



Saint Florent (Corse) du 3 au 6 Juin 2013

«Processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique:
La chimie de l'azote»

Programme



Workshop à Saint Florent (Corse) du 3 au 6 Juin 2013
« Processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique: La chimie de l'azote »

Lundi 3 juin 2013

Session « Introduction »

Chairman :B. Honvault

09:00 - 09:10	<i>Ouverture</i> F. Lique
09:10 - 09:50	<i>Astrophysique moléculaire : Les approches expérimentales</i> J. C. Loison
09:50 - 10:30	<i>Astrophysique moléculaire : Les approches théoriques</i> F. Dayou
10:30 - 11:00	Pause
11:00 - 11:40	<i>Astrophysique moléculaire : Les observations</i> P. Hily-Blant

Session « Physico-chimie théorique de la phase gaz I »

11:40 - 12:10	<i>L'approche dépendante du temps en réactivité élémentaire</i> O. Roncero
12:10 - 12:30	<i>L'approche statistique en réactivité élémentaire: application à la réaction $N+H_2$</i> P. Larregaray
12:30 - 13:30	Repas buffet au CESM
13:30 - 17:00	Voile/plongée / libre
17:00 - 17:20	<i>Les molécules azotées : caractérisation spectroscopique</i> M. Hochlaf
17:20 - 17:40	<i>Nouvelles perspectives théoriques dans l'étude de la réaction $Si + OH$</i> A. Rivero
18:00 - 21:30	Cocktail au sémaphore de la Mortella

Mardi 4 juin 2013

Session «Astrophysique de laboratoire»

Chairman :A. Faure

09:00 - 09:20 *Mesurer les produits de réaction: le projet CRESUSOL*

M. Capron

09:20 - 09:40 *Réactivité de l'anion CN*

L. Biennier

09:40 - 10:00 *Photo-désorption de N₂ dans les glaces*

M. Bertin

10:00 - 10:20 *Etudes CRESU de la chimie de l'azote*

K. Hickson

10:20 - 10:50

Pause

10:50 - 11:10 *la chimie des molécules complexes azotées*

J.C. Guillemin

Session « Observations et chimie des milieux astrophysiques I »

11:10 - 11:40 *Le problème du fractionnement de l'azote interstellaire*

E. Roueff

11:40 - 12:10 *L'abondance de N₂ dans les cœurs proto-stellaires*

L. Pagani

12:10- 12:30 *HNC dans l'atmosphère de Titan et les mécanismes azotés dans les Jupiters chauds*

E. Hebrard

12:30 - 13:30 Repas buffet au CESM

13:30 - 17:00 Voile/plongée/ libre

17:00 - 17:20 *HCN and HNC in dark clouds: how theoretical modeling helps in interpreting observations*

M. Padovani

17:20- 17:40 *La chimie de l'azote dans les nuages froids*

V. Wakelam

17:40 - 18:00 *Deutération des hydrures d'azote*

A. Bacmann

18:00 - 18:30 *L'azote dans les glaces interstellaires*

E. Dartois

20:00 - 22:00 Restaurant à Saint Florent

Mercredi 5 juin 2013

Session « Observations et chimie des milieux astrophysiques II »

Chairman : F. Lique

09:00 - 09:30 *Des molécules biochimiques sur Titan ?*

V. Vuitton

09:30 - 09:50 *Couplage entre excitation et chimie*

B. Godard

09:50 - 10:10 *Transfert radiatif des hydrures d'azote*

S. Maret

10:10 - 10:30 *Chimie ortho/para des hydrures d'azote*

R. Legal

10:30- 11:00 Pause

Session « Physico-chimiethéorique de la phase gaz II »

11:00 - 11:30 *Potential energy surfaces for inelastic and reactive collisions*

B. Honvault

11:30 - 11:50 *Taux de collisions pour N_2H^+ : L'impossible défi ?*

N. Feautrier

11:50 - 12:10 *La chimie des hydrures d'azote: règles de sélection ortho / para*

C. Rist

12:10 - 12:30 *Cyanides / Isocyanides excitation in the ISM*

M. Hernandez Vera

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 6 juin 2013

Session « Physico-chimie théorique de la phase gaz III »

Chairman :F. Dumouchel

- 09:00 - 09:20** *Excitation de CN*
Y. Kalugina
- 09:20 - 09:40** *Association radiative : N₂H un nouvel anion interstellaire*
T. Stoecklin
- 09:40 - 10:00** *Excitation ro-vibrationnelle de HCN*
O. Denis Alpizar

Session « Physico-chimie théorique des interactions gaz-grains »

- 10:00 - 10:20** *Réactivité de l'azote sur des surfaces*
C. Crespos
- 10:20 - 10:40** *Spectres IR de glaces de NH₃ et de mélanges NH₃/N₂*
A. Zanchet
- 10:40 - 11:10** Pause
- 11:10 - 12:30** *Discussion*
F. Dumouchel, A. Faure, B. Honvault, F. Lique
- 12:30- 13:30** Repas buffet au CESM
- 14:00 - 17:00** Voile/plongée

Résumés des Communications

Astrochimie Moléculaire : les approches expérimentales

Jean-Christophe Loison

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

L'astrochimie expérimentale couvre un grand domaine de technique expérimentale correspondant à la variété des conditions rencontrés dans le milieu interstellaire et de la planétologie. Dans cette présentation on abordera les méthodes permettant d'étudier, pour une réaction donnée, la cinétique à basse température (expérience CRESU (Rennes et Bordeaux) et jets croisés (Bordeaux)), les rapports de branchements (expérience CRESUSOL (Rennes-SOLEIL) et SYNCHROKINET (Bordeaux-SOLEIL)), les recombinaisons électroniques dissociatives (expérience ASTRID (Suède)) et les réactions anions-cations (expérience DESIREE (Suède)).

Dans un deuxième temps des expériences globales reproduisant partiellement les conditions réelles et mettant en jeu plusieurs processus simultanés seront présentées. Ces expériences couvrent la phase gazeuse (expériences PAMPRE (LATMOS) et SETUP (LISA) toutes deux pour l'atmosphère de Titan) et la chimie sur les grains (expériences RING (Marseille) et FORMOLISM (LERMA)).

Les possibilités (et limitations) de chaque dispositif sera abordé et un état des lieux du futur proche et des enjeux de ces expériences seront présentés.

Astrophysique moléculaire : Les observations

Pierre Hily-Blant

Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (UMR 5274)

F-38041 GRENOBLE Cédex 9

The physical and chemical conditions prevailing in the Interstellar Medium are tightly coupled. Indeed, photons emitted by chemical species neutral/charged, atomic/molecular - are the unique probes of these conditions. Deciphering the informations carried by these photons require a detailed knowledge of the mechanisms responsible for the chemical abundances, light production, and radiative transfer. I will briefly describe these topics, from an observational astrophysics point of view.

M⁺+H₂ reaction state to state rate constants: M=C⁺, H₂⁺ and H₃⁺ examples

Octavio Roncero¹

¹*Instituto de Física Fundamental, CSIC, 28006, Madrid, Spain*

e-mail: octavio.roncero@csic.es

The state-to-state rate constants of the C⁺ + H₂(v=0,1,2) → H + CH⁺(v',j') reaction are studied using a wave packet method, and the effect of considering the vibrational excitation in PDR astrophysical models is analyzed.

The H₂ + H₃⁺ reactive collisions are studied using a combination of quasi-classical trajectory (QCT) and statistical methods to account for the nuclear spin statistics. The statistical approach of Park and Light[2] is improved by considering a full potential energy surface[3] to account for the shape of the charge distribution on H₃⁺. Also, the QCT reaction probabilities obtained for the identity/hop/exchange mechanisms are used to modify the so called scrambling matrix[4]. This allows to describe the transition between full scrambling statistical behavior, characteristic at low temperatures, and a more direct hop mechanism at higher temperatures. Comparison with recent experimental results[5] will be also discussed, and the rates for ortho/para transition presented.

Finally, some preliminary QCT results on the H₂ + H₂⁺ → H₃⁺ + H reaction will be presented based on a recently developed global potential energy surface[6], which describe very accurately the long range interactions.

[1] A. Zanchet, *et al*, ApJ, (2013), 76, 80.

[2] K. Park and J. C. Light, J. Chem. Phys., (2007), **126**, 044305.

[3] A. Aguado, *et al*, J. Chem. Phys., (2010), **133**, 024306.

[4] S. Gómez-Carrasco, *et al*, J. Chem. Phys. (2012), **137**, 094303.

[5] K. N. Crabtree, *et al*, J. Chem. Phys., (2011), 134, 194311.

[6] C. Sanz-Sanz, *et al*, in preparation (2013).

L'approche statistique en réactivité élémentaire : application à la réaction $N(^2D)+H_2$

Pascal Larregaray

¹ISM, CNRS/Université Bordeaux1, 351 cours de la libération, 33405 Talence, France

Les distributions d'états et spatiales des produits de processus élémentaires en phase gazeuse sont parmi les informations les plus fines de la réactivité chimique. Prédire et comprendre la forme de ces distributions est donc un but majeur de la chimie théorique. Pour les réactions élémentaires triatomiques mettant en jeu un intermédiaire à longue durée de vie, une approche possible est la théorie de l'état de transition (TET) qui allie la simplicité numérique à un fort pouvoir interprétatif. Les hypothèses de base ainsi que la validité d'une telle approche seront discutées dans le cadre de processus triatomiques bimoléculaires ($S(^1D)$, $O(^1D)$, $C(^1D)$, $N(^2D) + H_2$). En particulier, il sera souligné que ces calculs reposent sur la prédiction de probabilités de capture depuis les voies asymptotiques, qui peuvent être déterminées de manière analytique lorsque les interactions entre fragments sont quasi-isotropes (gouvernés par la longue portée) ou impliquent seulement des couplages rotation-translation.

General rule for the reactivity of anions in Interstellar media: detectability: Application to C_nH and C_nN anions

Majdi Hochlaf¹ and M. L. Senent²

¹Université Paris-Est, Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, 5 boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France.

E_mail : hochlaf@univ-mlv.fr

²Departamento de Química y Física Teóricas, Instituto de Estructura de la Materia, IEM-C.S.I.C., Serrano 121, Madrid 28006, Spain.

E_mail: senent@iem.cfmac.csic.es;

We propose a general rule to distinguish between astronomical detectable and undetectable anions. We believe that only few anions are long lived in the ISM and so can be detected. Our method is based on quantum mechanical calculations capable of describing accurately the evolution of electronic states during the chemical processes. The still not fully understood reactivity at low temperatures is discussed considering non-adiabatic effects. The role of excited states is usually neglected in previous works which basically focus on ground electronic state for interpretations of experimental observations. Presently, we treat unsaturated carbon chains (e.g. C_nH), which show a large density of electronic states close to their corresponding ground electronic states, a complex molecular dynamics and non-adiabatic phenomena. Our general rule shows that it is not sufficient that the anion exists in gas phase (in laboratory) to be present in media such as astrophysical media, since reactions of formation and decomposition of these anions may allow the population of the anionic electronic states autodeaching to form the neutral. For C_nH anions, reactivity depends strongly on n , where large and short chains behave differently. Formation of linear chains is relevant. This rule applies also for the C_nN anions already detected in laboratory and in the ISM.

Mesurer les produits de réaction: le projet CRESUSOL

Michael Capron

Institut de Physique de Rennes (UMR CNRS 6251), Université Rennes 1
35042 Rennes cedex FRANCE

Le projet ANR CRESUSOL débuté au premier janvier 2012 doit permettre de coupler la technique CRESU^[1] (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) avec le faisceau synchrotron délivré sur la ligne DESIRS de l'installation SOLEIL. La réalisation d'un tel projet permettrait une avancée scientifique indéniable dans le domaine de la chimie du milieu interstellaire (et plus largement dans le domaine de la cinétique chimique réactive), mais elle passe par la levée d'un certain nombre de verrous essentiels.

Notamment, l'utilisation d'une version pulsée de la technique CRESU couplée à une ionisation au seuil des produits par le rayonnement synchrotron SOLEIL et l'utilisation d'un système de détection approprié constituent les éléments clé rendant possible un tel projet.

Références :

[1] : I. R. Sims et al, Journal of Chemical Physics, **100**, 4229 (1994)

Réactivité des anions CN^- et C_3N^- dans les environnements astrophysiques

Ludovic Biennier¹, Sophie Carles¹, Daniel Cordier², Jean-Claude Guillemin³, Jérémie Bourgalais¹, Michael Capron¹, Sébastien Le Picard¹, Alexandre Faure⁴

¹ Institut de Physique de Rennes UMR CNRS 6251, Rennes

² Observatoire de Besançon - Institut UTINAM UMR CNRS 6213, Besançon

³ Sciences Chimiques de Rennes. UMR CNRS 6226, ENSCR, Rennes

⁴ Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble UMR CNRS 5274, Grenoble

L'inventaire des anions interstellaires s'est récemment enrichi avec la détection de l'ion CN^- dans l'enveloppe de la géante rouge IRC +10216 (1). D'autres environnements hébergent des anions tels que la haute atmosphère de Titan ainsi en attestent les mesures réalisées par la sonde Cassini (2). Cependant, en dépit de l'intérêt suscité par ces découvertes, les mécanismes conduisant à la formation et à la croissance de ces anions demeurent mal connus. Les études expérimentales de cinétique, des produits et des branchements vers les différentes voies s'avèrent ainsi essentielles pour établir les processus clés de destruction et formation de ces espèces et reproduire les observations. A l'heure actuelle, il y a une absence quasi-totale de données cinétiques pour les ions négatifs à basse température.

Dans le laboratoire, nous avons ainsi exploré la réaction de CN^- avec le cyanoacétylène (HC_3N) sur la gamme de température 50-300 K en écoulement supersonique uniforme à l'aide de la technique CRESU. Les cyanopolynes tels que HC_3N sont très abondants à la fois dans les enveloppes circumstellaires des étoiles carbonées (3) et dans l'atmosphère de Titan. La cinétique de cette réaction avait été mesurée récemment à température ambiante par le groupe rennais à l'aide de la méthode d'écoulement en post décharge couplée à la spectrométrie de masse (4). Nos résultats montrent que la cinétique est peu dépendante de la température et confirment que $\text{C}_3\text{N}^- + \text{HCN}$ représente la voie de sortie dominante et contribue ainsi à la croissance des anions (5). Cette étude a été ensuite étendue à des réactions impliquant des ions plus lourds tels que C_3N^- .

Le mode de production d'ions actuellement utilisé au laboratoire est limité aux espèces dont les précurseurs attachent facilement des électrons de faible énergie et disponibles ou synthétisables en quantité suffisante. Nous discuterons de la poursuite de l'exploration de la réactivité des anions à l'aide de l'incorporation au dispositif actuel d'une source d'ions sélective.

1. M. Agundez *et al.*, Astronomical identification of CN^- , the smallest observed molecular anion. *A&A* **517**, L2 (2010).
2. A. J. Coates *et al.*, Discovery of heavy negative ions in Titan's ionosphere. *Geophysical Research Letters* **34**, (Nov 28, 2007).
3. L. Decin *et al.*, Warm water vapour in the sooty outflow from a luminous carbon star. *Nature* **467**, 64 (2010).
4. S. Carles, F. Adjali, C. Monnerie, J. C. Guillemin, J. L. Le Garrec, Kinetic studies at room temperature of the cyanide anion CN^- with cyanoacetylene (HC_3N) reaction. *Icarus* **211**, 901 (Jan, 2011).
5. J. Zabka, C. Romanzin, C. Alcaraz, M. Polasek, Anion chemistry on Titan: A possible route to large N-bearing hydrocarbons. *Icarus* **219**, 161 (May, 2012).

Photodésorption UV de glaces d'intérêt astrophysique : nouveaux apports du rayonnement synchrotron pour la désorption de N₂ et CO

M. Bertin¹, E.C. Fayolle², C. Romanzin³, H.A.M Poderoso¹, X. Michaut¹, P. Jeseck¹, L. Philippe¹, K.I. Öberg⁴, H. Linnartz² & J.-H. Fillion¹

¹UPMC univ Paris 6, Laboratoire de Physique Moléculaire pour l'Atmosphère et l'Astrophysique (LPMAA), Paris, F-75252, France.

²Leiden Observatory, Sackler Laboratory for Astrophysics, Leiden, NL-2300 RA, The Netherlands.

³Univ Paris Sud 11, Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Orsay, F-91400, France.

⁴University of Virginia, Department of Chemistry, Charlottesville, VA 22904, USA

Dans les régions froides du milieu interstellaire (MIS), les molécules se forment et/ou se condensent à la surface des grains interstellaires, formant les manteaux de glaces. Aux très basses températures, la désorption thermique peut être négligée, mais des phénomènes de désorption non-thermiques peuvent contribuer à expliquer la présence de molécules en phase gazeuse. En particulier, plusieurs études en laboratoire, basées sur l'emploi de lampes à décharges large bande, ont démontré l'importance de la désorption induite par photons UV (photodésorption). Les taux de photodésorption estimés sont pris en compte dans des régions diverses du MIS (bords et intérieur des nuages denses, disques protoplanétaires [1,2]).

Nous avons entrepris une approche nouvelle du phénomène de photodésorption à différentes énergies dans l'ultraviolet lointain (7-14 eV) à l'aide du rayonnement synchrotron (SOLEIL, ligne de lumière DESIRS). L'intérêt de l'étude en fonction de l'énergie des photons est double. Elle permet d'une part de rendre compte du spectre du rayonnement, qui peut varier d'une région du MIS à l'autre, sur l'efficacité du processus. D'autre part, elle permet d'identifier avec précision quel processus physique est responsable de l'éjection des molécules, et donc de contraindre le mécanisme de photodésorption à l'échelle moléculaire.

Les spectres de photodésorption obtenus pour CO et N₂ révèlent une très forte dépendance des taux absolus de photodésorption avec l'énergie d'excitation [3, 4]. La structure de ces spectres, ainsi que des expériences mettant en jeu des isotopologues de CO et de N₂, ont permis d'établir un mécanisme indirect de désorption, dans lequel les interactions intermoléculaires jouent un rôle prépondérant [5]. Ceci implique alors, comme il sera montré lors de cette présentation, des effets remarquables sur la photodésorption de mélanges de glaces par rapport aux cas des glaces pures.

[1] C. Dominik, C. Ceccarelli, D. Hollenbach, and M. Kaufman, *Astrophys J. Lett.* 635, L85 (2005)

[2] F. Hersant, V. Wakelam, A. Dutrey, S. Guilloteau, et E. Herbst, *Astron. Astrophys.* 493, L49-L52 (2009)

[3] E. C. Fayolle, M. Bertin, C. Romanzin, X. Michaut, K. I. Öberg, H. Linnartz et J.-H. Fillion, *Astrophys. J. Lett.* 739(2), L36 (2011)

[4] E.C. Fayolle, M. Bertin, C. Romanzin, H.A.M. Poderoso, X. Michaut, L. Philippe, H. Linnartz, K.I. Öberg et J.-H. Fillion, *soumis à Astron. Astrophys.*

[5] M. Bertin, E. C. Fayolle, C. Romanzin, K. I. Öberg, X. Michaut, A. Moudens, L. Philippe, P. Jeseck, H. Linnartz et J.-H. Fillion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 9929-9935 (2012)

Etudes CRESU de la chimie de l'azote

Kevin Hickson

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

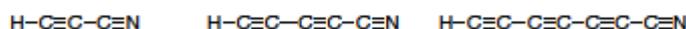
A ce jour, les réactions de l'azote atomique en phase gazeuse sont mal connues malgré leur importance pour la chimie du milieu interstellaire dense et des atmosphères planétaires. L'exposé portera sur nos études expérimentales récentes des cinétiques des réactions de l'azote atomique avec des espèces radicalaires telles que CN, CH et C₂, à basse température avec l'appareillage CRESU de Bordeaux. Les résultats de ces expériences seront comparés avec de nouveaux calculs quantiques et les perspectives d'avenir seront discutées.

La chimie des molécules complexes azotées

Jean-Claude Guillemin, Yann Trolez
École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, UMR 6226, 11 Avenue de
Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France.

Les cyanoalcynes représentent la famille de composés la plus importante du milieu interstellaire parmi les espèces détectées à ce jour. Ces composés continuent de générer des quantités de travaux de recherche pour de multiples raisons :

- Seule la synthèse du plus simple élément le cyanoacétylène ($\text{H-C}\equiv\text{C-CN}$) est connue depuis longtemps. Il fallut attendre 2005 pour la première isolation de l'élément suivant, HC_3N . Il n'y a toujours pas de synthèse de HC_7N .



- La formation photochimique de HC_3N dans le MIS reste une question complexe. Seule la formation de HC_5N a été étudiée en laboratoire en phase gazeuse et sur matrice à très basse température.
- Les cinétiques de réactions mettant en jeu C_3N^+ ou C_3N^- n'ont été abordées que récemment.

Nous présenterons notre apport dans ce domaine au niveau de la synthèse des systèmes, de leur photolyse ou de réactions photochimiques pour les former et son extension aux dérivés méthylés. Les études cinétiques développées dans le cadre d'une collaboration sur CRESU seront aussi abordées. Enfin, d'autres études sur des composés azotés intéressant le milieu interstellaire seront aussi évoquées.



Références

- Trolez, Y.; Guillemin, J.-C. Synthesis and characterization of 2,4-pentadienenitrile - a key compound in space science. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7224-7226.
- Carles, S.; Adjali, F.; Monnerie, C.; Guillemin, J.-C. Le Garrec, J.-L., Kinetic studies at room temperature of the cyanide anion CN^- with cyanoacetylene (HC_3N), *Icarus*, **2011**, *211*, 901-905.
- Danger, G.; Borget, F.; Chomat, M.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Guillemin, J.-C.; d'Hendecourt, L.; Chiavassa, T. Experimental investigation of 2-aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical like conditions: reactivity of methanimine (CH_2NH), ammonia (NH_3) and hydrogen cyanide (HCN). *Astronomy & Astrophysics*, **2011**, *535*, A47.
- Møllendal, H.; Margules, L.; Belloche, A.; Motiyenko, R. A.; Konovalov, A.; Menten, K. M.; Guillemin, J.-C. Rotational spectrum of a chiral amino acid precursor, 2-aminopropionitrile, and its searches in Sagittarius B2(N) *Astron. Astrophys.* **2012**, *538*, A51.
- Danger, G.; Duvernay, F.; Borget, F.; Theulé, P.; Guillemin, J.-C.; Chiavassa, T. Hydroxyacetonitrile (HOCH_2CN) as a precursor for formylcyanide (CHO-CN), ketenimine (CH_2CNH), acetonitrile (CH_3CN), and cyanogen (NCCN) in astrophysical-like conditions. *Astron. & Astrophys.* **2013**, *549*, A93.

Fractionnement de l'azote: observations et modèles

Evelyne Roueff

LUTh, Observatoire de Paris

Je présenterai une analyse consistante d'observations de molécules azotées dans le nuage protostellaire B1 (Daniel et al. 2013). Les observations incluent des molécules contenant du deutérium, ^{13}C et ^{15}N . Après une discussion des mécanismes de fractionnement isotopique, je présenterai les résultats de modèles chimiques associés.

Daniel F., Gerin M., Roueff E. et al., 2013, submitted to A&A

L'abondance de N_2 dans les cœurs protostellaires

Laurent Pagni

LERMA, UMR8112 du CNRS, Observatoire de Paris, 75014 Paris

La molécule N_2 étant homonucléaire n'a pas d'émission propre dans le domaine radio et son abondance n'est donc pas mesurable directement. On ne peut induire sa présence que par l'existence de molécules-filles comme N_2H^+ (et plus indirectement NH_3) dont l'abondance est bien connue dans les cœurs préstellaires. Cependant relier simplement l'abondance de N_2 à ses dérivés n'est pas facile avec un modèle chimique qui dépend trop de nombreux paramètres mal maîtrisés, en particulier ses conditions initiales. La chimie du deutérium nous permet cependant de lever les incertitudes des modèles en s'intéressant aux couples N_2D^+ / N_2H^+ et DCO^+ / HCO^+ . En utilisant ces deux couples d'espèces et la mesure de l'abondance de H_2D^+ , on peut s'affranchir des paramètres inconnus et contraindre l'abondance de N_2 et de CO dans les cœurs préstellaires.

On obtient ainsi à la fois le profil d'abondance de CO et celui de N_2 , révélant pour la première fois en détail la déplétion de ces espèces dans un cœur préstellaire. Appliquée au cas de L183, cette méthode montre que la déplétion de CO varie d'un facteur 400 alors que celle de N_2 ne varie que d'un facteur 20 dans le même volume. Le mécanisme de déplétion de N_2 étant identique à celui de CO, nous proposons que N_2 continue à être produit dans le cœur en même temps qu'il est déplété. L'absence apparente de déplétion de CN, si elle se combine avec celle de N pourrait être la source de production de N_2 dans le cœur mais nous ne faisons que déplacer le problème car il faudrait maintenant expliquer pourquoi CN et N ne déplètent pas ou très peu dans les cœurs préstellaires. Le problème reste entier.

"HCN and HNC in dark clouds: how theoretical modeling helps in interpreting observations."

Marco Padovani

LERMA, UMR8112 du CNRS, Observatoire de Paris, 75014 Paris

Tracing the dense central regions of pre-stellar cores is essential for an understanding of their kinematics and density distribution. While molecular abundances in general are expected to drop at high densities when depletion takes over, this is not necessarily true for all species at least within a limited density range. In this talk I will focus on the complementarity between observations and modeling. I will present IRAM 30m observations of HCN, H¹³CN and HN¹³C in three pre-stellar cores: L1498, L1521E, and TMC 2.

Making use of the hyperfine splitting present in essentially all low lying transitions of N-containing species, I will show how the observed excitation temperatures are consistent with recent computations of the collisional rates for these species and how they correlate with hydrogen column density inferred from dust emission. We conclude that HCN and HNC are relatively abundant in the high density zone, where CO is depleted. Besides, using the correct collisional rates, we also found that the relative abundance [HNC]/[HCN] differs from unity by at most 30% consistent with chemical expectations.

La chimie de l'azote dans les nuages froids

Véronique Wakelam

Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, 33271 Floirac, Cedex, FRANCE

La chimie interstellaire de l'azote a été un sujet d'étude important durant les dernières années. Un certain nombre de progrès ont été faits tant du point de vue des observations que du point de vue de l'astrophysique de laboratoire. Dans cette présentation, je ferai un résumé des améliorations qui ont été faites sur notre compréhension de la chimie de l'azote dans les nuages moléculaires.

Deutération des hydrures d'azote

A. Bacmann

Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) 38041 Grenoble cedex 9

Le satellite Herschel a permis l'observation d'hydrures d'azotes dans les régions de formation stellaire, et notamment de NH et de son isotope deutéré ND. Nous présentons ici l'intérêt de l'utilisation des taux de collision pour l'interprétation des données astrophysiques et la détermination du rapport de fractionnement ND/NH dans un nuage sombre.

Des molécules biochimiques sur Titan ?

Véronique Vuitton

Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (UMR 5274)
F-38041 GRENOBLE Cédex 9

Titan suscite l'intérêt des exobiologistes depuis que la sonde Voyager a révélé qu'une chimie organique très variée se déroulait dans son atmosphère. Cependant, c'est seulement après l'arrivée de l'orbiteur Cassini et de la sonde Huygens que la complexité chimique de l'atmosphère de Titan a été entièrement reconnue. Le Cassini Plasma Spectrometer (CAPS) a observé à 950 km d'altitude des ions positifs ayant des valeurs de m/z allant jusqu'à 400 u/q et des ions négatifs avec des m/z atteignant 10 000 u/q. CAPS a également observé des ions O^+ précipitant dans l'atmosphère de Titan, ions qui semblent être la source, avec les micrométéorites, de l'oxygène présent dans cette atmosphère. Même si l'atmosphère de Titan est relativement pauvre en oxygène par comparaison avec les planètes telluriques, CO y est la quatrième molécule la plus abondante (≈ 50 ppm). Le fait que le flux d'ions O^+ se dépose dans une région riche en molécules organiques suggère que l'oxygène pourrait être incorporé dans ces molécules et conduire à la production de biomolécules. Des aérosols produits lors d'une simulation expérimentale de l'atmosphère de Titan, les "tholins", ont été analysés par un spectromètre de masse à très haute résolution LTQ Orbitrap. Ces tholins contiennent 18 molécules ayant des formules moléculaires correspondant à des acides aminés biologiques et des bases nucléiques. Des mesures GC-MS ont confirmé la structure de sept de ces molécules : l'adénine, la cytosine, l'uracile, la thymine, la guanine, la glycine et l'alanine. La production en phase gazeuse pourrait ainsi être une source non négligeable de biomolécules dans certaines atmosphères planétaires.

Transfert radiatif des hydrures d'azote dans IRAS 16293-2422

Sébastien Maret

Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) 38041 Grenoble cedex 9

Les hydrures d'azote (NH , NH_2 et NH_3) comptent parmi les "briques élémentaires" des espèces azotées. La mesure de leur abondance est importante pour comprendre la chimie de l'azote de son ensemble. Jusqu'à récemment, l'abondance de ces espèces dans le milieu interstellaire était mal connue, faute d'observations des raies fondamentales de ces espèces aux longueurs d'ondes sub-millimétriques. Cependant, l'instrument HIFI à bord de l'observatoire spatial Herschel a permis de détecter plusieurs transitions de ces espèces en absorption dans l'enveloppe froide de la proto-étoile IRAS-1629-2422. Dans cette contribution, nous présentons un modèle de transfert radiatif de ces raies dans l'enveloppe de la proto-étoile. Ce modèle nous permet de contraindre précisément les rapports d'abondances entre ces espèces, et de placer ainsi des contraintes importantes sur leur mécanismes de formation/destruction. Les implications sur notre compréhension de la chimie de l'azote sont discutés dans un autre exposé (R. Le Gal).

Chimie ortho/para des hydrures d'azote

Romane Legal

Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (UMR 5274)
F-38041 GRENOBLE Cedex 9

Stars form in dark clouds. A complete knowledge of dark cloud chemical composition is therefore essential to understand star and planet formation processes. Nitrogen is an abundant interstellar element, and also a basic component of amino-acids. Yet, the reservoir of gaseous nitrogen in dark clouds is not known. It is expected to be mainly N and/or N₂, but none of this two is observable in the dark gas. Their abundances therefore derive indirectly from those of N-bearing species through chemical modelling. To tackle our incomplete understanding of the nitrogen chemistry in cold gas (e.g. ratio NH:NH₂:NH₃), we have revised the formation of nitrogen hydrides which are at the root of the nitrogen chemistry in interstellar medium, since they are daughter molecules of N₂.

New results will be discussed in the light of recent nitrogen hydride observations towards star forming regions obtained with the HIFI instrument onboard the Herschel space observatory. "

Potential Energy Surfaces for Inelastic and Reactive Collisions: Exemples of $N(^2D) + CH_4$ and N_2-N_2

Béatrice Honvault¹, Chanda-Malis Ouk^{1,2}, Natalia Zvereva-Loëte¹, Yohann Scribano^{1,2},
J.-M. Hartmann³

1.Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303), CNRS et Université de Bourgogne,
21078 Dijon cedex

2.Laboratoire Univers Particules Matière (UMR 5299), Université de Montpellier,
34095 Montpellier cedex 05

3.Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université
Paris Est Créteil, Université Paris Diderot, Institut Pierre-Simon Laplace, 94010 Créteil cedex, France

Après une introduction synthétique sur les sigles et méthodes ab initio disponibles actuellement pour caractériser des surfaces d'énergie potentielle, je présenterai plus en détails les calculs que nous avons entrepris pour déterminer la surface d'énergie potentielle de la réaction $N(^2D) + CH_4$, réaction clé pour la chimie atmosphérique de Titan, satellite de Saturne. En effet, l'observation de trace de nitriles dans les couches supérieures de l'atmosphère de Titan, principalement composée de diazote (97%) et de méthane (1.6%), laisse supposer l'existence de mécanismes réactionnels impliquant l'azote sous sa forme activée (atomique ou ionique). Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été réalisées sur la réaction $N(^2D) + CH_4$ [1-5], cependant certains points de divergence demeurent, que ce soit entre les résultats des calculs ab initio ou entre les résultats des calculs et les mesures expérimentales.

Nous montrerons alors l'influence de la corrélation électronique et des contributions multi-états sur l'estimation de la hauteur de la barrière d'énergie potentielle dans la voie d'insertion [6] ainsi que sur la détermination des points stationnaires. La constante de vitesse de la réaction et sa dépendance en température ont été déterminées par la méthode TST (Transition State Theory). Les résultats coïncident pour la première fois avec les valeurs expérimentales [7]. Nous avons également déterminé les rapports de branchement à l'aide de la théorie RRKM pour les différentes voies de sortie. De nouveau, nos calculs reproduisent pour la première fois les observations de Umemoto et al. [5,7].

En deuxième partie et dans le but d'une étude dynamique, nous présenterons différentes techniques d'ajustement de surfaces (que ce soit d'énergie potentielle ou de moment dipolaire) et, plus particulièrement, les méthodes utilisées pour l'ajustement 12D de la surface d'énergie potentielle de $N + CH_4$ et pour l'ajustement 4D de la surface d'énergie potentielle et du moment dipolaire de l'interaction van der Waals N_2-N_2 . Ces dernières ont servies notamment pour le calcul des spectres d'absorption induits de N_2 par collision avec N_2 .

Références

- [1] Y. Kurosaki, T. Takayanagi, K. Sato, S. Tsunashima, *J. Phys. Chem A* **102**, pp. 254 (1998).
- [2] T. Takayanagi, Y. Kurosaki, K. Sato, K. Misawa, Y. Kobayashi, S. Tsunashima, *J. Phys. Chem. A* **103**, pp. 250 (1999).
- [3] T. Takayanagi, Y. Kurosaki, K. Yokoyama, *I. J. Q. C.* **79**, pp. 190 (2000).
- [4] N. Balucani, D. Skouteris, M. Rosi, *J. Phys. Chem. A* **113**, 11138 (2009).
- [5] H. Umemoto et al., *J. Chem. Phys.* **109**, 5844 (1998).
- [6] C.-M. Ouk, N. Zvereva-Loëte, B. Bussery-Honvault, *Chem. Phys. Lett.* **515**, 13 (2011).
- [7] C.-M. Ouk, N. Zvereva-Loëte, Y. Scribano, B. Bussery-Honvault, *J. Comp. Chem.* **33**, 2211 (2012).

Nuclear spin selection rules in the chemistry of nitrogen hydrides

Claire Rist¹, Alexandre Faure¹, Pierre Hily-Blant¹, Romane Le Gal¹, Guillaume Pineau des Forêts²

¹ *Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, France*

² *Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay, France*

Nitrogen hydrides are at the root of the nitrogen chemistry in interstellar space. The detailed modeling of their gas phase formation however requires the knowledge of nuclear-spin branching ratios for chemical reactions involving multi-protonated species. We investigate the nuclear-spin selection rules in both exothermic and near thermoneutral ion-molecule reactions involved in the synthesis of ammonia, assuming full scrambling of protons in the reaction complexes [1,2,6]. The formalism of Oka [2] is employed for highly exothermic ion-molecule and dissociative recombination reactions. For thermoneutral reactions, a simple state-to-state statistical approach is suggested, which is in qualitative agreement with both quantum scattering and microcanonical statistical calculations [6]. This model is applied to the seven atom reaction $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$, of possible importance in the nuclear-spin thermalization of ammonia [6]. We show that the « anomalous » ortho-to-para ratio of ammonia observed in various interstellar regions [4,5] is consistent with nuclear spin selection rules in a para-enriched H_2 gas [7].

Références

- [1] Quack M., Mol. Phys., 34, 477 (1977)
- [2] Oka T., J. Mol. Spec., 228, 635 (2004)
- [4] Hily-Blant P. et al., A&A, 521, L52 (2010)
- [5] Persson C. M. et al., A&A, 543 A145 (2012)
- [6] Rist et al., J. Phys. Chem. A, (2013) in press
- [7] Faure et al., ApJ., 779, L2 (2013)

Cyanides / Isocyanides excitation in the ISM

Mario Hernández^{1*,2} and François Lique¹

1.Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, CNRS-Université du Havre, Le Havre

2.Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Aplicadas, MES, La Habana Cuba

* marhver@gmail.com

Modeling molecular abundances in the interstellar medium requires accurate molecular data. Hence, accurate determination of collisional rate coefficients is an essential step in order to estimate molecular abundances in interstellar clouds. Cyanide/isocyanide species are the most common metal-containing molecules in circumstellar gas [1,2]. It is crucial to provide collisional data for the cyanide/isocyanide molecules.

In this work, we have carried out calculations of rate coefficients for the rotational excitation of aluminum cyanide (AlCN), aluminum isocyanide (AlNC), magnesium cyanide (MgCN) and magnesium isocyanide (MgNC) molecules in their ground vibrational state in collision with He. The calculations are based on new two-dimensional potential energy surfaces obtained from highly correlated *ab initio* calculations. Coupled states quantum approximation was used to obtain pure rotational (de-)excitation cross-sections of AlCN, AlNC, MgCN and MgNC by He. Rates coefficients for transitions among the 26 first rotational levels of AlCN and AlNC and among the first 41 fine structure levels of MgCN and MgNC were calculated for the temperature range between 5 and 100 K. Significant differences between the rate coefficients of both isomers were observed. We also evaluate the consequences for astrophysical modeling. In particular, our work confirms³ that the AlCN molecule is significantly less abundant than AlNC in the ISM and that MgCN/MgNC abundance ration cannot be simply estimated by the line intensity ratio.

Références

- [1] Pullian R. L., Savage C., Agúndez M., Cernicharo J., Guélin M., Ziurys L. M., 2010, ApJ, 725, L181
- [2] L. M. Ziurys, C. Savage, J. L. Highberger, and A. J. Apponi, 2002, ApJ, 564, L45
- [3] Hernandez et al. Mon. Not. R. Astron. Soc. 404,518-526 (2010)

Inelastic scattering of CN radical with para- and ortho-H₂

Yulia N. Kalugina^{1,2}, François Lique¹

¹LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 540, 76058, Le Havre, France

²Department of Optics and Spectroscopy, Tomsk State University, 36 Lenin av., Tomsk 634050, Russia

The CN molecule is one of the most widely distributed in the interstellar medium (ISM). In diffuse molecular gas, CN plays a role as a tracer of high density gas. The CN thermal lines also probe dense regions in molecular clouds, circumstellar envelopes. The cyano radical is also of great interest in combustion chemistry and atmospheric physics.

Modeling of molecular emission spectra from ISM requires the knowledge of accurate rate coefficients for excitation by collisions with the most abundant species, like He and H₂. The extensive study of CN collisions with He atom was already done in ref. [1]. Thus, the present work is focused on the collisions with hydrogen molecule.

At low temperatures, molecular collisions induce only the rotational energy transfer in CN and H₂ molecules due to a large activation energy (~1100 cm⁻¹) for HCN molecule formation. Thus, rotational (de-)excitation can be studied neglecting reaction pathways [2]. We present state-to-state and total rotational energy transfer rate coefficients and state-to-state cross sections between the first 16 rotational levels of CN(X²Σ⁺), being in the ground vibrational state, in collisions with H₂, the most abundant collisional partners in cold molecular clouds. The Close Coupling (CC) calculations were carried out for a potential energy surface (PES) calculated at highly correlated *ab initio* “coupled-cluster” method. The quality of the PES was checked by comparison with the experimental data. The zero-order corrected dissociation energies D₀ are 27.73 cm⁻¹ and 38.75 cm⁻¹ for the complex with para-, and ortho-H₂, respectively. These theoretical results obtained using our new PES are in excellent agreement with experimental values: 27±1 cm⁻¹ and 38±1 cm⁻¹ [3]. Rate coefficients were also compared with experimental results of Brunet et al. [4]. A good agreement between theoretical and experimental results was found. The fine-structure resolved cross sections were obtained by the recoupling of CC S-matrix. State-to-state cross sections were calculated for the first 25 fine levels of CN molecule in collisions with para-H₂ (j=0) and ortho-H₂ (j=1). Significant differences exist between para- and ortho-H₂ results. The propensity rules between fine-structure levels are also studied, and it is shown that the cross sections for Δj = ΔN transitions are much larger than those for Δj ≠ ΔN transitions, as expected from theoretical considerations.

We expect that the obtained results will serve as a valuable tool for the interpretation of the CN emission lines observed with current and future telescopes and also in determination of physical conditions in interstellar clouds.

Acknowledgments. This research was supported by the CNRS national program “Physique et Chimie du Milieu Interstellaire”. We also thank the CPER Haute- Normandie/CNRT/Energie, Electronique, Matériaux.

[1] F. Lique et al., J. Chem. Phys. 132, 024303 (2010).

[2] F. Lique and A. Faure, J. Chem. Phys. 136, 031101 (2012).

[3] O'Donnell *et al.*, J. Chem. Phys. 136, 234304 (2012).

[4] Brunet et al., J. Chem. Phys. 116, 3617 (2002).

Association radiative : N_2H^- est il un nouvel anion interstellaire ?

T. Stoecklin¹, F. Lique² and M. Hochlaf³

*1 Institut des Sciences Moléculaire, UMR5255-CNRS,
Université de Bordeaux, 351 cours de la Libération,
33405 Talence Cedex, France*

*2 LOMC - UMR 6294, CNRS-Université du Havre
25 rue Philippe Lebon, BP 540, 76058, Le Havre, France*

*3 Université Paris-Est, Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle,
MSME UMR 8208 CNRS, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, France.*

Abstract

La production par association radiative de nouvelles molécules lors de collisions ion-molécule est une voie de synthèse de molécules polyatomiques envisagée depuis longtemps dans le milieu interstellaire [1]. On considère que les rayons cosmiques ionisent les atomes et les molécules qui peuvent ensuite se recombiner par association radiative. 14 ions positifs ont déjà été détectés ainsi que quelques chaînes carbonées anioniques. Cependant si l'association radiative de molécules diatomiques a fait l'objet de beaucoup d'études théoriques [2] la formation de molécules triatomiques par ce mécanisme a jusqu'à maintenant été assez peu étudiée. La raison principale est certainement la difficulté expérimentales de mesure de ces sections efficaces qui a jusqu'à maintenant limité le champ des données disponibles à un très petit nombre de systèmes. Les premières tentatives de calcul de section efficace d'association radiative d'une molécule triatomique sont dus à Mrugala en 2003 [3] pour la molécule $He-H_2^+$ et les premiers calculs exacts ont été effectués par Ayouz et al [4] en 2011 pour l'anion H_3^- . Une nouvelle méthode de calcul [5] basée sur la méthode des équations guidées sera présentée et appliquée à la formation par ce mécanisme de l'anion N_2H^- . Les caractéristiques des sections efficaces d'association radiative seront analysées et la présence de N_2H^- dont nous avons précédemment calculé le spectre [6] sera discutée.

¹. D. R. Bates, E. Herbst, in 'Rate coefficients in Astrochemistry', T. J. Millar, D. A. Williams editors, Kluwer Academic, Dordrecht p 17 (1998)

². O. J. Bennett, A. S. Dickinson, T. Leininger and F. X. Gadea, Mon. Not. R. Astron. Soc. **341**, 361 (2003)

³. F. Mrugala, V. Spirko and W. P. Kraemer, J. Chem. Phys., **118**, 10547 (2003)

⁴. M. Ayouz, R. Lopes, M. Raoult, O. Dulieu, and V. Kokoouline, Phys. Rev. A. **83**, 052712 (2011)

⁵. T. Stoecklin, F. Lique, M. Hochlaf, arXiv:1303.1114 (2013)

⁶. F. Lique, P. Halvick, T. Stoecklin and M. Hochlaf, J. Chem. Phys., **136**, 244302 (2012)

Dynamique des réactions élémentaire de l'azote sur des surfaces métalliques

C. Crespos¹, P. Larregaray¹, L. Martin-Gondre¹, R. Petuya¹, E. L. Quintas Sanchez²

¹Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255 CNRS-Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

²Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, INSTEC, Habana (Cuba)

Résumé

Après un survol des techniques expérimentales et théoriques utilisées dans le contexte de la dynamique des réactions élémentaires à l'interface gaz/solide, quelques exemples de travaux récents du groupe sur ce thème de recherche seront présentés (réactions de recombinaison moléculaire de N₂ sur les surfaces W(100, 110), diffusion de N₂ sur W(100)) . Il s'agit d'une dynamique très riche d'un point de vue mécanistique influencée par de nombreux paramètres liés aux propriétés des adsorbats mais également aux propriétés de surface. Nous discuterons des limitations imposées par la complexité des ces systèmes molécule/surface et des possibles voies d'amélioration des modèles théoriques.

Constantes optiques de glaces de NH_3 et $\text{NH}_3:\text{N}_2$ dans l'infrarouge

Alexandre Zanchet, Yamilet Rodriguez-Lazcano, Belen Maté

Departamento de Física Molecular,
Inst. De Estructura de la Materia, C.S.I.C., 28006 Madrid (Spain)

L'azote est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène, l'oxygène et le carbone. Il se trouve principalement sous forme d'ammoniac (NH_3) et d'azote moléculaire (N_2). Dans notre système solaire, l'ammoniac a par exemple été détecté en grandes quantités dans les atmosphères des géantes gazeuses. L'ammoniac sous forme de glace a également été détecté dans plusieurs lunes de notre système solaire comme Encelade, Miranda ou Charon ainsi que dans plusieurs astéroïdes de la ceinture de Kuiper.

La connaissance que l'on a sur la composition des glaces d'intérêt astrophysiques proviennent essentiellement d'observations dans l'infrarouge proche (NIR) et moyen (MIR). L'interprétation de ces observations est basée sur des études en laboratoire des différentes espèces gelées. La recherche sur ce type de glaces est l'une des thématiques de notre groupe où plusieurs espèces pures ou mélangées ont été étudiées par spectroscopie IR. A partir de spectres IR, il est possible d'extraire la dépendance des indices de réfraction réels (n) et imaginaires (k) en fonction de la longueur d'onde de l'espèce étudiée. Ces grandeurs physiques, également appelées constantes optiques, sont intrinsèques à chaque type de glace à une température donnée et sont particulièrement utiles pour simuler des spectres de la substance dans différentes configurations.

Lors de ce travail, on s'est intéressé au spectre IR de l'ammoniac à 15K et aux modifications de ce dernier lorsqu'il est congelé en présence d'azote. Ces données peuvent être utiles pour détecter de manière indirecte la présence de N_2 (invisible dans l'IR) à partir de spectres de NH_3 de divers objets célestes dans lesquels les deux substances coexistent. On a également extrait les constantes optiques de l'ammoniac à 15K et 30K dans la gamme 500-7000 cm^{-1} ainsi que les indices du mélange $\text{NH}_3:\text{N}_2$ (1:1.7) à 15K.