

Désydrogénation de cations PAHs d'intérêt astrophysique

Pascal Parneix^{*}, Thomas Pino et Philippe Bréchignac

Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Orsay

Fédération Lumière-Matière

**e-mail : pascal.parneix@ppm.u-psud.fr*

Florent Calvo

Laboratoire de Physique Quantique, Toulouse

1 – Introduction

❑ **Modèle PAH proposé dans les années 80**

- Spectre d'émission caractéristique des PAHs
- Modèle du chauffage impulsionnel

❑ **Compétition émission/fragmentation**

- Molécule transitoirement excitée vibrationnellement
- Temps caractéristique de fragmentation dépend de la taille
- Temps caractéristique d'émission IR de l'ordre de 10^{-2} s

❑ **Données expérimentales**

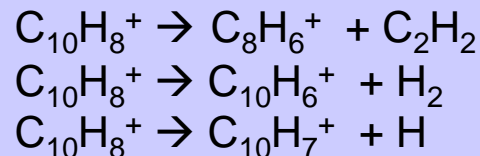
- Expérience PEPICO
- Expérience absorption multiphotonique
- Expérience piège à ions (cellule ICR)

❑ **Modèle théorique sans ajustement**

- Prédiction en fonction de la taille
- Excitation rotationnelle des fragments formés ?

2 - Théorie/Expérience

W. Cui, B. Hadas, B. Cao, and C. Lifshitz, J.P.C.A. **104**, 6339 (2000)



- ❑ Cations piégés dans une cellule ICR
- ❑ 1 énergie d'excitation
- ❑ Rapport de branchement et constantes de dissociation pour perte de H et C_2H_2
- ❑ Analyse des résultats par RRKM
 - Fréquences harmoniques de $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$
 - Pour l'état de transition une fréquence est enlevée (coordonnée de dissociation)
 - Fréquences de l'état de transition ajustées autour des valeurs de $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$
 - Energie de dissociation E_0 ajustée

$E_0 = 4.48 \pm 0.10$ pour la perte de H
 $E_0 = 4.41 \pm 0.20$ pour la perte de C_2H_2

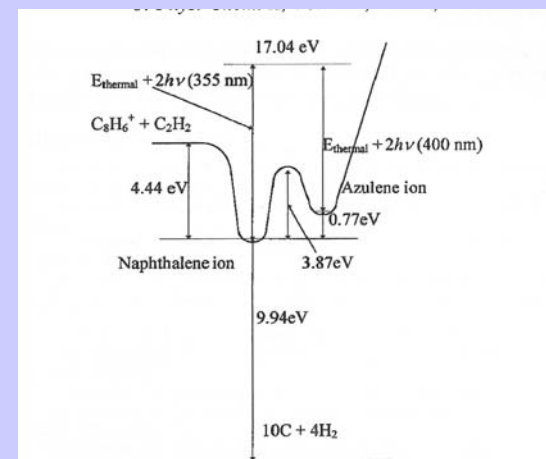
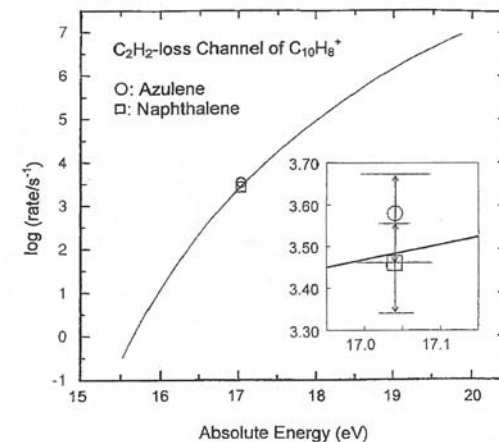


Figure 8. Schematic potential energy profile for the isomerization and dissociation of the naphthalene⁺/azulene⁺ isomer pair.



3 – Formalisme PST/OTS

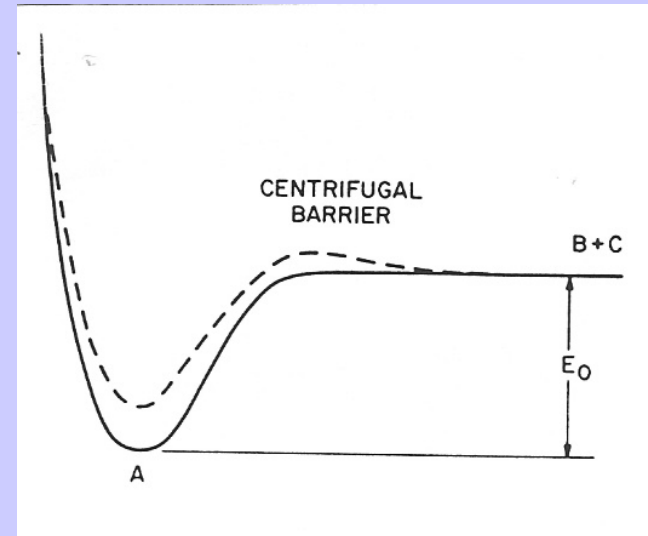
J.C. Light, Disc. Faraday Soc., **44**, 14 (1967)

C.E. Klots, J. Phys. Chem. **75**, 1526 (1971)

W.J. Chesnavitch and M.T. Bowers, J. Chem. Phys. **66**, 2306 (1977)

Hypothèses :

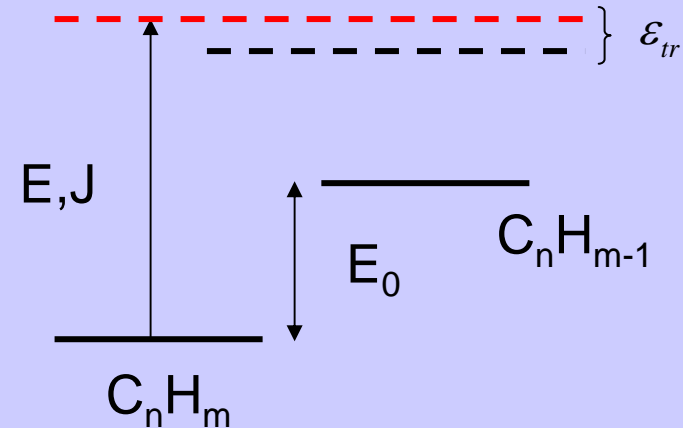
- Les produits de réaction sont considérés
- Principe de microréversibilité
- Etat de transition au niveau de la barrière centrifuge (PST/OTS)
- Prise en compte de la rotation des produits
- Lois de conservation (E et J)



4 - Formalisme PST/OTS

$$\Rightarrow k_n(E, J) \propto \frac{\int_{\varepsilon_{tr}^{(\min)}}^{E-E_0} \Gamma(\varepsilon_{tr}, J) \rho_{n-1}^v(E - E_0 - \varepsilon_{tr}) d\varepsilon_{tr}}{\rho_n^v(E - E_r^{(n)})}$$

$$\Rightarrow f(\varepsilon_{tr}; E, J) d\varepsilon_{tr} = \frac{\Gamma(\varepsilon_{tr}, J) \rho_{n-1}^v(E - E_0 - \varepsilon_{tr}) d\varepsilon_{tr}}{\int_{\varepsilon_{tr}^{(\min)}}^{E-E_0} \Gamma(\varepsilon_{tr}, J) \rho_{n-1}^v(E - E_0 - \varepsilon_{tr}) d\varepsilon_{tr}}$$



J : moment cinétique initial

ε_{tr} : énergie cinétique totale libérée

Prise en compte rigoureuse de la conservation du moment cinétique par le calcul de $\Gamma(\varepsilon_{tr}, J)$

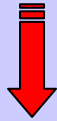
5 – Formalisme PST/OTS

$$\Gamma(\varepsilon_{tr}, J) = \iint_{(S)} \gamma(\varepsilon_r^*, J_r) dJ_r dL$$

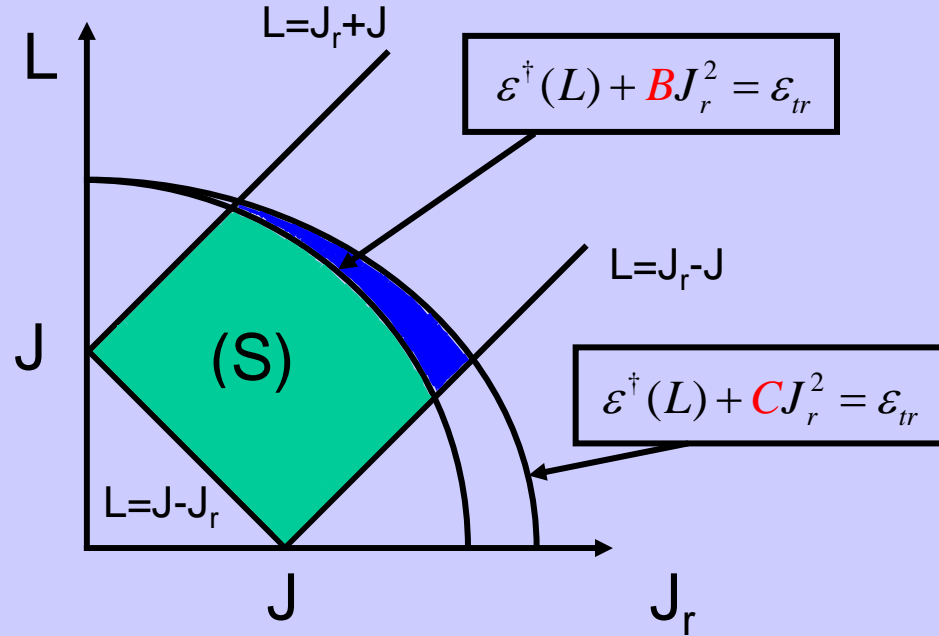
Cas oblate ($B > C$)

(S) \Rightarrow contraintes **mécaniques** et **énergétiques**

● $\varepsilon_r^* = \varepsilon_{tr} - \varepsilon^\dagger(L)$



Nécessite de connaître le potentiel radial entre H et le fragment moléculaire



● $\gamma(\varepsilon_r^*, J_r) = \begin{cases} 2J_r & \text{si } \varepsilon_r^* \geq BJ_r^2 \\ 2J_r - 2 \left[\frac{BJ_r^2 - \varepsilon_r^*}{\lambda} \right]^{1/2} & \text{si } BJ_r^2 \geq \varepsilon_r^* \geq CJ_r^2 \end{cases}$

$\varepsilon_r = BJ_r^2 - \lambda K^2$ avec $\lambda = B - C$

6 – Quelques détails du calcul

□ Calcul DFT [B3LYP/cc-pvdz]

- Fréquences vibrationnelles
- Géométrie
- Distribution de charges (NBO)
- Energie de dissociation (D_0 + diff. d'E.P.Z.)

- Prise en compte des états singulet et triplet
- Prise en compte de tous les isomères

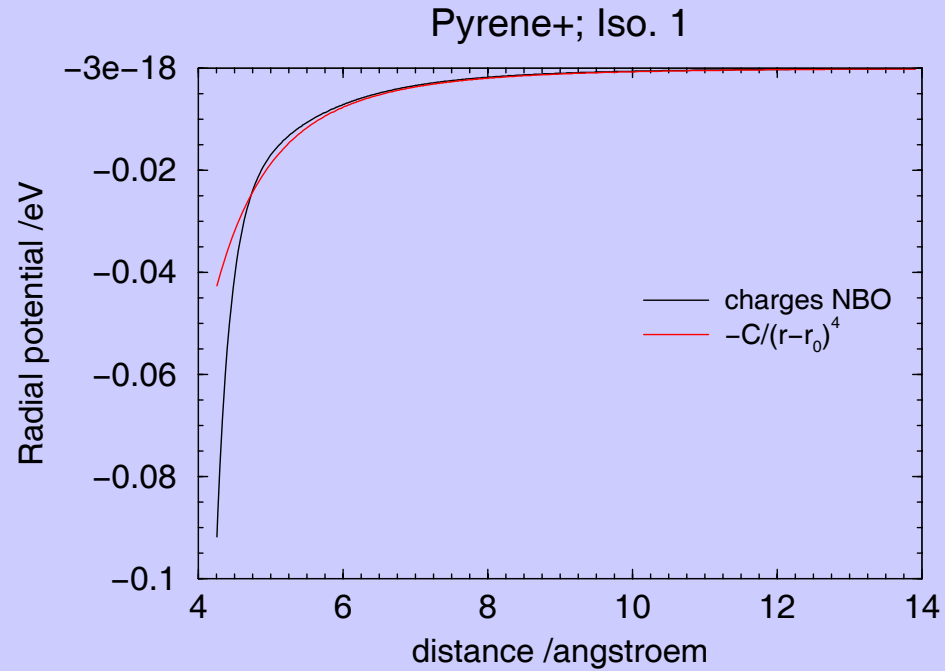
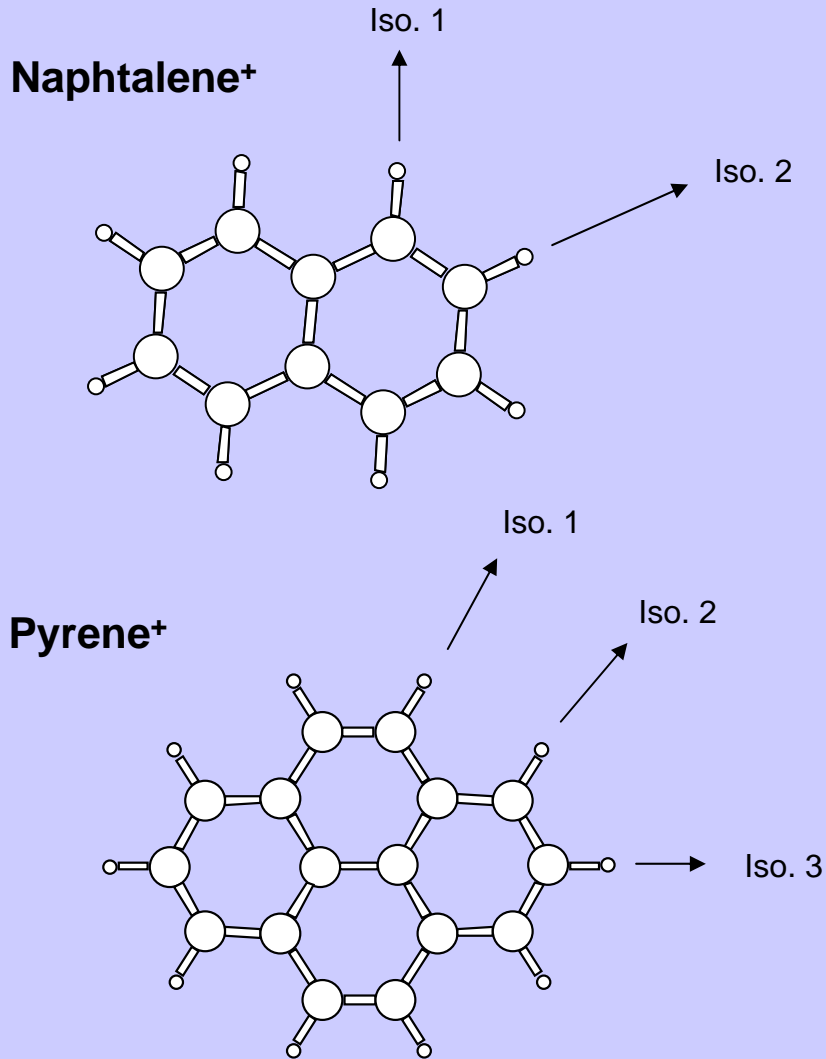
□ PST/OTS

- Possibilité de prendre en compte le caractère non-sphérique⁽¹⁾ des radicaux produits
- Possibilité de prendre en compte l'anharmonicité⁽²⁾ dans le calcul des densités d'états

(1) P. Parneix, F. Calvo, J. Chem. Phys. **121**, 11088 (2004)

(2) P. Parneix, Nguyen-Thi Van-Oanh et Ph. Bréchnignac, Chem. Phys. Lett. **357**, 78 (2002)

7 – Quelques détails du calcul



$$V(r) = -\frac{C}{(r-r_0)^4}$$

8 – Résultats

Nph⁺ [E^{*}=7.10 eV]

Isomère 1/état triplet (D₀=5.13 eV)
k = 1380 s⁻¹

Isomère 2/état triplet (D₀=5.20 eV)
k = 851 s⁻¹

Isomère 1/état singulet (D₀=5.22 eV)
k = 2818 s⁻¹

Isomère 2/état singulet (D₀=5.27 eV)
k = 1148 s⁻¹

Valeur expérimentale : k=2230 s⁻¹.

Y.-P. Ho, R.C. Dunbar, C. Lifshitz,
J.A.C.S. **117**, 6504 (1995)

On trouve k=6197 s⁻¹.

**2% d'écart sur D₀, on trouve
2171 s⁻¹ < k < 17132 s⁻¹**

Pyrene⁺ [E^{*}=9.06 eV]

Isomère 1/état triplet (D₀=5.11 eV)
k = 843 s⁻¹

Isomère 2/état triplet (D₀=5.16 eV)
k = 635 s⁻¹

Isomère 3/état triplet (D₀=5.22 eV)
k = 207 s⁻¹

Isomère 1/état singulet (D₀=5.74 eV)
k = 10 s⁻¹

Isomère 2/état singulet (D₀=5.69 eV)
k = 15 s⁻¹

Isomère 3/état singulet (D₀=5.51 eV)
k = 32 s⁻¹

Valeur expérimentale : k=10⁴ s⁻¹.

H.W. Jochims, H. Baumgärtel, S.
Leach, A.p.J. **512**, 500 (1999)

On trouve k=1742 s⁻¹.

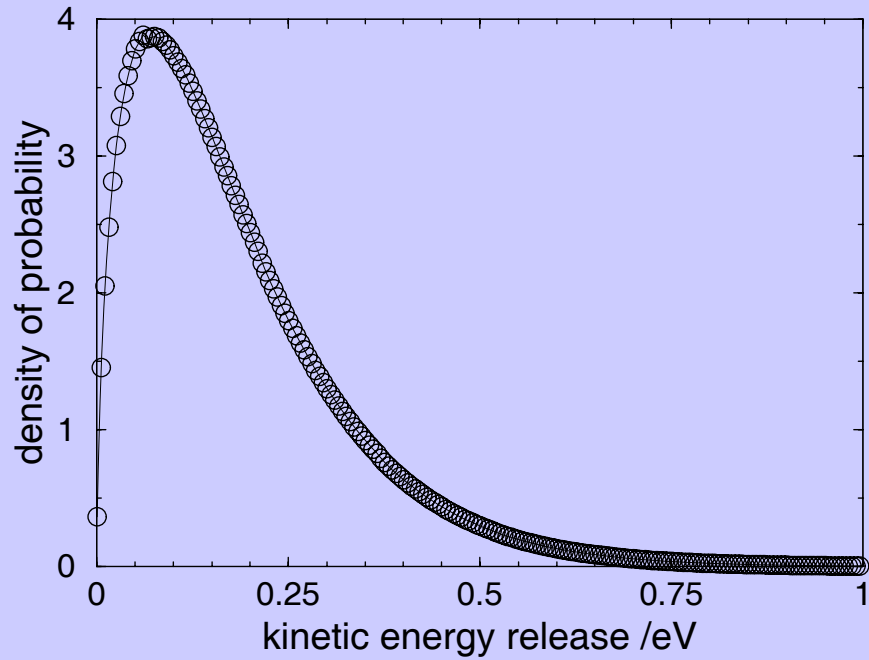
**2% d'écart sur D₀, on trouve
693 s⁻¹ < k < 4318 s⁻¹**

9 – Résultats

J=0

Distribution de

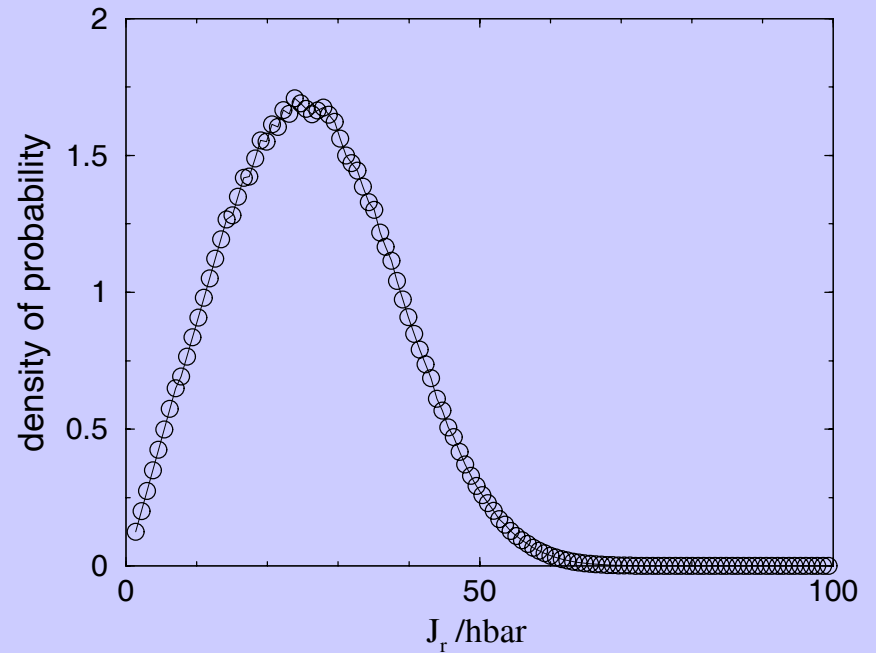
ϵ_{tr}



Distribution de

J_r

Pyrene+; Iso. 1



10 – Questions ouvertes

❑ **Potentiel radial, anharmonicité ?**

❑ **Calcul DFT pour obtenir E_0 ?**

❑ **Expérience cellule ICR**

➤ Thermalisation pendant T_{therm} = centaines de ms

$$E_{\text{int}} = f(T_{\text{therm}}) ?$$

Exp. : Cui *et al*, J. Phys. Chem. A **104**, 6339 (2000)

T_{therm} (ms)	Total dissociation rate of Nph^+ (s^{-1})
180	11800 +/- 1700
480	9370 +/- 1500
980	6400 +/- 1500

❑ **Données expérimentales avec 1 seul photon pour ioniser et fragmenter**

➤ Energie interne déposée dans l'ion ?