

PROPOSITION DE SUJET DE THÈSE

TITRE : Simulation, à l'échelle moléculaire, des processus de piégeage compétitif dans les glaces d'eau du Système Solaire

ENCADRANTS

Directeur de thèse : Sylvain PICAUD

DR CNRS, sylvain.picaud@univ-fcomte.fr

Co-directeur de thèse : Jean-Marc SIMON

MCF HDR, jean-marc.simon@u-bourgogne.fr

LABORATOIRE D'ACCUEIL

Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Besançon

DESCRIPTION DE LA THESE

Contexte local

Les chercheurs de l'équipe ATMOS d'UTINAM s'attèlent, depuis de nombreuses années, à la modélisation, à l'échelle moléculaire, des interactions gaz/glace dans les atmosphères planétaires [1]. Plus récemment, ils ont utilisé la méthode de simulation par Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique pour caractériser le piégeage de mélanges de gaz à la surface de la glace d'eau ou dans les cages des clathrates hydrates, avec la volonté de comprendre les processus à l'origine d'une éventuelle sélectivité du piégeage en faveur de l'une ou l'autre des espèces considérées [2,3]. L'objectif est de quantifier une compétition susceptible de modifier la teneur en différents gaz des milieux environnants et de fournir ainsi, des explications plausibles à quelques données observationnelles caractéristiques de certains corps du Système Solaire. Les premières études sur ce sujet ont été conduites dans le cadre des thèses d'Antoine Patt (2017-2020) et Julien Joliat (2020-2023) et d'une collaboration entre UTINAM (Besançon) et l'ICB (Dijon), le tout soutenu financièrement par la Région Bourgogne Franche-Comté et l'OSU THETA. Le sujet de thèse proposé ici s'inscrit très clairement dans les perspectives ouvertes par ces travaux.

Descriptif du travail attendu

Le présent projet de thèse repose sur l'utilisation des techniques de simulation numérique à l'échelle moléculaire (dynamique moléculaire, Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, éventuellement calculs de chimie quantique) appliquées à une meilleure compréhension des processus de piégeage, éventuellement sélectif, de petites molécules organiques par les glaces (H_2O) du Système Solaire.

Un premier aspect du travail consistera à comparer la sélectivité du piégeage par la glace cristalline (en considérant les différentes faces possiblement exposées au gaz) et la glace amorphe, pour des phases gaz contenant un mélange de deux espèces en différentes proportions. Les espèces considérées dans les simulations posséderont des caractéristiques différentes : longueur de chaîne carbonée différente pour le même type de fonction organique (mélange acide formique/acide acétique, par exemple) ou taille similaire, mais fonctions organiques différentes (alcool/cétone, alcool/acide...). L'objectif est ainsi de mieux quantifier l'influence des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et du substrat sur le processus de sélectivité.

Un deuxième aspect du travail proposé concernera plus spécifiquement le cas des clathrates hydrates, autre forme d'eau solide présente dans le Système Solaire. Dans ce cadre, un focus particulier sera fait sur les espèces soufrées (H_2S , OCS) dont les clathrates purs sont encore assez mal connus et dont les clathrates mixtes (contenant les deux espèces) n'ont jamais été étudiés théoriquement, malgré la publication de quelques études expérimentales [4,5]. Une meilleure connaissance de ces clathrates est indispensable pour une meilleure estimation de la présence de l'élément S dans les milieux astrophysiques. On notera, par ailleurs, que la molécule H_2S est également considérée comme un promoteur de la formation des clathrates dans le Système Solaire [6]. Ces résultats expérimentaux seront d'ailleurs utilisés pour (re)paramétrer les modèles d'interaction intermoléculaires nécessaires dans les simulations, en particulier pour la molécule OCS (oxysulfure de carbone) pour laquelle la fiabilité des quelques modèles disponibles dans la littérature

n'est pas assurée. En parallèle à cette comparaison avec les résultats des études expérimentales, des calculs de chimie quantique pourront également être mis en œuvre pour la validation du paramétrage de ces interactions.

Les résultats des simulations serviront de support pour des analyses de thermodynamique statistique et des propositions de modèles thermodynamiques d'adsorption [7], grâce à l'expertise acquise à Dijon depuis de nombreuses années, dans le domaine de l'adsorption. Idéalement, de tels modèles pourraient être proposés à la communauté astrophysique grâce à une souplesse d'utilisation plus grande que les simulations à l'échelle moléculaire.

Références

- [1] *Molecular-scale simulations of organic molecules on ice: application to atmospheric and interstellar sciences. (Invited review).*
S. Picaud, P. Jedlovszky, Mol. Sim. **45**, 403-416 (2019).
- [2] *Molecular Selectivity of CO-N₂ Mixed Hydrates : Raman Spectroscopy and GCMC Studies.*
C. Petuya, A. Patt, J.M. Simon, S. Picaud, M. Salazar, A. Desmedt, J. Phys. Chem. C **124**, 11886-11891 (2020).
- [3]. *Adsorption of volatile organic compounds at the surface of Enceladus' ice grains. A grand canonical Monte Carlo simulation study.*
J. Joliat, A. Patt, J.M. Simon, S. Picaud, Mol. Sim. **48**, 19-30 (2022).
- [4]. *Equilibrium Data of Carbonyl Sulfide and Hydrogen Sulfide Clathrate Hydrates.*
A.H. Mohammadi, D. Richon, J. Chem. Eng. Data. **54**, 2338-2340 (2009).
- [5]. *Clathrate Hydrate Phase Equilibria for Carbonyl Sulfide, Hydrogen Sulfide, Ethylene, or Propane+Water System Below Water Freezing Point.*
A.H. Mohammadi, D. Richon, Chem. Eng. Comm. **200**, 1635-1644 (2013).
- [6]. *Hydrogen Sulfide Clathrate Hydrate FTIR Spectroscopy : A Help Gas for Clathrate Formation in the Solar System ?*
E. Dartois, Ph. Duret, U.Marboeuf, B. Schmitt, Icarus **220**, 427-434 (2012).
- [7]. *Bridging Scales with Thermodynamics : From Nano to Macro.*
S. Kjelstrup, S.K. Schnell, T.J.H. Vlugt, J.M. Simon, A. Bardow, D. Bedeaux, T. Trinh, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. **5**, 023002 (2014).