

## Proposition de stage Master 2 Internship Proposal Master 2

### Laboratoire d'accueil / *Host Institution*

Intitulés / *Name* : Laboratoire de chimie théorique

Adresse / *Address* : 4 place Jussieu, couloir 12-13 4<sup>e</sup> étage, BC 137, 75252 Paris Cedex 05

Directeur / *Director (legal representative)* : Jean-Philip Piquemal

Tél / *Tel* : 0144272504

E-mail : jean-philip.piquemal@sorbonne-universite.fr

### Equipe d'accueil / *Hosting Team* : Chimies de l'espace : du milieu interstellaire à la planète terre

Adresse / *Address* : 4 place Jussieu, couloir 12-13 4<sup>e</sup> étage, BC 137, 75252 Paris Cedex 05

Responsable équipe / *Team leader* : Alexis Markovits

Site Web / *Web site* :

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Isabelle Fourré

Fonction / *Position* : Maîtresse de conférences

Tél / *Tel* : 0144279659

E-mail : isabelle.fourre@sorbonne-universite.fr

**Titre du projet : Les voies de synthèse et/ou de destruction des isomères soufrés et oxygénés de formule  $C_3H_2O$  et  $C_3H_2S$  sont-elles différentes au point d'expliquer les abondances relatives pour les deux séries dans le milieu interstellaire ? Recherche d'une réponse à l'aide des méthodes de la chimie théorique.**

### Projet scientifique (1 page maximum) / *Scientific Project (maximum 1 page)* :

#### 1. Description du projet / *Description of the project*

La recherche de molécules organiques complexes dans le milieu interstellaire (MIS) est une branche fondamentale de l'astrochimie. Fin 2022, et sans compter les isotopomères, environ **270** molécules ont été identifiées dans le MIS, dont plus de 50% sont des molécules organiques complexes ou COMs (complex organic molecules), comprenant entre 6 et 13 atomes.<sup>1</sup>

Des abondances relatives des isomères correspondant à une même formule chimique on retire des informations précieuses sur les processus physico-chimiques à l'œuvre dans ce milieu. A la lumière des observations on constate qu'il existe peu d'exceptions au « principe d'énergie minimum » (PEM), selon lequel l'isomère le plus stable est le plus abondant, les abondances relatives diminuant lorsque l'énergie par rapport à ce dernier augmente.<sup>2</sup>

La molécule de 1,2-propadién-1-one ( $H_2C_3O$ ) fait partie de ces quelques exceptions<sup>3</sup> contrairement à son analogue soufré. Elle n'a pas (encore) été détectée, au contraire de deux de ses isomères, le 2-propynal  $HC_3OH$  (2,5 kcal.mol<sup>-1</sup> plus haut en énergie) et le 2-cyclopropén-1-one (+29,2 kcal.mol<sup>-1</sup>). Dans la série soufrée ce sont  $H_2C_3S$  et  $HC_3SH$  qui sont observés. On s'interroge aujourd'hui sur ce comportement différent ; les voies de synthèse des dérivés soufrés sont mal connues et celles proposées pour les dérivés oxygénés peu satisfaisantes. Quant aux voies de destruction, elles sont tout aussi hypothétiques.<sup>4,5</sup>

L'objet de ce stage est de comparer la stabilité de ces espèces sous l'effet d'une élévation brutale de température simulée par des expériences de "thermolysé éclair" en laboratoire (Ecole Nationale de Chimie de Rennes). Dans ce projet on se placera en phase gazeuse, et l'on recherchera en premier lieu les produits des fragmentations possibles. Il sera utile également de considérer les possibilités de réarrangement des fragments primaires identifiés (structure de départ et d'arrivée, puis calcul des enthalpies et des barrières d'activation des réactions envisagées).

#### 2. Techniques ou méthodes utilisées / *Specific techniques or methods*

Afin de localiser et caractériser les points stationnaires des surfaces d'énergies potentielles d'intérêt, l'étudiant(e) utilisera différentes méthodes de chimie quantique : dans un premier temps celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), puis à un niveau post Hartree-Fock tel CCSD(T) pour obtenir des énergies de réactions et des barrières d'activation à un plus haut degré de précision. Il (elle) emploiera le logiciel de chimie computationnelle Gaussian. La recherche des états de transition pourra être facilitée par l'utilisation du logiciel AutoMekin<sup>6</sup>, qui permet également d'obtenir des constantes de vitesse et des rapports de branchement. Une initiation à l'analyse de la liaison chimique par des approches d'analyse topologique de fonctions de la densité électronique (ELF, QTAIM)<sup>7</sup> pourra éventuellement être envisagée grâce au logiciel TOPMOD, développé au laboratoire.

### 3. Références / References

- (1) Woon, D. E. *Interstellar & Circumstellar Species: A Bibliography* [http://www.astrochymist.org/astrochymist\\_ism.html](http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html) (accessed 2022 -02 -04).
- (2) M. Lattalais; F. Pauzat; Ellinger, Y.; Ceccarelli, C. INTERSTELLAR COMPLEX ORGANIC MOLECULES AND THE MINIMUM ENERGY PRINCIPLE. *The Astrophysical Journal* **2009**, *696* (2), L133–L136. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/696/2/L133>.
- (3) Loomis, R. A.; McGuire, B. A.; Shingledecker, C.; Johnson, C. H.; Blair, S.; Robertson, A.; Remijan, A. J. INVESTIGATING THE MINIMUM ENERGY PRINCIPLE IN SEARCHES FOR NEW MOLECULAR SPECIES—THE CASE OF H<sub>2</sub>C<sub>3</sub>O ISOMERS. *The Astrophysical Journal* **2015**, *799* (1), 34. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/799/1/34>.
- (4) Cernicharo, J.; Cabezas, C.; Agúndez, M.; Tercero, B.; Pardo, J. R.; Marcelino, N.; Gallego, J. D.; Tercero, F.; López-Pérez, J. A.; Vicente, P. de. TMC-1, the Starless Core Sulfur Factory: Discovery of NCS, HCCS, H<sub>2</sub>CCS, H<sub>2</sub>CCCS, and C<sub>4</sub>S and Detection of C<sub>5</sub>S. *A&A* **2021**, *648*, L3. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202140642>.
- (5) Cernicharo, J.; Cabezas, C.; Endo, Y.; Agúndez, M.; Tercero, B.; Pardo, J. R.; Marcelino, N.; Vicente, P. de. The Sulphur Saga in TMC-1: Discovery of HCSCN and HCSCCH. *A&A* **2021**, *650*, L14. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141297>.
- (6) Martínez-Núñez, E.; Barnes, G. L.; Glowacki, D. R.; Kopec, S.; Peláez, D.; Rodríguez, A.; Rodríguez-Fernández, R.; Shannon, R. J.; Stewart, J. J. P.; Tahoces, P. G.; Vazquez, S. A. AutoMeKin2021: An Open-Source Program for Automated Reaction Discovery. *Journal of Computational Chemistry* **2021**, *42* (28), 2036–2048. <https://doi.org/10.1002/jcc.26734>.
- (7) Silvi, B.; Gillespie, R. J.; Gatti, C. Electron Density Analysis. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier, 2013; pp 187–226.