

Workshop à Saint Florent (Corse)
du 13 au 16 juin 2011

« Processus physico-chimiques
d'intérêt astrophysique »

Des observations aux calculs théoriques



L'objectif de ce workshop est de réunir les communautés de chimie physique, physique moléculaire et astrophysique moléculaire. Chaque participant exposera ses travaux portant sur des processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique et les besoins en matière d'interprétation d'observations. La communauté française est particulièrement impliquée dans le calcul des données de physique moléculaire pour l'astrophysique et possède une véritable expertise dans ce domaine. Le but sera de faire un point sur les besoins actuels de l'astrophysique en matière de données moléculaires et surtout de coordonner les efforts entre les différents groupes. Une place importante sera faite aux plus jeunes.

Les organisateurs

Fabien Dumouchel
Alexandre Faure
Pascal Honvault
François Lique

Lundi 13 juin

Session « Collisions inélastiques et transfert radiatif »

Chairman : A. Faure

- | | |
|---------------|---|
| 09:00 - 09:10 | <i>Introduction</i>
F. Lique |
| 09:10 - 09:40 | <i>Dynamique quantique inélastique indépendante du temps : traitement des collisions inélastiques et réactives</i>
T. Stoecklin |
| 09:40 - 10:10 | <i>Calculs électroniques pour la génération des surfaces de potentiel multi dimensionnelles</i>
M. Hochlaf |
| 10:10 - 10:50 | <i>Transfert radiatif dans les atmosphères stellaires</i>
E. Josselin et J. Lambert |
| 10:50 - 11:20 | Pause |
| 11:20 - 11:50 | <i>Excitation collisionnelle des isomères et isotopologues</i>
F. Dumouchel |
| 11:50 - 12:20 | <i>Approximations de découplage en dynamique quantique</i>
C. Balança |
| 12:30 - 13:30 | Repas buffet au CESM |
| 14:00 - 17:30 | Voile / plongée / libre |
| 17:30 - 18:00 | <i>L'impact des effets hyperfins sur le transfert radiatif</i>
F. Daniel |
| 18:00 - 18:30 | <i>Calculs de l'élargissement des raies rotationnelles par pression</i>
F. Thibault |
| 18:30 - 21:30 | Cocktail au sémaphore de la Mortella |

Mardi 14 juin 2011

Session «Réactions d'association et de dissociation »

Chairman : F. Lique

- | | |
|---------------|---|
| 09:00 - 09:30 | <i>Spectroscopie et formation des anions interstellaires</i>
M.L. Senent |
| 09:30 - 10:00 | <i>Processus dynamiques impliquant l'hydrogène</i>
B. Lepetit |
| 10:00 - 10:30 | <i>Dynamique des réactions atome-diatome impliquant des radicaux libres</i>
A. Zanchet |
| 10:30 - 11:00 | Pause |
| 11:00 - 11:30 | <i>Les interactions de van der Waals : formation des complexes</i>
N. Zvereva-Loëte |
| 11:30 - 12:10 | <i>Approche quantique dépendant du temps dans la description de la dynamique des processus moléculaires</i>
M. Monnerville et A. Rivero |
| 12:10 - 12:40 | <i>La méthode MQDT pour les collisions réactives électron-cation moléculaire</i>
I. Schneider |
| 12:40 - 13:30 | Repas buffet au CESM |
| 14:00 - 18:00 | Voile / plongée / libre |
| 18:00 - 18:30 | <i>Formation des anions moléculaires par association et attachement radiatif</i>
V. Kokoouline |
| 18:30 - 19:00 | <i>Courbes d'énergie potentielle pour les processus de photodissociation et de recombinaison dissociative</i>
L. Tchang-Brillet |
| 20:00 - 22:00 | Restaurant à Saint Florent |

Mercredi 15 juin

Session « Collisions réactives et modèles cinétiques »

Chairman : P. Honvault

- 09:00 - 09:30 *Les méthodes expérimentales appliquées aux réactions radical-radical à basse température*
K. Hickson
- 09:30 - 10:00 *Les résonances dans les sections efficaces de collision*
A. Simoni
- 10:00 - 10:30 *Dynamique hamiltonienne et états de transition*
L. Wiesenfeld
- 10:30 - 10:50 Pause
- 10:50 - 11:30 *Chimie et excitation de l'azote interstellaire*
P. Hily-Blant et Aurore Bacmann
- 11:30 - 12:00 *Comment améliorer les modèles photochimiques des atmosphères planétaires ?*
M. Dobrijevic
- 12:00 - 12:30 *La base de données KIDA : état des lieux et perspectives*
J.C. Loison
- 12:30 - 13:30 Repas buffet au CESM
- 14:00 - 18:00 Randonnée en bateau (désert des agriattes)
- 20:00 - 22:00 Dîner au CESM

Jeudi 16 juin

Session « Collisions réactives et modèles cinétiques » (suite)

Chairman : F. Dumouchel

- | | |
|---------------|--|
| 09:00 - 09:30 | <i>Les réactions atome-diatome : méthodes classiques et quantiques</i>
M. Jorfi |
| 09:30 - 10:00 | <i>L'approche statistique en réactivité élémentaire</i>
P. Larregaray |
| 10:00 - 10:40 | <i>Deutérium : du Big Bang à la chimie interstellaire</i>
C. Vastel et A. Coutens |
| 10:40 - 11:00 | Pause |
| 11:00 - 11:30 | <i>La chimie de H₂ vibrationnellement excité</i>
M. Agundez |
| 11:30 - 12:00 | <i>La chimie « chaude » dans les disques proto-planétaires</i>
W.F. Thi |
| 12:00 - 12:30 | <i>Etudes expérimentales de la cinétique de collisions réactives et inélastiques à très basses températures</i>
S. Le Picard |
| 12:30 - 13:30 | Repas buffet au CESM / Fin du Workshop |

Thierry Stoecklin

Institut des sciences moléculaire, UMR5255-CNRS, Université de Bordeaux 1 351 cours de la Libération 33405 Talence

Cedex

t.stoecklin@ism.u-bordeaux1.fr

Le problème du traitement quantique exact des collisions inélastiques par une approche indépendante du temps a été résolu formellement dès 1960 par Alex Dalgarno pour les collisions atome diatome [1] puis dans les années 70 pour les collisions diatome diatome puis dans les années 1980 généralisé à tout système de deux molécules rigides en interaction[2]. Pourtant, malgré l'augmentation très rapide des capacités des ordinateurs, les applications de ces méthodes à des systèmes plus gros prenant en compte à la fois les degrés de liberté de vibration et de rotation restent à ce jour limitées à un petit nombre d'exemples. Les raisons en sont tout d'abord que de tels calculs requièrent de disposer de modèles analytiques de surfaces d'énergie potentielle décrivant un grand nombre de degrés de liberté couplés mais aussi surtout que le nombre d'équations couplées à propager pour effectuer la dynamique correspondante croît très rapidement. Ces calculs qui sont nécessaires pour évaluer l'abondance des molécules détectées dans les nuages interstellaires ont trouvé récemment un nouveau champ d'application en modélisation du refroidissement et du piégeage moléculaire. Nous en verrons les principales étapes ainsi que les méthodes numériques et les programmes les plus couramment utilisés. Nous verrons aussi comment l'utilisation de potentiels imaginaires négatifs permet d'utiliser les mêmes méthodes pour traiter les collisions réactives [3,4]

1 A. M. Arhurs and A. Dalgarno, Proc. R. Soc. A 256: 540 (1960)

2 G. Brooks and A. Van Der Avoird, B. T. Sutcliffe and J. Tennyson Mol. Phys. 50: 1025 (1983)

3 M. Baer, C. Y. Ng and D. Neuhauser, Chem. Phys. Lett., 169, 534 (1990)

4 T. Stoecklin, Phys. Chem. Chem. Phys. 10: 5045 (2008)

Calculs électroniques pour la génération des surfaces de potentiel multi dimensionnelles

M. Hochlaf

Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454

Marne-la-Vallée, France.

hochlaf@univ-mlv.fr

Je présenterai des études systématiques sur les méthodes de calculs électroniques et leur utilisation pour la génération des surfaces de potentiel multidimensionnelles. Je montrerai que les méthodes explicitement corrélées ((R)CCSD(T)-F12) associées à une base atomique de qualité Valence Triple Zeta, représentent un bon compromis entre corrélation électronique et coût des calculs. En effet, ces méthodes donnent des résultats aussi précis que les méthodes clusters couplés classiques avec une base beaucoup plus grande (au moins aug-cc-pV5Z) alors que le temps de calcul et l'occupation de l'espace disque sont réduits d'un facteur ~ 30 [1,2]. Ceci est valable pour les systèmes possédant une fonction d'onde mono configurationnelle. Pour les systèmes multi configurationnels et les états électroniques excités, les méthodes d'interaction de configuration (MCSCF, MRCI) beaucoup plus coûteuses doivent désormais être utilisées.

Je traiterai les exemples suivants : N_2H^+ [1], C_4-He [2], N_2HAr^+ [3]

1. V. Brites et M. Hochlaf. "Titan's ionic species: Theoretical treatment of N_2H^+ and related ions". J. Phys. Chem. A 113, 11107 (2009)
2. F. Lique, J. Klos et M. Hochlaf. "Benchmarks for the generation of interaction potentials for scattering calculations: Applications to rotationally inelastic collisions of C_4 ($X^3S_g^-$) with He ". Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 15672 (2010)
3. V. Brites, O. Dopfer et M. Hochlaf. "Theoretical spectroscopy of the N_2HAr^+ complex". J. Phys. Chem. A 112, 11283 (2008).

*Transfert radiatif dans les atmosphères stellaires
(et les enveloppes circumstellaires)*

Eric Josselin & Julien Lambert

LUPM - Montpellier

eric.josselin@univ-montp2.fr

julien.lambert@univ-montp2.fr

Les molécules représentent un composante importante des atmosphères d'étoiles froides, en particulier les étoiles évoluées (géantes et supergéantes rouges). Les bandes moléculaires dominent en effet leur spectre visible et infrarouge, et jouent un rôle dynamique important, voire dominant pour certaines d'entre elles (perte de masse).

Le transfert du rayonnement dans ces atmosphères est par conséquent particulièrement complexe. Il nécessite des données de microphysique rarement disponibles (taux d'excitation collisionnelle sur des grandes gammes d'énergie, réactions chimiques à haute température, etc.) et requiert la mise en œuvre de méthodes spécifiques.

Je présenterai les progrès récents dans ce domaine, quelques résultats observationnels et les défis qui nous attendent pour le futur proche.

Excitation collisionnelle des isomères et isotopologues

Fabien Dumouchel

Laboratoire Ondes et Milieux Complexes

Université du Havre

fabien.dumouchel@univ-lehavre.fr

Depuis 1937, plus de 160 molécules ont été observées dans le milieu interstellaire. On y trouve des molécules neutres ainsi que des ions positifs et des ions négatifs. Il est important de noter la présence d'isomères (HCN/HNC, HCO⁺/HOC⁺, MgCN/MgNC ...) ainsi que la présence d'isotopologues (H₂/HD, NH/ND, H₂O/D₂O). L'abondance relative de chacun des isomères ainsi que celle des différents isotopologues d'une molécule permet d'obtenir des informations cruciales sur les conditions physiques des nuages moléculaires [1,2]. Il est donc essentiel de connaître avec précision les taux d'excitation collisionnelle des ces molécules avec He et H₂.

Au cours de la dernière décennie, un effort important a été entrepris afin de calculer ces taux d'excitation collisionnelle. Malheureusement, à quelques exceptions notables (H₂/HD, H₂O/D₂O ...) [3,4], ces taux ont été calculés pour l'isotopologue principal ou pour l'isomère le plus abondant. Les taux pour l'isotopologue secondaire ou l'isomère le moins abondant sont ensuite estimés à partir des résultats obtenus pour l'espèce majoritaire. Il est donc légitime de s'interroger sur la validité de cette approche.

Dans cet exposé, on discutera la validité de cette approche à partir d'exemples comme NH/ND, HCN, AICN, MgCN et leurs isomères [5,6]. On montrera que les taux d'excitation collisionnelle sont dépendants de l'isotopologue ou de l'isomère considéré. Ainsi, les calculs des taux d'excitation collisionnelle doivent être effectués pour les isotopologues secondaires mais aussi pour les isomères moins abondants si on souhaite une modélisation réaliste des abondances des différentes molécules.

Références :

- [1] A. Bacmann et al. *A&A* **521**, L42 (2010)
- [2] C. Vastel et al. *A&A* **521**, L31 (2010)
- [3] ML. Dubernet et al. *A&A* **460** 1 (2006)
- [4] Y. Scribano, A. Faure, L. Wiesenfeld, *J Chem Phys.* **133**, 231105 (2010)
- [5] R. Tobola et al. *J Chem Phys* **134**, 024305 (2011)
- [6] F. Dumouchel, A. Faure, F. Lique, *MNRAS.* **406**, 2488–2492 (2010)

Approximations de découplage en dynamique quantique

Christian Balanca

christian.balanca@obspm.fr

Les équations de la mécanique quantique permettant de résoudre les problèmes de collision dans le milieu interstellaire ne sont pas solubles analytiquement ou numériquement sans introduire quelques approximations physiques. Celles-ci entraînent des découplages dans les équations qui vont, au fur et à mesure, permettre de calculer leurs solutions pour des énergies de collision de plus en plus élevées. Les méthodes de close-coupling (CC), coupled states (CS) et infinite order sudden (IOS) font ainsi appel à des découplages successifs qui sont justifiés sous certaines conditions.

L'impact des effets hyperfins sur le transfert radiatif

Fabien Daniel

daniel@damir.iem.csic.es

In order to study molecules with radiative transitions formed under non—LTE conditions, it is necessary to know the collisional rate coefficients of the molecule under study with the main collision partners in the gas phase. For many studies that deal with the interstellar medium, as star forming regions or circumstellar envelopes of evolved stars, the main colliding partner are the dihydrogen molecule, and to a lesser extent, the He atom. The molecule N_2H^+ is of particular interest in studies that deal with cold, low-mass star forming regions and for various reasons. First, its hyperfine structure enable to carry out a precise diagnostic of the physical conditions that prevail in the medium where the radiative lines are formed. Secondly, it has been shown that this molecule remain in the gas phase at relatively high densities, of the order $n(H_2) \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$, while other molecules which are often used as tracers, like CO, are depleted onto dust grains before that threshold.

In the present talk, I will first present details on the calculations of the rate coefficients that were obtained for the N_2H^+ / He colliding system. The rate coefficients were obtained within the close--coupling formalism and a recoupling scheme was used in order to deal with the hyperfine structure induced by the two nitrogen nuclei. Secondly, I will present some astrophysical applications that make use of those rate coefficients. Particularly, a critical aspect which is the accuracy of the rate coefficients with respect to issues occurring in typical astrophysical modelisations will be discussed.

Calculs de l'élargissement des raies rotationnelles par pression

Franck Thibault

franck.thibault@univ-rennes1.fr

Après de brefs rappels théoriques je présenterai des résultats récents concernant les élargissements de raies de l'acétylène par H_2 obtenus à partir d'une surface de potentiel ab initio et semiempirique. Je comparerai les élargissements induits par collisions avec H_2 et D_2 . Les contributions liées aux espèces ortho et para seront évaluées. Enfin, je discuterai pour ces systèmes des moyens d'économiser du temps de calcul, notamment en utilisant la méthode CSA, la méthode semi classique de Robert et Bonamy, et enfin une méthode classique.

Finalement, je discuterai de quelques problèmes en considérant les cas particulier des auto élargissements de l'azote et les élargissements de CO par He à basse température.

Formation of interstellar anions

Maria-Luisa Senent

Departamento de Química y Física Teóricas
Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC
Serrano 121, Madrid 28006, SPAIN

senent@iem.cfmac.csic.es

The recent detection of negative charged species in the interstellar and circumstellar media has instigated enthusiasm for the anions in the astrophysical community and laboratories dealing with astrophysical processes. Many of these detected species are new and entail study and characterization. How they are formed in the astrophysical sources is a question of major relevance. The presence of anions in astrophysical sources was first considered by Dalgarno and McCray, in 1973 [1]. On the base of large stabilities of charged linear chains, the existence of negative species in the interstellar medium was also predicted theoretically by Rosmus, who determined many spectroscopic properties [2]. However, the actual interest is recent coming from the discovery of C₆H⁻ by McCarthy et al. [3]. This detection has been crucial and has generated the search of other charged species and carbon chains. Astrophysical abundances have to be understood in terms of molecular stabilities, reaction probabilities and radiative and collisional excitations. This talk represents a brief report of the work performed on carbon chains focused to the understanding of the anion abundances in the interstellar medium. For this purpose, we have performed a detailed structural and spectroscopic study as well as we try to determine collisional rates and to understand how anions are formed [4-5].

[1] A. Dalgarno and R.A. Mc Cray, *Astrophys.J.*, **181**, 95 (1973)

[2] P.Rosmus and H.J.Werner, *J.Chem.Phys.*, **80**, 5085 (1984)

[3] M.C.McCarthy, C.A.Gottlieb, H.Gupta, and P.Thaddeus, *Astrophys.J.*, **652**, L141 (2006)

[4] M.L.Senent and M.Hochlaf, *Astrophys. J.*, **708**, 1452(2010)

[5] N.Inostroza and M.L.Senent, *J.Chem.Phys.*, **133**, 184107 (2010)

Processus dynamiques impliquant l'hydrogène

Bruno Lepetit

Laboratoire Collisions-Agrégats-Réactivité

Université Paul Sabatier. Toulouse

[Bruno.lepetit@irsamc.ups-tlse.fr](mailto: Bruno.lepetit@irsamc.ups-tlse.fr)

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers. Comme c'est un élément léger, les processus dynamiques l'impliquant présentent un caractère quantique prononcé qui nécessite de mettre en œuvre des méthodes de modélisation parfois coûteuses pour atteindre la précision souhaitée. Je présenterai l'application de la technique des coordonnées hypersphériques au calcul du spectre moléculaire de l'ion H_3^+ , système pour lequel on atteint une précision meilleure que 1 cm^{-1} sur les niveaux d'énergie [1]. Je présenterai ensuite la mise en œuvre de méthodes quantiques de dynamique dissipative dans le cadre du problème de la formation d'hydrogène moléculaire à partir d'hydrogène atomique dans les nuages interstellaires froids [2]. Je montrerai comment de telles méthodes permettent de traiter le problème du collage de l'hydrogène atomique sur des grains interstellaires graphitiques, étape préliminaire à la formation de la molécule.

[1] « The H_3^+ rovibrational spectrum revisited with a global potential energy surface », L. Velilla, B. Lepetit, A. Aguado, J.A. Beswick, M. Paniagua, J. Chem. Phys., 129, 084307 (2008).

[2] "Sticking and desorption of hydrogen on graphite : a comparative study of different models", B. Lepetit, D. Lemoine, Z. Medina, B. Jackson, J. Chem. Phys. (2011) in press.

Dynamique des réactions atome-diatome impliquant des radicaux libres

Alexandre Zanchet

Departamento de Física Atómica, Molecular y de Agregados

Inst. Física Fundamental, C.S.I.C., 28006 Madrid (Spain)

zanchet@iff.csic.es

En général, les réactions entre paires de radicaux libres sont difficiles à étudier expérimentalement, particulièrement lorsqu'ils ne sont pas de même nature. Pour déterminer les taux de réaction, il faut observer les variations de concentration d'un radical en présence de l'autre en excès, ce qui pose le problème du stockage. En effet, des radicaux libres stockés ensemble auront tendance à réagir entre eux si il ne réagissent pas directement avec les dispositifs expérimentaux. Dans le cas où les études expérimentales sont trop complexes à mettre en œuvre, seul un traitement théorique permet d'obtenir certaines données comme les taux de réaction, les sections efficaces etc... Lors de la présentation, je m'intéresserai d'un point de vue théorique à deux de ces réactions impliquant le radical OH. La première avec le carbone (C+OH) et l'autre avec le fluor (F+OH). Ces deux réactions mettent en jeu 2 radicaux qui vont donner lieu à plusieurs états électroniques dégénérés au niveau des réactifs qui corrèleront à différents états au niveau des produits. Lors de cet exposé, nous verrons les différentes étapes suivies pour traiter ces réactions. Je présenterai notamment la caractérisation des différents états électroniques impliqués et leurs diagrammes de corrélation. Je parlerai également de la construction des premières surfaces d'énergie potentielle (PES) de HCO détaillant les calculs *ab initio* effectués ainsi que la méthode d'interpolation RKHS employée pour l'obtention d'une forme analytique de ces PES [1,2]. Pour finir, je terminerai par quelques résultats sur la dynamique de F+OH obtenus récemment en utilisant une méthode quantique dépendante du temps de propagation de paquets d'onde[3]. J'y discuterai en particulier des effets de couplages non-adiabatiques qui surviennent entre les deux états $3A''$ de FOH.

[1] *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 12017-12025

[2] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 6182-6191

[3] *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 9733-9742

Les interactions de van der Waals : formation des complexes

Natalia Zvereva-Loëte

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, CNRS UMR 5027,

9, Avenue Alain Savary, B.P. 47 870, F-21078 Dijon Cedex, France

Natalia.Loete@u-bourgogne.fr

Un grand nombre de phénomènes en chimie, en biologie et en physique portent sur les interactions de van der Waals. Il existe ainsi un besoin croissant d'investigations théoriques et expérimentales systématiques. Les complexes moléculaires faiblement liés sont d'une grande importance pour l'étude des interactions non liantes. Ces complexes sont d'un intérêt particulier pour les applications astrophysiques et atmosphériques. La description, la simulation, la modélisation des systèmes moléculaires exigent une caractérisation précise de la surface d'énergie potentielle (SEP). Les régions de SEP dominées par des interactions de van der Waals sont essentielles pour les phénomènes à basse température, où le développement multipolaire peut également être appliqué. Les études qui portent sur l'élaboration de modèles pour la description des interactions intermoléculaires s'appuyant sur les calculs *ab initio* font l'objet de cette présentation. Certains résultats représentatifs qui illustrent l'applicabilité des différentes méthodes de calcul du potentiel intermoléculaire seront montrés. La structure, la stabilité et le moment dipolaire de deux complexes faiblement liés comme CH₄-N₂ et C₂H₄ - C₂H₄ sont discutées. Les surfaces de l'énergie d'interaction et du moment dipolaire induite de ces complexes ont été calculées pour un large domaine de séparations intermoléculaires et des configurations dans l'approche des molécules rigides. Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de haut niveau *ab initio* CCSD (T) avec une base aug-cc-pVTZ et dans le cadre de la description analytique des interactions à longue distance entre les molécules. Les énergies de liaison pour les configurations les plus stables des complexes ont été extrapolées vers la limite pour la base complète.

Approche quantique dépendante du temps dans la description de la dynamique des processus moléculaires

M. Monnerville et A. Rivero

Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules (PhLAM), UMR 8523,

Université Lille I

maurice.monnerville@univ-lille1.fr

arivero@phlam.univ-lille1.fr

Depuis plusieurs années, la description et la compréhension de la dynamique des systèmes complexes fait l'objet d'un nombre de plus en plus croissant d'études. La description exacte à l'aide d'approches quantiques s'avère donc de plus en plus difficile car ces dernières sont extrêmement coûteuses en temps de calcul et surtout gourmandes en espace mémoire. L'approche quantique dépendante du temps, appelée aussi : *méthode des paquets d'ondes quantiques*, s'est affirmée comme un outil puissant et efficace dans l'étude de nombreux processus dynamiques mettant en jeu un nombre réduit d'atomes comme : les collisions élastiques, inélastiques et réactives en phase gaz ou encore les collisions molécules surface ainsi que les processus de photodissociation et de prédissociation. Grâce à son efficacité numérique et à sa versatilité, cette approche dépendante du temps constitue un moyen de répondre aux challenges posés par la simulation de la complexité.

Les principaux aspects de cette approche dépendante du temps seront présentés ainsi que son application aux cas des collisions réactives et de photodissociation.

La méthode MQDT pour les collisions réactives électron-cation moléculaire

D. Backodissa¹, S. Niyonzima¹, K. Chakrabarti^{1,2}, F. O. Waffeu Tamo^{1,3}, J. Zs. Mezei¹,
F. Lique¹, O. Motapon^{1,4}, L. Tchang-Brillet³, O. Dulieu⁵, Ch. Jungen⁵ et **I. F. Schneider**¹

¹LOMC, CNRS-FRE-3102, Université du Havre, F-76058 Le Havre, France

²Scottish Church College, 1 & 3 Urquhart Sq., Kolkata 700 006, India

³LERMA CNRS-UMR-8112, Observatoire de Paris, F-92195 Meudon, France

⁴Université de Douala, P. O. Box 24157, Douala, Cameroun

⁵LAC CNRS-UPR-3321, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay, France

ioan.schneider@univ-lehavre.fr

La Théorie du Défaut Quantique Multivoies [1] (MQDT) permet une approche unifiée de la dynamique complexe qui caractérise l'interaction entre plusieurs continua de fragmentation, dans les collisions entre électrons et cations moléculaires - recombinaison dissociative, excitation rovibrationnelle, excitation dissociative - et dans les processus radiatifs - photo-excitation/ionisation/dissociation. Nous présenterons des résultats récents obtenus pour certains de ces processus impliquant H₂, HD, BeH, CO, BF et H₃.

1. L'approche séquentielle perturbative

La section efficace de recombinaison dissociative de HD⁺ a été calculée pour très basse énergie de l'électron incident [2], en prenant en compte la structure rotationnelle et les interactions rovibroniques et en étiquetant toutes les résonances de Rydberg en dessous de 24 meV. L'accord avec les mesures les plus récentes effectuées sur l'anneau de stockage d'ions TSR est très bon, et chacun des peaks expérimentaux est reproduit par nos calculs, après les procédures de moyenne et de convolution.

A présent, notre approche est focalisée sur la désexcitation rotationnelle, en suivant le protocole déjà mis en place pour H₂⁺[3], afin d'épauler les expériences récentes de refroidissement rotationnel[4].

Pour les ions CO⁺ [5], BeH⁺ et BF⁺ [6], nous évaluons les sections efficaces de recombinaison dissociative jusqu'à quelques eV, en négligeant les effets rotationnels, après l'analyse détaillée et l'ajustement des données moléculaires disponibles (courbes d'énergie potentielle et largeurs d'autoionisation).

A plus hautes énergies, au dessus du seuil de dissociation de l'ion, les résonances de Rydberg ne sont plus disponibles, mais l'excitation dissociative contribue à l'autoionisation, se rajoutant à l'excitation/désexcitation rovibrationnelle. Nos derniers calculs prenant en compte ce processus dans le cas de HD⁺ [5] et H₂⁺ sont très prometteurs, et continuent sur BeH⁺.

Pour les systèmes polyatomiques dont la dynamique est dominée par la capture temporaire dans des états de Rydberg, nous avons élaboré un modèle simplifié, basé sur les résultats des estimations préalables sur H₃⁺ [7], où la contribution de trois voies exclusivement est prise en compte. Ce modèle constitue une alternative complémentaire à celle plus complète, très efficace mais extrêmement sophistiquée, disponible actuellement [8].

2. L'approche globale

Une approche plus cohérente et plus précise, évitant le traitement séquentiel et perturbatif des interactions électroniques et vibroniques, est disponible [1,9] et a été appliquée aux transitions moléculaires radiatives traitées comme demi collisions. Nous sommes en train d'adapter cette approche à l'étude des collisions réactives, et la première étape consiste dans l'étude des transitions $Q(N)$ ($N = 1 - 4$) de photoabsorption entre les états $X^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0, \dots, 10$) et ceux appartenant à la série de Rydberg $n\pi^1\Pi_u^-$ ($v' = 0, \dots; n=2-6$) dans H_2 .

- [1] C. Jungen, "Elements of Quantum Defect Theory", in M. Quack and F. Merkt (editors), *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, Wiley, Chichester, New York, 2011.
- [2] F O Waffeu Tamo *et al*, soumis, 2011.
- [3] O. Motapon, F.O Waffeu Tamo, X Urbain, I. F Schneider, *Phys. Rev.A* **77**, pp. 052711, 2008.
- [4] D. Shafir *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 223202, 2009.
- [5] O. Motapon *et al*, *J. Phys : Conf. Series*, sous presse, 2011.
- [6] K. Chakrabarti, I. F. Schneider et J. Tennyson, *J. Phys. B: At. Molec. Opt. Phys.* **44** 055203, 2011.
- [7] Ch. Jungen et S. T. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 023201, 2009.
- [8] S. Fonseca dos Santos *et al*, *J. Chem. Phys.* **127**, 124309, 2007.
- [9] M. Glass-Maujean and Ch. Jungen, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13124, 2009.

Formation of negative molecular ions MH⁻ in the interstellar medium by radiative association of a molecule M and an H⁻ ion

M. Raoult², M. Ayouz^{2,3}, O. Dulieu², S. Galtier², I. Mikhailov¹, **V. Kokoouline**^{1,2}

¹*Department of Physics, University of Central Florida, Orlando, Florida 32816*

²*Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université de Paris Sud, Orsay, France*

³*Department of Chemistry, Marquette University, Milwaukee, Wisconsin 53201*

slavako@mail.ucf.edu

We discuss if negative molecular ions of the type MH^- can be formed in the interstellar medium by radiative association of the negative hydrogen ion H^- (RAH^-) to a molecule M . We present the RAH^- theory for three-atomic molecular ions at temperatures of the interstellar medium (ISM) [1] and consider the association of H^- with H_2 , CO and H_2O molecules, which are abundant in the ISM, as candidates for M . We have determined *ab initio* potential energy surfaces and dipole moments for H_3^- , COH^- and H_3O^- ions. The three molecular ions are bound. We discuss the completely quantum-mechanical treatment of RAH^- in H_3^- [1,2] and give our preliminary estimation for the RAH^- rate coefficients for H_3O^- and COH^- . We have also determined rotational constants of COH^- and H_3O^- ions that allows us to construct theoretical IR spectra for these ions. An eventual observation of MH^- would indicate that the H^- ion is also present in the interstellar medium.

H_3^- : It is the simplest stable negative molecular ion and can be used as a benchmark system for few body physics. There are several weakly-bound rovibrational levels with binding energies <71 cm^{-1} . Due to the small binding energy (E_b), the RAH^- cross-section (s) and the rate coefficient (k) are small (k and s scale as E_b^{-3} at low collision energies). At equilibrium, H_3^- has a considerable dipole moment, 4 ea_0 . However, IR absorption frequencies are out of range of the orbital telescopes that could be used to detect such ions [1,2].

COH^- : CO is the second most abundant molecule (first is H_2) in the ISM. Relative abundance $[H_2]/[CO]$ is of the order of $1/10^4$. COH^- is much more tightly bound compared to H_3^- and therefore, more stable. There are many bound rovibrational levels with binding energies <1200 cm^{-1} . At equilibrium, it has the dipole moment of 0.9 ea_0 . The RAH^- cross-section is much larger compared to H_3^- (preliminary estimation gives factor 10^4 - 10^5). Rotational constants are 1.3 , 1.4 , and 19 cm^{-1} . Therefore, its IR absorption spectrum is within the range of wavelengths of the Herschel telescope.

H_3O^- : H_2O is also abundant in the ISM. Relative abundance $[H_2]/[H_2O] \sim 1/10^5$. H_3O^- is more tightly bound compared to H_3^- . It has even more (compared to COH^-) bound rovibrational levels with binding energies <5300 cm^{-1} . At equilibrium, it has a considerable dipole moment of about 4 ea_0 . The RAH^- cross-section should be even larger than for COH^- but it has not yet been calculated. Rotational constants are 1.3 , 1.4 , are 15 cm^{-1} . The IR absorption spectrum is also within the range of wavelengths of the Herschel telescope.

[1] M. Ayouz, R. Lopez, M. Raoult, O. Dulieu, V. Kokoouline, *Formation of the simplest stable negative molecular ion H_3^- in interstellar medium*, Phys. Rev. A. 83, 052712 (2011)

[2] M. Ayouz, O. Dulieu, R. Guerout, J. Robert, V. Kokoouline, *Potential energy and dipole moment surfaces of H_3^- molecule*, J. Chem. Phys. 132, 194309 (2010)

Modélisation des potentiels pour la photodissociation et la recombinaison dissociative

L. Tchang-Brillet

lydia.tchang-brillet@obspm.fr

Les potentiels ainsi que les opérateurs de couplage des états électroniques excités des petites molécules diatomiques nécessaires aux calculs des propriétés dynamiques (probabilités de transition, sections efficaces de photodissociation ou de recombinaison dissociative, etc.) peuvent être modélisés, lorsqu'on dispose de données spectroscopiques précises, suivant une démarche semi-empirique. Cette démarche s'est révélée intéressante dans les cas où les données ab initio sont difficiles à obtenir. Les exemples des molécules CO et N₂ seront décrits et discutés.

Les méthodes expérimentales appliquées aux réactions radical-radical à basse température

Kevin Hickson

km.hickson@ism.u-bordeaux1.fr

L'exposé portera sur les méthodes les plus couramment utilisées pour les études des réactions radical-radical à basses températures. Je présenterai ensuite nos récents résultats expérimentaux réalisés à Bordeaux avec la technique CRESU sur les cinétiques à basses températures des réactions $N + OH \rightarrow NO + H$ et $N + CN \rightarrow C + N_2$

Les résonances dans les sections efficaces de diffusion

Andrea Simoni

Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 CNRS-Université de Rennes 1

35042 Rennes, France

andrea.simoni@univ-rennes1.fr

La résonance est un phénomène ubiquitaire en physique, qui intervient aussi bien dans les particules subatomiques que dans la dynamique des galaxies. Ma présentation portera sur l'importance des effets de résonance en physique atomique et moléculaire. En effet, les résonances modifient fortement les sections efficaces de collision et peuvent être utilisées non seulement pour contrôler avec une grande précision la dynamique microscopique, mais aussi pour obtenir des informations sur les surfaces d'énergie potentielle de systèmes moléculaires. J'introduirai formellement des grandeurs utilisées pour l'analyse des processus de diffusion, en particulier les matrices de diffusion et de la durée de vie, tout en soulignant les avantages de différentes techniques. Je mettrai en évidence la différence entre la diffusion résonante à température très basse (au voisinage d'un seuil de collision) et celle à température ordinaire. Les effets expérimentalement observables en présence de phénomènes de résonance seront illustrés par l'analyse de systèmes spécifiques atome-molécule et ion-atome (figure 1).

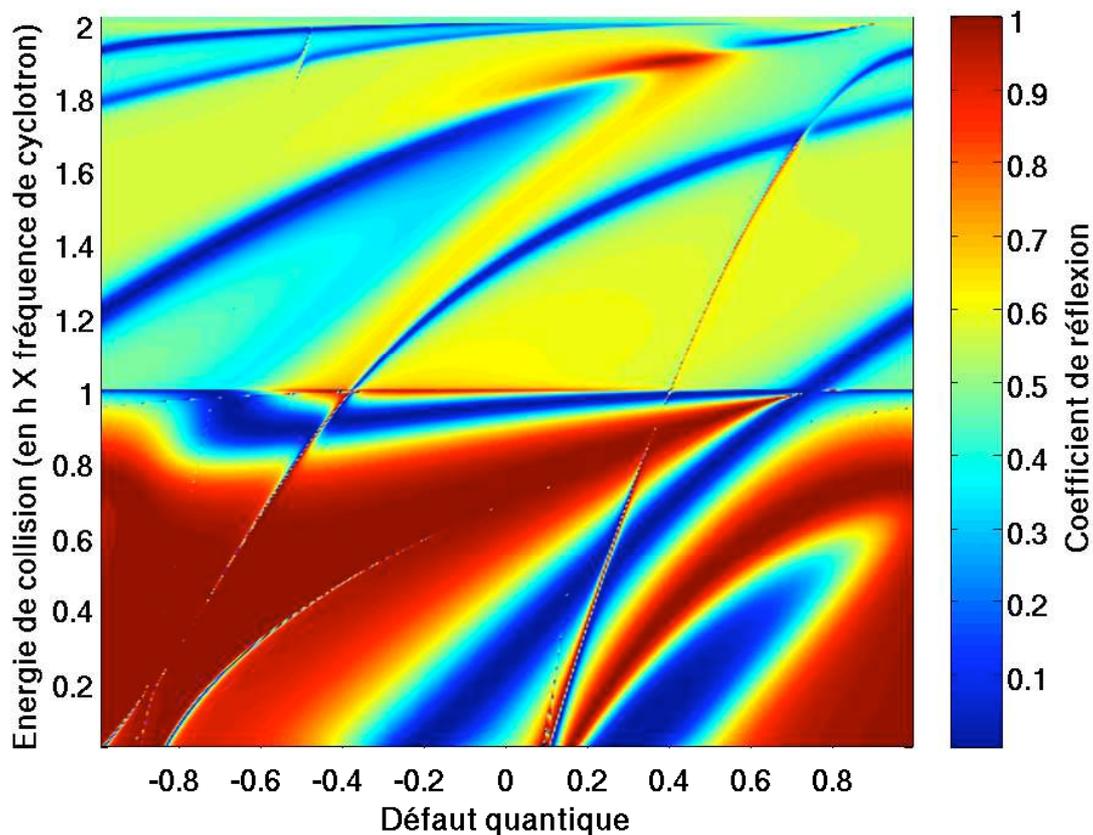


Figure 1: La probabilité de réflexion d'un ion Ca^+ par un atome de Na lors d'une collision en champ magnétique fort montre une structure résonante riche.

Hamiltonian dynamics and transition states

Laurent Wiesenfeld

Institut de Planétologie et d'Astrophysique, Université Joseph Fourier / CNRS, Grenoble, France

laurent.wiesenfeld@obs.ujf-grenoble.fr

Transition state is a key concept in the theory of unimolecular decomposition and chemical reaction. It dates from the 1930's and was invented in a very simple framework : a one dimensional chemical reaction coordinate ξ and an associated effective potential function $V(\xi)$. A stable state (a stable chemical species) is simply a minimum of $V(\xi)$ while the transition state is the maximum of $V(\xi)$, binding two minima. From this elementary picture, a multidimensional statistical transition state theory emerged, which is still the main ingredient for the evaluation of chemical reaction rates in multi-atomic reactions (RRKM theory, see Truhlar 1996 for a review). With the advent of modern Hamiltonian dynamics (see e.g. Wiggins 2003), and in particular, of non-linear Hamiltonian dynamics, a consistent view of Hamiltonian bifurcation and chaos was achieved. Consequently, many approaches were tempted to adapt this chaos theory to the RRKM simple statistical view. It was only recently that the proper treatment of $n>2$ degrees of freedom dynamics was properly settled (Wiggins 2001, Komatsuzaki 2001). In particular, two cases have been elucidated: (i) the dynamics near the bottom of the well, with a special emphasis to the classical perturbation theory and (ii), the dynamics at threshold, with the discovery of the non chaotic nature of the motion across the transition state (Wiggins 2001, Kawai 2010). First glimpses of the dynamics above threshold also appear. While these two aspects are fairly well understood by now, the connection between the Transition state dynamics and the global aspects of non-linear Hamiltonian dynamics is still in infancy. Few, if any, connections to 'real' chemical systems have been undertaken (Waalkens 2004).

I shall shortly describe the recent advances in transition state dynamics and outline the main difficulties, based on the examples of simple triatomic systems.

References

- D. G. Truhlar, B. C. Garrett, and S. J. Klippenstein, 1996, *J. Phys. Chem.* 100, 212771.
Wiggins, S., 2003, *Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos*, Springer.
S. Wiggins, L. Wiesenfeld, C. Jaffé and T. Uzer, 2001, *Phys. Rev. Lett* 86, 5478.
T. Komatsuzaki and R. S. Berry, 2001, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 98, 7666.
S. Kawai and T. Komatsuzaki, 2010, *Phys. Rev. Lett*, 105, 048304
H. Waalkens, A. Burbanks, and S. Wiggins, 2004 *J Chem Phys* 121 6208.

Chimie et excitation de l'azote interstellaire

Pierre Hily-Blant & Aurore Bacmann

pierre.hilyblant@obs.ujf-grenoble.fr

aurore.bacmann@obs.ujf-grenoble.fr

Nitrogen chemistry needs to be revisited since the early 90's last work. Pieces of evidence that our understanding of this chemistry is uncertain come from observations of both the diffuse and dense interstellar medium. In particular, the abundances of light N-bearing molecules such as NH, NH₂, and NH₃ we deduced from Herschel satellite observations in dense and cold gas, are not explained by current chemical networks. In addition, we have observed extremely large deuteration degrees which are consistent with pure gas-phase chemical predictions. In this talk, we will present an overview of the problematic of the nitrogen chemistry in the interstellar medium, with particular emphasis towards the dense and cold gas where no UV photons are involved.

Comment améliorer les modèles photochimiques des planètes géantes et de Titan ?

Michel Dobrijevic

Université de Bordeaux, Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers, CNRS, UMR 5804, Laboratoire d'Astrophysique
de Bordeaux, 2 rue de l'Observatoire, BP 89, F-33271 Floirac Cedex, France

dobrijevic@obs.u-bordeaux1.fr

Les atmosphères des planètes géantes et de Titan sont le siège d'une chimie complexe incluant principalement des hydrocarbures et selon la planète, des composés azotés et oxygénés. Pour comprendre quels sont les processus physiques et chimiques qui dominent ces atmosphères, interpréter les observations et prédire l'abondance de composés qui n'ont pas encore été détectés, il est indispensable d'utiliser des modèles photochimiques. Notre groupe s'est spécialisé depuis plusieurs années dans l'étude de la propagation des incertitudes dans les modèles de photochimie des composés neutres et ionisés (voir par exemple : Dobrijevic et al. 1998, Hébrard et al. 2006, 2007, 2009, Carrasco et al. 2007, 2008, Peng et al. 2010). L'objectif de nos travaux est d'étudier l'effet des incertitudes des constantes cinétiques sur les résultats des modèles afin de déterminer l'incertitude sur les abondances des composés calculés, de déterminer quelles sont les réactions qui sont majoritairement responsables de ces incertitudes et de proposer à la communauté des astrochimistes des listes de réactions à étudier (expérimentalement ou théoriquement) en priorité. L'autre intérêt de notre méthodologie est de pouvoir quantifier l'amélioration apportée dans le modèle photochimique par chaque nouvelle étude de constantes cinétiques.

Je ferai le point lors de cette conférence sur les principaux résultats que nous avons obtenus. Je montrerai en particulier comment on peut améliorer la qualité des modèles photochimiques et je militerai sur la nécessité d'accroître les collaborations entre les planétologues et les chimistes. Je présenterai enfin quelques problèmes spécifiques liés à la chimie dans les modèles photochimiques à 2 ou 3 dimensions et quelques éléments pour y remédier.

Références

- Peng, Z., Dobrijevic, M., Hébrard, E., Carrasco, N., Pernot, P. Photochemical modeling of Titan atmosphere at the "10 percent uncertainty horizon". *Faraday Discussion*. 147, 137-153. 2010.
- E. Hébrard., P. Pernot, M. Dobrijevic, N. Carrasco, A. Bergeat, K. M. Hickson, A. Canosa, S. D. Le Picard, and I. R. Sims. How Measurements of Rate Coefficients at Low Temperature Increase the Predictivity of Photochemical Models of Titan's Atmosphere. *The Journal of Physical Chemistry A*. 113, 11227-11237. 2009.
- N. Carrasco, S. Plessis, P. Pernot, M. Dobrijevic. Towards a reduction of the bimolecular reaction model for Titan ionosphere. *International Journal of Chemical Kinetics*. 40, 699-709. 2008.
- N. Carrasco, E. Hébrard, M. Banaszkiwicz, M. Dobrijevic, P. Pernot. Influence of neutral transport on ion chemistry uncertainties in Titan ionosphere. *Icarus*. 192, Issue 2, 519-526. 2007.
- E. Hébrard, M. Dobrijevic, Y. Bénilan, F. Raulin. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere: First consequences *Planetary and Space Science*. 55, 1470-1489. 2007.

E. Hébrard, M. Dobrijevic, Y. Bénilan, F. Raulin. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 7 (4), 211-230. 2006.

M. Dobrijevic and J.P. Parisot. Effect of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbons production in the stratosphere of Neptune. *Planetary and Space Science*, vol. 46, 491-505. 1998.

*KIDA et l'extrapolation des constantes de vitesse à basse température :
théorie(s), expériences et « educated guess ».*

Jean-Christophe Loison

jc.loison@ism.u-bordeaux1.fr

Les modèles permettant de simuler la chimie dans le milieu interstellaire et les atmosphères planétaires utilisent des listes de réactions chimiques chacune caractérisée par une vitesse de réaction. Ces données cinétiques sont, parfois, obtenues de façon expérimentale ou théorique. Dans de très nombreux cas il n'existe aucune information, ou alors de manière très parcellaire, même si des valeurs précises sont utilisées dans les modèles. Je propose, dans le cadre de ce Workshop "Processus physico-chimiques en phase gazeuse d'intérêt astrophysique", de discuter des différentes manières d'aborder ce problème en l'illustrant par un état des lieux des réactions impliquant OCS dans KIDA (OCS est une molécule détectée dans les différents milieux interstellaires mais dont l'abondance est en général sous estimée par les modèles).

KIDA : <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>

Les réactions A+BC : méthodes classiques et quantiques

M. Jorfi¹, P.Honvault^{2,3},

¹ Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, Université du Havre.

²Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne,
UMR CNRS 5209, Université de Bourgogne, 21078 Dijon Cedex

³Institut UTINAM, UMR CNRS 6213
Université de Franche-Comté, 25030 Besançon cedex, France

mohamed.jorfi@univ-fcomte.fr

Nous nous intéressons à l'étude théorique des réactions OH + atome à couche ouverte (carbone, oxygène, azote) [1-8] qui sont d'intérêt astrophysique et atmosphérique. En effet, le radical hydroxyl OH, très réactif, est d'une importance capitale pour la physico-chimie de l'atmosphère et pour l'environnement. Citons par exemple la réaction $N + OH \rightarrow NO + H$ qui est une étape clé dans la chimie de l'azote du milieu interstellaire. La détection de NO dans les nuages moléculaires interstellaires ne pose pas de problème, par contre la détection de l'azote moléculaire est plus difficile à obtenir et ce n'est que très récemment [9] qu'à été observée pour la première fois cette molécule. On pense que la formation de N_2 est contrôlée par deux réactions : $N(^4S) + OH \rightarrow NO + H$ et $N(^4S) + NO \rightarrow N_2 + O$. Ces deux réactions sont aussi les premiers pas vers la formation de molécules plus complexes comme l'ammoniac. Il est donc nécessaire d'avoir des taux de réaction fiables et précis, notamment à très basses températures ($T < 20$ K). En effet, les taux utilisés aujourd'hui pour ces réactions dans les modèles astrophysiques reposent sur des estimations faites d'après des systèmes similaires ou des extrapolations depuis des mesures effectuées à plus hautes températures.

A l'aide de la surface d'énergie potentielle construite de façon ab-initio par Schatz et ses collègues [10]. Nous avons entrepris une étude de dynamique de la réaction N+OH en utilisant une méthode quasi-classique des trajectoires et une méthode quantique indépendante du temps. Nous présenterons pour ce système les sections efficaces intégrales et différentielles ainsi que les taux de réaction dans une large gamme de température allant de 10 à 500 K. Une comparaison avec les nouvelles mesures expérimentales du groupe Astrochimie de Bordeaux sera aussi mise en avant.

[1] Zanchet A., Halvick P., Rayez J.C., Bussery-Honvault B., Honvault P., J. Chem. Phys. 126, 184308 (2007).

[2] Zanchet A., Halvick P., Bussery-Honvault B., Honvault P., J. Chem. Phys. 128, 204301 (2008).

[3] Jorfi M., Honvault P., Halvick P., Chem. Phys. Lett. 462, 53 (2008).

[4] Jorfi M., Honvault P., J. Phys. Chem. A 113, 2316 (2009).

[5] Jorfi M., Honvault P., Halvick P., Chem. Phys. Lett. 471, 65 (2009).

[6] Jorfi M., Honvault P., Bargeño P., González-Lezana T., Larrégaray P., Bonnet L., Halvick P., J. Chem. Phys. 130, 184301 (2009).

[7] Jorfi M., Honvault P., J. Chem. Phys. 133, 144315 (2010).

[8] Jorfi M., Honvault P., Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 8414 (2011).

[9] David C. Knauth, B-G Andersson, Stephan R. McCandliss, H. Warren Moos, Nature 429, 636 (2004).

[10] R. Guadagnini, G. C. Schatz, S. P. Walch, J. Chem. Phys. 102, 774 (1995).

*L'approche statistique en réactivité élémentaire:
application à la dynamique des réactions d'insertion atome-diatome*

Pascal Larregaray

ISM, Université Bordeaux1/CNRS, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

p.larregaray@ism.u-bordeaux1.fr

Au cours des dix dernières années, les modèles statistiques quantiques et semi-classiques ont montré leur pertinence pour décrire les distributions d'états et spatiales des produits de diverses réactions d'insertion atome-diatome. Les hypothèses fondamentales de ces modèles ainsi que quelques exemples illustrant la qualité de leurs prédictions seront ici présentés. En particulier, un modèle semi-classique de capture décrivant la dynamique de la collision $S(^1D) + H_2$ jusqu'à des énergies de collision relativement basses (5-120K) sera discuté au vu de récents calculs de dynamique quantique exacts [1-3] et d'expériences de jets moléculaires. [1-2]

[1]- Berteloite et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105, 203201

[2]- Lara et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 8127

[3]- Lara et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 8359

Deutérium: du Big Bang à la chimie interstellaire (I)

Charlotte Vastel

Institut pour La Recherche En Astrophysique Et Planétologie 9 avenue du colonel Roche BP 44346

31028 Toulouse Cedex 4 France

vastel@cesr.fr

Le deutérium est l'isotope de l'hydrogène dont le noyau atomique est formé d'un proton et d'un neutron. Il a été découvert avec l'eau lourde et a valu à son auteur (H.C. Urey) le prix Nobel de chimie en 1934. Il est bien moins abondant que l'hydrogène, dont le noyau atomique est composé uniquement d'un proton. Par exemple, on ne trouve dans l'eau de mer qu'un atome de deutérium pour environ 7000 atomes d'hydrogène. Dans un premier temps je présenterai une introduction générale sur l'historique des observations du deutérium et de la mesure de son abondance dans le milieu interstellaire et l'importance de cette détermination pour contraindre notamment les modèles de Big Bang et d'évolution chimique des galaxies. Puis je présenterai les processus de fractionnement conduisant à des abondances de molécules multiples deutérées (D_2CO , NHD_2 , ND_3 , CHD_2OH , D_2S , CD_3OH , D_2H^+ , D_2O) très élevées par comparaison avec la faible abondance de deutérium dans l'Univers ($D/H \sim 1.5 \cdot 10^{-5}$). Enfin, je présenterai les résultats obtenus récemment par le spectromètre HIFI de l'Observatoire Spatial Herschel pour les Key Programs PRISMAS/HEXOS/CHESS. Une attention particulière sera donnée à l'eau lourde (D_2O), et semi-lourde (voir présentation par Audrey Coutens) par comparaison avec l'eau (H_2O). En effet l'eau est la troisième espèce la plus abondante dans l'Univers et tient une place privilégiée dans l'étude de la formation stellaire, car synonyme de vie. L'eau a notamment un rôle important dans la chimie des atmosphères des exoplanètes.

Cette espèce est très peu abondante dans les nuages moléculaires froids car "gelée" à la surface des grains, formant ainsi un manteau de glace. Les modèles théoriques actuels combinés avec les observations permettent de penser que l'eau s'est formée à la surface des grains présents dans les nuages moléculaires froids. On pense de la même manière que l'eau deutérée s'est aussi formée à la surface de ces mêmes grains et Herschel nous permet pour la première fois de tester les modèles théoriques en apportant une sensibilité unique à la fois pour H_2O , dont l'observation est impossible depuis le sol du fait de la saturation des mesures par l'eau de notre atmosphère, et pour D_2O .

Deutérium: du Big Bang à la chimie interstellaire (II)

Audrey Coutens

Institut pour La Recherche En Astrophysique Et Planétologie 9 avenue du colonel Roche BP 44346

31028 Toulouse Cedex 4 France

audrey.coutens@cesr.fr

L'étude de l'eau deutérée est particulièrement importante pour comprendre les mécanismes de formation de l'eau. En effet, la détermination du rapport HDO/H₂O donne de fortes contraintes sur les processus de formation : chimie à la surface des grains / chimie en phase gazeuse via des processus énergétiques tels que les chocs. En effectuant des relevés spectraux non biaisés des différentes bandes couvertes par l'instrument HIFI de l'observatoire spatial Herschel, le programme CHESS (Chemical HErschel Surveys of Star forming regions) a permis la détection d'un grand nombre de transitions de HDO, H₂O et H₂18O en direction de la proto-étoile de faible masse IRAS16293-2422. Des observations complémentaires de HDO ont aussi été réalisées avec les télescopes au sol IRAM-30m et JCMT permettant une détermination précise de l'abondance de HDO le long de l'enveloppe, du hot corino jusqu'au nuage moléculaire. Pour reproduire les profils de raie observés, nous avons fait une modélisation hors-ETL de HDO grâce au code de transfert radiatif 1D RATRAN. Nous avons utilisé la structure physique de la proto-étoile déterminée par Crimier et al. (2010) et les coefficients de collision de HDO récemment calculés avec ortho et para-H₂ par Wiesenfeld, Scribano & Faure (2011). Pour déterminer l'abondance de l'eau, la même méthode a été appliquée avec les observations de H₂18O car les raies de H₂16O étaient contaminées par l'outflow. Les résultats de cette analyse seront présentés et discutés pendant le workshop.

La chimie de H₂ vibrationnellement excité

Marcelino Agúndez

marcelino.agundez@obspm.fr

The internal energy available in vibrationally excited H₂ molecules can be used to overcome or diminish the activation barrier of various chemical reactions of interest for molecular astrophysics. In this talk I will present the impact on the chemical composition of interstellar clouds of the reactions of vibrationally excited H₂ with C⁺, He⁺, O, OH, and CN, based on the available chemical kinetics data.

It is found that the reaction of H₂ ($v>0$) and C⁺ has a profound impact on the abundances of some molecules, especially CH⁺, which is a direct product and is readily formed in astronomical regions with fractional abundances of vibrationally excited H₂, relative to ground state H₂, in excess of 1e-6, independently of whether the gas is hot or not. The effects of these reactions on the chemical composition of the diffuse clouds zeta Oph and HD 34078, the dense PDR Orion Bar, the planetary nebula NGC 7027, and the circumstellar disk around the B9 star HD 176386 are investigated through PDR models. We find that formation of CH⁺ is especially favored in dense and highly FUV illuminated regions such as the Orion Bar and the planetary nebula NGC 7027, where column densities in excess of 1e13 cm⁻² are predicted. In diffuse clouds, however, this mechanism is found to be not efficient enough to form CH⁺ with a column density close to the values derived from astronomical observations.

I will also discuss the possible role for interstellar chemistry of other reactions of vibrationally excited H₂ with species such as C, S, and S⁺, which are endothermic when H₂ is in its ground state, but may overcome the barrier when H₂ is in excited vibrational states.

La chimie « chaude » dans les disques proto-planétaires

Wing-Fai Thi

Wing-Fai.Thi@obs.ujf-grenoble.fr

The advent of sensitive high-resolving power spectrometers makes it possible to observe the terrestrial planet regions of nearby (140pc) planet-forming discs. Inner discs contain hot gas and dust, from a few hundreds to a few thousands Kelvin, which emit in the infrared (1-200 micron). The gas is a mix of ionized (C+, Fe+, ...), atomic, and molecular species (CO, CO₂, H₂O, HCN, C₂H₂, ...) emitting fine-structure, rotational, and rovibrational lines. In this presentation, I will summarize recent observations of molecular emissions in the infrared. The quality of those observations requires detailed chemical and line radiative transfer modelling. In turn the models require accurate rates, including high-temperature state-to-state rates.

Etudes expérimentales de la cinétique de collisions réactives et inélastiques à très basses températures

Sébastien Le Picard

Institut de Physique de Rennes – UMR 6251, Equipe d'Astrochimie Expérimentale
Bât 11C Campus de Beaulieu, Université de Rennes 1, 35 042 Rennes cedex- France

sebastien.le-picard@univ-rennes1.fr

Depuis une quinzaine d'années, l'équipe d'Astrochimie de l'Université de Rennes étudie la cinétique de collisions réactives et inélastiques impliquant des atomes et/ou des molécules relativement simples (quelques atomes au plus) à des températures pouvant atteindre de l'ordre de 10 K. Nous utilisons pour cela la méthode CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme). Le choix des systèmes que nous avons étudiés jusqu'à présent s'est toujours fait de sorte à satisfaire l'un des deux critères suivants, et idéalement, les deux simultanément: l'intérêt astrophysique et la possibilité de confronter nos mesures aux meilleures estimations théoriques.

Je présenterai un certain nombre de mesures que nous avons réalisées à Rennes ces dernières années et ouvrirai la discussion sur les systèmes que nous pourrions envisager d'étudier dans l'avenir dans l'esprit présenté plus haut.