

A la recherche de molécules organiques complexes: entre observations du ciel et formation à la surface des analogues de grains interstellaires

Les missions d'observation de plus en plus performantes permettent aujourd'hui aux astronomes d'avoir accès à des données qui étaient totalement inaccessibles auparavant. Des radiotélescopes puissants comme ALMA ou SKA sont développés au sol, et des appareils embarqués rapportent des échantillons provenant des confins du système solaire à la recherche de molécules organiques complexes (MOC, définies comme ayant au moins 6 atomes dont au moins un carbone). Ces missions d'observation doivent impérativement être accompagnées de nouvelles stratégies d'études de laboratoire. Ces études de laboratoire sont nécessaires pour décrire l'historique (création, évolution, destruction) des MOC.

Une région particulièrement adaptée à l'étude des MOC est la région d'Orion. Elle est la plus proche région de formation d'étoiles massives (400 pc) et son étude peut se faire avec une grande résolution spatiale qu'on ne rencontre dans aucune autre source du même type. C'est avec la région Sgr B2 proche du centre galactique (et donc à 8 kpc de nous), la grande source de détection de molécules en tous genres, et en particulier de MOC qui participent à la chimie prébiotique qui se déroule pendant la période de formation des étoiles et des planètes. Le centre d'Orion est de plus exceptionnel par la présence d'une explosion clairement visible et qui a eu lieu il y a environ 550 ans. De nombreux effets liés à cette explosion sont observables (Pagani et al. 2017, Favre et al. 2017, Pagani et al. 2019). En particulier, deux MOC ne sont observées que dans une toute petite sous-structure de la région. Ce sont l'éthylène glycol (EG) et l'acide acétique (AA). AA possède deux isomères, le formiate de méthyle (FM) et le glycolaldéhyde (GA). Le formiate de méthyle est très répandu dans tout le nuage, alors que le glycolaldéhyde n'est pas détecté dans cette source (mais connu dans d'autres sources). La sous-structure d'où EG et AA émergent est une cavité qui résulte très probablement d'un choc lié à un fragment de nuage éjecté à grande vitesse et qui est venu s'écraser dans le cœur du nuage dense. La seule autre source où EG et AA sont détectés ensemble est une étoile de faible masse, IRAS16293-2422 et l'acide acétique y est 50 fois moins abondant que dans Orion par rapport à EG. La petitesse de la source ne permet cependant pas d'avoir d'informations spatiales sur la zone d'émission. L'ensemble de ces données suggère que AA est formé dans des conditions très particulières qui peuvent être caractérisées par des études en laboratoire.

Il est maintenant bien établi que la chimie à la surface des grains de poussières interstellaires est la source primaire de formation d'une grande partie des molécules détectées dans l'univers. Les réactions chimiques qui ne peuvent pas avoir lieu en phase gazeuse à cause des faibles densités et des très basses températures dans ces régions, peuvent se produire en phase solide à la surface des grains de poussières. Les expériences de laboratoire à très basse température et à très basse pression mimant la chimie des glaces dans les nuages moléculaires du MIS sont d'une importance primordiale pour aider à comprendre la formation, l'évolution, la détection et/ou la non-détection de certaines espèces (à titre d'exemple des expériences de laboratoire montrent que des espèces comme CH_2OH , NH_2OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ peuvent être formées en grande abondance en phase solide et pourtant leur non-détection reste encore une énigme pour les observateurs).

La connaissance des voies réactionnelles conduisant à la formation de ces MOC et leurs injections en phase gazeuse associée à leurs recherches à travers des missions d'observations représentent un pas important vers la compréhension de la complexité moléculaire dans les conditions extrêmes du milieu interstellaire (MIS).

Dans le cadre de ce projet nous nous intéressons aux processus physico-chimiques de formation de certaines MOC dans des conditions extrêmes reproduites au laboratoire (très basses températures 3 – 10 K, faibles pressions 10^{-10} mbar, sources atomiques, et sources d'énergie) et à leurs évolutions à l'interface solide-gaz. Ces études comprennent à la fois un volet chimie-physique expérimentale (réactions radicalaire de surface, photolyse VUV, réactions induites thermiquement) et un volet observationnel pour caractériser les distributions de ces MOC dans les régions de formation d'étoiles, en particulier dans la région d'Orion KL offrant ainsi la faculté de l'étudier avec une grande

résolution spatiale. AA, MF, GA et EG ne sont pas les seules MOCs, qui présentent une distribution inexpliquée, on trouve d'autres sous-structures où seuls certains cyanides sont présents mais pas le méthanol qui est pourtant la MOC la plus abondante dans les nuages, alors que ces molécules se forment toutes sur les grains de poussières, donc dans des conditions similaires ou presque. Cela indiquerait une absence de sources d'oxygène comme CO dans ces fragments de régions. Bien sûr, la majorité des sous-structures présente de l'émission à la fois des cyanides et du méthanol. Là aussi, seules des études de laboratoire pourraient permettre d'identifier des conditions particulières de formation de ces cyanides. Ces cas particuliers de présence déséquilibrée de molécules sont beaucoup plus instructifs sur leur mode de formation que les cas standards dont on ne peut souvent rien dire de particulier. La possibilité d'explorer ces voies en laboratoire s'avère très prometteuse pour avancer dans la compréhension de la chimie des MOC du MIS.

Nous avons conçu au laboratoire MONARIS un montage expérimental MASSIR dédié à l'étude de la formation de MOC à la surface de grains de glace. Les analogues de glace interstellaires sont formés à basse température (3 – 10 K) et bombardés par des photons VUV (4 - 35 eV) ou par des atomes (H, N, O...) issus d'une source plasma micro-onde. La réactivité est caractérisée par spectroscopie infrarouge en phase solide et par spectrométrie de masse à l'interface solide-gaz. En effet ces analogues de glaces, siège d'une chimie radicalaire très complexe, peuvent être par la suite chauffés progressivement de 3 à 300 K afin d'étudier des processus induits thermiquement et aussi des phénomènes de désorption mimant la sublimation des glaces interstellaires. Nous avons montré dans une étude de laboratoire récente que la réaction de surface GA + H conduit principalement à EG sans aucune trace d'AA ou de MF (Leroux et al. MNRAS 507, 2632, 2021), ce qui laisserait penser que AA peut être formé par des chemins réactionnels impliquant une source d'énergie. D'autre part une autre étude expérimentale nous a permis d'identifier la formation de HCN, HNC et CH₂NH via la réaction de surface CH₄ + N ce qui suggérerait que l'interaction de l'azote atomique avec des hydrocarbures plus complexes que CH₄ conduirait à des cyanides (Mencos&Krim MNRAS. 476,5432, 2018). Dans le cadre de ce projet doctoral nous allons nous focaliser sur la formation, la distribution et l'évolution des MOC ayant des groupements fonctionnels du type CO, HCO, COOH, C-OH qu'on peut trouver dans AA, MF, GA et EG. La photolyse en phase solide du GA, EG et d'autres mélanges moléculaires (CO₂ + CH₄) dans une gamme d'énergie allant de 4 à 35 eV va conduire à des espèces radicalaires du type HCO, CH₃O/CH₂OH et COOH dont la recombinaison induite thermiquement va nous renseigner sur la distribution des abondances des produits organiques finaux. L'efficacité de chaque réaction étudiée sera établie en fonction des précurseurs choisis. Une fois la formation en phase solide des MOC finalisée, nous chercherons à caractériser le rôle catalytique de l'eau sur ces réactions, de façon à davantage reproduire les conditions des glaces interstellaires. Notre système expérimental MASSIR est particulièrement adapté pour de telles études, puisqu'il est possible de créer une sphère d'hydratation autour des réactifs en incorporant une quantité variable et maîtrisée de molécules d'eau dans les analogues de glace étudiés.

Pendant la première partie de la thèse la/le doctorant/e devra réaliser les expériences au laboratoire MONARIS et analyser les données expérimentales pour pouvoir proposer des mécanismes de formation et d'évolution en phase solide de AA, MF, GA, EG et d'autres MOC qu'on doit identifier. La/le doctorant/e devra par la suite analyser les données observationnelles pour déduire l'abondance de chacune des molécules d'intérêt (méthanol, éthylène glycol, acide acétique, cyanides, etc) dans diverses parties d'Orion KL pour établir les variations d'abondance entre toutes les composantes. Je l'utilisera un modèle astrochimique (Nautilus) qui traite les réactions en phase gazeuse et à la surface des grains dans lequel les résultats des travaux en laboratoire pourront être incorporés pour tester leur impact sur la chimie. Je l'explorera aussi les conditions physiques qui favoriseraient certaines molécules plutôt que d'autres. Pour ce travail de modélisation, Jean-Christophe Loison, ISM, Université de Bordeaux, apportera son expertise.

Calendrier:

Période	Expériences
09/2022 - 12/2022	- Formation des radicaux CHO, CH ₃ O/CH ₂ OH, CH ₃ , COOH par photolyse de précurseurs déjà détectés dans le MIS comme EG, GA, CH ₄ + CO ₂ ...en présence et en absence de H/H ₂ produit par plasma micro-onde.
01/ 2023 - 09/2023	- Etudes de la réaction de formation de l'acide acétique (COOH + CH ₃), du Formiate de méthyle (CH ₃ O + CHO) et du glycolaldéhyde (CHO + CH ₂ OH) en fonction des sources d'énergie (lampe à hydrogène, source d'hélium ionique, source plasma H ₂).
09/ 2023 - 01/2024	- Etude du rôle de l'eau sur de formation de l'acide acétique, du formiate de méthyle et du glycolaldéhyde.
02/2024 - 08/2024	- Modélisation de l'abondance des molécules importantes dans les divers points remarquables d'Orion KL, dont en particulier les 3 isomères de C ₂ H ₄ O ₂ , HCOOH, CH ₃ OH, C ₂ H _x CN (x = 1,3,5), CH ₃ CN, HCN.
08/2024 – 06/2025	- Modélisation chimique d'Orion KL avec le modèle Nautilus en collaboration avec J.C. Loison (ISM, Université de Bordeaux).
06/2025 – 09/2025	- Ecriture du manuscrit de thèse et soutenance.

Le profil de la candidature recherché:

Un/e candidat/e ayant suivi le M2 AAIS et ayant fait des stages expérimentaux en laboratoire ou bien un/e candidat/e ayant suivi le M2 de Chimie physique avec une formation en chimie expérimentale et en transfert du rayonnement.

Roles des encadrants:

Lahouari Krim encadrera la partie expérimentation sur la réactivité de surface de laboratoire.
Laurent Pagani encadrera la partie analyse et modélisation des données observationnelles astrophysiques.

Publications:

Articles en lien avec ce projet sur les expériences de laboratoire mimant la chimie des glaces du MIS:

1) A. Potapov, C. Jäger, T. Henning, M. Jonusas, **L. Krim**, 2017, ApJ, 846, 2

<https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa85e8>

The Formation of Formaldehyde on Interstellar Carbonaceous Grain Analogs by O/H Atom Addition.

2) A. Mencos and **L. Krim**, 2018, MNRAS, 476, 5432, <https://doi.org/10.1093/mnras/sty609>

Formation of doubly and triply bonded unsaturated compounds HCN, HNC and CH₂NH via N + CH₄ low temperature solid state reaction: from molecular clouds to solar system objects.

3) K. Leroux, J-C Guillemin, **L. Krim**. 2021, MNRAS 507, 2632, <https://doi.org/10.1093/mnras/stab2267>

Hydrogenation of glycolaldehyde to ethylene glycol at 10 K.

Articles en lien avec ce projet sur les observations d'Orion à haute résolution qui ont amené aux interrogations que ce sujet de thèse se propose d'éclairer:

1) **L. Pagani**, et al. 2017, A&A, 604, A32, [The complexity of Orion: an ALMA view I. Data and first results](#)

2) C. Favre, **L. Pagani**, et al. 2017, A&A, 604, L2, [The complexity of Orion: an ALMA view II. gGg'-Ethylene Glycol and Acetic Acid](#)

3) **L. Pagani**, et al. 2019, A&A, 624, L5, [The complexity of Orion: an ALMA view III. The explosion impact](#)