



Université Paul Sabatier – Toulouse III

**PROCESSUS PHYSICOCHEMISTIQUES D'INTERET  
ASTROCHEMISTIQUE : recombinaison dissociative, association  
moléculaire et collisions ions- molécules**

**A Le Padellec - séminaire MICMAC, vendredi 18 février 2011**

Recombinaison dissociative de l'ion  $\text{H}_3^+$ :

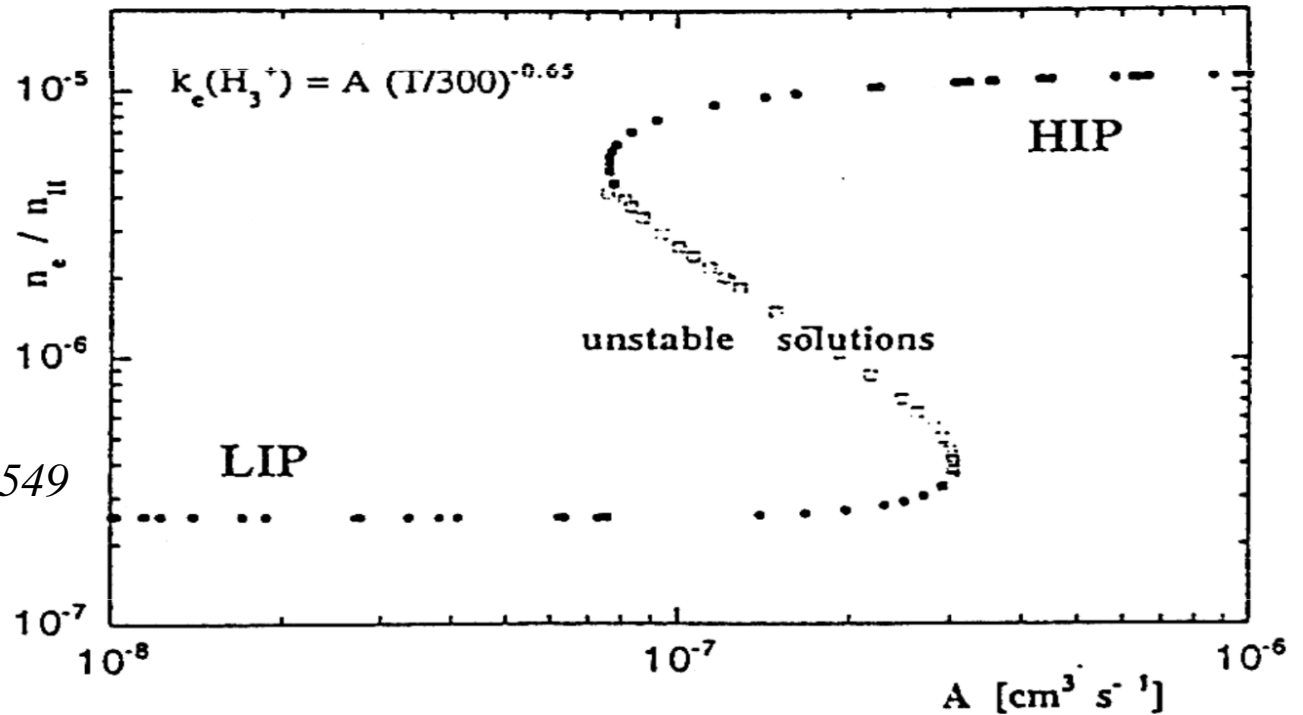


# $H_3^+ \Rightarrow$ **IMPORTANTANCE DE $\alpha [H_3^+(v=0)]$**

$H_3^+$  produit en 2 étapes:  $H_2$  ionisé par le rayonnement cosmique,  $H_2^+$  ainsi formé réagit avec  $H_2$  pour donner  $H_3^+$  et H (formation de  $H_3^+$  limitée par l'ionisation)

Problème avec un coefficient de vitesse rapide : comment expliquer la détection de  $H_3^+$  dans les nuages moléculaires diffus ?

*G Pineau des Forêts and E Roueff  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 2000, 358, 2549*



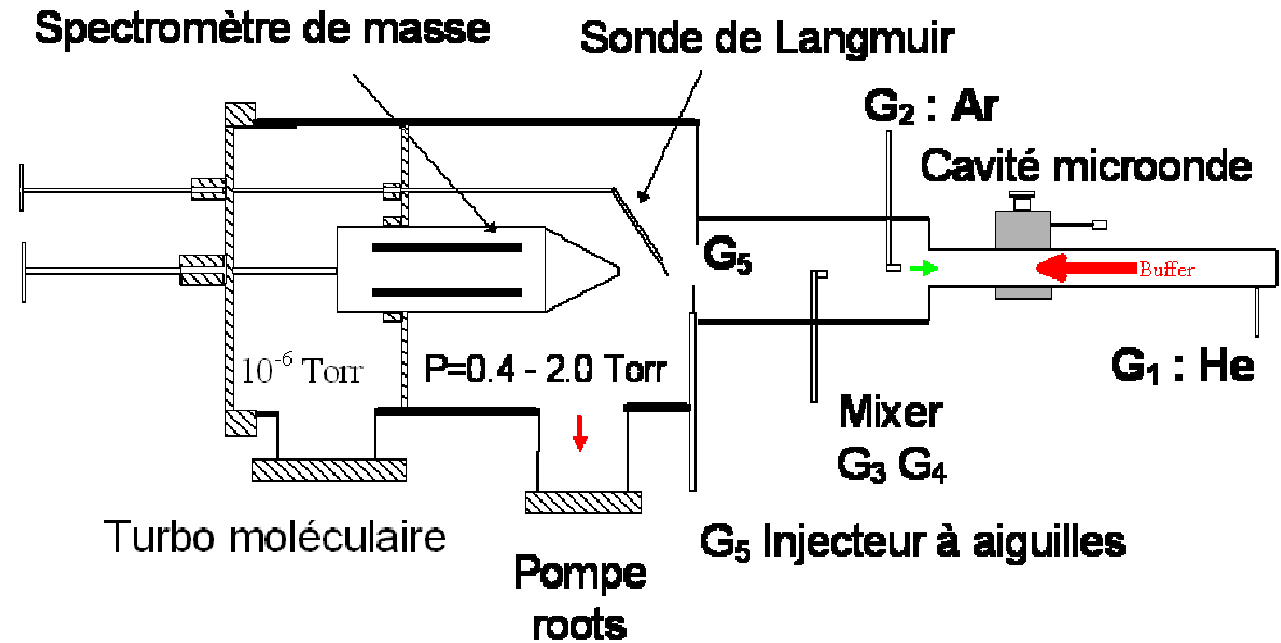
$n_H = 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$  ;  $\zeta = 5 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$  ;  $C/H = 1.45 \cdot 10^{-4}$  ;  $O/H = 7.1 \cdot 10^{-4}$  ;  $N/H = 1.12 \cdot 10^{-4}$  ;  $S/H = 1.85 \cdot 10^{-5}$

**$\Rightarrow$  BISTABILITE DES SOLUTIONS DANS LES MODELES DE NUAGES DENSES**

**HIP: HIGH IONISATION PHASE  $\Rightarrow$  CHIMIE DOMINEE PAR TRANSFERT DE CHARGES**

**LIP: LOW IONISATION PHASE  $\Rightarrow$  CHIMIE DOMINEE PAR TRANSFERT DE PROTONS**

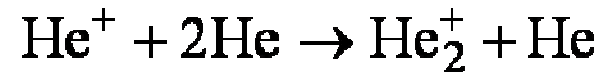
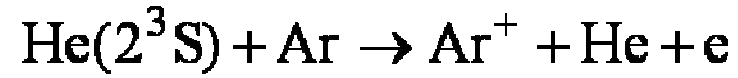
# Montage expérimental



## ⇒ MESURE DE LA PERTE D'IONISATION DUE A LA RD

- ECOULEMENT D'HELIUM (CONTINU ET LAMINAIRE) ( $G_1$ ) EVACUE PAR ROOTS ( $P=0.4 - 2.0$  Torr)
- DIFFERENTES PORTES D'INJECTION DE GAZ ( $G_1 \dots G_5$ )
- CAVITE MICROONDE ( $\text{He}^+$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{He}^m$ ,  $\text{He}$ ,  $e$ ) POUR CREER ET MAINTENIR L'IONISATION
- DETECTION **SONDE DE LANGMUIR** CARACTERISTIQUE  $I_{\text{sonde}} = \text{fct}(U_{\text{appliquée}})$   
**SPECTROMETRE DE MASSE** (PRESENCE DES IONS ET PROPORTIONS)

CHIMIE EN POST-DECHARGE  
-INJECTION D'ARGON (G<sub>2</sub>)

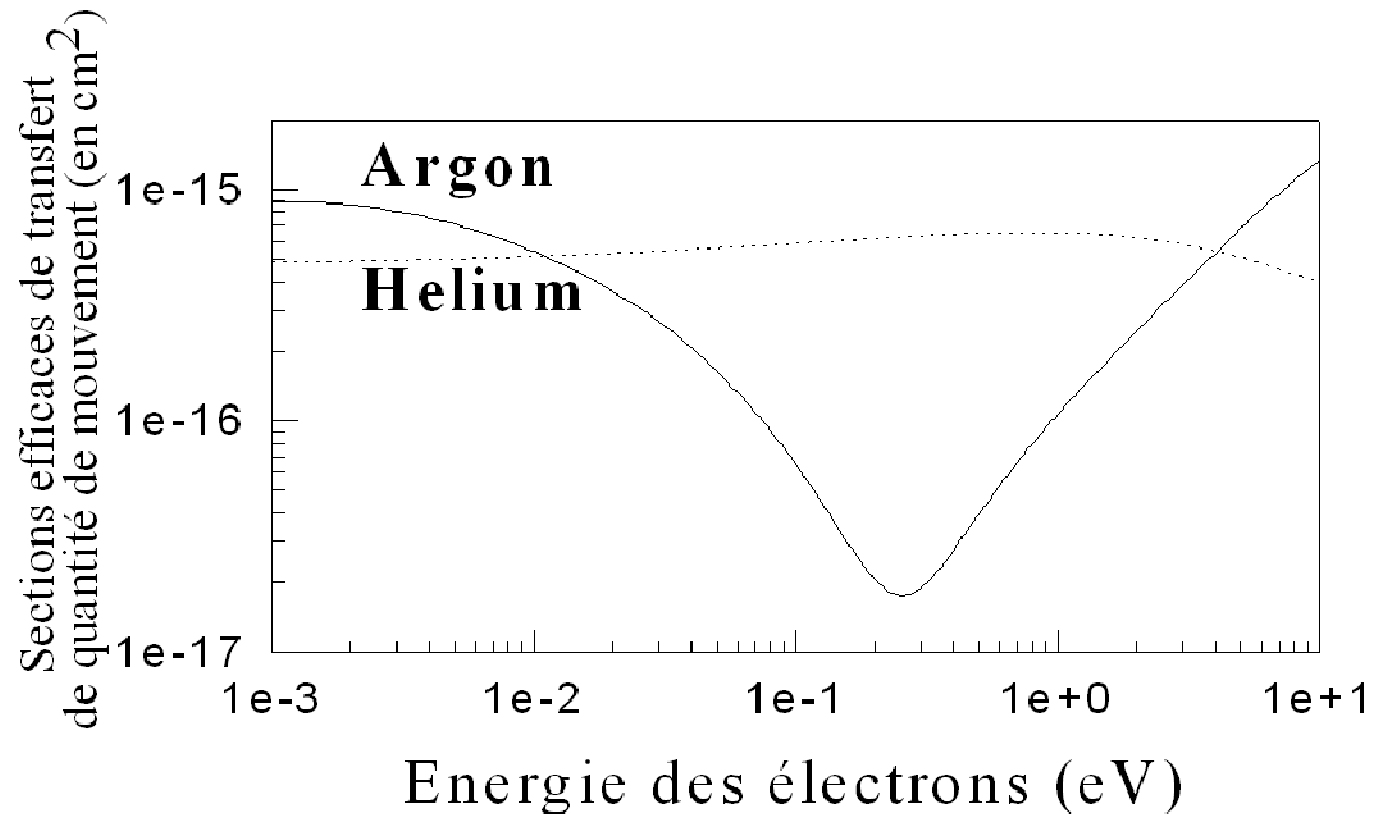


INJECTION GAZ PARENT DE L'ION TERMINAL (G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> ou G<sub>5</sub>)

MESURE DE LA VITESSE DE RD

VITESSES MESUREES A L'EQ THERMODYNAMIQUE  $T_g = T_i = T_e = 300 \text{ }^\circ\text{K}$

THERMALISATION



## EQUATION DE TRANSPORT

$$v_p \frac{\partial [AB^+]}{\partial z} = \frac{-D_a}{\Lambda^2} [AB^+] - \alpha_{RD} [AB^+] n_e + \sum_f k_f [P^+] C_f - \sum_i k_i [AB^+] C_i$$

## COMPETITION RD -DIFFUSION AMBIPOLAIRE

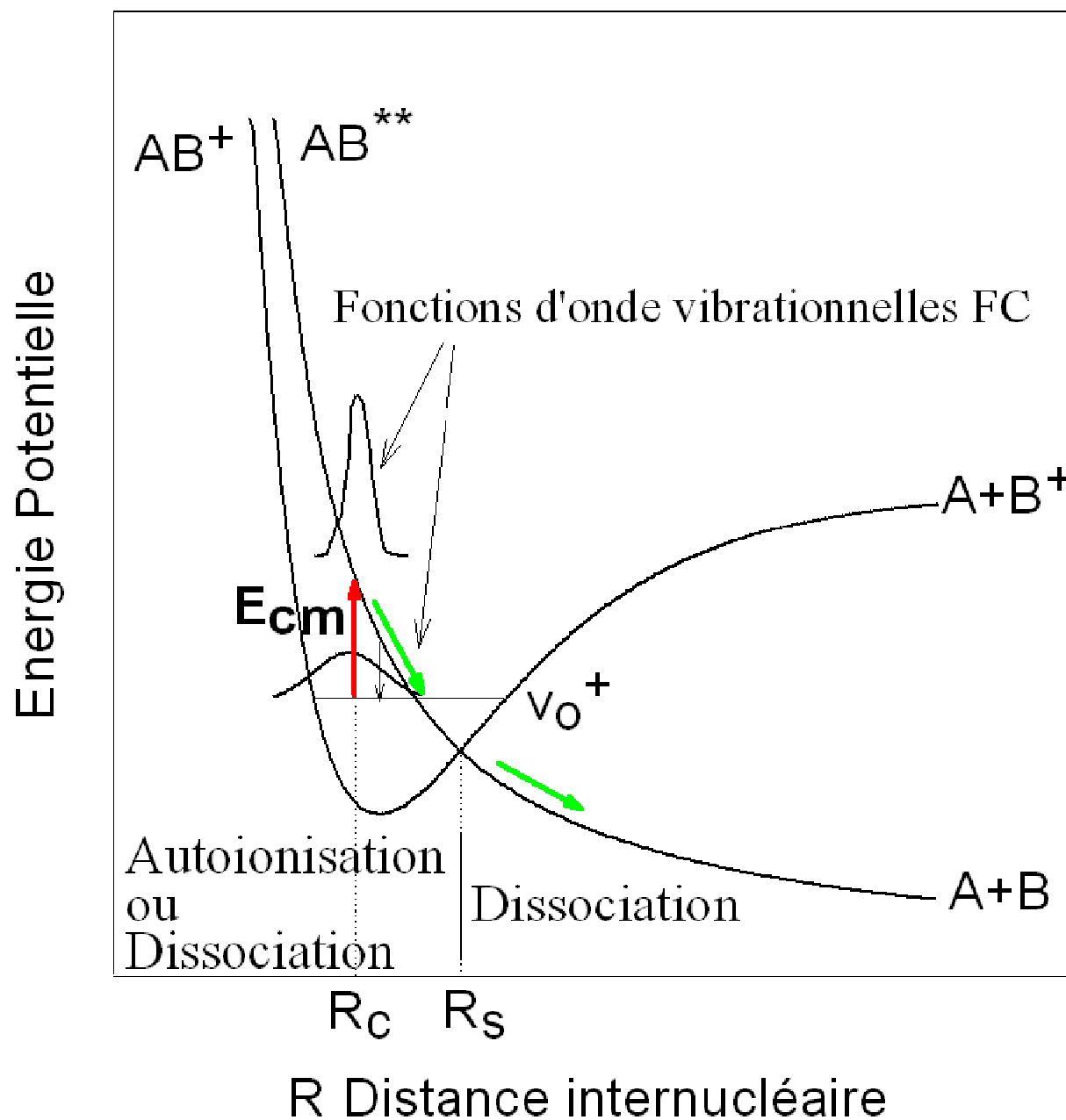
### UN SEUL ION DANS L'ECOULEMENT

$$v_p \frac{\partial n_e}{\partial z} = -\alpha_{RD} n_e^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{n_e(z)} = \frac{1}{n_e(z_0)} + \frac{\alpha_{RD}}{v_p} (z - z_0)$$

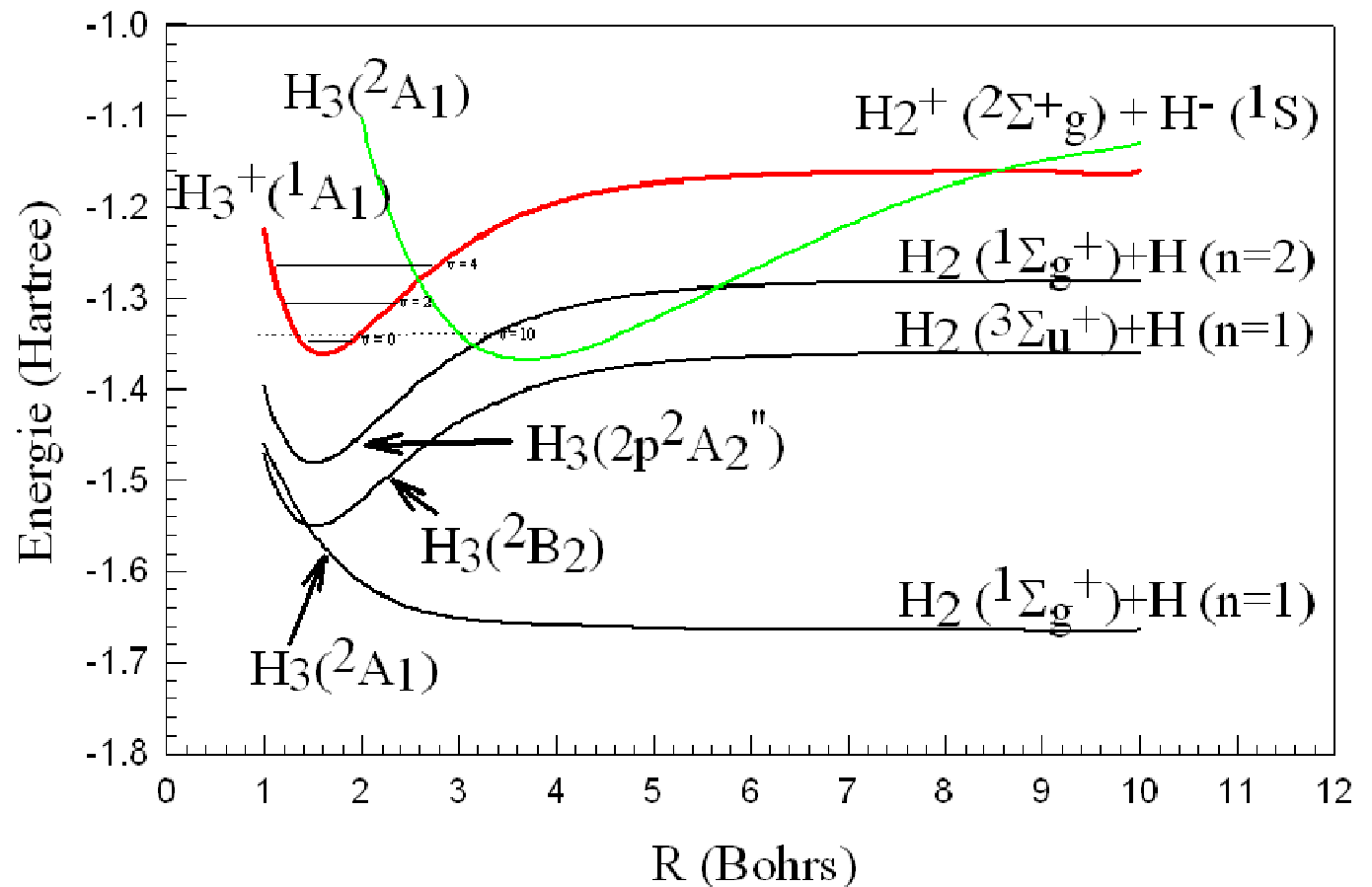
### PLUSIEURS IONS DANS L'ECOULEMENT

$$\ln \left( \frac{[AB^+]_z}{[AB^+]_{z_0}} \right) = -\frac{\alpha_{RD}}{v_p} \int_{z_0}^z n_e dz - \frac{1}{v_p} \sum_i k_i C_i (z - z_0) - \frac{D_a}{v_p \Lambda^2} (z - z_0)$$

**ASPECT THEORIQUE :  
MECANISME DIRECT de  
RECOMBINAISON  
DISSOCIATIVE**



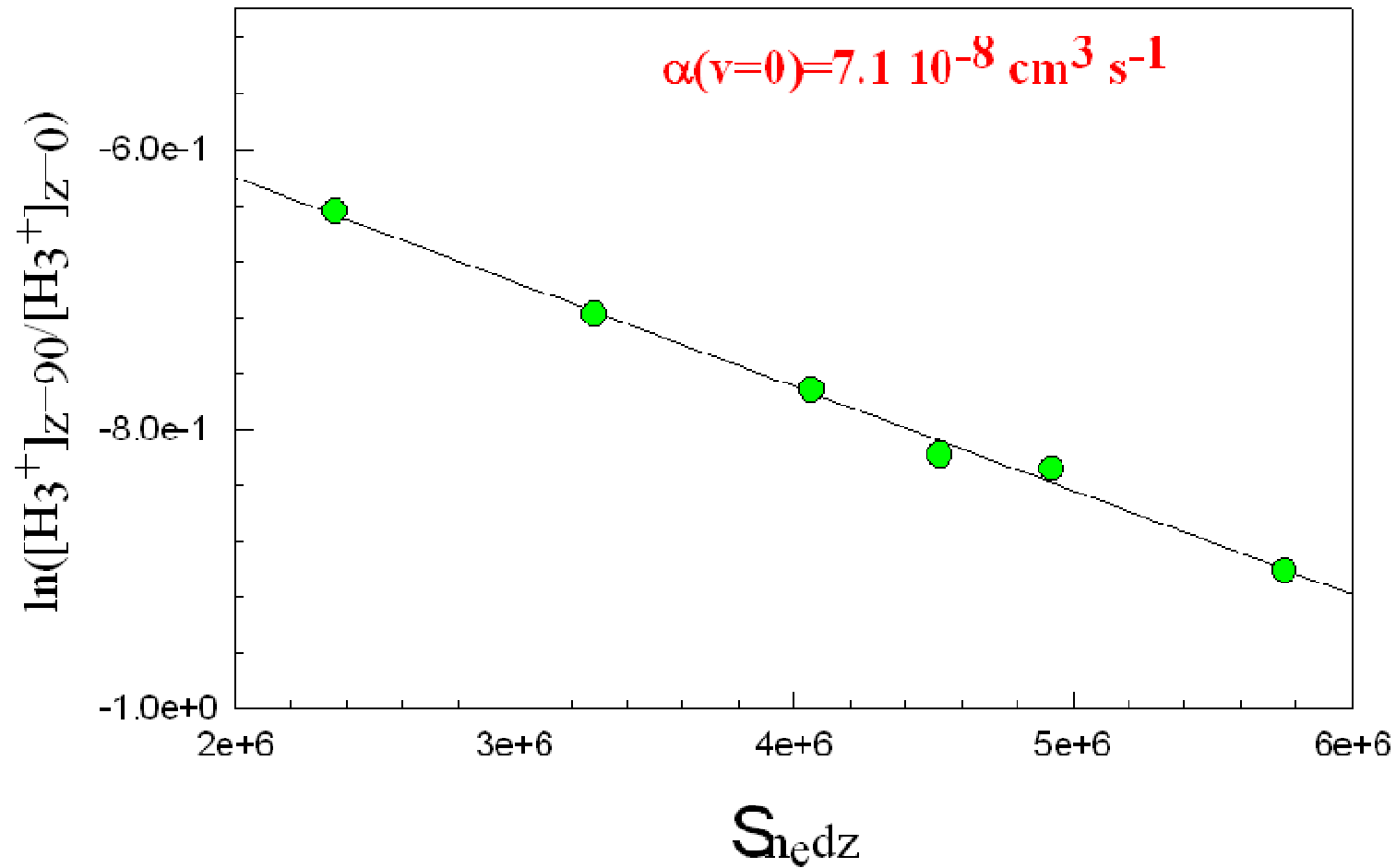
CROISEMENT DES COURBES DE POTENTIEL  $H_3^+(^1A_1)$  ET  $H_3(^2A_1)$  AUTOUR DU NIVEAU  $v=3$  DE L'ION



⇒ LE **MECANISME DIRECT** DE RD EST **INEFFICACE** A BASSE ENERGIE (TEMPERATURE AMBIANTE) POUR L'ION  $H_3^+(v=0)$

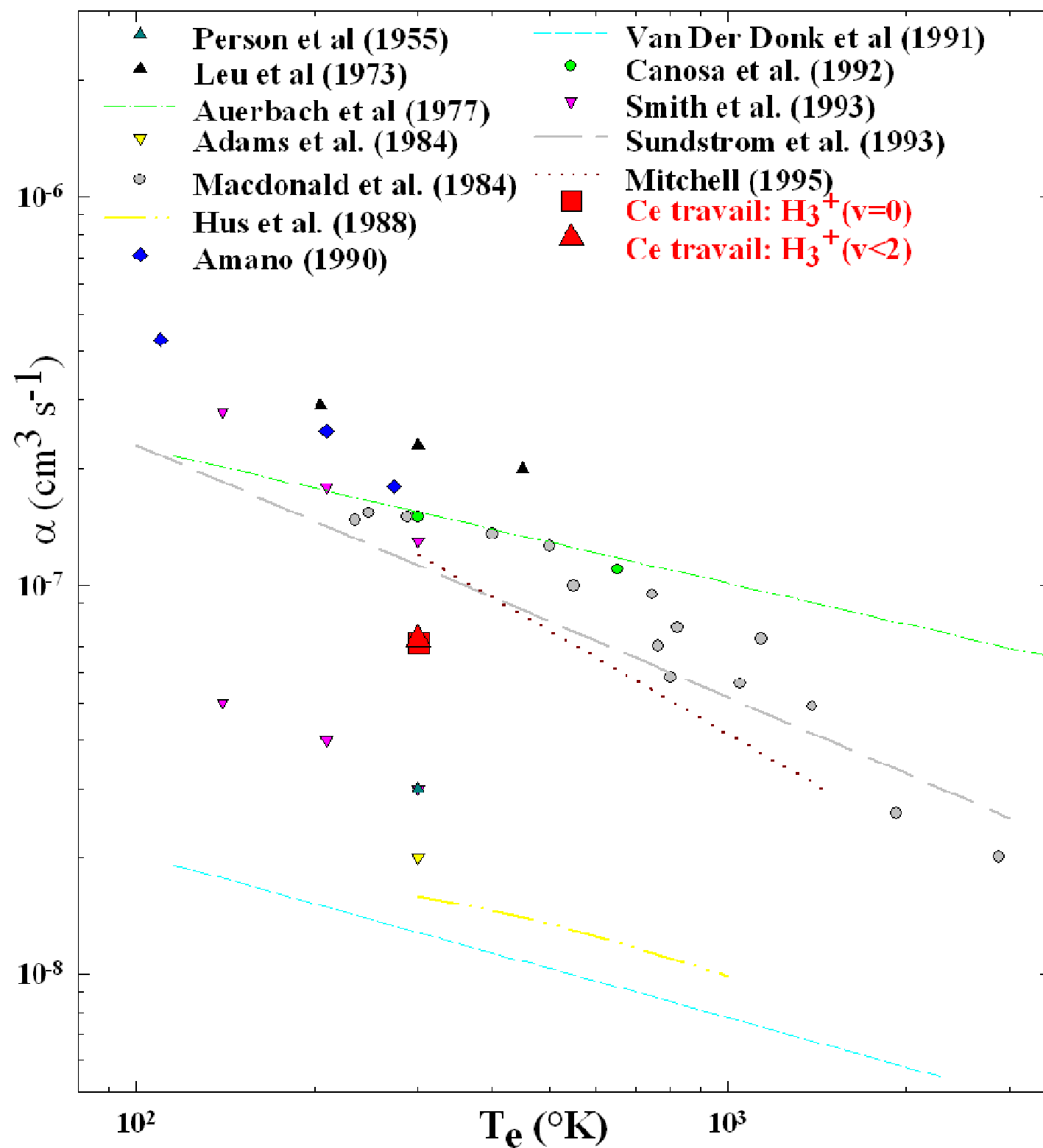
COMMENT JUSTIFIER UNE CERTAINE EFFICACITE MESUREE ?



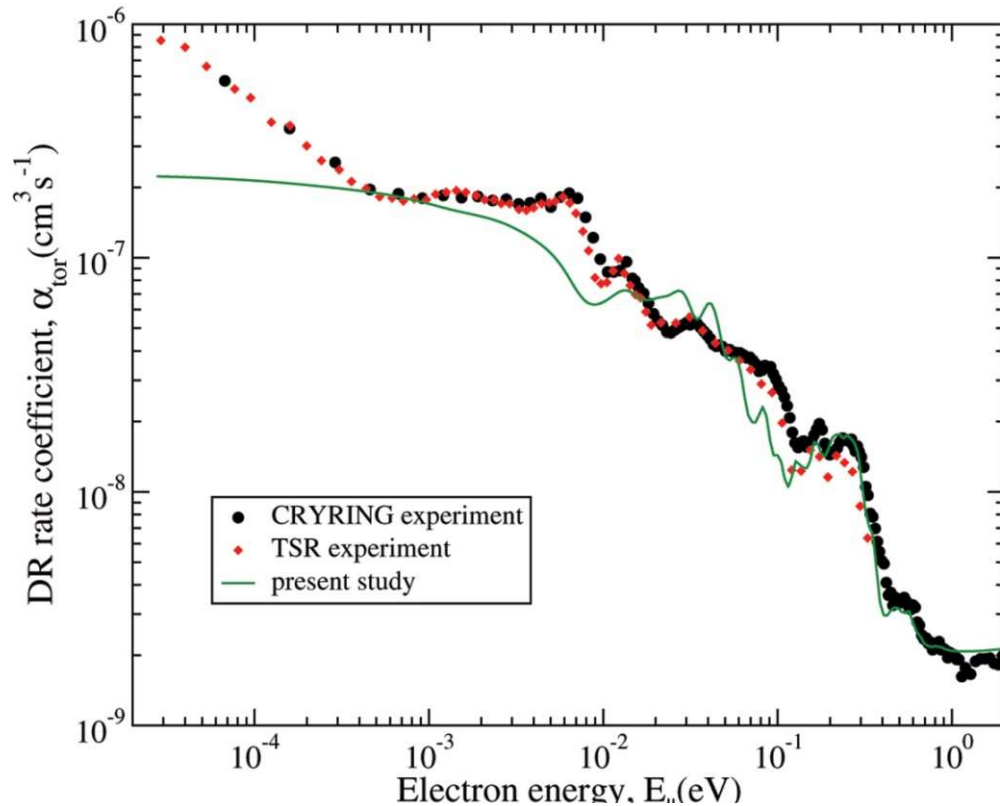


CONDITIONS EXPERIMENTALES :  $P = 1.9 \text{ Torr}$ ,  $T_e = 300^\circ\text{K}$ ,  $Q_{\text{He}} = 20.2 \text{ l min}^{-1} \text{ atm}$   $Q_{\text{Ar}} = 250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ atm}$ ,  $Q_{\text{H}_2 \text{ amont}} = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ atm}$ ,  $Q_{\text{Kr}} = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ atm}$  et  $Q_{\text{H}_2 \text{ aval}} = 360 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ atm}$

REVUE DE DONNEES  
EXPERIMENTALES



# LES SUITES...



**Mécanisme clé: distorsion Jahn-Teller**  
de  $\text{H}_3^+$  à l'approche de l'électron incident (couplage des mouvements électronique et nucléaire, avec accès à de multiples chemins dissociatifs)  
 $\alpha = 7,2 (\pm 1,1) \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Comparaison de la section efficace calculée pour la recombinaison dissociative de  $\text{H}_3^+$  par dos Santos *et al* (*J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 124309) aux résultats expérimentaux de CRYRING (*Phys. Rev. A*, 2008, **77**, 034701) et TSR (*Phys. Rev. A*, 2004, **69**, 064702). Le résultat théorique est obtenue en supposant une température de rotation de 1000 K  $\Rightarrow$  lissage de la section efficace théorique et meilleur accord.

## Conséquences en astrochimie : évaluation du taux d'ionisation $\zeta_2$

$$\zeta_2 L = \alpha(T) N(\text{H}_3^+) N(\text{e}) / N(\text{H}_2)$$

Avec  $\zeta_2$  : taux d'ionisation par molécule de  $\text{H}_2$ ,  $L$  : longueur d'absorption,  $\alpha(T)$  : coefficient de vitesse de RD de  $\text{H}_3^+$  et  $N(x)$  : densité de colonne observée pour l'espèce  $x$

Hypothèses:

- Formation et destruction de  $\text{H}_3^+$  à l'état stationnaire
- Homogénéité des grandeurs à l'intérieur du nuage
- Température électronique = température cinétique du gaz

$$\Rightarrow \zeta_2 L = 5000 - 25000 \text{ cm s}^{-1}$$

Avec la densité de colonne totale et la densité de  $\text{H}_2$ , on peut évaluer séparément  $\zeta_2$  et  $L$   
 $\Rightarrow \zeta_2 \sim 1-7 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$  au lieu de la valeur conventionnellement adoptée de  $3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$

Question : pourquoi  $\zeta_2$  si grand dans les nuages moléculaires diffus ? Effets magnétohydrodynamiques ?

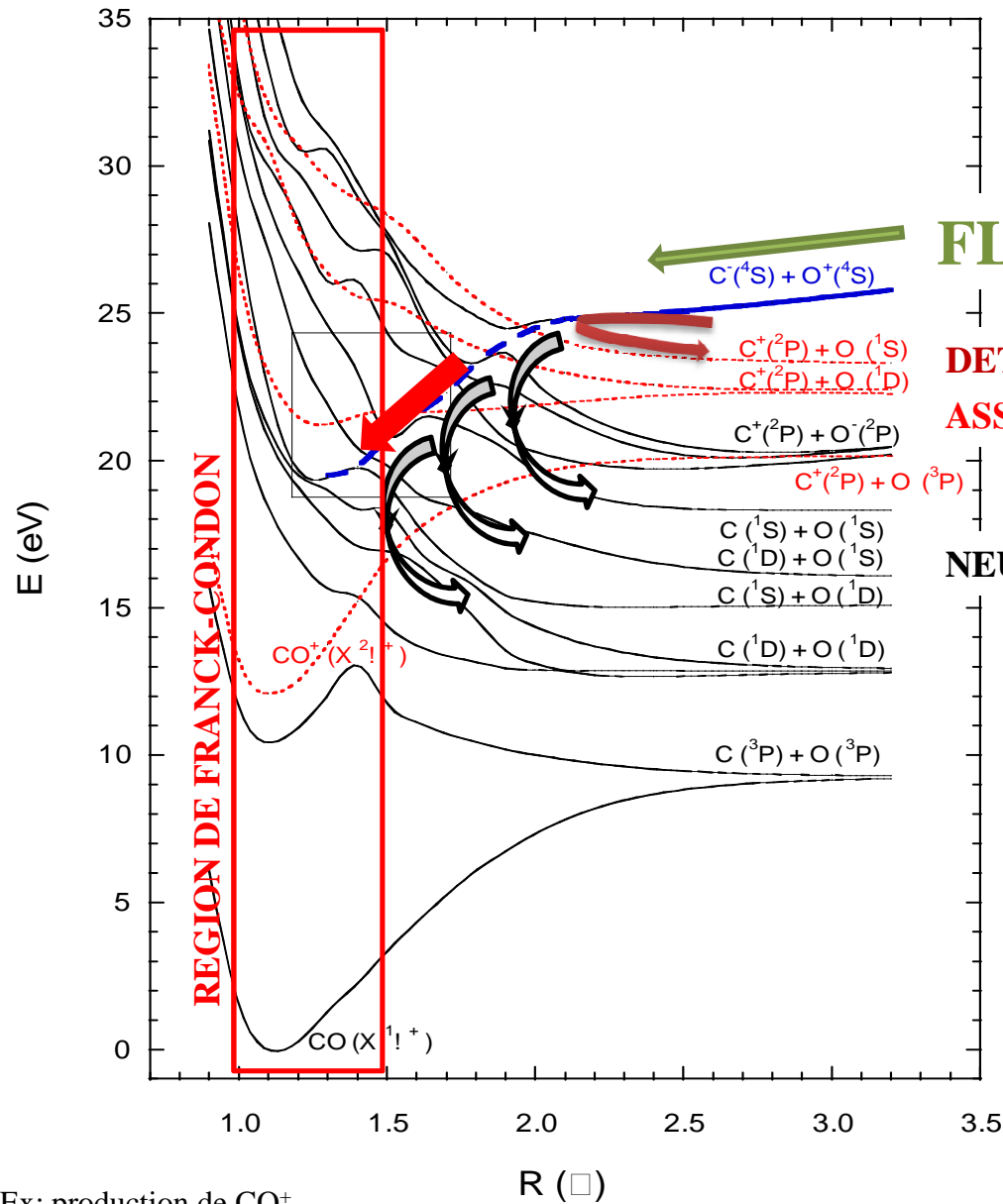
# Processus d'association moléculaire

## ASSOCIATION IONISANTE



- ↳ Processus efficace quand le temps passé par les noyaux dans la partie liée du potentiel est du même ordre de grandeur que la période de vibration  $\Rightarrow$  Région de Franck-Condon.
- ↳ L'ion moléculaire produit est formé dans divers états électroniques et ro-vibrationnels
- ↳ Quand l'énergie injectée dans le système est supérieure à l'énergie de dissociation de l'ion moléculaire  $\Rightarrow$  processus en compétition

# Courbes d'énergie potentielle - processus en compétition



**FLUX INITIAL**

**DETACHEMENT**

**ASSOCIATION IONISANTE**

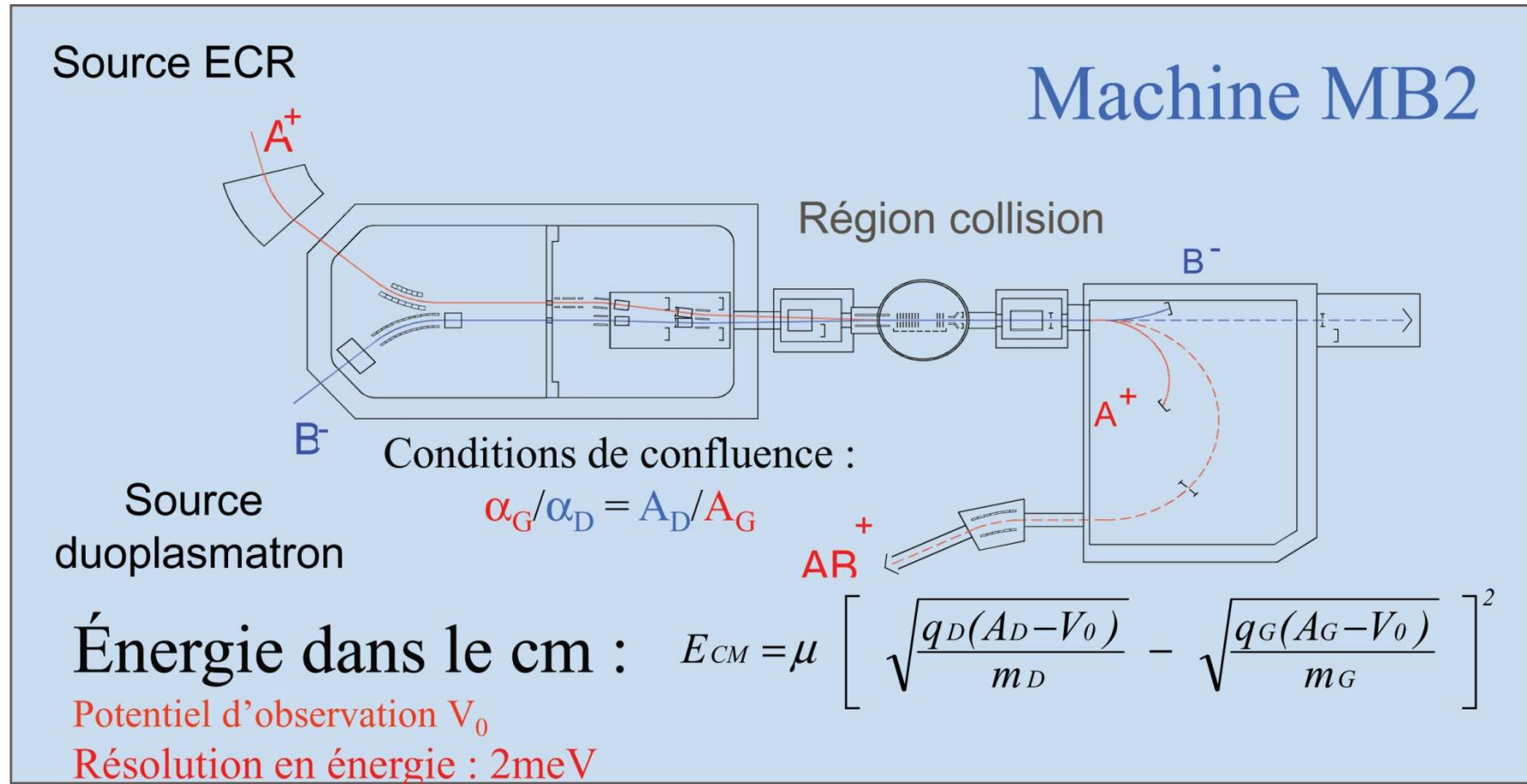
**NEUTRALISATION MUTUELLE**

⇒ Importance du nombre d'états ioniques corrélés au canal d'entrée

⇒ Emplacements et croisements des courbes des états ioniques avec les états cationiques et covalents essentiels !

Ex: production de  $\text{CO}^+$

# Montage expérimental en faisceaux confluents



↳ **Mesure de sections efficaces intégrales :**

$$\sigma = q_1 q_2 v_1 v_2 \frac{1}{v_r F} \frac{N(T)}{\int_0^T I_1(t) I_2(t) dt}$$

## Production de diatomiques: association $C^+ + O^-$ et $O^+ + C^-$

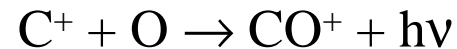
### EXEMPLES D'APPLICATIONS...

- COMBUSTION

- ASTROCHIMIE

CO détecté en émission dans la supernovae 1987A: les processus qui conduisent aux productions de CO et  $CO^+$  sont importants !

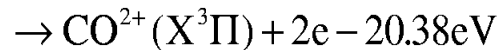
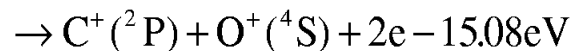
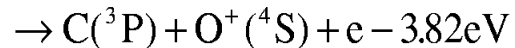
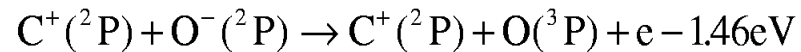
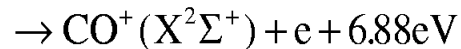
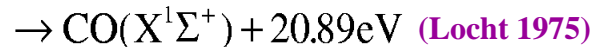
⇒ Association radiative  $C + O \rightarrow CO + h\nu$



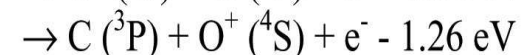
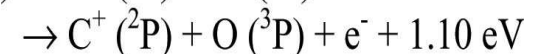
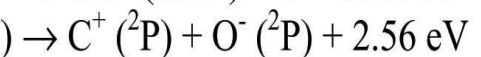
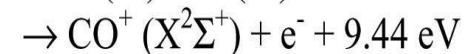
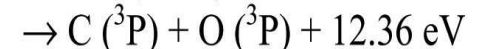
⇒ Association ionisante **NON CONSIDÉRÉE**  $C + O \rightarrow CO^+ + e$  (endothermique) mais également  $C^+ + O^- \rightarrow CO^+ + e$  ou  $O^+ + C^- \rightarrow CO^+ + e$  (exothermiques)



## ENERGETIQUE A 0 eV...



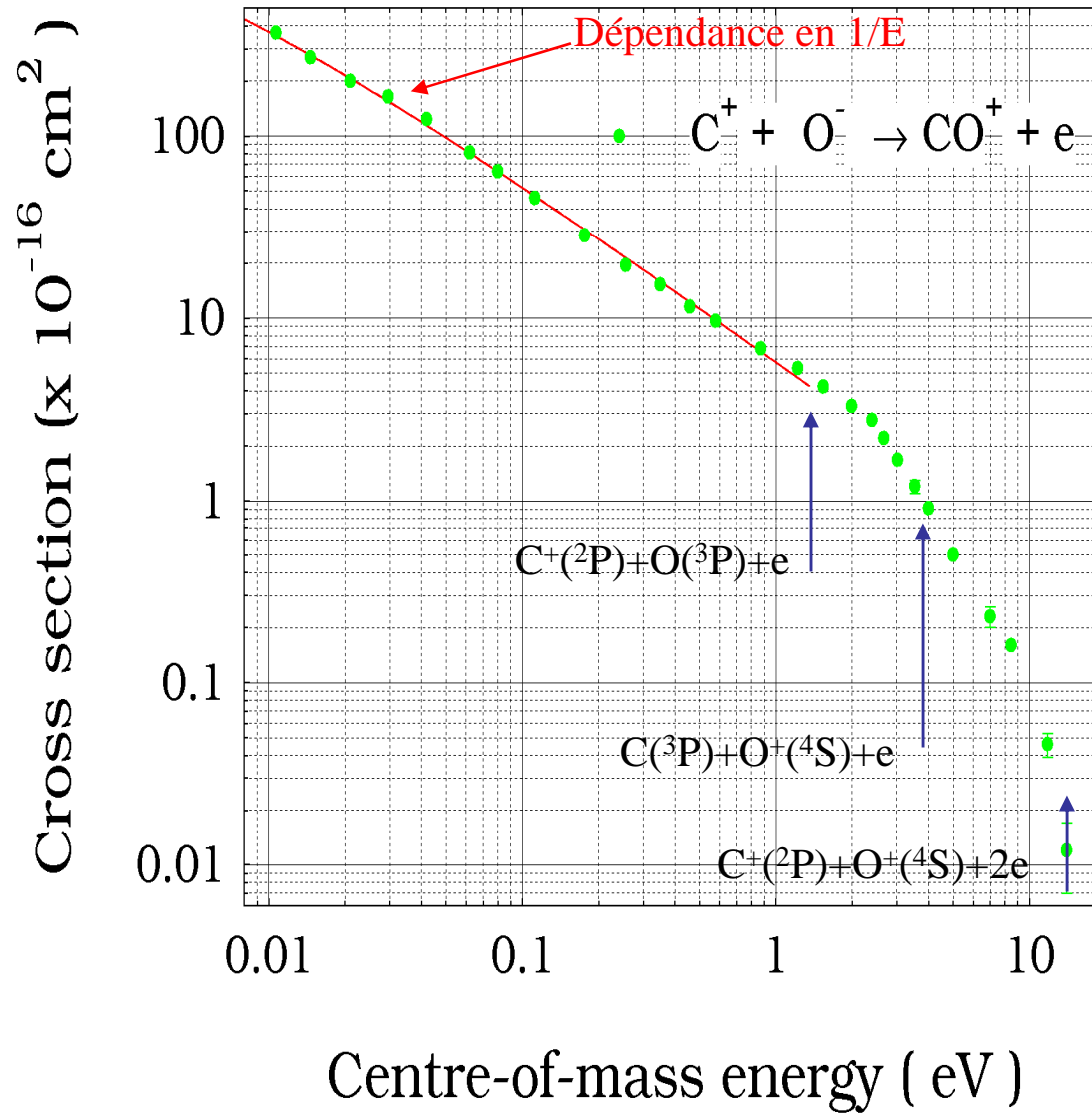
3 canaux ouverts !



5 canaux ouverts !

⇒ Neutralisation mutuelle (processus concurrent): efficacité liée au nombre de paires covalentes placées sous la voie d'entrée

## Sections efficaces intégrales d'association ionisante

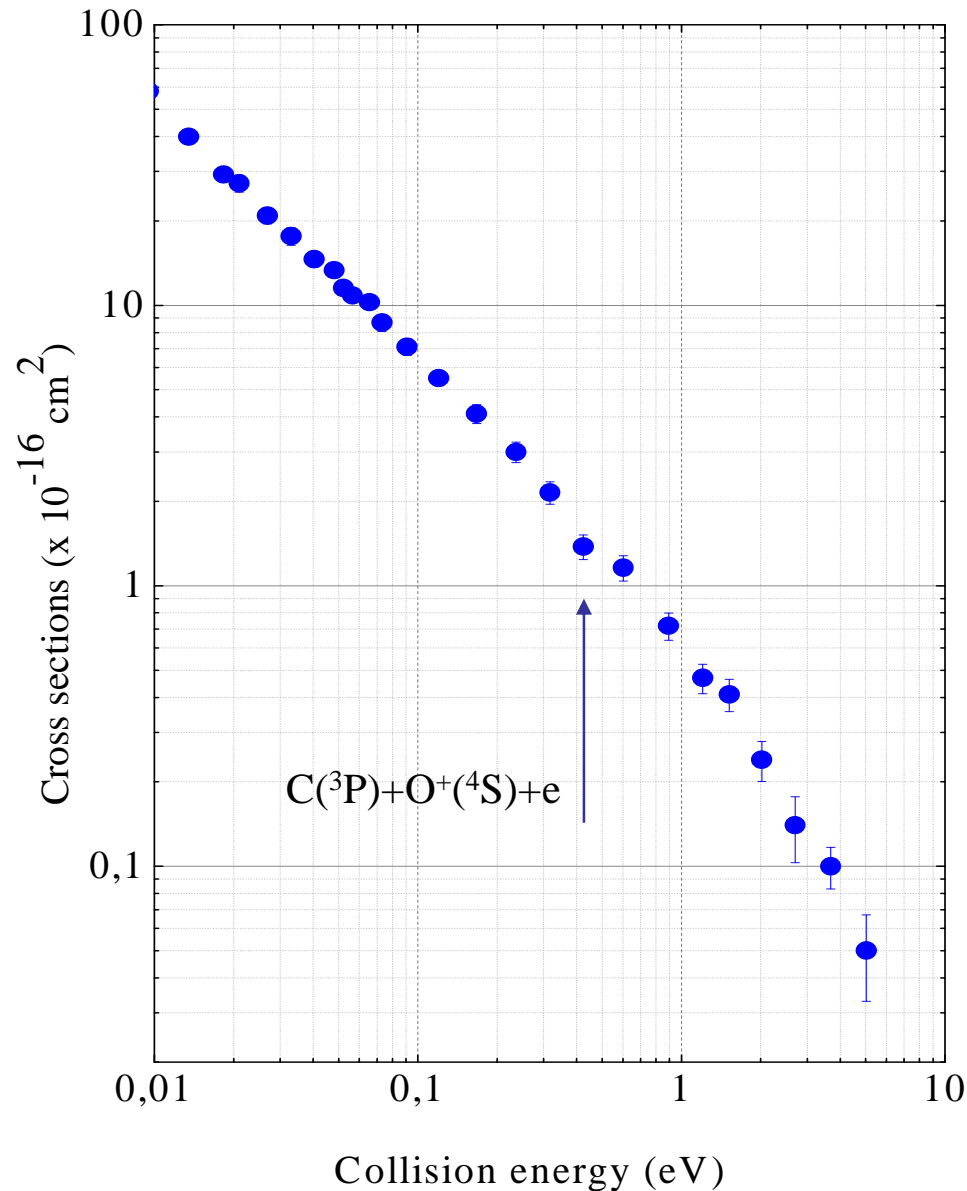


Limite supérieure théorique pour les sections efficaces (état fondamental):

$$\sigma_{AI}(E_{cm}) = \frac{\pi(N_{\max} + 1)^2 \hbar^2}{2\mu E_{cm}}$$

$\sigma = 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  à 10 meV  
 $\Rightarrow$  Valeur expérimentale 8 fois plus faible ( $3,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ )  
 $\Rightarrow$  2 états excités (plus petits  $N_{\max}$  !)

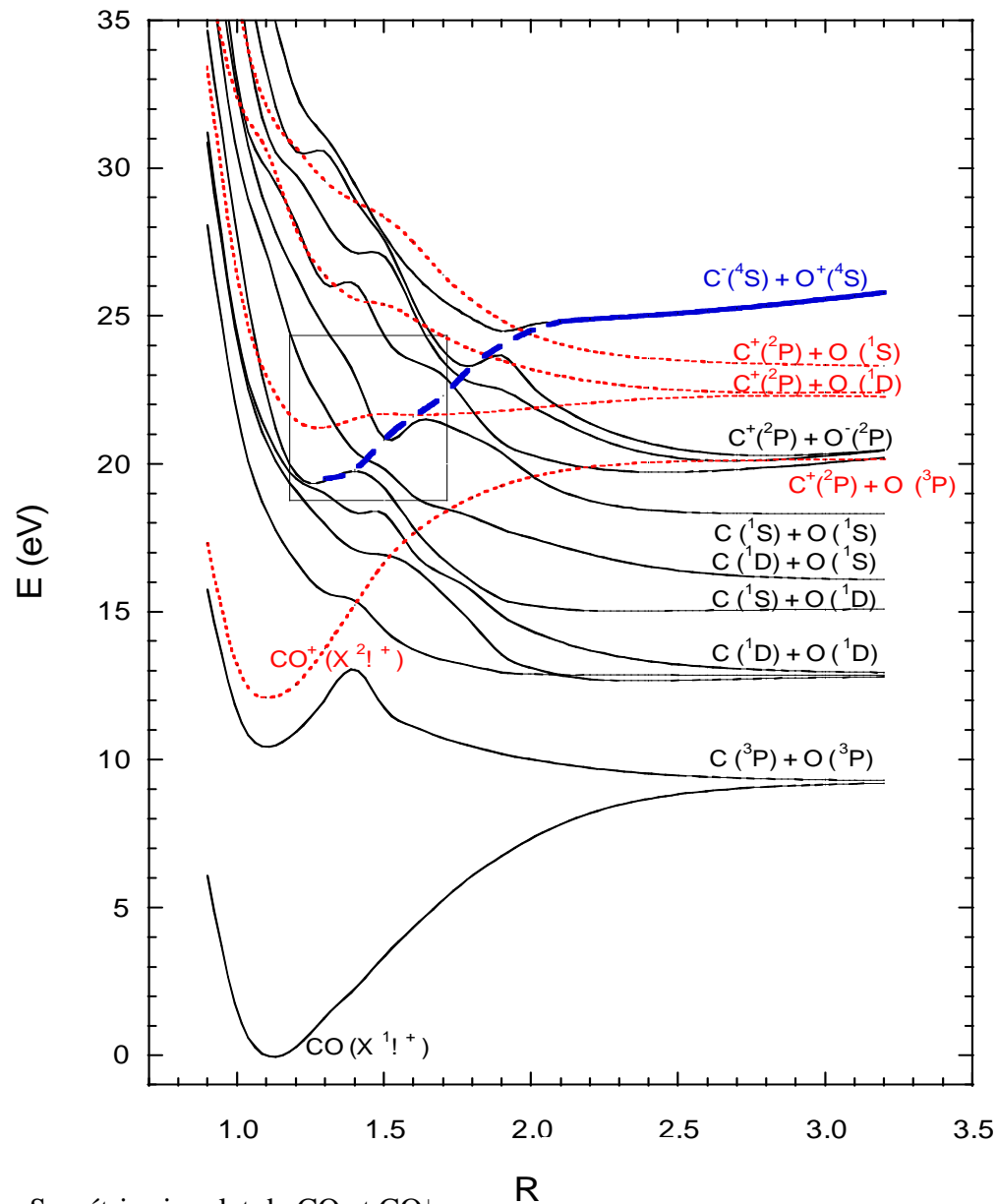
## Sections efficaces intégrales d'association ionisante



$\Rightarrow$  12 états excités peuplables à 0 eV (/3)  
 $\Rightarrow \sigma_{\text{exp}} = 5,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  à 10 meV (/37,0)

$\Rightarrow$  forte compétition exercée par le canal de transfert d'ionisation  $\text{C}^+ + \text{O}$ : continuum vibrational de  $\text{CO}^+$  (état fondamental) vers lequel l'autoionisation a lieu efficacement au-dessus de la limite de dissociation de  $\text{CO}^+$

## Essai d'analyse pour le canal $O^+ + C^-$



Symétrie singulet de CO et  $CO^+$

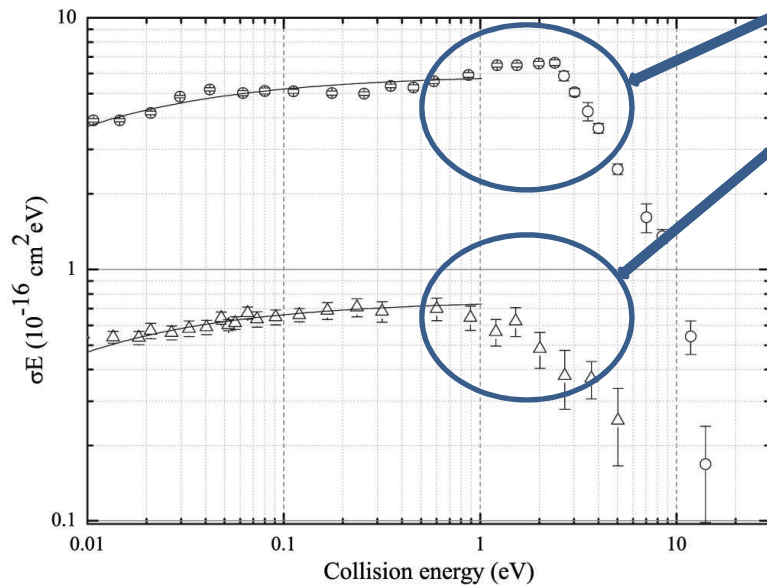
Fonctions d'onde CASSCF:  
interprétation du processus en termes  
de changements de configuration.

$\Rightarrow$  le canal d'entrée  $C^- + O^+$  présente  
un chemin diabatique stabilisant à  
travers les états les plus bas en  
énergie.

$\Rightarrow$  un paquet d'onde descendant ce  
chemin traverse la région en énergie  
où il peut se mélanger avec les états  
de continuum des espèces ioniques  
moléculaires.

$\Rightarrow$  l'autoionisation a lieu dans la  
région rectangulaire.

# Comparaison $C^+ + O^-$ et $O^+ + C^-$



Augmentation du nombre de niveaux rovibrationnels accessibles à  $CO^+$  : prise de flux à  $C^+(^2P) + O(^3P) + e$

Les états liés de  $CO^+$  sont sous le canal d'entrée: saturation de l'association ionisante à basse énergie

Combinaisons possibles de paires d'ions et les valeurs de spin total S qui correspondent, ainsi que les états de spin qui permettent l'autoionisation vers les ions dans l'état fondamental.



4/16 des collisions peut contribuer à l'AI  $\Rightarrow$

4/4 des collisions peut contribuer à l'AI  $\Rightarrow$

$C^- + O^+$

$O^- + C^+$

$2s_1+1 L_1 + 2s_2+1 L_2$

$^4S + ^4S$

$^2P + ^2P$

S

0, 1, 2, 3

Multiplicité totale:16

0, 1

Multiplicité totale:4

$2s+1 \Lambda$

$s \pm 1/2$

$^2\Sigma$

$\bar{0}, \bar{1}$

Multiplicité totale:4

$^2\Sigma$

0, 1

Multiplicité totale:4

- $CO^+$ : pas produit avec la même excitation interne dans les 2 canaux !
- $C(^4S) + O(^4S)$  est 2,56 eV au-dessus de  $O(^2P) + C(^2P)$  : beaucoup plus de croisements avec des états covalents  $C + O \Rightarrow$  neutralisation mutuelle favorisée pour  $C^- + O^+$  !
- Un facteur limitant de la probabilité de réaction totale résulte du décompte statistique des canaux qui contribuent ; la dynamique en dépend ! En collisionnant deux espèces atomiques avec des états de spin et moments angulaires connus, un jeu limité de spins totaux et de symétries est peuplé !

## Réactants

- $O^- : 2p^5 \ ^2P_{3/2}$   
( $N_2O$  - source duoplasmatron)
- $H_2^+$  et  $D_2^+$  :  $X^2\Sigma_g^+$  ( $1s\sigma_g$ )  
( $H_2$  et  $D_2$  - source ECR)

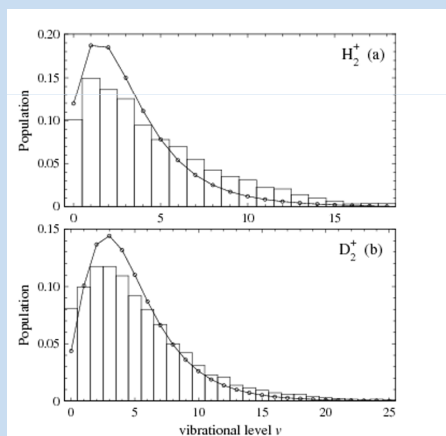


Fig. 2. Vibrational populations (bars) measured by dissociative charge exchange of  $H_2^+$  (a) and  $D_2^+$  (b) on a potassium target. Connected symbols represent the population produced by electron impact ionisation of ground state  $H_2/D_2$ , as modelled by von Busch and Dunn [19].

## Produits

### OH<sup>+</sup>

- A 0 eV :
- $X^3\Sigma^-$
- A plus haute énergie :
- A  $3\Pi$

IR

AI

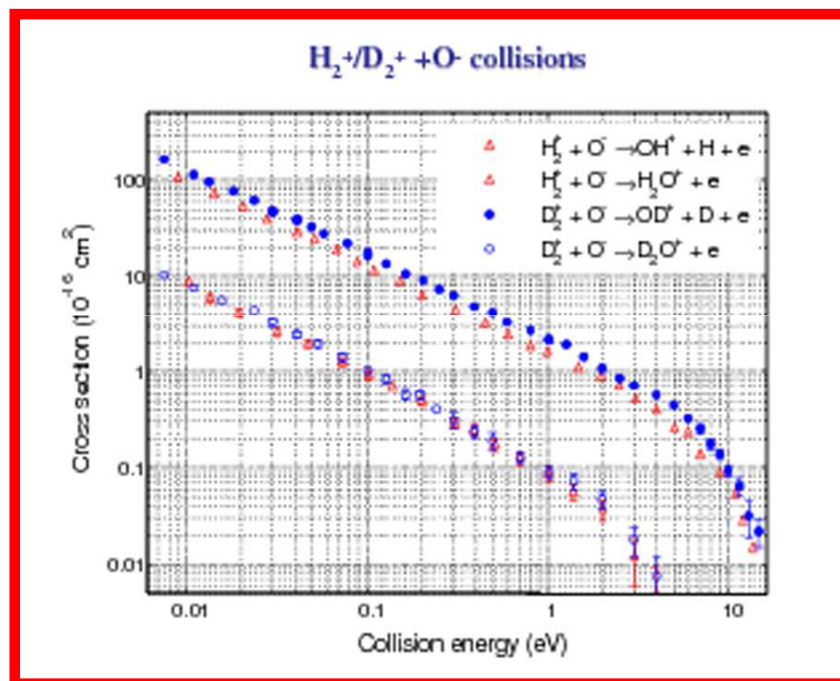
### H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>

- A 0 eV :
- $X \ ^2B_1$  ( $\Theta_{OH} = 110,46^\circ$ ,  $R_{OH} = 0,999 \text{ \AA}$ )
  - A  $^2A_1$  (linéaire,  $R_{OH} = 0,981 \text{ \AA}$ )
  - B  $^2B_2$  ( $\Theta_{OH} = 54,98^\circ$ ,  $R_{OH} = 1,140 \text{ \AA}$ )  $\tau = 10^{-14} \text{ s}$
- A plus haute énergie :
- a  $^4B_1$

# Les résultats !

⇒ section efficaces intégrales

Essai qualitatif d'interprétation :



Référence :

Eur. Phys. J. D **31**, 469–475 (2004)  
DOI: 10.1140/epjd/e2004-00180-5

THE EUROPEAN  
PHYSICAL JOURNAL D

Abstraction and insertion mechanisms in reactive collisions of  $H_2^+$  and  $D_2^+$  with  $O^-$

E.M. Staieni-Casagrande<sup>1,\*</sup>, T. Nzeyimana<sup>1</sup>, E.A. Najj<sup>1</sup>, N. de Ruette<sup>1</sup>, B. Fabre<sup>1</sup>, A. Le Padellec<sup>2</sup>, and X. Urbain<sup>1,3</sup>

$H_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O^-(^2P) \rightarrow H_2O(X^2A_1) + 19.2eV$

**Associative ionisation : insertion mechanism**

**Proton transfer : insertion mechanism**

**Proton transfer : abstraction mechanism**

Role of autoionizing state?

- $\rightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P) + 14.2eV$
- $\rightarrow OH(X^2\Pi) + H(^2S) + 14.1eV$
- $\rightarrow H(^2S) + H(^2S) + O(^3P) + 9.4eV$
- $\rightarrow H_2O^+(X^2B_1) + e + 6.6eV$
- $\rightarrow OH^-(X^2\Sigma^-) + H^+ + 2.3eV$
- $\rightarrow OH^+(X^2\Sigma^-) + H(^1S) + 1.9eV$
- $\rightarrow OH^+(X^2\Sigma^-) + H(^3S) + 1.1eV$
- $\rightarrow OH(X^2\Pi) + H^+ + 0.5eV$
- $\rightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+) + O^+(^4S) + 0.3eV$

- Propensity for  $OH^+$  formation in agreement with  $H_2O^+$  dissociative excitation experiments by Jensen *et al*
- Isotope effect :  $\sigma_{OD^+}/\sigma_{OH^+} \cong \sqrt{2} = \sqrt{M_D/M_H}$

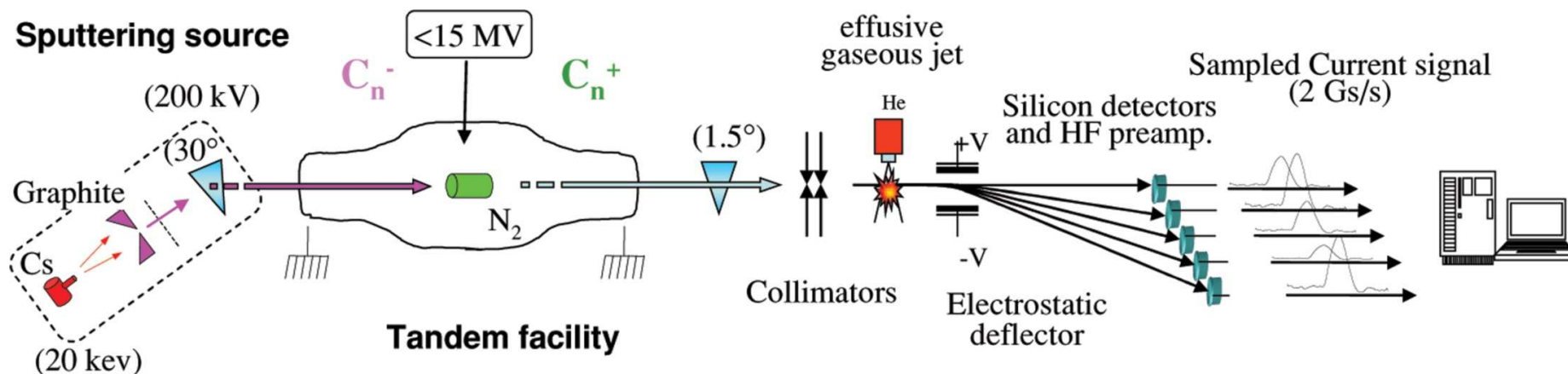
*characteristic time for autoionisation and/or rearrangement*

Rapports de branchement statistiques pour la  
dissociation par des rayons cosmiques, la  
photodissociation, et la recombinaison dissociative des  
espèces neutres et cationiques de  
 $C_{n=2-10}$ ,  $C_{n=2-4}H$  et  $C_3H_2$

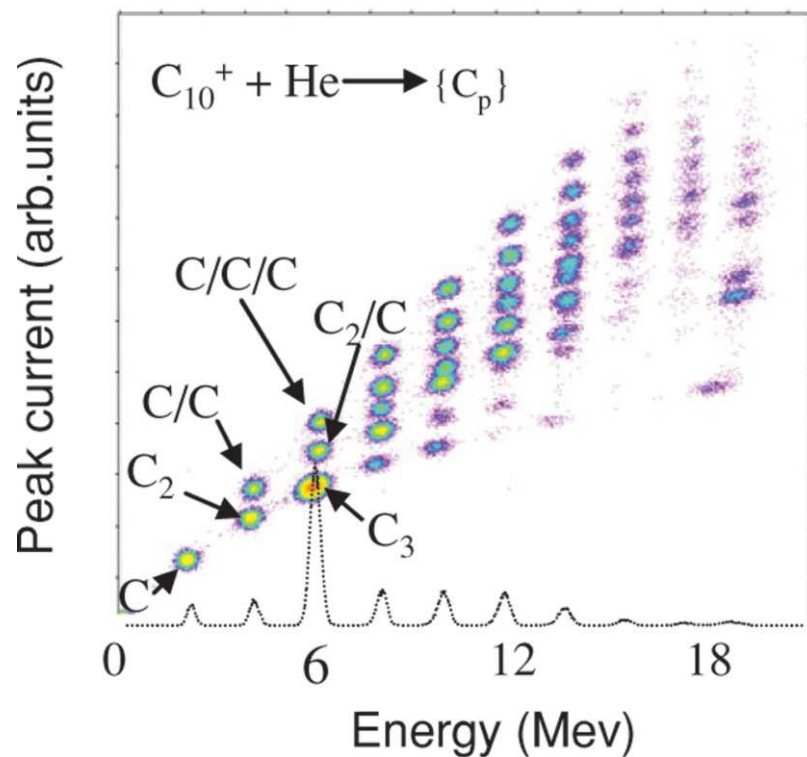
*Chabot et al, Astron. Astrophys., 2010, 524, A39 en collaboration avec F. Le Petit, E. Roueff et V. Wakelam  
(KIDA : base de données cinétique pour l'astrochimie, <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr>)*



# Montage expérimental

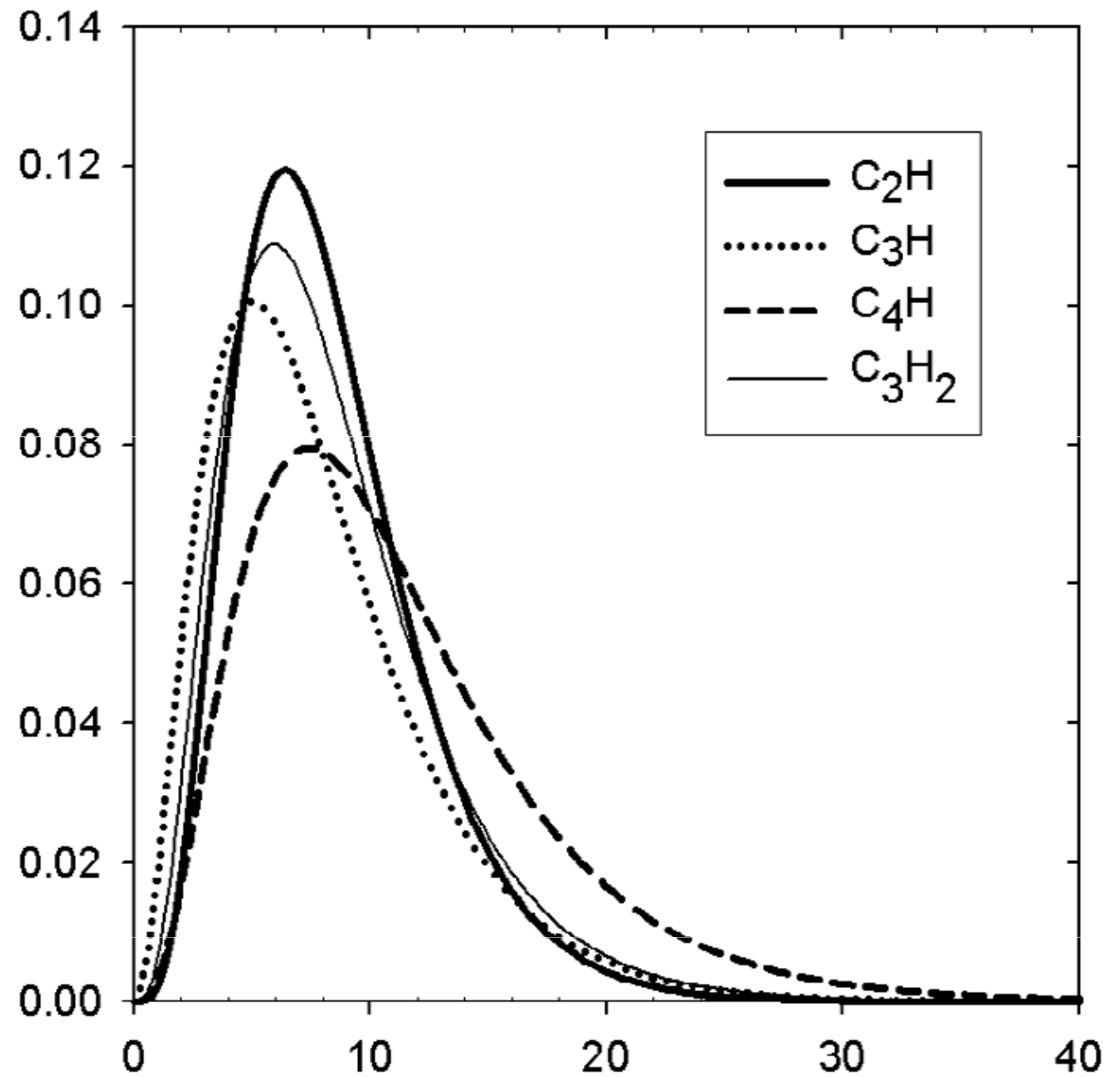


**Elément clé:** détecteur à reconnaissance de forme

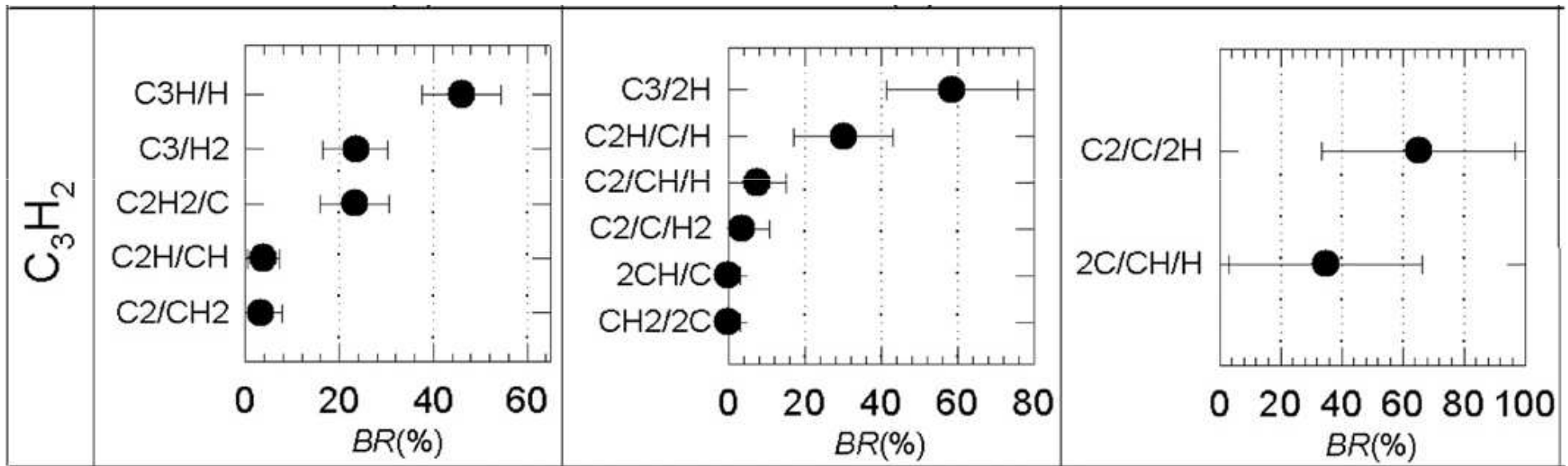


Représentation bidimensionnelle des signaux de courants. Le courant max est donné en ordonnées, le courant intégré, proportionnel à l'énergie cinétique des fragments, est donné en abscisse.

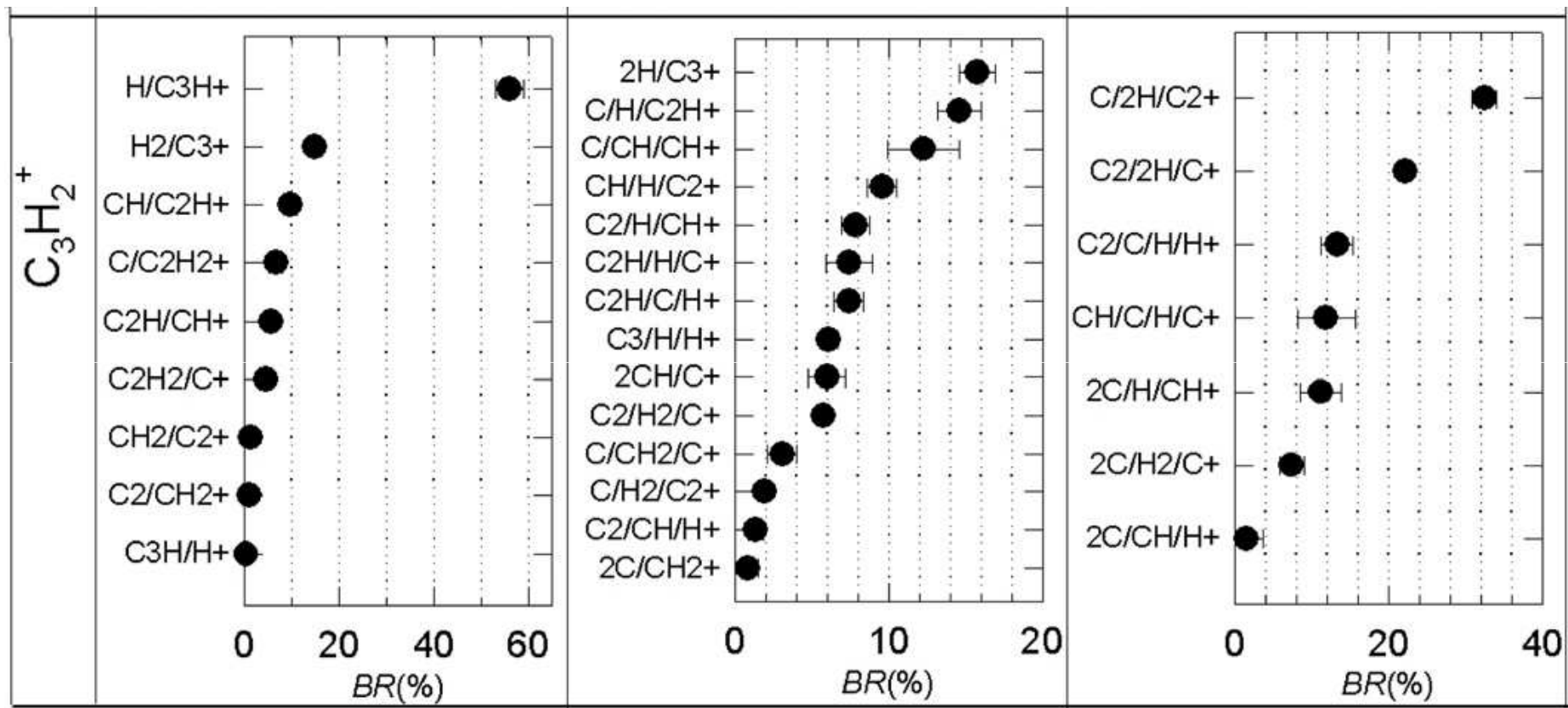
# Evaluation des distributions d'énergie interne



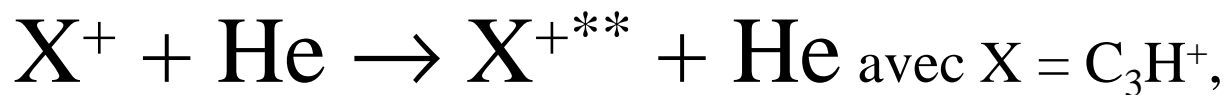
Distributions d'énergie interne après transfert de charges dans des collisions à hautes vitesses :  $X^+ + \text{He} \rightarrow X + \text{He}^+$  avec  $X = \text{C}_2\text{H}^+, \text{C}_3\text{H}^+, \text{C}_4\text{H}^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_2^+$



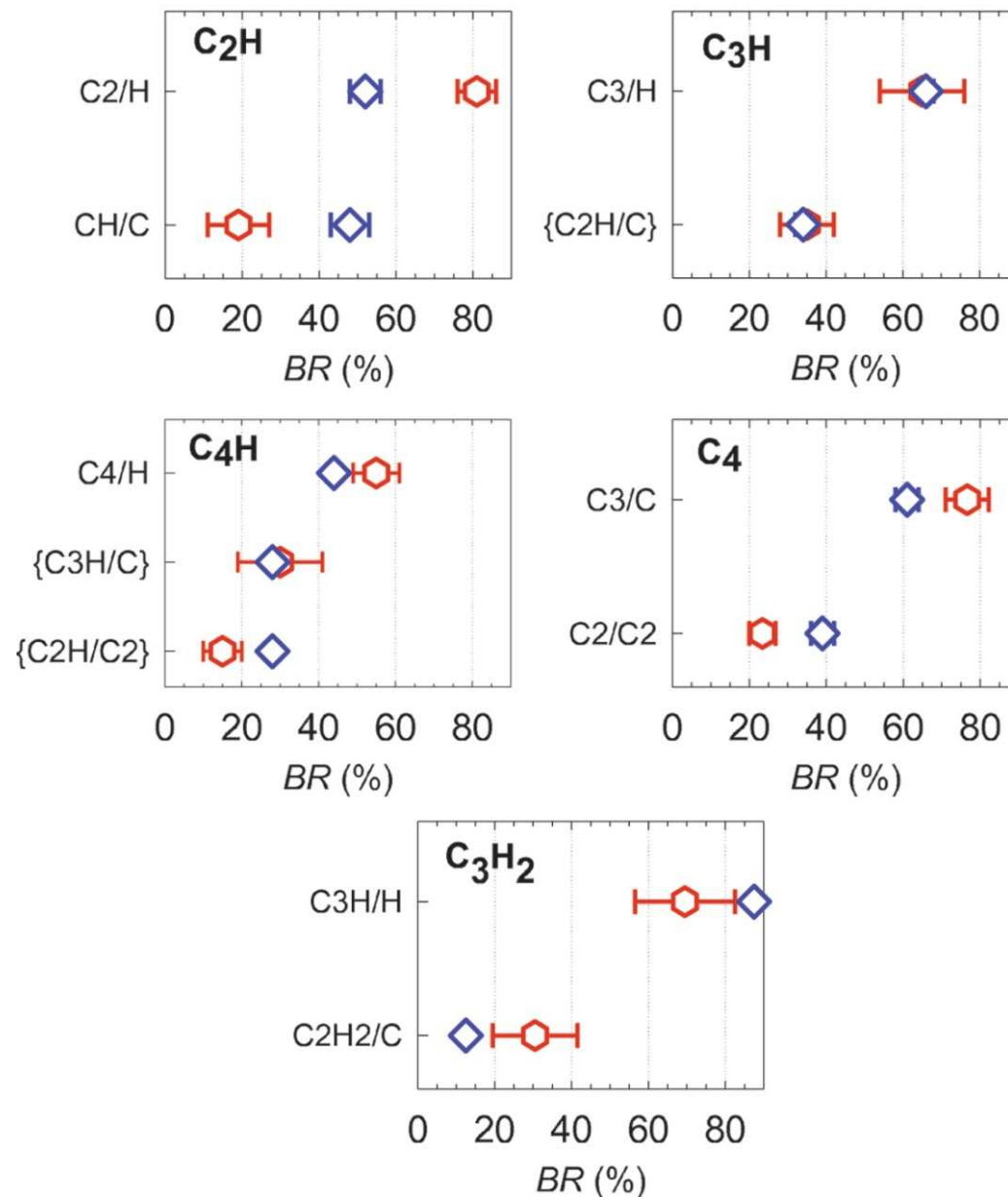
Rapports de branchement expérimentaux pour la production de fragments de  $C_3H_2$  neutres produits par transferts de charges dans des collisions à haute vitesse pour un nombre fixe de fragments émis ( $N_f$ ) de la gauche vers la droite ( $N_f = 2, 3, 4$ ).



Rapports de branchement expérimentaux pour la production de fragments de  $C_3H_2^+$  produits par excitation dans des collisions à haute vitesse pour un nombre fixe de fragments émis (Nf) de la gauche vers la droite (Nf) = 2, 3, 4

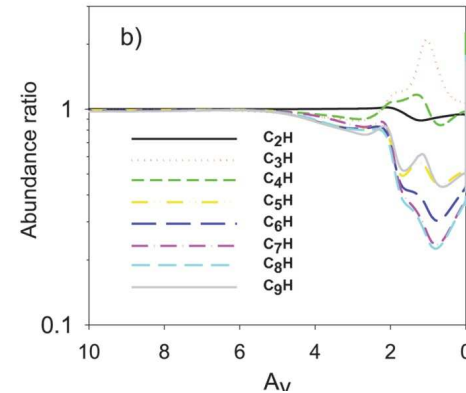
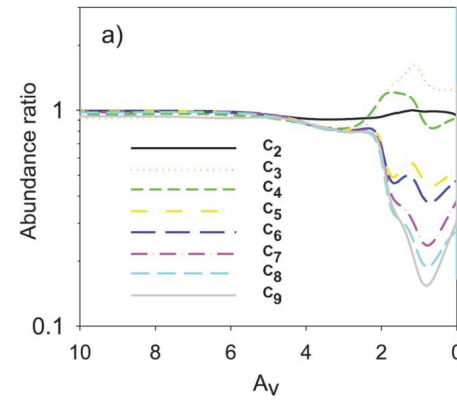
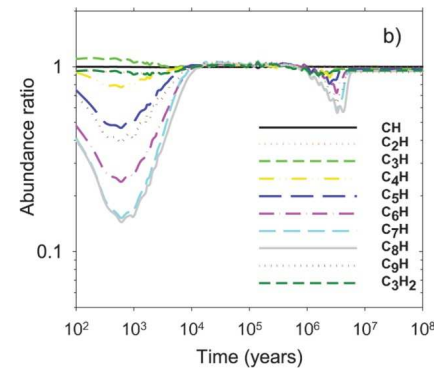
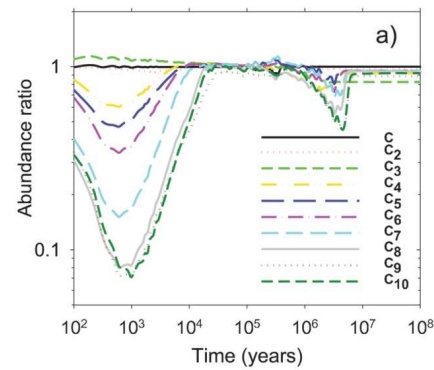


Comparaison entre dissociation à deux fragments issus de la dissociation recombinaison (RD - losanges bleus) et du transfert de charge en collisions 'hautes vitesses' (hexagones rouges). Les parenthèses signifient que l'hydrogène peut être localisé sur l'un des deux fragments dans les expériences de RD.



# Test de l'influence de ces nouveaux rapports de branchement sur un modèle PDR appliqué à la 'Tête de Cheval' (nombre important d'hydrocarbures)

Evolution temporelle des ratios des abondances calculées avec la base de données mise à jour et celle standard (OSU-01-2007) dans des nuages denses pour  $C_n$  et  $C_nH_m$ .



Evolution avec l'extinction visuelle, des ratios des abondances (idem).

**Nouveaux taux visibles que pour  $A_V < 4$**