

Robert Kołos<sup>1</sup>, Claudine Crépin<sup>2</sup>

## *Collaboration franco-polonaise autour de molécules d'intérêt astrochimique : les chaînes cyano-carbonées*

### *Introduction*

Cet article décrit brièvement les grandes lignes des études que nous avons entreprises récemment dans le cadre de programmes de coopération franco-polonaise. Nos recherches concernent la photochimie et la spectroscopie des cyanoacétylènes, molécules bien connues pour leur grand intérêt astrochimique. Nos études expérimentales, combinées à des calculs de chimie quantique, ont produit plusieurs nouveaux résultats, en particulier (i) la démonstration expérimentale d'un processus photochimique en phase solide qui conduit à la création de molécules présentant de longues chaînes carbonées à partir de chaînes moléculaires plus courtes – processus qui pourrait être responsable de la croissance des chaînes carbonées dans les nuages moléculaires interstellaires, (ii) la découverte de plusieurs nouvelles molécules d'importance astrophysique potentielle, ainsi que leur description spectroscopique, (iii) la caractérisation spectroscopique du cyanodiacétylène du domaine spectral infrarouge à celui de l'ultraviolet.

Plus de 150 molécules ont été répertoriées comme « interstellaires », c'est-à-dire identifiées dans l'espace jusqu'à présent. Les molécules sous forme de chaînes présentant un squelette carboné avec des liaisons multiples sont particulièrement bien représentées dans cette liste. Il y a une raison pour cela : les liaisons multiples sont relativement bien protégées contre les attaques des diverses formes de radiations évoluant dans l'environnement hostile du milieu galactique. Les cyanopolyynes (cyanopolyacétylènes)  $H-(C\equiv C)_n-C\equiv N$  en sont des exemples typiques ; des molécules avec  $n$  aussi

<sup>1</sup> Institut de Chimie Physique de l'Académie Polonaise des Sciences (Instytut Chemii Fizycznej PAN), Kasprzaka 44, 01-224 Varsovie, et Université Cardinal S. Wyszyński, Faculté de mathématiques et sciences naturelles, Wóycickiego 1/3, 01-938 Varsovie, Pologne.

<sup>2</sup> Laboratoire de Photophysique Moléculaire, CNRS, UPR 3361, Université Paris-Sud 11, Bâtiment 210, 91405 Orsay, France.

grand que 5 ont déjà été détectées dans l'espace. On remarquera que les méthodes classiques de détection (radioastronomie), méthodes basées sur l'analyse des rotations moléculaires, ne sont pas du tout adaptées aux molécules interstellaires hautement symétriques. Une telle limitation ne s'applique pas à cette autre technique que constitue la spectroscopie infrarouge (IR). Celle-ci a d'ores et déjà fait ses preuves dans la découverte des espèces interstellaires telles que l'acétylène, le diacétylène, le triacétylène ou le benzène, toutes ces molécules étant invisibles pour les radiotélescopes.

L'importance astrochimique des cyanopolyynes ne s'arrête pas aux milieux inter- et circumstellaires. Les molécules de cette famille ont également un intérêt potentiel ou déjà reconnu en planétologie, en particulier pour l'étude de l'atmosphère de Titan, la lune géante de Saturne.

Les travaux sur les cyanopolyynes ont leurs propres développements indépendants en France et en Pologne. Nous présentons ici les principales directions de recherches caractérisant la collaboration franco-polonaise dans ce domaine, recherches auxquelles participent les équipes scientifiques suivantes :

- Orsay : Laboratoire de Photophysique Moléculaire ; CNRS, Université Paris Sud 11 ; C. Crépin, S. Douin, S. Boyé-Péronne, J. Čeponkus ;
- Marseille : Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Équipe de Spectrométrie et Dynamique Moléculaire ; CNRS, Université de Provence ; N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, J.-P. Aycard, A. Coupeaud ;
- Créteil : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques ; CNRS, Université Paris 12 ; M.-C. Gazeau and Y. Bénilan ;
- Rennes : École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes ; J.-C. Guillemin ;
- Varsovie : Institut de Physico-Chimie de l'Académie Polonaise des Sciences ; R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski.

Les recherches conjointes Orsay-Varsovie ont débuté autour de deux programmes officiels : le projet PAN/CNRS No. 19501 (2006-2008) et le projet *Polonium* No. 7064 (2007-2008). Les travaux se poursuivent

actuellement dans le cadre du projet *PICS* No. 4717 (2009-2011) auquel participent les équipes d'Orsay, de Marseille et de Varsovie. Les échanges de personnel entre Rennes et Varsovie sont financés par le projet *Polonium* No. 7089 (2007-2008). La collaboration Créteil-Varsovie a été en partie soutenue par *EUROPLANET* (European Planetology Network).

Les dispositifs expérimentaux disponibles dans les différents laboratoires impliqués dans ces collaborations, sont en grande partie complémentaires. Les équipes d'Orsay, de Marseille et de Varsovie ont accès au matériel cryogénique nécessaire pour fabriquer les échantillons de gaz rare solidifié (appelés matrices) où sont isolées les molécules que l'on veut étudier, molécules qui constituent alors des « impuretés » ajoutées intentionnellement. Dans ces conditions, à des températures de l'ordre de 4 à 20 Kelvin, les molécules sont entourées d'atomes de gaz rare, et il en est de même pour leurs produits de photolyse obtenus sous irradiation à l'aide de sources ultraviolettes (UV), ou (Fig. 1) sous l'action de décharges électriques. La méthode d'analyse standard de tels échantillons est la spectroscopie d'absorption infrarouge. Les laboratoires d'Orsay et de Varsovie disposent également d'équipements permettant des mesures spectroscopiques d'absorption et d'émission dans les domaines spectraux visible-UV ; on se sert pour cela de techniques spectrophotométriques et spectrofluorométriques sensibles à Varsovie, alors qu'à Orsay, plusieurs systèmes lasers sont utilisés. À Marseille, les molécules produites par photochimie en matrice peuvent être analysées en spectrométrie de masse. L'équipe de Créteil est réputée, entre autres, pour ses mesures quantitatives exactes de spectroscopie en phase gazeuse sur les molécules d'intérêt planétologique. Les études par spectroscopie en phase gazeuse ultrasensible appelée CRDS (« Cavity Ring-Down Spectroscopy »), ainsi que celles des espèces cationiques en phase gazeuse, sont possibles à Créteil et à Orsay. L'équipe de Rennes possède la meilleure expertise possible dans le domaine de la synthèse chimique des composés polyacétyléniques, incluant celle des composés marqués isotopiquement.

### *Spectroscopie électronique des produits de décomposition du cyanoacétylène*

Lors d'une intense irradiation UV, à une température d'environ 10 K, l'échantillon cryogénique de gaz rare solide dopé avec le

cyanoacétylène ( $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ ) produit une luminescence dans les domaines visible-UV qui gagne en intensité avec le temps d'irradiation. Un des premiers travaux entrepris dans le cadre de notre collaboration a concerné l'analyse de cette lumière émise, ainsi que les spectres d'absorption associés (spectres électroniques et vibrationnels, dans l'ultraviolet et l'infrarouge).

Nos travaux ont conduit à la découverte d'une phosphorescence très intense, accompagnée d'une faible fluorescence, qui a été attribuée dans un premier temps au radical CCCN [1,2] et qui s'est avéré provenir de la molécule de dicyanoacétylène NC-CC-CC-CN, obtenue probablement par association de deux radicaux CCCN (l'absorption infrarouge du radical CCCN isolé en matrice de gaz rare, provenant de la photochimie de H-CC-CN, a été récemment observé par le groupe de M. Räsänen à Helsinki [3]). Une autre phosphorescence intense provient du dicyanoacétylène NC-CC-CN, molécule qui pourrait être produite à partir des radicaux CN et CCCN. Nous avons observé par ailleurs la phosphorescence du cyanodiacétylène H-CC-CC-CN, cette espèce provenant vraisemblablement de l'interaction entre radicaux  $\text{C}_2\text{H}$  et CCCN. De plus petits produits, naturellement attendus – le radical libre CN, la molécule NC-CN (cyanogène) et le carbone diatomique  $\text{C}_2$  – ont également été détectés dans nos expériences au travers de leur luminescence. Les processus d'association de radicaux pour former de plus longues chaînes, tels que ceux mis ici en évidence, ont un intérêt possible en astrochimie des grains interstellaires : on sait que, dans les régions les plus denses, ces grains de nature minérale sont couverts d'une couche gelée de gaz interstellaires solidifiés, et qu'ils sont soumis à divers champs de radiation tout au long de leurs cycles de vie.

Nous avons découvert par ailleurs une phosphorescence beaucoup plus faible qui a pu être attribuée sans aucune ambiguïté à l'anion  $\text{CC-CN}^-$  [4]. Le spectre associé présente une structure vibrationnelle bien résolue qui nous a permis d'identifier les fréquences de quatre modes vibrationnels (avec l'aide de mesures d'absorption IR et de calculs de chimie quantique). Il faut noter que  $\text{CC-CN}^-$  a été détecté dans l'espace très récemment (2007), et donc qu'il constitue un sujet d'actualité « brûlante » autant pour les astrochimistes que pour les astrospectroscopistes.

### *Spectroscopie infrarouge des produits de décomposition du cyanoacétylène*

Une multitude d'isomères, de radicaux et d'ions peuvent être produits à partir du cyanoacétylène. Des émissions micro-ondes (purement rotationnelles) provenant d'espèces isomériques – isonitrile HCCNC et imine HNCCC – ont été détectées dans le milieu interstellaire au début des années quatre-vingt-dix. Les spectres IR de ces deux isomères, ainsi que celui d'un tout nouvel isomère, HCNCC, ont été observés après photolyse du cyanoacétylène isolé en matrice d'argon à ~10 K, indépendamment à Marseille [5], à Varsovie [6] et à Helsinki [3]. Ce n'est que très récemment que la signature infrarouge de l'anion CCCN<sup>-</sup> a été détectée dans de telles matrices [7]. De plus, le spectre IR des produits de photodissociation de H-CC-CN en matrice révèle la présence d'autres espèces, non encore identifiées ; les expériences utilisant les isotopes <sup>2</sup>H et <sup>15</sup>N dans la molécule mère, combinées aux prédictions de chimie quantique, ne nous ont pas permis d'établir des attributions fiables. La situation pourrait changer grâce à l'utilisation d'isotopomères de H-CC-CN marqués avec <sup>13</sup>C ; le groupe de Rennes travaille actuellement à la synthèse chimique très difficile de tels isotopomères.

### *Photochimie du cyanodiacétylène*

Cette étude, menée jusqu'à présent essentiellement au sein de la collaboration entre les groupes de Marseille et de Varsovie, inclut à la fois des travaux expérimentaux – irradiation en UV lointain du cyanodiacétylène H-CC-CC-CN isolé dans l'argon solide – et des calculs de chimie quantique – à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité et des « clusters couplés » – dédiés à l'identification des produits de photolyse. Nous avons détecté par spectroscopie IR d'absorption trois isomères : H-CC-CC-NC, H-NCCCCC et CCCC(H)CN [8,9], identifiés entre autres grâce à l'utilisation de la molécule deutérée DCCCCCN. Toutes ces espèces sont potentiellement interstellaires. Nous avons en outre obtenu et caractérisé dans l'infrarouge l'anion CC-CC-CN<sup>-</sup> [9], détecté dans l'espace en 2008. Plusieurs produits de photolyse du cyanodiacétylène, visibles au travers de leurs signatures spectrales infrarouge, restent à identifier ; là encore, la synthèse de molécules isotopiquement substituées est nécessaire et elle est d'ores et déjà en cours à Rennes.

### *Spectroscopie du cyanodiacétylène*

Le cyanodiacétylène H-CC-CC-CN est un membre représentatif de la famille des cyanopolyacétylènes. La connaissance de ses fréquences d'absorption infrarouge est très importante, puisqu'elle permet aux astronomes de rechercher cette molécule dans les constituants du Système Solaire (comme Titan), ou encore dans des objets de l'espace lointain tels que les nuages moléculaires présentant un fond infrarouge intense. Le spectre en laboratoire de cette molécule a été détecté et analysé dans une large région infrarouge au cours de la coopération Marseille-Varsovie ; ce spectre a été observé dans des échantillons de gaz rare solide dopés avec le cyanodiacétylène [8]. Une série d'expériences parallèles a prouvé que le cyanodiacétylène pouvait être formé *in situ* par irradiation UV d'échantillons cryogéniques dopés avec des mélanges acétylène/cyanoacétylène ou acétylène/dicyanoacétylène [10] – cela constituait en fait la première démonstration de tels processus couplés ayant lieu dans les gaz rares solides. La découverte à Rennes d'un processus de synthèse efficace pour produire des quantités macroscopiques de cyanodiacétylène a ouvert la voie à des mesures spectroscopiques avancées. C'est ainsi que des études de spectroscopie électronique ont été entreprises à la fois à Créteil et à Varsovie, en collaboration avec les groupes de Marseille et de Rennes [11]. Elles ont conduit à des mesures d'absorption UV et plus récemment à la découverte de la phosphorescence visible de cette molécule. L'analyse détaillée des spectres complexes obtenus est en cours.

### *Perspectives*

Les gaz rares solidifiés offrent un espace d'exploration très bien adapté à la synthèse et la caractérisation spectroscopique de composés chimiques instables par ailleurs. De telles expériences peuvent être vues comme un point de départ vers des études cryogéniques et/ou astrochimiques plus complexes, dans lesquelles les gaz rares seraient remplacés par des modèles plus réalistes de glaces interstellaires.

Par ailleurs, un des buts incontestables de la recherche en laboratoire dans ce domaine réside dans la mesure des fréquences des transitions spectroscopiques encore inconnues en phase gazeuse. Les valeurs déterminées dans nos échantillons solides diffèrent légèrement de celles de la phase gazeuse, mais elles peuvent guider des études en aval qui utiliseraient une des techniques d'absorption en phase gazeuse

les plus sensibles, la CRDS, où les recherches spectrales sont limitées à d'étroites plages de fréquences. Cette possibilité, déjà testée dans le cadre de la collaboration Orsay-Varsovie, sera largement explorée dans le futur proche.

L'étude du composé suivant dans la série des cyanopolyynes, HC<sub>7</sub>N (cyanotriacétylène), est également d'un intérêt direct pour l'astrochimie. Ce sujet sera abordé par photolyse de mélanges cyanoacétyléniques/acétyléniques (soit HC<sub>5</sub>N/acétylène, soit HC<sub>3</sub>N/diacétylène) censée produire HC<sub>7</sub>N en quantité mesurable. Des méthodes de synthèse organique seront explorées indépendamment dans le but d'obtenir des échantillons macroscopiques de HC<sub>7</sub>N pour une caractérisation spectroscopique et photochimique complète de cette molécule.

#### *Remerciements*

Les recherches décrites dans cette note ont été soutenues par les projets franco-polonais CNRS/PAN No. 19501, *Polonium* No. 7064, *Polonium* No. 7089, par le Réseau Européen de Planétologie (*EUROPLANET*), une « Action pour l'Infrastructure de la Recherche » du 6<sup>e</sup> Programme-Cadre (contrat No. 001637), ainsi que par les bourses du Ministère polonais de la recherche et de l'enseignement supérieur No. 3 T09A 077 27 et N N204 152 036.

#### **Références :**

- [1] C. Crépin, L. Monéron, S. Douin, S. Boyé-Péronne, R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski, J. Sepioł, Y. Bénilan, M.-C. Gazeau ; « Tentative identification of C<sub>3</sub>N radical luminescence in solid krypton » ; *Pol. J. Chem.* **82** (2008) 741.
- [2] C. Crépin, S. Douin, S. Boyé-Péronne, R. Kołos, M. Turowski, M. Gronowski, J. Sepioł, Y. Bénilan, M.-C. Gazeau, « A luminescent product of cyanoacetylene photodissociation » in : *Molecules in Space & Laboratory*, J. L. Lemaire & F. Combes, eds. ; Paris, 2007, p. 263.

- [3] L. Khriachtchev, A. Lignell, H. Tanskanen, J. Lundell, H. Kiljunen, and M. Räsänen, « Insertion of noble gas atoms into cyanoacetylene : an *ab initio* and matrix isolation », *J. Phys. Chem.* **110** (2006) 11876.
- [4] M. Turowski, M. Gronowski, C. Crépin, S. Douin, S. Boyé-Péronne, L. Monéron, R. Kołos, « The  $C_3N^-$  anion : First detection of its electronic luminescence in rare gas solids », *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 164304.
- [5] Z. Guennoun, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri, J. P. Aycard, « UV photoisomerisation of cyano and dicyanoacetylene : the first identification of CCNCH and CCCNCN isomers – matrix isolation, infrared and *ab initio* study », *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003) 574.
- [6] R. Kołos & J. Waluk, « Matrix isolated products of cyanoacetylene dissociation », *J. Mol. Structure* **408/409** (1997) 473 ; R. Kołos & A. L. Sobolewski, « The infrared spectroscopy of HNCCC : matrix isolation and density functional theory study », *Chem. Phys. Letters* **344** (2001) 625 ; R. Kołos & J. Cz. Dobrowolski « HCNCC – the possible isomer of cyanoacetylene », *Chem. Phys. Letters* **369** (2003) 75.
- [7] R. Kołos, M. Gronowski, and P. Botschwina, « Matrix isolation IR spectroscopic and *ab initio* studies of  $C_3N^-$  and related species », *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 154305.
- [8] A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard, « Spectroscopy of cyanodiacetylene in solid argon and the photochemical generation of isocyanodiacetylene », *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 164301.
- [9] A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, N. Piétri, I. Couturier-Tamburelli, R. Kołos, J.-P. Aycard, «  $C_5N^-$  anion and new carbenic isomers of cyanodiacetylene : A matrix isolation IR study », *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 154303.

- [10] A. Coupeaud, R. Kołos, I. Couturier-Tamburelli, J.-P. Aycard, N. Piétri, « Photochemical synthesis of the cyanodiacetylene HC<sub>5</sub>N : A cryogenic matrix experiment », *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2371.
- [11] Y. Bénilan, T. Ferradaz, N. Fray, A. Jolly, F. Raulin, M. Schwell, J.-C. Guillemin, A. Coupeaud, M. Turowski, M. Gronowski, and R. Kołos, « The absorption spectrum of cyanodiacetylene at far-UV and mid-UV wavelengths » in : *Molecules in Space & Laboratory*, J. L. Lemaire & F. Combes, eds. ; Paris 2007, p. 247.