



LABORATOIRE ONDES
et MILIEUX COMPLEXES



IPAG
Institut de Planétologie
et d'Astrophysique
de Grenoble

Workshop « Processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique »

12 au 15 Juin 2017
St Florent

Les molécules complexes



Préambule :

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.

Nous remercions le programme PCMI, le réseau RCTF, la SFP et l'université du Havre pour leur soutien financier qui nous permet d'organiser cet atelier dans d'excellentes conditions. Nous remercions aussi le CISM et son personnel qui nous accueille pour la 4ème fois à Saint Florent.

Bon atelier à tous !

Les organisateurs

François Lique
Carole Leguen
Alexandre Faure
Aurore Bacmann
Octavio Roncero

Workshop à Saint Florent (Corse) du 12 au 15 Juin 2017

Processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique : Les molécules complexes

Lundi 12 juin 2017

Chairman : A. Faure

Session « Introduction et Approches théoriques »

- | | |
|---------------|---|
| 09:00 - 09:10 | <i>Ouverture</i>
F. Lique |
| 09:10 - 09:25 | <i>Observation des molécules complexes et problématiques astrophysiques</i>
A. Bacmann |
| 09:25 - 09:55 | <i>Chimie d'état à état</i>
M. Alexander |
| 09:55 - 10:20 | <i>Modélisation à l'échelle moléculaire de processus hétérogènes pour la chimie interstellaire</i>
C. Toubin |
| 10:20 - 10:45 | <i>Excitation collisionnelle des molécules interstellaires</i>
T. Stoecklin |
| 10:45 - 11:15 | Pause |
| 11:15 - 11:40 | <i>The dissociative recombination of astrophysical ions : electronic structure calculations</i>
D. Talbi |
| 11:40 - 12:05 | <i>Traitement quantique de la structure électroniques de composés métalliques</i>
M. Guitou |
| 12:05 - 12:30 | <i>Dynamique des processus élémentaires gaz-surface et influence des interactions de type van der Waals</i>
C. Crespos |
| 12:30 - 13:30 | Repas buffet au CESM |
| 14:00 - 16:30 | Voile / plongée / libre |

Session « Observations et chimie des milieux astrophysiques I »

- | | |
|---------------|--|
| 17:00 - 17:30 | <i>Energy exchanges in hydrogen-rich systems: high-temperature vs. low temperature cases</i>
C. Coppola |
| 17:30 - 17:55 | <i>COMS : Du milieu diffus au disques proto-planétaires</i>
V. Wakelam |
| 18:00 - 21:30 | Cocktail au sémaphore de la Mortella |

Mardi 13 juin 2017

Chairman : A. Bacmann

Session « Astrophysique de laboratoire I »

- 09:00 - 09:25 *Détermination des rapports des branchements*
S. Le Picard
- 09:25 - 09:50 *Search for CO induced processes in UV photodesorption of Complex Organics Molecules*
J. H. Fillion
- 09:50 - 10:15 *Low temperature kinetics studies related to the formation of polyynes and cyanopolyynes in space*
I. Sims
- 10:15 - 10:40 *Mesures d'excitation collisionnelle en jets croisés*
A. Bergeat
- 10:40 - 11:10 Pause
- 11:10 - 11:35 *La poussière carbonnée*
T. Pino
- 11:35 - 12:00 *Atom-molecule reactions in chemistry of the interstellar medium and planetary atmospheres*
K. Hickson
- 12:00 - 12:25 *Chimie des anions dans le milieu interstellaire et les atmosphères planétaires: apports de l'astrophysique de laboratoire*
L. Biennier
- 12:30 - 13:30 Repas buffet au CESM
- 14:00 - 16:30 Voile / plongée / libre

Session « Observations et chimie des milieux astrophysiques II »

- 17:00 - 17:25 *Les COMS dans les régions de formation d'étoiles*
C. Favre
- 17:25 - 17:50 *La chimie sur Titan*
V. Vuitton

Session « Physico-chimie théorique de la phase gaz et interactions avec les grains I »

- 17:50 - 18:15 *Permutation symmetry and isotope effects in the $^{16}\text{O}+^{18}\text{O}_2$ exchange process*
G. Guillon
- 18:15 - 18:40 *Photo désorption à la surface de glaces froides*
M. Monnerville
- 20:00 - 22:00 Restaurant à Saint Florent (Hôtel Europe)

Mercredi 14 juin 2017

Chairman : O. Roncero

Session « Observations et chimie des milieux astrophysiques III »

- | | |
|---------------|--|
| 09:00 - 09:25 | <i>Observations de la composition et de l'évolution des glaces avec JWST</i>
E. Dartois |
| 09:25 - 09:50 | <i>Molécules complexes dans les nuages denses</i>
J.C. Loison |
| 09:50 - 10:15 | <i>Composition de la comète 67P sondée par l'imageur spectral VIRTIS/Rosetta</i>
E. Quirico |
| 10:15 - 10:40 | <i>The COMplexity of ORION KL : an ALMA point of view</i>
L. Pagani |
| 10:40 - 11:10 | Pause |
| 11:10 - 11:35 | <i>Modèles de chimie des grains</i>
V. Taquet |
| 11:35 - 12:00 | <i>Complexité moléculaire et formation d'étoiles dans Sgr B2(N)</i>
M. Bonfand |
| 12:00 - 12:25 | <i>Metal-bearing molecules in the circumstellar gas</i>
M. Hernandez Vera |
| 12:30 - 13:30 | Repas buffet au CESM |
| 14:00 - 17:30 | Randonnée en bateau (désert des Agriates) |
| 19:30 - 22:30 | Dîner de conférence au CESM |

Jeudi 15 juin 2017

Chairman : F. Lique

Session « Astrophysique de laboratoire II »

- 09:00 - 09:25 *Cinétique chimique des COMS*
A. Canosa
- 09:25 - 09:50 *Spectroscopie de molécules complexes dans le domaine térahertz*
R. Motiyenko
- 09:50 - 10:15 *Ni chaud ni froid : spectroscopie hors d'équilibre en écoulement hypersonique*
R. Georges
- 10:15 - 10:45 Pause
- 10:45 - 11:20 *Expérience de synthèse de molécules organiques complexes sur des surfaces froides*
F. Dulieu & Thanh Nguyen
- 11:20 - 11:45 *Reactions of methanol and formaldehyde with OH*
O. Roncero
- 11:45 - 12:00 *Synthèse et Discussion*
A. Bacmann, O. Roncero, A. Faure & F. Lique
- 12:00 - 13:00 Repas buffet au CESM
- 14:00 - 17:00 Voile / plongée

Molecular modeling of heterogeneous processes for the interstellar chemistry

Modélisation à l'échelle moléculaire de processus hétérogènes pour la chimie interstellaire

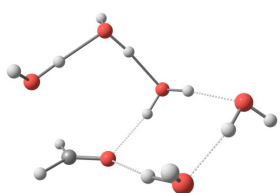
Céline Toubin¹,

¹*Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules (PhLAM), UMR CNRS 8523, Université Lille 1, Cité Scientifique, 59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex*

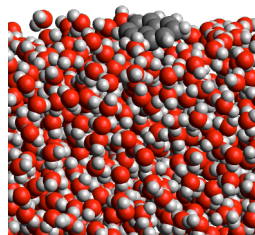
e-mail: celine.toubin@univ-lille1.fr

Heterogeneous processes are of key importance in astrophysical chemistry [1]. Significant progress has been achieved in the past decades, showing the importance of the atomistic approach to fully understand the catalytic processes in this particular environment. One major challenge for modeling these aspects at the molecular level is being able to describe precisely both the reaction mechanism and the explicit influence of the environment.

This talk will show through examples, relevant to the interstellar medium, different descriptions of the environment depending on the problems to be addressed.



(a) *Isomerisation of HCOH to H₂CO assisted by water (QM calculations) [2]*



(b) *Adsorption of Naphthalene on amorphous ice (Classical MD) [3]*

We acknowledge the financial support of ANR-08-BLAN 0225-01-02-03-04 FORCCOMS & PARCS.

[1] T. Hama, N. Watanabe. *Chemical Reviews*, 113(12):8783–8839 (2013).

[2] P. Peters, D. DufLOT, A. Faure, C. Kahane, C. Ceccarelli, L. Wiesenfeld, C. Toubin, *J. Phys. Chem. A*, **115** (32), 8983–8989 (2011).

[3] E. Michoulier et al, in preparation.

THE DISSOCIATIVE RECOMBINATION OF ASTROPHYSICAL IONS: ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS

D. Talbi^{a)}, D. O. Kashinski^{b)} and A.P. Hickman^{c)}

*a) Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, Université de Montpellier,
Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France*

*b) Department of Physics & Nuclear Engineering, United States Military
Academy, West Point, NY 10996, USA*

*c) Department of Physics, Lehigh University 16 Memorial Drive East,
Bethlehem, PA 18015, USA*

The states involved in the dissociative recombination (DR) of an ion are of different type corresponding to the ionic, Rydberg and dissociating states of the corresponding neutral. Calculating them is not routine since their nature changes along the dissociating channels and carefully designed wavefunctions are needed to follow those transformations. Moreover, complications rise for the dissociating states that are embedded in the continuum of scattering states that correspond to $AB^+ + e^-$, because they are highly excited and strongly mixed with other states. In a DR process multiple curve crossings occur, and it can be very difficult to isolate the desired Rydberg and dissociating potential surfaces. In order to insure their quantitative treatment we have adopted an approach that is based on the generalization of a treatment reported earlier [1,2], which uses the block diagonalization method [3] to determine accurate diabatic surfaces from the MRCI adiabatic ones as well as the electronic coupling needed for the collision dynamic treatment. The power of such an approach is outlined through our study of the DR of N_2H^+ and SH^+

[1] A. P. Hickman, R. D. Miles, C. Hayden, and D. Talbi, *A & A* **438**, 31–37 (2005)

[2] D.O. Kashinski, D. Talbi, A.P. Hickman, *Chem. Phys. Lett.* **529**, 10 (2012)

[3] T. Pacher, L. S. Cederbaum, and H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **89**, 7367–7381 (1988)

Traitement quantique de la structure électronique de composés métalliques

Marie Guitou

Laboratoire MSME, UMR 8208 CNRS
Equipe de chimie théorique
Université Paris-Est Marne-la-Vallée

La composition chimique d'une étoile peut se déduire du spectre de son atmosphère. La modélisation de ce type de spectres requiert des données atomiques précises, obtenues à partir des taux de collisions inélastiques avec l'hydrogène.

Les calculs de chimie quantique *ab initio* peuvent conduire à un traitement complet des processus collisionnels avec l'atome H pour plusieurs éléments (He, Li, Na, Mg), pour lesquels les transferts de charge (production d'ions et neutralisation) jouent un rôle important. L'approche utilisée pour calculer ces données est l'approche de Born-Oppenheimer, qui traite le problème collisionnel en deux étapes :

1) Calcul des structures électroniques (énergies et couplages) des états électroniques de la quasi-molécule formée lors de la collision, pour des distances internucléaires allant de faibles valeurs jusqu'aux grandes valeurs dans la région asymptotique. Ces calculs *ab initio* utilisent les méthodes les plus sophistiquées de la chimie quantique (Multi Reference Configuration Interaction, MRCI) pour modéliser un comportement correct des fonctions d'énergie potentielles à toutes distances. Différentes méthodes, sont utilisées pour obtenir les couplages décrivant les transitions entre les états moléculaires.

2) Traitement de la dynamique nucléaire non adiabatique, sur la base des informations de la première étape.

Dynamique des processus élémentaires gaz-surface et influence des interactions de type van der Waals

A. Pena-Torres^{1,2}, C. Ibarguen-Becerra^{1,2}, H. F. Busnengo³, P. Larrégaray^{1,2}, C. Crespos^{1,2}

¹ ISM, CNRS UMR 5255, Université de Bordeaux, 33405 Talence Cedex, France

² ISM, UMR5255, CNRS, F-33400 Talence, France

³ Instituto de Física Rosario (IFIR) CONICET-UNR, Esmeralda y Ocampo, 2000 Rosario, Argentina

Résumé

Après un survol des techniques théoriques et expérimentales 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. 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 de ces systèmes molécule/surface et des possibles voies d'amélioration des modèles théoriques comme par exemple la prise en compte des interactions de type van der Waals dans la dynamique.

En effet, nous avons récemment développé un nouveau modèle de potentiel d'interaction pour le système N_2/W qui s'appuie sur une fonctionnelle de la densité de type vdW-DF2. Cette fonctionnelle inclut la longue portée dans la description de l'interaction entre l'azote et le tungstène, conduisant à une nouvelle description du potentiel d'interaction et de la dynamique des mécanismes de diffusion réactive et non-réactive de N_2 sur $W(100)$.

Energy exchanges in hydrogen-rich systems: high-temperature vs. low temperature cases

C. M. Coppola^{1,2}, M. Kazandjian³, F. Lique⁴

¹*Università degli Studi di Bari, Dipartimento di Chimica, Via Orabona 4, I-70126, Bari, Italy*

²*INAF-Osservatorio Astrofisico di Arcetri, Largo E. Fermi 5, I-50125 Firenze, Italy*

³*Leiden Observatory, Leiden University, PO Box 9513, 2300 RA Leiden, The Netherlands*

⁴*LOMC - UMR 6294, CNRS-Universitdu Havre, 25 rue Philippe Lebon, BP 1123, F-76063 Le Havre, France*

Energy exchange in primordial Universe chemistry are fundamental to derive the physical conditions in which the first stars were born, their masses and, as a consequence, their lifetimes. In order to achieve this goal, it is fundamental to describe the state-to-state chemistry of the most abundant and relevant molecules and, at the same time, to investigate the way the collisions with atoms and molecules influence the global thermal balance in the system. In this contribution, the case of the collisions between H₂ and H will be described, specifically considering the difference between the high temperature and low temperature regimes. Possible effects on the primordial structure formation will be described.

COMS : Du milieu diffus aux disques proto-planétaires

Valentine Wakelam, Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux

Je présenterais dans cet exposé la chimie modélisée par notre code gaz-grain Nautilus. A travers une série de mise à jour de la chimie, nous améliorons en continue les réactions chimiques et les paramètres associés. S'il apparaît efficace de former ces espèces sur la surface des grains même à basse température, il reste le problème majeur de les obtenir à des concentrations suffisantes dans le gaz. Le processus le plus probable pour le moment reste la désorption chimique lors de leur formation. Nous avons testé l'efficacité de ce processus à partir des deux modèles actuellement disponibles dans différents types d'environnements.

Search for CO induced processes in UV photodesorption of Complex Organics Molecules

Mathieu Bertin, Rémi Dupuy, Claire Romanzin*, Xavier Michaut, Géraldine Féraud, Laurent Philippe, Pascal Jeseck & Jean-Hugues Fillion

LERMA, Univ. Pierre et Marie Curie, Obs. de Paris, UMR 8112 du CNRS, 4 place Jussieu, 75252, Paris – France

**LCP, Univ. Paris-Sud, UMR 8000 du CNRS, bât 350, 91405, Orsay – France*

In cold regions of the Interstellar Medium (ISM), like star-forming regions or protoplanetary disks, molecules form or accrete on the surface of dust grains. The resulting icy mantles represent the main reservoir of molecules beside H₂. In the very low temperature regions, thermal desorption can be neglected, but energetic processes, for instance induced by cosmic rays or photon impact on the ices, can promote their desorption and therefore enrich the gas phase. The photodesorption rates are usually considered in several regions of the ISM in order to explain abundances of molecules in the gas phase [1,2]. For instance, recent surveys in the horsehead nebula of small organics (formaldehyde H₂CO and methanol CH₃OH), partially or totally formed in the condensed phase, suggest that photodesorption is at the origin of their observation in the gas [3]. However, the photodesorption rates and mechanisms for these species, much probably embedded in CO-rich ices, are still largely unknown.

We have developed an experimental approach for the study of the UV photodesorption from simple model ices, using the brilliance and the tunability of synchrotron radiation from the DESIRS beamline at the SOLEIL facility, in order to get absolute desorption yields in the 7-35 eV energy range. Using this approach, we have investigated the photodesorption of several species and discovered an efficient desorption induced by the electronic relaxation of the first electronic excited state of CO in the 8-10 eV range. I will present several examples of focusing on CO itself at first, and desorption induced by CO, which was found to be efficient for atoms and for several polyatomic molecules adsorbed on top (or mixed with) CO layers [4]. Search for CO-induced desorption of complex organic molecules such as CH₃OH and H₂CO, providing a possible route for the desorption of intact species, will be also discussed.

References

- [1] C. Dominik, C. Ceccarelli, D. Hollenbach, & M. Kaufman, *ApJ* 635, L85 (2005)
- [2] F. Hersant, V. Wakelam, A. Dutrey, S. Guilloteau, & E. Herbst, *A&A* 493, L49-L52 (2009)
- [3] V. V. Guzmán, J. R. Goicoechea, J. Pety, P. Gratier, M. Gerin, E. Roueff, F. Le Petit, J. Le Bourlot, & A. Faure, *A&A* 560, A73 (2013)
- [4] M. Bertin, *et al.*, *PCCP* 14, 9929-9935 (2012); M. Bertin, *et al.*, *ApJ* 779, 120 (2013); J.-H. Fillion *et al.* *Faraday Discus.* 168, 533 (2014), Bertin *et al.* *ApJ* 816 (2016), Dupuy *et al.* *A&A*, in press (2017)

Low temperature kinetics studies related to the formation of polyynes and cyanopolyynes in space

Ian R. Sims,^a Martin Fournier,^a Baptiste Joalland,^a Sidaty Cheikh Sid Ely,^a Stephen J. Klippenstein,^c and Jean-Claude Guillemin^b

^a*Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS-URI 6251, Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France.*

^b*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS UMR 6226, 11 Allée de Beaulieu, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France*

^c*Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, U.S.A.*

The CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme, or Reaction Kinetics in Uniform Supersonic Flow) technique has enabled us to show that many neutral-neutral reactions may be rapid down to the temperatures of dense interstellar clouds (10–20 K), as well as proving an exacting test for theory [1,2]. Rate coefficients have been measured as low as 6 K for the reaction $S(^1D) + H_2$ [3] and 11 K for the prototypical reaction $F + H_2 \rightarrow HF + H$ [4].

A series of fast barrierless reactions related to the formation of long chain cyanopolyne molecules $H(C_2)_nCN$ [5] of interest in both interstellar clouds and Titan's atmosphere, have been studied both experimentally and theoretically, and our latest results involving reactions of CN, C_2H and C_3N radicals to yield HC_5N will be presented.

One of the current principal challenges in chemical kinetics is the determination of absolute product-channel specific rate constants for elementary reactions. This is particularly the case at low temperatures, and I will also present current efforts in Rennes and in collaboration with leading groups (Arthur Suits, U. Missouri, Robert Field, MIT) to use a promising new technique to determine product branching ratios at low temperatures in combination with the CRESU technique, namely Chirped Pulse microwave spectroscopy in Uniform supersonic Flow (CPUF) [6].

- [1] IR Sims, JL Queffelec, A Defrance, C Rebrion-Rowe, D Travers, P Bocherel, BR Rowe, IWM Smith, Ultralow temperature kinetics of neutral-neutral reactions - the technique and results for the reactions $CN + O_2$ down to 13 K and $CN + NH_3$ down to 25 K, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 4229-41.
- [2] H Sabbah, L Biennier, IR Sims, Y Georgievskii, SJ Klippenstein, IWM Smith, Understanding reactivity at very low temperatures: The reactions of oxygen atoms with alkenes, *Science* 317 (2007) 102-05.
- [3] C Berteloite, M Lara, A Bergeat, SD Le Picard, F Dayou, KM Hickson, A Canosa, C Naulin, JM Launay, IR Sims, M Costes, Kinetics and Dynamics of the $S(^1D_2) + H_2 \rightarrow SH + H$ Reaction at Very Low Temperatures and Collision Energies, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 203201.
- [4] M Tizniti, SD Le Picard, F Lique, C Berteloite, A Canosa, MH Alexander, IR Sims, Measurement of the rate of the $F + H_2$ reaction at very low temperatures *Nature Chemistry* 6 (2014) 141-45.
- [5] S Cheikh Sid Ely, SB Morales, JC Guillemin, SJ Klippenstein, IR Sims, Low Temperature Rate Coefficients for the Reaction $CN + HC_3N$, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 12155-64.
- [6] C Abeysekera, B Joalland, N Ariyasingha, LN Zack, IR Sims, RW Field, AG Suits, Product Branching in the Low Temperature Reaction of CN with Propyne by Chirped-Pulse Microwave Spectroscopy in a Uniform Supersonic Flow, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1599-604.

Mesures d'excitation collisionnelle en jets croisés

Astrid Bergeat, Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux

L'objectif de notre expérience de faisceaux moléculaires croisés est d'obtenir des informations microscopiques, telles que les sections efficaces intégrales (ICS) [1] ou différentielles, sur les collisions bimoléculaires réactives [2] ou des collisions inélastiques [3], aux très faibles énergies de collision (quelques K), conditions proches de celles que l'on retrouve dans le milieu interstellaire. A ces énergies, les effets quantiques dominent souvent. D'autre part, nous travaillons en condition de collision unique, ce qui nous permet d'observer directement les phénomènes qui peuvent avoir lieu dans le MIS. Une espèce bien définie, dans un état quantique particulier est sondée, grâce à l'association de laser et d'un spectromètre à temps de vol. Nous pouvons générer des faisceaux supersoniques d'espèces très réactives ou stables par photolyse laser, décharge diélectrique ou évaporation.

Ainsi, nous avons pu observer l'excitation rotationnelle de CO par collision avec le para-hydrogène et l'hélium [1,3] et montrer l'existence de résonances par comparaison avec des calculs théoriques. Nos derniers travaux portent sur l'excitation rotationnelle de l'eau (ortho et para-H₂O) avec le dihydrogène et l'excitation spin-orbite du carbone atomique lors de collisions avec l'hélium et le dihydrogène.

[1] Les ICSs sont déduites des mesures selon la procédure décrite dans : (a) Chefdeville S. et al. Science 341 1094 (2013), and (b) Bergeat A. et al. Nat. Chem. 7, 349 (2015).

[2] Lara M. et al. PRL 109, 133201 (2012)

[3] Chefdeville S. et al. ApJ Letters, 799:L9 (2015)

La poussière carbonée

Thomas Pino

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay

CNRS / Université Paris Sud

Campus universitaire, 91405 Orsay

Les observations astrophysiques, à l'aide des télescopes au sol et embarqués sur satellites, ont révélé la présence dans notre galaxie d'une matière complexe basée sur la chimie du carbone. Un large éventail de composés carbonés sont observés couvrant une large gamme de taille, des petites molécules jusqu'aux grains de l'ordre d'un micromètre de diamètre: les chaînes carbonées, des fullerènes, des grosses molécules ressemblant aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, des carbones amorphes, des petits grains ressemblant au graphite et même des nanodiamants. Cette liste n'est pas exhaustive car pratiquement toutes les formes du carbone ont pu être détectées dans les différents milieux astrophysiques de la Voie Lactée et dans d'autres galaxies. Au travers de cet exposé, je me focaliserai sur les composés polyaromatiques dont les structures échappent à une identification claire. Le rôle des défauts dans ces structures sera abordé à travers leurs signatures spectrales.

Atom-molecule reactions in the chemistry of the interstellar medium and planetary atmospheres

Kevin M. Hickson

Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, F-33400 Talence, France.

Atomic species such as C, N and O are thought to be present in a wide variety of astrochemical environments including diffuse and dense interstellar clouds and in planetary atmospheres. Indeed, the reactions of these atoms in their ground electronic states with small molecules have been shown to have an important influence on the chemical diversity of the interstellar medium in particular [1, 2]. In contrast, the reactions of C, N and O in excited electronic states are much less well understood. Although these species have only limited role in the chemistry of interstellar environments due to their relatively short radiative lifetimes, they can influence the chemistry of planetary atmospheres such as Titan, Mars and the Earth itself where their formation is promoted by photodissociation and higher densities lead to more frequent collisions.

Here, I will present some of our recent work on ground state/excited state atom + molecule reactions using the Bordeaux CRESU apparatus. These results will be discussed in the context of their potential role in the chemistry of the interstellar medium and planetary atmospheres.

References

- 1 Agundez, M., Wakelam, V. Chemistry of Dark Clouds: Databases, Networks, and Models, *Chemical Reviews*, **113**, 8710, **2013**.
- 2 Loison, J.-C., Wakelam, V., Hickson, K. M., Bergeat, A., Mereau, R. The gas-phase chemistry of carbon chains in dark cloud chemical models, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **437**, 930, **2014**. 1

Chimie des anions dans le milieu interstellaire et les atmosphères planétaires : apports de l'astrophysique de laboratoire

Ludovic Biennier¹, Baptiste Joalland¹, Nour Jamal-Eddine¹, Sophie Carles¹, Abdessamad Benidar¹, Jean-Claude Guillemin², François Lique³

¹ Institut de Physique de Rennes UMR CNRS 6251, Rennes, ² Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, UMR CNRS 6294, Le Havre, ³ Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, UMR CNRS 6226, Rennes

La diversité moléculaire du milieu interstellaire s'est récemment accrue avec la détection des anions, tous de la famille des chaînes carbonées linéaires. L'ion C_6H^- est le premier à avoir été identifié, tout d'abord dans l'enveloppe circumstellaire de l'étoile en fin de vie IRC +10216 et dans le nuage dense TMC-1 (1). Il a été suivi par la découverte de chaînes carbonées C_4H^- , C_8H^- , C_3N^- , C_5N^- et CN^- dans diverses régions incluant les proto-étoiles (2-10). Jusqu'à aujourd'hui, IRC +10216 est le seul objet dans l'enveloppe duquel l'ensemble des anions a été détecté. La découverte de C_6H^- dans des régions de formation stellaire suggère que les anions sont omniprésents dans le milieu interstellaire et ne sont pas la résultante de conditions physiques ou chimiques singulières.

Les anions moléculaires sont également présents dans notre système solaire, en particulier dans la haute atmosphère de Titan ainsi que l'a révélé la sonde Cassini (11). La découverte inattendue d'ions négatifs lourds (jusqu'à des masses de 13 600 $uma\ q^{-1}$) dans l'atmosphère de la plus grosse lune de Saturne a suscité des efforts de modélisation de la chimie des plus légers d'entre eux (12, 13). Des travaux ont par ailleurs proposé un lien entre la chimie des ions et la production d'aérosols dans la haute atmosphère à l'aide d'un modèle couplant photochimie et microphysique (14). Selon ce scénario, cette interaction conduit à un gain rapide en masse des molécules, générant ainsi des embryons d'aérosols dans ces régions pourtant très ténues.

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. On comptabilise seulement une poignée de mesures cinétiques en deçà de 200 K.

Afin de progresser dans notre compréhension de la chimie des anions, nous avons entrepris d'explorer la réactivité et les rapports de branchement des ions de type C_xN^- avec des molécules polaires sur la gamme de température 40-300 K en écoulement supersonique uniforme (15-17). Le mode de production des ions employé dans nos études se montre cependant limité aux espèces dont les précurseurs attachent facilement des électrons de faible énergie et sont disponibles ou synthétisables. Afin de s'affranchir de ces limites, nous avons développé une autre méthodologie qui repose sur l'implémentation d'une source sélective d'ions sur le caisson CRESU. L'objectif visé est d'étudier la réactivité des ions de la famille des C_x^- et C_xH^- .

1. M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, P. Thaddeus, Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C_6H^- . *Astrophysical Journal* **652**, L141 (Dec 1, 2006).
2. S. Brunken, H. Gupta, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, Detection of the carbon chain negative ion C_8H^- in TMC-1. *Astrophysical Journal* **664**, L43 (Jul 20, 2007).
3. J. Cernicharo *et al.*, Astronomical detection of C_4H^- , the second interstellar anion. *Astronomy & Astrophysics* **467**, L37 (May, 2007).
4. J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, Detection of C_5N^- and Vibrationally Excited C_6H^- in IRC +10216. *Astrophys J Lett* **688**, L83 (2008).
5. P. Thaddeus *et al.*, Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion C_3N^- . *Astrophysical Journal* **677**, 1132 (Apr 20, 2008).
6. A. J. Remijan *et al.*, Detection of C_8H^- and comparison with C_8H toward IRC+10 216. *Astrophysical Journal* **664**, L47 (Jul 20, 2007).
7. M. Agúndez *et al.*, Astronomical identification of CN^- , the smallest observed molecular anion. *Astronomy & Astrophysics* **517**, L2 (2010).
8. M. Agúndez *et al.*, Search for anions in molecular sources: C_4H^- detection in L1527. *A&A* **478**, L19 (2008).
9. N. Sakai, T. Sakai, Y. Osamura, S. Yamamoto, Detection of C_6H^- toward the Low-Mass Protostar IRAS 04368+2557 in L1527. *Astrophys J Lett* **667**, L65 (2007).
10. N. Sakai, T. Sakai, S. Yamamoto, Tentative Detection of C_4H^- toward the Low-Mass Protostar IRAS 04368+2557 in L1527. *Astrophys J Lett* **673**, L71 (2008).
11. J. H. Waite, Jr. *et al.*, The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science* **316**, 870 (May 11, 2007).
12. V. Vuitton *et al.*, Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere. *Planetary and Space Science* **57**, 1558 (2009).
13. M. Dobrijevic, J. C. Loison, K. M. Hickson, G. Gronoff, 1D-coupled photochemical model of neutrals, cations and anions in the atmosphere of Titan. *Icarus* **268**, 313 (2016).
14. P. Lavvas *et al.*, Aerosol growth in Titan's ionosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, (February 4, 2013, 2013).
15. L. Biennier *et al.*, Low temperature reaction kinetics of $CN^- + HC_3N$ and implications for the growth of anions in Titan's atmosphere. *Icarus* **227**, 123 (2014).
16. J. Bourgalais *et al.*, Elusive anion growth in Titan's atmosphere: low temperature kinetics of the $C_3N^- + HC_3N$ reaction. *Icarus* **271**, 194 (2016).
17. B. Joalland *et al.*, Low-Temperature Reactivity of C_2n+1N^- Anions with Polar Molecules. *Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 2957 (2016).

Les molécules organiques complexes (COMs) dans les régions de formation d'étoiles

Cecile Favre, INAF - Osservatorio Astrofisico di Arcetri

Une des questions fondamentale de l'astrochimie est de savoir où, à quel moment au cours de l'évolution stellaire et comment se forment les molécules organiques complexes. Et, dans le contexte d'un apport exogène par les petits corps du Système Solaire des molécules ayant permis le développement de la vie, quel est le rôle des molécules organiques ? Et sont elles formées dans la nébuleuse protosolaire en partie par les mêmes processus que ceux opérant dans les nuages interstellaires, ou si pour certaines - ou pour leurs précurseurs - elles sont directement héritées du MIS ? Ainsi, comprendre les mécanismes (en phase gazeuse et/ou à la surface des grains de poussière) menant à la complexification moléculaire dans le MIS ainsi que les processus physiques et chimiques interstellaires mis en jeu est capital pour répondre à ces questions.

Les molécules interstellaire sont des traceurs uniques des conditions physiques (T, n) et l'analyse de leur émission permet de comprendre la composition et la structures des régions observées mais apporte également des indications sur les mécanismes menant à leur formation.

Dans ce contexte, je présenterai des résultats notables - obtenus à partir d'observations ALMA principalement - sur la détection de COMs dans les régions de formations d'étoiles massives et peu massives, ainsi que dans les disques proto-planétaires.

La chimie sur Titan

Véronique Vuitton, *Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble*

Titan est connu depuis les années 1980 pour héberger l'une des chimies atmosphériques les plus actives du système solaire. Le rayonnement ultraviolet solaire, par irradiation des constituants atmosphériques majeurs (azote et méthane), initie une intense croissance moléculaire qui culmine en la formation d'aérosols organiques de taille micrométrique. Jusqu'à récemment, il était communément accepté que les molécules complexes étaient produites par chimie radicalaire dans la stratosphère. Cependant, cette interprétation est fortement contestée par les mesures de la sonde Cassini. Ces dernières ont révélé que la composition de la haute atmosphère est extraordinairement riche, avec des ions positifs allant jusqu'à plusieurs centaines de m/z et des ions négatifs allant jusqu'à plusieurs milliers de m/z . Ces observations suggèrent que la chimie ionique joue un rôle beaucoup plus important qu'anticipé. Nous passerons en revue nos connaissances actuelles de la chimie atmosphérique de Titan. Nous baserons notre discussion sur les observations de Cassini, ainsi que sur une nouvelle génération de modèles photochimiques et d'expériences de laboratoire.

PERMUTATION SYMMETRY AND ISOTOPE EFFECTS IN THE $^x\text{O} + ^y\text{O}_2$ EXCHANGE PROCESSES

G. Guillon^{1,*}, T. R. Rao², S. Mahapatra³ and P. Honvault^{1,4}

¹Lab. ICB, Université de Bourgogne Franche Comté, 21078 Dijon - France

²Indian Institute of Technology Patna, Bihta, Patna 801 106 - India

³School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500 046 - India

⁴UFR Sciences et Techniques, Université de Franche Comté, 25030 Besançon - France

Keywords

Oxygen exchange reaction, atmospheric chemistry, oxygen isotopes, quantum dynamics, rate constants.

Molecular oxygen O_2 is the most important molecule in Earth's atmosphere and stratospheric ozone O_3 protects us from the UV radiation. The abundance in ^{16}O being 99.8%, O_2 and O_3 exclusively formed from it are dominant, thereby giving a reference for any process involving oxygen. A strong enrichment (about 10%) of O_3 in both ^{18}O and ^{17}O (the so-called mass-independent fractionation MIF), has been observed decades ago (Mauersberger, 1981) and reproduced in laboratory experiments (Thiemens *et al.*, 1983). Although this phenomenon remains globally unexplained, the three-body recombination $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ is believed to be the main process leading to this enrichment. At sufficiently low pressures, it can be partitioned into two steps: the formation of O_3 in a highly excited rovibrational state, from reaction $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^*$ (step 1), and its subsequent stabilization by collision with an energy absorbing partner M (say N_2), $\text{O}_3^* + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ (step 2). Thus, the efficiency of the exchange reaction $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$, involving O_3^* as an intermediate, is one of the key parameters to understand ozone formation. We have shown (Rao *et al.* 2015a) that this reaction, initiated by step 1, is very fast with three identical ^{16}O atoms involved, due to a quantum permutation symmetry effect. Consequently, it competes ferociously with step 2 described above, the latter becoming in this way much less effective. We have reproduced experimentally observed negative temperature dependence for this reaction rate constant when ^{18}O is involved, along with other groups (Sun *et al.* 2015, Rao *et al.* 2015b). We will sum up results of a computationally intensive full-quantum investigation of the dynamics of the $^{16}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$, $^{18}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ and $^{17}\text{O} + ^{32}\text{O}_2$ processes supported by an accurate global potential energy surface for the O_3 ground state (Dawes *et al.* 2013). Our study based on a time independent approach incorporates explicitly, when necessary, the indistinguishability of the three atoms and yields quite accurate cross sections and rate constants for each process.

Dawes, R., Lolur, P., Li, A., Jiang, B., Guo, H. *J. Chem. Phys.* **139** 201103 (2013).

Guillon, G. and Honvault, P. *J. Phys. Chem. A* **120** 8254 (2016).

Mauersberger, K. *Geo. Res. Lett.* **8** 935 (1981).

Rao, T. R. *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **6** 633 (2015); Rao, T. R. *et al. J. Chem. Phys.* **142** 174344 (2015).

Sun, Z., Yu, D., Xie, W., Hou, J., Dawes, R., Guo, H. *J. Chem. Phys.* **142** 174312 (2015).

Thiemens, M. H. and Heidenreich III J. E. *Science* **219** 1073 (1983).

*Gregoire.Guillon@u-bourgogne.fr

Observations de la composition et de l'évolution des glaces avec JWST

Emmanuel Dartois, Institut d'Astrophysique Spatiale (Orsay)

Dans les nuages interstellaires denses, les enveloppes et disques protostellaires, les glaces interstellaires constituent un des réservoirs principaux d'éléments lourds. Au cours de la phase d'effondrement protostellaire, elles sont incorporées dans les comètes et les planetesimaux, les planètes en formation et amènent de nombreux volatiles nécessaires à la formation des océans et des atmosphères observés aujourd'hui. Au cours de ce cycle, de nombreux processus sont à l'œuvre pour leur modification et évolution (rayons cosmiques, photons UV, électrons, réactions d'addition en surface). Les processus énergétiques à l'œuvre transforment une partie de ces glaces en matière organique complexe, une autre fraction étant relâchée à différentes étapes en phase gazeuse par des mécanismes de désorption thermique, de pulvérisation, ou photonique. Notre compréhension de la structure, de la composition et de l'évolution des glaces interstellaires va être profondément améliorée par l'arrivée prochaine du James Webb Space Telescope (JWST) dont le lancement est prévu fin 2018.

Molécules complexes dans les nuages denses

Jean-Christophe Loison,

ISM, Bordeaux,

« Processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique : Les molécules complexes »
Saint Florent 12-15 Juin 2017

Les molécules « complexes » (dans la terminologie astrophysique usuelle les molécules organiques complexes représentent les molécules avec plus de 6 atomes) sont quasi omniprésentes dans le milieu interstellaire (Caselli *et al.* 1993, Herbst & Van Dishoeck 2009, Bacmann *et al.* 2012, Balucani *et al.* 2015). Leur synthèse est encore mal connue. Il existe plusieurs modes de formation principalement des processus de surfaces, néanmoins les modes de désorption sont mal connus malgré le développement de modèles récents (Minissale *et al.* 2016). Une alternative aux réactions de surface sont les associations radiatives en phase gazeuse, mécanisme proposé il y a déjà plusieurs années par Eric Herbst (Jarrold *et al.* 1986, Herbst 1987, Vasyunin & Herbst 2013). Je proposerais dans cet exposé un état des lieux des différents processus menant à la formation de molécules complexes dans le milieu interstellaire, en particulier dans les nuages denses, en exposant les incertitudes liées à chaque processus.

Bacmann A., Taquet V., Faure A., et al., 2012, A&A, 541, L12

Balucani N., Ceccarelli C., Taquet V., 2015, MNRAS, 449, L16

Caselli P., Hasegawa T.I., Herbst E., 1993, ApJ, 408, 548

Herbst E., 1987, ApJ., 313, 867

Herbst E., Van Dishoeck E.F., 2009, Annu. Rev. Astron. Astr., p. 427

Jarrold M.F., Kirchner N.J., Liu S., et al., 1986, J. Phys. Chem., 90, 78

Minissale M., Dulieu F., Cazaux S., et al., 2016, A&A, 585, A24

Vasyunin A.I., Herbst E., 2013, ApJ, 769, 34

Composition de la comète 67P sondée par l'imageur spectral VIRTIS/Rosetta

Eric Quirico, IPAG – Grenoble, France

Le spectro-imageur VIRTIS à bord de la sonde Rosetta a imagé la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko dans la gamme spectrale 0.4-5 μm , de juillet 2014 à septembre 2016. Les spectres collectés attestent d'une réflectance faible sur l'ensemble de la gamme spectrale, de pentes spectrales rouges dans le visible et le proche infrarouge et d'une bande d'absorption à 3.2 μm . La surface est spectralement très homogène, à l'exception de condensats locaux de glace d'eau et de CO_2 , notamment dans le cou de la comète. L'interprétation de ces signatures a été conduite sur la base d'expériences de laboratoire, contraintes par les analyses effectuées par d'autres instruments (COSIMA, ROSINA, COSAC, CONSERT) et par les analyses de cosmomatériaux menées en laboratoire. Le faible niveau de réflectance est interprété par la présence d'un matériau carboné polyaromatique et de minéraux opaques (probablement de la pyrrhotite). Les pentes spectrales ne sont pour l'instant pas interprétées de manière simple, et pourraient être liées à des facteurs compositionnels ou texturaux. La bande à 3.2 μm résulte probablement de plusieurs porteurs moléculaires : groupements CH_x et OH , ions NH_4^+ . La présence d'acides carboxyliques, initialement proposée sur la base d'arguments spectroscopiques et cosmochimistes, a été explorée de manière approfondie. Enfin, les spectres ne montrent pas la présence de minéraux hydratés, suggérant l'absence de relation génétique entre cette comète et les chondrites de type CI, CM et CR.

The COMplexity of ORION KL : an ALMA point of view.

L. Pagani, C. Favre, P.F. Goldsmith, E. Bergin, R. Snell, G. Melnick

We have observed Orion KL with ALMA in band 6, covering 16 GHz sparsely spread across the band from 215 to 252 GHz. These observations largely overlap the SV0 observations of the same source but thanks to the number of antennas (37 to 39 instead of 16) the Signal/Noise ratio is improved by a factor of ~ 5 . The original goal was to detect O18O to complement Herschel's detection of O2 in this source (Goldsmith et al. 2011, Chen et al. 2014) by making a deep integration at 234 GHz (noise : 2 mJy/beam). A side product of these observations was thus the coverage of 16 GHz of bandwidth. From these observations, we found a number of interesting results:

- 1) The detection of species not yet found in Orion including C3H7CN, CH3COOH, gGg' (CH2OH)2, and of excited states of HC3N
- 2) The non-confirmation of HC7N and C6H tentatively detected by Feng et al. (2015)
- 3) we reveal a large number of velocity components, going as far as -7 and +19 km/s and link them to the 3D structure of the region. Further more, line wings and excited states of many molecules seem to all be linked to the 500 year old explosion center and conversely, the Compact Ridge region being quiet is probably far in front or behind of the rest of the KL region and thus has not been reached by the explosion yet.
- 4) We reveal with more details the already known dichotomy between Oxygen carrier COMs (O-COMs) and CN-COMs and we propose that most of the O-COMs come mostly (or only ?) from evaporation of the ices while CN-COMs seem somewhat independent of them. This seems to be consistent with the idea that the starting point of the O-COMs production is the evaporation of methanol from the grains while the CN radical reactions with unsaturated and saturated carbon chains is efficient in the gas phase.

Modèles de chimie des grains

Vianney Taquet

De nombreux modèles astrochimiques liant la chimie en phase gazeuse à la chimie à la surface des grains ont été développés depuis plus de 30 ans afin d'expliquer la forte quantité de nombreuses molécules organiques complexes saturées détectées dans les hot-cores massifs et autour des proto-étoiles de faible masse. Les premiers modèles développés dans les années 90 se reposaient sur une chimie ion-neutre en phase gazeuse déclenchée par l'évaporation des principaux constituents des glaces interstellaires, tels que le méthanol (Millar et al. 1991, Charnley et al. 1992, 1995). Cependant, des expériences et des calculs de chimie quantique effectués dans le début des années 2000 ont suggéré que ces processus gazeux étaient peu efficaces (Horn et al. 2004, Geppert et al. 2006). Un nouveau scénario basé sur la chimie tiède à la surface des grains interstellaires a donc été proposé depuis une dizaine d'années (Garrod et al. 2006, 2008). Le développement des nouveaux modèles gaz-grain s'effectue maintenant en étroite collaboration avec des chimistes théoriciens et expérimentateurs afin d'obtenir des contraintes précises sur les processus physiques et chimiques survenant au sein des glaces hétérogènes. J'effectuerai dans cette présentation une rapide revue historique de ces modèles avant de décrire les principales caractéristiques des modèles gaz-grain développés actuellement et de conclure sur leurs limites actuelles.

M. Bonfand, Max-Planck Institut für Radioastronomie, Auf dem Hügel 69, Bonn, Germany

Complexité moléculaire et formation d'étoiles dans Sgr B2(N)

Les observations de régions de formation d'étoiles à des longueurs d'ondes (sub)millimétriques et centimétriques ont permis la détection de nombreuses espèces, dont certaines des molécules les plus complexes détectées jusqu'à présent dans le milieu interstellaire. Une des meilleures cibles pour observer et étudier ces molécules organiques complexes (COMs) est le nuage moléculaire Sagittarius B2, l'une des plus importantes régions de formation d'étoiles de notre Galaxie, située proche du centre galactique. Afin d'étendre l'inventaire des COMs et d'améliorer notre compréhension des mécanismes de la chimie interstellaire, le relevé spectral EMOCA (Exploring Molecular Complexity with ALMA) a été conduit avec ALMA (cycles 0 et 1) à 3 mm, en direction de Sgr B2(N), l'un des principaux centres d'activité de Sgr B2.

Dans ma présentation je vais décrire certains des principaux résultats issus de l'analyse du relevé spectral EMOCA. Je vais présenter la détection de trois nouveaux hot cores dans Sgr B2(N), rendue possible grâce à la haute sensibilité des observations ALMA. La composition chimique de ces nouvelles sources et les densités de colonne des molécules détectées sont déterminées en modélisant leurs spectres. Je présenterai les principales caractéristiques physiques des hot cores : taille de l'émission des molécules, structure spatiale, températures rotationnelles et présence de flots d'éjection. Je discuterai également l'état d'évolution des cinq hot cores contenus dans Sgr B2(N) en comparant leurs compositions chimiques aux prédictions de nos modèles de chimie et en prenant en compte les associations de ces hot cores avec les régions HII et les masers de méthanol de classe II connus dans cette région.

Metal bearing molecules in the circumstellar gas.

Mario Hernández Vera¹

1. Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Technikerstrasse 25/3, 6020 Innsbruck, Austria

Metal / metalloid bearing molecules have been detected in observations toward the circumstellar envelopes (CE) that surround carbon- and oxygen-rich asymptotic giant branch stars (AGB). These regions are characterized by thermodynamically controlled synthesis, shock-initiated reactions, and photochemistry governed by radical mechanisms. Metal compounds can provide important information about the evolution and structure of these regions. These species can be used to determine the physical conditions and the kinematic details of the inner circumstellar shells thanks to the high resolution of the modern telescopes [1]. In addition, AGB stars are initial sources of the dust in the interstellar medium and some metal bearing molecules have been proposed to explain the formation of so-called critical clusters which are the first phase of the grain formation. For example, molecules like SiC, MgS and FeS, and Fe- and Mg- silicates compounds, are considered as dust precursors in the circumstellar gas and in proto-planetary discs [2,3].

There are still some questions that have to be clarified concerning these species. There is little evidence of metal-bearing molecules in dense interstellar clouds. This absence is currently related to metal accretion on grains. However, the extent to which metals contribute to dust formation and their diffusion in the stellar outflows remains unclear. The observations have shown that not all metal compounds condense into dust grains as it was demonstrated by observations of metal cyanide-isocyanide molecules at the shell edges of IRC-10216 star [4]. Could the presence of metal compounds in the outer envelope be explained only by the gas phase chemistry involving metals that have not been incorporated into dust, or by the erosion of grains in the outer envelope? Chemical models have shown that gas-phase chemistry is a viable route to the formation of these species [5].

However, realistic chemical models and the spectroscopy analysis of the observations rely on accurate molecular data and radiative transfer calculations, and they should in principle exhibit good agreements. We have shown recently that some metal cyanide/isocyanide detected in IRC+10216 are not under local thermodynamical equilibrium conditions, stressing the necessity for accurate radiative transfer calculations to estimate the isomer relative abundances [6,7]. In this opportunity we present the results of calculations that were carried out recently to study the rotational (de-)excitation of SiCN/SiNC molecules in collision with He as a model of H₂ [6]. The inelastic rate coefficients were used to simulate the excitation of these isomers and improve previous estimations of their relative abundance. We also discuss other collisional systems like NaCN - He that we intend to study in the future. Finally we examine new metal-bearing molecules that have been proposed as good candidates for detection in the circumstellar gas such as hydrides of iron-cyanide/isocyanide [8].

[1] G. Quintana-Lacaci et al. *AJ* 818:192 (20pp), (2016)

[2] I. Cherchneff *A&A* 545, A12 (2012)

[3] E. Sedlmayr and J. M. Winters, *IAU Symposium*, p. 337 (2000)

[4] M. Guélin, R. Lucas, and J. Cernicharo *A&A* 280, L19-L22 (1993)

[5] M. A. Cordiner and T. J. Millar *AJ* 697:68-78 (2009)

[6] M. Hernández Vera, F. Lique, J. Kłos, F. Dumouchel and J. Rubayo Soneira *MNRAS* 451, 5717–5729 (2015)

[7] Mario Hernández Vera and François Lique *MNRAS* 448, 2438–2447 (2015)

[8] Pilar Redondo, Carmen Barrientos, and Antonio Largo *AJ* 828:45 (9pp), (2016)

Cinétique Chimique des COMs

A. J. Ocaña¹, M. Antiñolo^{1,2}, S. Blázquez¹, B. Ballesteros^{1,2}, A. Canosa³, G. El Dib³, E. Martínez^{1,2}, J. Albaladejo^{1,2} and E. Jiménez^{1,2}

¹ *Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela, 1B. 13071 Ciudad Real, Espagne*

² *Instituto de Investigación en Combustión y Contaminación Atmosférica (ICCA). Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Moledores s/n. 13071 Ciudad Real, Espagne*

³ *Département de Physique Moléculaire, Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS-UR1 6251, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France*

Les molécules organiques complexes (COMs) ont été observées en phase gazeuse dans de nombreux environnements interstellaires. Depuis longtemps elles ont été identifiées dans des régions "tièdes" tels que les "hot cores" et les "hot corinos" au sein desquelles la surface des grains est considérée comme l'endroit où elles sont synthétisées lorsque leur température dépasse 30 K. Les COMs désorbent ensuite vers la phase gazeuse lorsque la température atteint environ 100 K. A l'opposé, jusqu'à très récemment, seulement quelques observations ont révélé la présence de COMs dans les environnements froids du milieu interstellaire. L'exploration du cœur dense B1-b et de cœurs pré-stellaires a remis en cause les mécanismes précités, car incompatibles avec la très faible température régnant dans ces environnements ($T \sim 10$ K). La réactivité chimique en phase gazeuse, laissée de côté à première vue, apparaît désormais comme une voie possible pour la formation de COMs dans les environnements froids.

Au cours de ce colloque, nous présenterons le travail expérimental effectué sur la réactivité du radical OH en présence d'une série de COMs parmi lesquels HC(O)OCH_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ et H_2CO . Ces travaux ont été menés dans un réacteur CRESU (*Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme*), couplé à la technique optique PLP-LIF (Pulsed Laser Photolysis – Laser Induced Fluorescence) [1-4] dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Castilla-La Mancha (Espagne) et l'Université de Rennes 1 (France). Les réactions ont été étudiées entre 22 et 107 K. Bien que ces processus présentent un comportement de type Arrhenius à températures supérieures à l'ambiante, les coefficients de vitesse obtenus à très basse température augmentent fortement lorsque la température diminue pour l'ensemble des espèces étudiées. Nous présenterons ces résultats replacés dans leur contexte astrophysique.

References

- [1] A. Canosa, F. Goulay, I.R. Sims, and B.R. Rowe, in *Low Temperatures and Cold Molecules*, Ed. I.W.M.Smith, 55-120 Imperial College Press, (2008).
- [2] E. Jiménez, B. Ballesteros, A. Canosa, T.M. Townsend, F.J. Maigler, V. Napal, B.R. Rowe, and J. Albaladejo, *Rev. Sci. Inst.*, 86[4], 045108 (2015).
- [3] E. Jiménez, M. Antiñolo, B. Ballesteros, A. Canosa, and J. Albaladejo, *PCCP*, 18[3], 2183-2191 (2016).
- [4] M. Antiñolo, M. Agundez, E. Jiménez, B. Ballesteros, A. Canosa, G. El Dib, J. Albaladejo, and J. Cernicharo. *Astrophys. J.* 823(1) 25 (2016).

Spectroscopie de molécules complexes dans le domaine térahertz

Roman A. Motiyenko¹, Eugen A. Alekseev¹, Laurent Margulès¹, Celina Bermudez¹, Anastasiia Pienkina¹ and Jean-Claude Guillemin²

¹ *Laboratoire PhLAM, UMR 8523 CNRS – Université de Lille, Sciences et Technologies, Villeneuve d'Ascq, France.*

² *ENSCR, UMR 6226 CNRS – Institut des Sciences Chimiques de Rennes, France.*

Le domaine térahertz qui s'étend entre 100 GHz et 30 THz est connu pour les difficultés de générer et contrôler le rayonnement surtout dans la partie inférieure de la gamme jusqu'à 3 THz environ. En même temps ce domaine de fréquence représente un intérêt particulier pour la détection dans le milieu interstellaire des molécules en phase gaz grâce à leurs spectres de rotation. Une détection sans ambiguïté de nouvelles molécules ne peut se faire sans des études préliminaires en laboratoire avec de bonnes précision (0.05 MHz typiquement) et résolution (supérieure à 1 MHz).

Le spectromètre térahertz du laboratoire PhLAM couvre actuellement la gamme de fréquence entre 0.05 et 1.5 THz. La résolution du spectromètre est limitée par l'effet Doppler et la précision typique de mesure de fréquence est de 0.03 MHz. L'un des éléments clés de l'instrument est le synthétiseur numérique direct (en anglais Direct Digital Synthesizer, DDS). D'une part, en spectroscopie d'absorption, le DDS permet de balayer la source térahertz de façon très rapide tout en gardant la précision de mesure de la fréquence, ce qui est très important lors des études des espèces peu stables ou disponibles en faible quantité. D'autre part, en utilisant le même DDS et la même source térahertz on a développé un spectromètre à impulsions térahertz de simple conception et à faible coût. Le nouveau spectromètre et ses performances seront présentés en détail.

Un autre aspect de la spectroscopie des molécules complexes et de notre domaine d'expertise est l'étude des molécules d'intérêt astrophysique possédant un ou plusieurs mouvements de grande amplitude. L'interaction entre les mouvements de grande amplitude et la rotation de la molécule rend l'analyse spectrale beaucoup plus compliquée et nécessite l'utilisation de modèles spécifiques. Dans ce cadre, les résultats récents sur la spectroscopie du méthoxyméthanol, du méthyl cétène et du méthoxyisocyanate dans le domaine térahertz seront présentés.

Workshop à Saint Florent (Corse) du 12 au 15 Juin 2017

Processus physico-chimiques d'intérêt astrophysique : Les molécules complexes

Ni chaud ni froid : spectroscopie hors équilibre en écoulement hypersonique

Robert Georges

Institut de Physique de Rennes

Dans le cadre du projet e-PYTHEAS financé par l'ANR, nous sommes impliqués dans la production de données spectroscopiques dans l'infrarouge à très hautes températures dans l'objectif d'interpréter et de modéliser les opacités des atmosphères d'exoplanètes de type Jupiter chaud. Nous nous intéressons en particulier aux petits hydrocarbures (du méthane à l'éthane), et dans un premier temps au plus simple d'entre eux – le méthane – qui a déjà été détecté dans l'atmosphère de plusieurs Jupiter chauds. Avec des températures qui peuvent dépasser 2000 K, les états rotationnels et vibrationnels très excités des molécules polyatomiques contribuent majoritairement au spectre d'absorption ou d'émission, ce qui rend sa structure complexe et son analyse délicate [1]. La contribution des « bandes chaudes » (transitions rovibrationnelles qui connectent deux états vibrationnels excités) devient notamment prépondérante avec la température.

Nous avons développé à l'IPR une approche originale dans le but de découpler les degrés de liberté internes des petits hydrocarbures étudiés. Typiquement, nous pouvons fixer la température vibrationnelle à ~ 1000 K tout en abaissant la température rotationnelle à ~ 10 K. Cet état de très fort déséquilibre thermodynamique permet de simplifier drastiquement la structure rotationnelle du spectre tout en gardant un accès aux états vibrationnels excités via les bandes chaudes. Autrement dit, le spectre infrarouge est alors constitué de bandes chaudes « rotationnellement » froides. En pratique, nous utilisons une source de haute enthalpie qui élève en continu la température d'un flux de gaz porteur (argon ou hélium) dans lequel sont dilués les hydrocarbures. Ce mélange est ensuite détendu dans une chambre basse pression où il forme un jet libre qui atteint un régime de vitesse hypersonique. C'est l'effondrement du nombre de collisions dans l'axe de ce type d'écoulement qui est responsable du très fort découplage des degrés de liberté des molécules. Le jet gazeux de haute vitesse est sondé par la technique ultrasensible CRDS dans la gamme 1,5 – 1,7 microns.

Nous montrerons au cours de l'exposé nos premiers résultats obtenus à partir de la molécule test CO puis du méthane [2,3]. Nous aborderons également les processus de relaxation induits sur la molécule CO par l'argon et l'hélium. Enfin, nous nous intéresserons à l'effet d'une sonde de choc droite sur les populations rotationnelles et vibrationnelles.

1. *Global Analysis of the high temperature infrared emission spectrum of $^{12}\text{CH}_4$ in the Dyad (v_2/v_4) region*
B. Amyay, M. Louviot, O. Pirali, R. Georges, J. Vander Auwera, and V. Boudon, *J. Chem. Phys.* **144**, 024312 (2016).

2. *Strong thermal nonequilibrium in hypersonic CO and CH_4 probed by CRDS*
M. Louviot, N. Suas-David, V. Boudon, R. Georges, M. Rey and S. Kassi, *J. Chem. Phys.* **142**, 214305 (2015)

3. *Line Shape in a Free-jet Hypersonic Expansion Investigated by Cavity Ring-down Spectroscopy and Computational Fluid Dynamics*
N. Suas-David, V. Kulkarni, A. Benidar, S. Kassi, and R. Georges, *Chem. Phys Lett.* **659**, 209-215 (2016)

Expériences de formation de molécules complexes sur des surfaces froides

Thanh Nguyen, François Dulieu, Saoud Baouche, Emanuele Congiu, Abdellahi Sow et al.

LERMA – Université de Cergy Pontoise, Observatoire de Paris, PSL Research University, CNRS, Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, F-95000 Cergy Pontoise, France

Les molécules complexes peuvent être observées avec une grande sensibilité dans la phase gazeuse grâce à leur signature rotationnelle, et sous des formes encore plus évoluées dans les météorites qu'on peut analyser sur terre. Grâce aux progrès des moyens et des méthodes d'observation radioastronomique, l'accès à une différenciation spatiale de ses molécules est possible à de plus petites échelles et laisse l'espoir qu'on pourrait associer certaines molécules à des conditions astrophysiques spécifiques, si on sait en déterminer leurs principales voies de synthèse. Le schéma d'évolution moléculaire depuis les atomes vers les COMs peut inclure une phase solide et froide, et c'est celle-là que nous étudions, ce qui ne signifie pas que c'est une voie exclusive, ni même efficace.

Nous avons construit un nouveau dispositif expérimental nommé VENUS (VErs de NoUvelles Synthèses), grâce auquel nous avons commencé l'étude de molécules contenant H,N,C et O.

Nos premières conclusions nous laissent penser qu'il est effectivement possible (et facile) de synthétiser des molécules telles que NH_2CHO (formamide) par exemple. Par contre, l'idée initialement répandue qu'on peut facilement hydrogéner et saturer les espèces semble fautive sur bien des exemples. Il apparaît plutôt que l'addition d'atomes (H, N ou O) peut aussi bien accroître la taille moléculaire que la décroître. Même dans les expériences supposées simples et connues (par exemple l'hydrogénation de CO à 10 K), on est en présence de nombreux mécanismes en compétition (abstraction et addition ; diffusion et réactivité ; effet tunnel, réaction assistée par échange de proton...). Dès lors qu'on augmente les possibilités de combinaisons chimiques (en additionnant N à l'expérience précédente par exemple), on se trouve face à des systèmes ouverts dont les produits sont potentiellement infinis. Heureusement (?), les effets de compétitions peuvent souvent favoriser certaines voies, et on peut, en changeant les conditions expérimentales essayer de cerner les processus en jouant sur l'ouverture ou la fermeture de voies chimiques.

Lors de cette présentation, nous essaierons d'illustrer les stratégies expérimentales qui nous permettent de tirer doré et déjà quelques conclusions (i.e. profondeur de pénétration de H et O), et surtout de poser de bien plus nombreuses questions.

En résumé, nous avons commencé à isoler quelques éléments d'un puzzle qui nous apparaît bien complexe ...