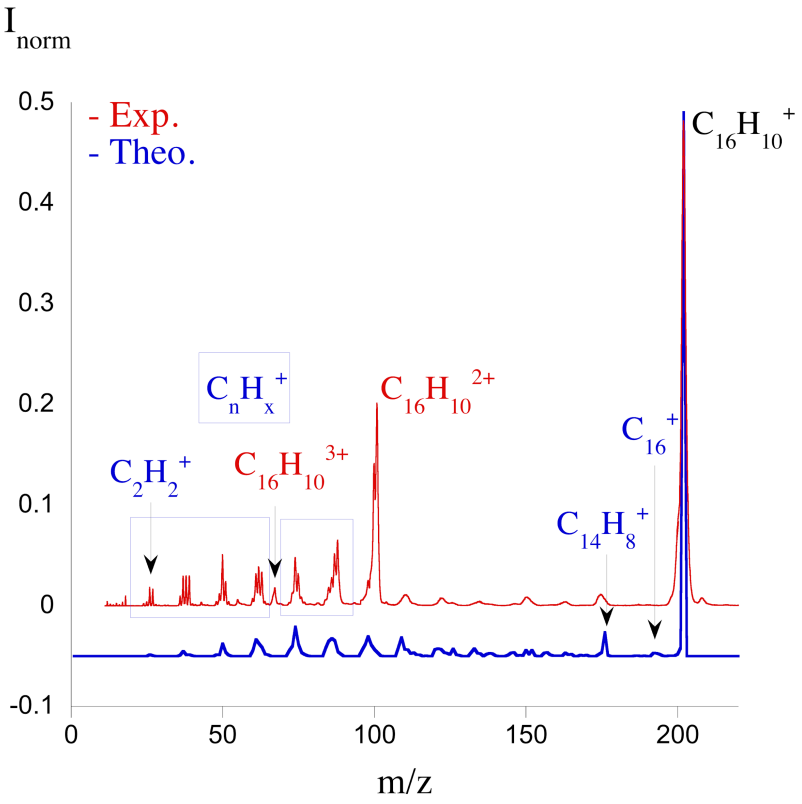


Figure 11 Comparaison entre spectres de masse théoriques (bleu) et expérimentaux (rouge) pour la dissociation du pyrène à "haute" énergie, normalisés par rapport à l'intensité totale pour l'ensemble des rapports masse-sur-charge m/z (adapté de la référence [14]).

Références

[1] Chiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., d'Hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires. A la recherche des molécules du vivant ?, *L' Act. Chim.*, **2005,** *n°283*, 12

[2] Leach S., Amouyal E., Dossier "Molécules interstellaires et photochimie dans l'espace", *L' Act. Chim.*, **2008,** *n°315*

[3] Shen C. J., Greenberg J. M. , Schutte W. A. , van Dishoeck, E. F., Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds., *Astron. Astrophys.*, **2004**, *415*, 203.

[4] Godard M., Féraud G., Chabot M., Carpentier Y.,⋆, Pino T., Brunetto R., Duprat J., Engrand C., Bréchignac P., d'Hendecourt L., Dartois E., Ion irradiation of carbonaceous interstellar analogues : Effects of cosmic rays on the 3.4 µm interstellar absorption band,

Astron. Astrophys., **2011**, *529*, A146.

[5] Roueff E., Ruaud,M., Le Petit F., Godard B., Le Bourlot J. Diffuse Cloud Models: Successes and Challenges. *Proceedings of the International Astronomical Union*, **2013**, *9* (S297), 311.

[6] Burke D. J. Brown W. A. Ice in space: surface science investigations of the thermal desorption of model interstellar ices on dust grain analogue surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010, *12*, 5947**

[7] Simon A., Rapacioli M., Energetic processing of PAHs: isomerisation and dissociation, in Springborg, M., Joswig, J.-O. (Eds.), "Chemical Modelling". Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2018,** 195–216

[8] Dartois E., Interstellar Carbon Dust, *J. Carbon Res.*, **2019**, *5*, 80

[9] Tielens, A.G.G.M., Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **2008**, *46*, 289

[10] Dubosq C., Falvo C., Calvo F., Rapacioli M., Parneix P., Pino T., Simon A., Mapping the structural diversity of C_{60} carbon clusters and their infrared spectra, *Astron. Astrophys.*, **2019,** *625*, L11.

[11] Allen D.A., Wickramasinghe D.T., Diffuse interstellar absorption bands between 2.9 and 4.0 μm. *Nature*, **1981**, *294*, 239

[12] Jones, A.P., Dust evolution, a global view: II. Top-down branching, nanoparticle fragmentation and the mystery of the diffuse interstellar band carriers, *R. Soc. Open Sci.* **2016**, *3*, 160223.

[13] Dunk P. W., Kaiser N. K., Hendrickson C. L., Quinn J. P., Ewels C. P., Nakanishi Y., Sasaki Y., Shinohara H., Marshall A. G., Kroto H. W., Closed network growth of fullerenes., *Nat. Commun.,* **2012**, *3*, 855

[14] Simon A., Champeaux J. P., Rapacioli M., Moretto Capelle P., Gadéa F. X., Sence M., Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons at high energy: MD/DFTB simulations versus collision experiments: Fragmentation paths, energy distribution and internal conversion: test on the pyrene cation, *Theor. Chem. Acc.,* **2018**, *137*, 106

[15] Gatchell M., Zettergren H., Knockout driven reactions in complex molecules and their clusters, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, **2016**, *49*, 162001

[16] Beck M., The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets, *Phys. Rep.*, **2000**, *324*, 1–105.

[17] Tokmachev A.M., Boggio-Pasqua M., Bearpark M.J., Robb M.A., Photostability via Sloped Conical Intersections: A Computational Study of the Pyrene Radical Cation, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 10881

[18] Marciniak A., Despré V., Barillot T., Rouzée A., Galbrait, M.C.E., et al. XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 7909

[19] Burke K., Perspective on density functional theory, *J. Chem. Phys.*, 2012, *136*, 150901

[20] Gao C.-Z., Dinh P.M., Klüpfel P., Meier C., Reinhard P.-G., Suraud E.,. Strong-field effects in the photoemission spectrum of the C60 fullerene, *Phys. Rev. A*, **2016**, *93*, 022506

[21] Ehrenfest P., "Bemerkung uber die angenaherte Gultigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik", *Z. Phys.*, **1927**, *45*, 455

[22] Gao C.-Z., Wang J., Wang F., Zhang F.-S., Theoretical study on collision dynamics of $H^+ + CH_4$ at low energies, *J. Chem. Phys.* , **2014**, *140*, 054308.

[23] Dinh P.M., du Bourg L.B., Gao C.-Z., Gu B., Lacombe L., *et al*. On the Quantum Description of Irradiation Dynamics in Systems of Biological Relevance, in: Solov'yov, A.V. (Ed.), Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy. *Springer International Publishing, Cham*, **2017**, pp. 277–309

[24] Rizzi V., Todorov T.N., Kohanoff J.J., Correa A.A., Electron-phonon thermalization in a scalable method for real-time quantum dynamics, Phys. Rev. B**, 2016**, *93*, 024306.

[25] Janeček I., Cintavá S., Hrivňák D., Kalus R., Fárník,M., Gadea, F.X., Postionization fragmentation of rare-gas trimers revisited with new theoretical approaches. *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131, 114306

[26] Tully, J.C. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* , **1990**, *93*, 1061

[27] Casida M.E., Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids, J. *Mol. Struct. THEOCHEM*, **2009**, *914*, 3

[28] Stojanović L., Aziz, S.G., Hilal R.H., Plasser F., Niehaus T.A., Barbatti M., Nonadiabatic Dynamics of Cycloparaphenylenes with TD-DFTB Surface Hopping. *J. Chem. Theory Comput.*, **2017**, *13*, 5846

[29] Spiegelman F., Tarrat N., Cuny J., Dontot L., Posenitskiy E., Martí C., Simon A., Rapacioli M., Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters, *Adv. Phys. X*, **2020**, *5*, 1710252

[30] Niehaus T.A., Suhai S., Della Sala F., Lugli P., Elstner M., Seifert G., Frauenheim Th., Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory., *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 085108

[31] Posenitskiy E., Rapacioli M., Lepetit B., Lemoine D., Spiegelman F., Non-adiabatic molecular dynamics investigation of the size dependence of the electronic relaxation in polyacenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 12139

[32] Simon A., Rapacioli M., Rouaut G., Trinquier G., Gadéa F.X., Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons: molecular dynamics studies, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.,* **2017,** *375*, 20160195

[33] Trinquier G., Simon A., Rapacioli M., Gadéa F. X., PAH chemistry at eV internal energies. 1. H-shifted isomers, *Mol. Astrophys.*, **2017**, *7*, 27

[34] Trinquier G., Simon A., Rapacioli M., Gadéa F. X., PAH chemistry at eV internal energies. 2. Ring alteration and dissociation, Mol. Astrophys., **2017**, *7*, 37

[35] Rodriguez Castillo S., Simon A., Joblin C., Investigating the importance of edge-structure in the loss of H/H_2 of PAH cations: The case of dibenzopyrene isomers, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2018**, *429*, 189

[36] Solano E. A., Mayer P. M., A complete map of the ion chemistry of the naphthalene radical cation? DFT and RRKM modeling of a complex potential energy surface, *J. Chem. Phys.,* **2015**, *143*, 104305.

Encadré 1

Approches de structure/dynamique électroniques

Afin de décrire la dynamique dans les états électroniques excités, les approches entièrement quantiques et *ab initio* avec fonctions d'ondes électroniques et description quantiques des noyaux sont en principe les plus précises mais très gourmandes en temps de calcul et donc souvent encore réservées aux petits systèmes moléculaires. Le calcul des surfaces et propriétés électroniques peut être effectué avec des méthodes fondées sur l'interaction de configuration, telles que les méthodes CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field), RASSCF (Restricted Active Space Self Consistent Field), CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory at the 2nd order), méthode des fonctions de Green (ADC pour Algebraïc Diagrammatic Construction) ou encore la théorie de la réponse dans le formalisme « Coupled Cluster ». Un certain nombre d'études par paquets d'ondes quantiques nucléaires ont ainsi été réalisées sur les systèmes carbonés, en particulier avec la méthode Multi-Configurational Time-Dependent Hartree (MCTDH) [16] pour la dynamique quantique des noyaux, parfois avec des modèles vibroniques paramétrés sur des calculs *ab initio*. La plupart se sont intéressées essentiellement à la relaxation des premiers états excités à travers les intersections coniques (voir par exemple la référence [17]). Cependant, les progrès de ces méthodes ont récemment permis d'étudier la relaxation depuis des états électroniques situés environ 12 eV au-dessus de l'état fondamental dans des molécules de naphtalène et d'anthracène [18].

Depuis les années 1990, la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme une méthode de choix pour le traitement du problème électronique dans les grands systèmes moléculaires ou dans les matériaux. Dans ce formalisme privilégiant la densité électronique totale $\rho(\boldsymbol{r})$, l'énergie électronique est une fonctionnelle de la densité

$E[\rho(r)]$. La solution pratique s'obtient à partir de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham h^{KS}:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_N(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho(r)]\right)\varphi_k = \mathcal{E}_k\varphi_k$$

qui doit être résolue de façon autocohérente pour obtenir les énergies $\mathcal{E}_k$ et les orbitales de Kohn Sham φ_k qui déterminent la densité :

$$\rho(r) = \sum_k |\varphi_k(r)|^2$$

L'hamiltonien électronique de Kohn-Sham comprend l'énergie cinétique électronique, le potentiel v_N exercé par les noyaux sur le nuage électronique, le potentiel électronique coulombien et le potentiel d'échange-corrélation v_{xc}. Ce dernier potentiel dérive de la contribution d'échange-corrélation dans la fonctionnelle de l'énergie totale dont seules des approximations sont connues à l'heure actuelle. Cette méconnaissance limite l'universalité des approches DFT, caractérisées par une zoologie de fonctionnelles [19] dont les applications sont conditionnées par une étape préalable de validation sur des systèmes connus.

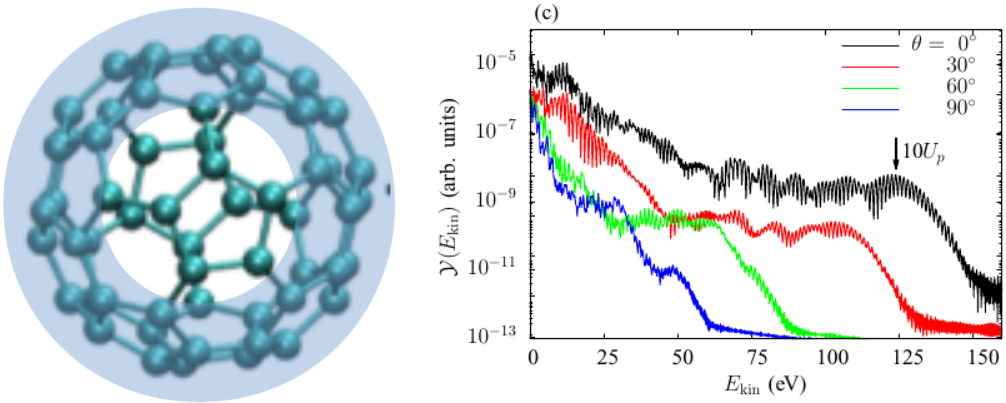
En supposant les noyaux fixes, la dynamique électronique peut être étudiée grâce à la résolution de l'équation de Kohn-Sham dépendant du temps (TDDFT) :

$$i\hbar\frac{\partial\varphi_k(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = (h^{KS}[\rho(\boldsymbol{r},t)] + v_{ext}(\boldsymbol{r},t))\varphi_k(\boldsymbol{r},t)$$

où v_{ext} est un potentiel extérieur perturbant le système

A titre d'exemple de dynamique électronique sur un système carboné sous irradiation, nous pouvons mentionner les études de Gao et al. [20] décrivant les mécanismes d'ionisation en champ laser intense du buckminsterfullérène C_{60} afin de caractériser les états d'ionisation atteints et de déterminer les spectres en énergie des électrons et leur dépendance angulaire

(Figure 6). Il s'agit de processus qui ont lieu à des échelles de temps très court (domaine attoseconde) où seule la dynamique électronique est concernée. Seuls sont ici pris en compte les électrons de valence de C_{60}, les cœurs ioniques C^{4+} étant représentés par une densité positive continue en couche circumsphérique (modèle du jellium).



(a) (b)

Figure 6 (a) Vue schématique de la densité de charges positive du jellium pour C_{60} (b) Spectres de photo-électrons après excitation de C_{60} par une impulsion laser (énergie 1.36 eV, largeur temporelle 24 fs, Intensité $1{,}6*10^{14}$ W/cm2), en fonction de l'énergie des électrons et de l'angle de déviation de leur trajctoire (couleurs) (adapté de la Gao et al. [20], copyright American Physical Society)

Encadré 2

Dynamique électro-nucléaires pour les systèmes à grand nombre de degrés de libertés

Pour ce qui est de la dynamique des noyaux dans les systèmes à grand nombre de degrés de liberté nucléaires et lorsque l'évolution porte le système loin des régions où l'approximation harmonique est valide (réactivité, fragmentation, multifragmentation), la dynamique quantique est souvent remplacée par l'approximation classique. Dans le cas de l'équation Kohn-Sham dépendant du temps, la dynamique des noyaux peut être décrite dans la formulation de Ehrenfest [21] :

$$M_A \frac{\partial^2 \boldsymbol{R}_A}{\partial t^2} = -\nabla_A E[\rho(\boldsymbol{r}, t)]$$

déterminant l'évolution des noyaux dans le potentiel moyen correspondant au paquet d'onde électronique à chaque instant. Ce type de dynamique permet de décrire l'évolution couplée des électrons et des noyaux.

A titre d'illustration de l'application de cette approche, nous pouvons citer les travaux de Gao et al. [22] qui ont simulé la fragmentation induite par la collision avec des protons de la molécule CH_4 et ont calculé les pertes d'énergie du proton et les probabilités des diverses voies de fragmentation. La Figure 7 illustre les différences entre une simulation adiabatique (BO) dans l'état fondamental et la prise en compte des processus adiabatiques étudiés dans le modèle d'Ehrenfest. Cependant les auteurs notent que la comparaison avec l'expérience reste insatisfaisante.

L'inconvénient principal de la dynamique d'Ehrenfest est qu'elle ne fait intervenir la propagation que sur une surface de potentiel moyenne (unique pour chaque jeu de conditions initiales) qui ne correspond pas aux états stationnaires du système. Ce défaut existe pour des configurations compactes du système collisionnel, mais il est particulièrement crucial dans les zones de dissociation. La dynamique d'Ehrenfest est en effet incapable de décrire

correctement les voies ouvertes vers les canaux de fragmentation énergétiquement accessibles et le bilan cinétique attribué aux fragments peut se révéler sévèrement faussé. Certaines approches ont été proposées pour éliminer ces défauts [24,25].

D'autres théories de dynamique classique-quantique développée, également implémentées dans le cadre de la DFT, ne présentent pas ce défaut. C'est le cas de la méthode Trajectory Surface Hopping (TSH) de Tully [26] qui propage des trajectoires classiques sur les états adiabatiques, entrecoupées de sauts entre états. Les états électroniques excités adiabatiques du systèmes peuvent être obtenus dans la théorie de la réponse linéaire de la Fonctionnelle de la Densité par transformée de Fourier du dipôle associée à l'évolution temporelle du paquet d'onde électronique dans les équations de la TDDFT [27]. Les surfaces de potentiel étant connues, la dynamique est propagée classiquement par morceau sur les surfaces excitées adiabatiques TDDFT. La probabilité de saut d'une trajectoire sur l'état *i* vers un état *j* pendant l'intervalle $\Delta\tau$ à un temps donné est déterminée par

$$p_{i\to j} = \max[0, -2\Delta\tau \frac{Re\left(c_i^*(\tau)c_j(\tau)\right)}{|c_i|^2} D_{ij}(\tau))]$$

où $|c_i|$est la population électronique d'un état i au cours de la propagation de la dynamique Ehrenfest du paquet d'onde électronique entre deux sauts et D_{ij} le couplage non adiabatique entre les deux états le long de la trajectoire [28].

Notons que la dynamique Ehrenfest ou la dynamique TSH combinées à la TDDFT peuvent se propager "en vol", c'est à dire qu'elle ne présupposent pas le calcul et éventuellement la représentation analytique des surfaces de potentiels, des gradients et des couplages non adiabatiques qui sont déterminées au fil de la trajectoire. Elles favorisent des calculs sans a priori ni sur la forme des surfaces, ni sur la localisation des intersections

coniques, ni sur les régions géométriquement explorées au long de la dynamique.

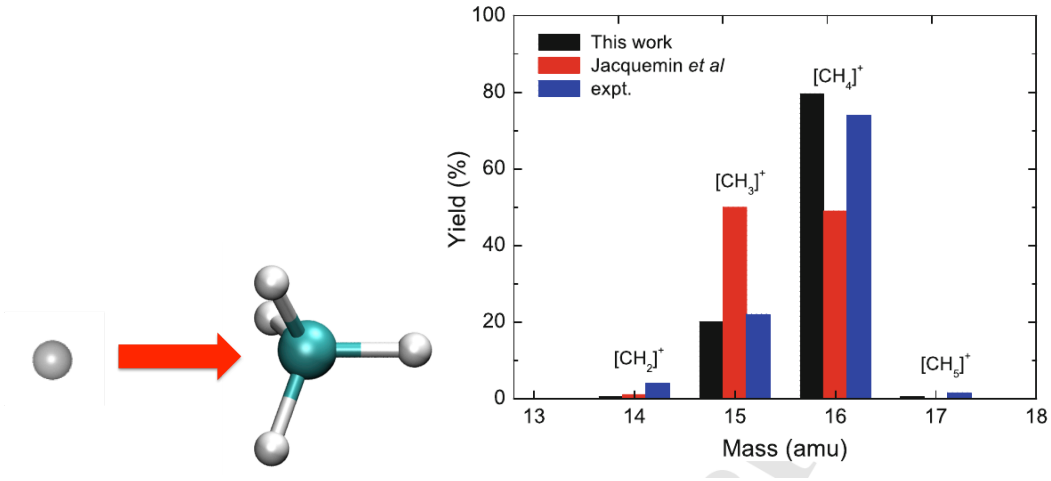


Figure 7 Population des canaux de fragmentation de CH_4 induite par collision avec des protons de 30 eV (adaptation par Dinh et al. [23] d'après Gao et al. [22])