

Photoreactivité du cyanoacétylène HC₃N piégé en matrice : vers des données d'intérêt astrophysique

R. Kołos¹, M. Turowski¹, M. Gronowski¹, S. Douin², S. Boyé-Péronne² et C. Crépin²

¹Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland
²Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS & Université Paris-Sud, France



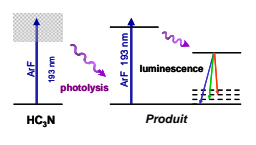
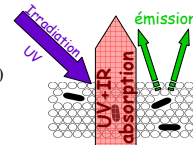
INTRODUCTION

Le cyanoacétylène (HC₃N) est une molécule de première importance d'un point de vue astrophysique. En effet, ses différents isomères (HCCNC ou HNCNC), le radical (C₃N) dont il est à l'origine ainsi que ses ions (HC₃NH⁺ ou C₃N⁺) jouent un rôle primordial dans la chimie de différents milieux extraterrestres comme les nuages interstellaires, les enveloppes circumstellaires, les comètes ou l'atmosphère dense de Titan, plus gros satellite de Saturne. Les anions de la série C_{2n+1}N⁻ semblent particulièrement intéressants à la lumière de la détection récente par radioastronomie des espèces isoélectroniques de la série HC_{2n}.

Nous avons donc mené une étude concernant la photochimie du cyanoacétylène isolé en matrice cryogénique de gaz rare soit par photolyse UV, soit par décharge. Nous avons observé différentes luminescences de longue durée de vie émanant de différents produits de photolyse inconnus. Nous avons pu identifier la molécule C₆N₂ résultant probablement d'une association de 2 radicaux C₃N, la molécule C₄N₂ produite par association des 2 radicaux CN et C₂N, et l'espèce HC₅N apparaissant après interaction de C₂H avec C₃N, et l'anion C₃N⁻.

EXPERIENCE

HC₃N est ensemencé dans une matrice de gaz rare (T=10 K) à raison de (1:500)



1^{ère} méthode

- irradiation @ 193 nm (ArF laser) ou 248 nm (KrF laser) → photolyse + luminescence
- irradiation UV par laser à excimère ou lampe D₂ → produits formés *in situ* et stabilisés dans la matrice

2^{ème} méthode

- CWRD (Cold Window Radial Discharge) [R. Kolos, Chem. Phys. Lett. 247 (1995)] décharge → nouveaux produits
- spectrofluorimétrie ou laser UV → luminescence dispersée et spectre d'excitation de luminescence

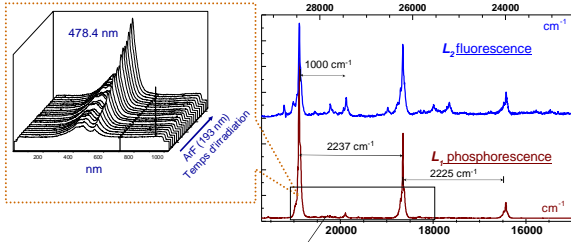
PRODUITS DE PHOTOLYSE EN MATRIE → VERS DES CHAINES PLUS LONGUES

Un mystérieux porteur.....

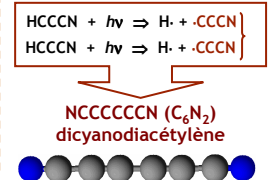
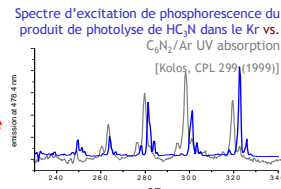
Après photolyse de HC₃N en matrice à 193 nm, 2 émissions ont été détectées : (L₁) et (L₂)

- ▶ même écart en fréquence qui évolue de façon similaire après irradiation ou recuit → L₁ et L₂ émanent du même porteur
- ▶ L₁ intense et de longue durée de vie : τ ~ 10⁻² s → phosphorescence, L₂ faible et de courte durée de vie : τ ~ 10⁻⁷ s → fluorescence
- ▶ Luminescences absentes sans photolyse, elles augmentent en intensité avec le temps d'irradiation → le porteur n'est pas HC₃N
- ▶ Principale progression vibrationnelle : 2240 cm⁻¹ → **Alternance liaison triple/simple ou double liaison adjacente dans le porteur**
- ▶ Mesures isotopiques avec DC₃N et HC₃¹⁵N → **Le porteur ne contient pas d'hydrogène, mais contient de l'azote**
- ▶ L₁ peut être produite par irradiation avec lampe D₂ → **Le porteur est créé par un processus à un photon**
- ▶ Les études antérieures en phase gazeuse montrent que **HC₃N + hv → H + C₃N est le processus dominant @ 193 nm** [Halpern, J. Photochem. Photobiol. A 42 (1998); Titarchuk, CPL 323 (2000) et références incluses]

→ Le radical C₃N pourrait être le porteur de ces 2 luminescences



→ La structure du spectre d'excitation de phosphorescence reflète parfaitement celle du spectre d'absorption UV de C₆N₂ !!



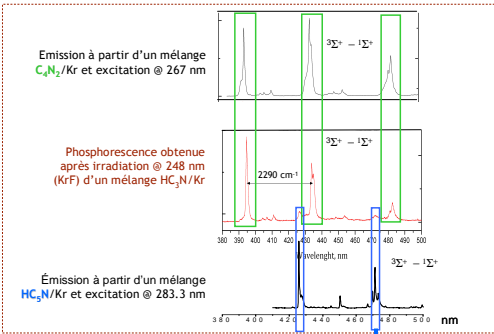
Phosphorescence (zoom)

▶ Structure vibrationnelle étendue
 → Trop de modes de vibration
 → Ce ne peut pas être C₃N !
 → Chaîne plus longue !

P modes (cm ⁻¹)	2237	1287	1000	664	330
C ₆ N ₂ [1]	2235 (σ _g)	2183 (σ _g)	1287.5 (σ _g)	571 (σ _g)	501 (σ _g)
				455 (σ _g)	170 (σ _g)

[1] Miller et al. Spectro. Acta 23A, 1415 (1967)
 (5 π modes < 500 cm⁻¹)

... VERS DE PLUS LONGUES CHAINES (suite)



Possible formation à partir de dimères



Formation de C₆N₂ dans des solides de gaz rares ?

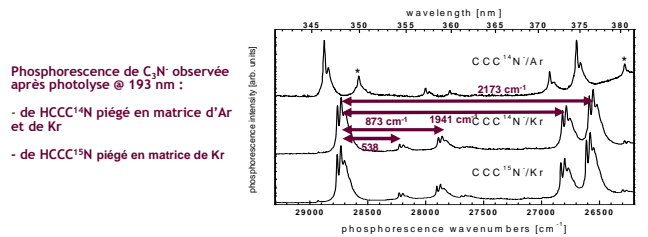
- ▶ Effet de saturation sur l'intensité de l'émission sous irradiation UV → à partir de sites spécifiques seul!
- ▶ Les radicaux C₃N ne peuvent pas tourner ou migrer dans la matrice → à partir de sites voisins seul!
- ▶ Observés dans des matrices très diluées → ne provient pas d'agrégats
- ▶ Géométrie du dimère « tête bêche » → ne provient pas des dimères



UN AUTRE PRODUIT: l'anion C₃N⁻

Une autre phosphorescence d'intensité faible a pu être attribuée à l'anion C₃N⁻ [Turowski *et al.*, JCP 128 (2008)] sur la base des arguments suivants :

- ▶ Études isotopiques avec DC₃N et HC₃¹⁵N → **Le porteur ne contient pas H mais contient N**
- ▶ 2 fréquences sont en parfait accord avec les 2 modes d'élongation ν₁ et ν₂ mesurés en absorption IR
- ▶ Les fréquences vibrationnelles mesurées sont en parfait accord avec des calculs CCSD(T) [Kolos *et al.*, JCP 128 (2008)]
- ▶ La position de la bande origine (0,0) @ 3.58 eV est en accord avec l'écart singulet-triplet @ 3.61 eV prédit par la théorie BD(T)/cc-pVTZ.



Phosphorescence de C₃N⁻ observée après photolyse @ 193 nm :

- de HCCC¹⁴N piégé en matrice d'Ar et de Kr
- de HCCC¹⁵N piégé en matrice de Kr

CONCLUSION & PERSPECTIVES

▲ Effets de Matrice : effets de cage, stabilisation des espèces chargées → Observation d'isomères instables, d'anions, ...

▲ Une nouvelle voie pour produire de longues chaînes carbonées à partir de la photolyse de produits dans des matrices de gaz rares → une nouvelle technique de « photosynthèse » avec un intérêt astrophysique potentiel

▲ Nouvelles données spectroscopiques (électroniques et vibrationnelles)

→ Etats de courte et de longue durée de vie

▲ A suivre : HC₃N → NC₁₀N, HC₇N, NC₈N, ...
 C₅N⁻, C₇N⁻, ...

Fréquences vibrationnelles de C₃N⁻ données par la théorie, par des mesures d'absorption IR et de phosphorescence dispersée

	CCSD(T)		Absorption IR dans le Kr		Phosphorescence dans le Kr	
	cm ⁻¹ (km/mol)	14N-to-15N freq. shift	cm ⁻¹ (% intensité)	14N-to-15N freq. shift	cm ⁻¹	14N-to-15N freq. shift
ν ₁	2182.3 (474.3)	-18.2	2173.9 (73)	-23.1	2173	-20
			2168.5 (10)	-17.4		
ν ₂	1940.9 (46)	-8.2	1940.3 (16)	-8.6	1941	-9
ν ₃	866.7 (10.0)	-10.1			873	-10
ω ₁	532.8 (11)	-1.1			538	0
ω ₂	203.0 (14)	-13.3				