



Chimie interstellaire des hydrures d'azote : Modélisation - Observations

Romane Le Gal

► **To cite this version:**

Romane Le Gal. Chimie interstellaire des hydrures d'azote : Modélisation - Observations. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2014. Français. <NNT : 2014GRENY081>. <tel-01176865>

HAL Id: tel-01176865

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01176865>

Submitted on 16 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Astronomie & Astrophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Romane Le Gal

Thèse dirigée par **Pierre Hily-Blant**
et codirigée par **Alexandre Faure**

préparée au sein de l'**Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble**
et de l'**École doctorale de Physique de Grenoble**

financée par la **Région Rhône-Alpes**

Chimie interstellaire des hydrures d'azote
Modélisation - Observations

Thèse soutenue publiquement le **12 décembre 2014**,
devant le jury composé de :

M. Éric Quirico

Professeur à l'Université Grenoble Alpes (France), Président

Mme Charlotte Vastel

Astronome-adjoint à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (Toulouse, France), Rapportrice

M. Jean-Christophe Loison

Chargé de Recherche à l'Institut des Sciences Moléculaires (Bordeaux, France), Rapporteur

M. David Flower

Professeur à l'Université de Durham (UK), Examinateur

M. Jérôme Pety

Astronome à l'Observatoire de Paris (France), Examinateur

M. Pierre Hily-Blant

Maître de Conférence à l'Université Grenoble Alpes (France), Directeur de thèse

M. Alexandre Faure

Chargé de Recherche à l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (France), Co-Directeur de thèse

M. Guillaume Pineau des Forêts

Professeur à Paris-Sud (Orsay, France), Invité

Mme Claire Rist

Maître de Conférence à l'Université Grenoble Alpes (France), Invitée



Résumé

La nouvelle fenêtre spectroscopique dans le sub-millimétrique, ouverte par l'avènement de l'observatoire spatial *Herschel*, a permis la détection d'espèces azotées simples, les hydrures d'azote NH, NH₂ et NH₃, dans les enveloppes froides de proto-étoiles. Ces enveloppes sont constituées de gaz dense et froid caractéristique des conditions physico-chimiques des nuages moléculaires. L'observation d'hydrures d'azote dans de tels environnements a donc permis d'apporter de nouvelles contraintes sur la chimie interstellaire de ces nuages, et nous a donné en particulier l'occasion de ré-explore la chimie de l'azote.

L'objectif de mon travail de thèse a été d'analyser en détail cette chimie interstellaire et principalement la formation en phase gazeuse d'espèces polyatomiques simples : les hydrures d'azote. Dans des conditions de gaz dense et froid ($n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T = 10 \text{ K}$), la chimie de ces derniers est initiée par une chimie lente (la conversion de N en N₂ par réactions neutre-neutre), contrairement à celles de ses analogues oxygénés et carbonés. Nous nous sommes particulièrement intéressés à cette étape de la chimie de l'azote, au vu des récents travaux théoriques et expérimentaux menés par plusieurs équipes d'experts (Bordeaux, Besançon). De plus, les récents travaux concernant la conversion *ortho-para* de l'hydrogène moléculaire et les nouveaux calculs de rapports de branchement de spins nucléaires pour les voies de production des hydrures d'azote dans leurs configurations *ortho* et *para*, menés à l'IPAG, nous ont permis d'entreprendre le calcul auto-cohérent des différentes symétries de spin des hydrures d'azote et de l'hydrogène moléculaire. Nous avons ainsi pu développer un nouveau réseau chimique de l'azote, bénéficiant des taux cinétiques les plus à jour pour les réactions critiques impliquées dans la chimie des hydrures d'azote.

Ce nouveau réseau est utilisé pour modéliser l'évolution temporelle des abondances des espèces azotées dans des conditions de gaz dense et froid ($10^3 < n < 10^6 \text{ cm}^{-3}$, $T \leq 50 \text{ K}$). Les résultats à l'état stationnaire sont comparés aux observations de NH, NH₂ et NH₃, dans les enveloppes froides de proto-étoiles de faible masse, en étudiant l'influence des abondances totales en phase gazeuse du carbone, de l'oxygène et du soufre. Nos modèles chimiques reproduisent les abondances des hydrures d'azote observés et leurs rapports pour un rapport C/O élémentaire, en phase gazeuse, de ~ 0.8 et à condition que l'abondance totale de soufre soit déplétée d'au moins un facteur 2. Les rapports *ortho/para* prédits par nos modèles, pour NH₂ et NH₃, respectivement ~ 2.3 et ~ 0.7 , sont compatibles avec les observations de ces derniers dans des nuages diffus froids. Les abondances des hydrures d'azote, dans des conditions de nuages sombres, sont donc cohérentes avec une synthèse purement en phase gazeuse. De plus, nos résultats soulignent le fait que NH provient d'une voie de formation différente de celle de NH₂ et NH₃. NH vient de la recombinaison dissociative de N₂H⁺ alors que la formation de NH₂ et NH₃ est principalement due à la recombinaison dissociative de l'ion ammonium (NH₄⁺), lui même molécule fille de N⁺. Ainsi, NH₂ et NH₃ procèdent de l'échange de charge dissociatif N₂ + He⁺, tandis que NH provient de la réaction N₂ + H₃⁺.

Abstract

The new spectroscopic window opened by the advent of the *Herschel* Space Observatory, has enabled the detection of simple nitrogen species, the nitrogen hydrides NH, NH₂, and NH₃, in the cold envelope of protostars. These envelopes are made of dense cold gas characteristic of the physico-chemical conditions of molecular clouds. The observation of nitrogen hydrides in such environments has brought new constraints on the interstellar chemistry of these kind of clouds, and gives, in particular, the opportunity to revisit the chemistry of nitrogen.

The aim of my thesis was to comprehensively analyse the interstellar chemistry of nitrogen, focussing on the gas-phase formation of the simplest polyatomic species, namely nitrogen hydrides. Under dense, cold gas conditions ($n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T = 10 \text{ K}$), the chemistry of these latter is initiated by a slow chemistry (the conversion from N to N₂ with neutral-neutral reactions), in contrast to their carbonated and oxygenated analogues. We have investigated and revisited this specific part of the nitrogen chemistry in the light of recent theoretical and experimental work carried out by several expert teams (Bordeaux, Besançon). In addition, recent work about the *ortho-para* conversion of molecular hydrogen and new calculations of nuclear spin branching ratios for the production pathways of nitrogen hydrides in their *ortho* and *para* configurations conducted at IPAG, enabled us to treat self-consistently the different spin symmetries of the nitrogen hydrides together with the *ortho* and *para* forms of molecular hydrogen. We were able to develop a new network of chemical nitrogen in which the kinetic rates of critical reactions involved in the nitrogen chemistry have been updated.

This new network is used to model the time evolution of the nitrogen species abundances in dense cold gas conditions ($T \leq 50 \text{ K}$, $10^3 < n < 10^6 \text{ cm}^{-3}$). The steady-state results are compared to observations of NH, NH₂ and NH₃ towards a sample of low-mass protostars, with a special emphasis on the influence of the overall amounts of gaseous carbon, oxygen, and sulphur. Our chemical models reproduced the nitrogen hydrides abundances and their ratios for a gas-phase elemental C/O ratio of ~ 0.8 , provided that the total amount of sulphur is depleted by at least a factor of two. Our predicted *ortho-to-para* ratios for NH₂ and NH₃, ~ 2.3 and ~ 0.7 respectively, are in good agreement with the observations towards cold diffuse clouds. Then, in dark gas conditions, the nitrogen hydride abundances are consistent with a pure gas-phase synthesis. Moreover, our results are based on the fact that NH is coming from a different pathway than NH₂ and NH₃. NH is the daughter molecule of N₂H⁺, deriving from the reaction N₂ + H₃⁺, while NH₂ and NH₃ proceed from NH₄⁺, itself daughter molecule of N⁺, resulting from the dissociative charge exchange N₂ + He⁺.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse, Pierre Hily-Blant et Alexandre Faure, pour m'avoir choisie pour cette thèse, encadrée durant ces trois années et formée au métier de chercheur. Merci aussi pour votre enthousiasme et votre complémentarité ! Je remercie aussi chaleureusement Guillaume Pineau des Forêts pour les journées consacrées et la transmission du flambeau de l'astrochimie azotée.

Je souhaite ensuite remercier les membres de mon jury de thèse : Charlotte Vastel et Jean-Christophe Loison pour avoir accepté les rôles de rapporteurs et pour vos conseils et commentaires avisés ayant permis d'améliorer le manuscrit. Merci à David Flower et Jérôme Pety d'avoir accepté les rôles d'examinateurs. Merci David d'avoir fait le déplacement jusqu'à Grenoble et merci Jérôme pour ta lecture approfondie du manuscrit et tes commentaires détaillés ayant aussi contribué à l'enrichissement du manuscrit. Merci également à Claire Rist d'avoir grandement contribué au travail collaboratif qu'a constitué cette thèse. Et merci à Éric Quirico d'avoir présidé ce jury. Je remercie également la Région Rhône-Alpes pour le financement de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de l'IPAG, dont l'équipe Astromol, pour votre accueil chaleureux et votre soutien. J'espère pouvoir un jour refaire partie de cette grande famille ! Un très grand merci notamment aux membres de l'IPAG m'ayant aidée à préparer l'oral de la soutenance : Claudine, Fabien, Isabelle J., Cecilia, Philippe, Claire, Evelyne, Aurore, Myriam, Valérie et Bertrand. Merci aussi à : Fred (coach hors pair !) et Alain pour les promenades sportives ; Myriam pour ton rôle de marraine, ton écoute, ton soutien, ta disponibilité et ton implication ; POP et Nicolas pour votre implication dans le comité de suivi des thèses ; Valérie pour ton efficacité et l'attention particulière portée aux doctorants ; Xavier et Fabienne pour vos rires contagieux :-) et votre bonne humeur ; Sylvain, Catherine et François pour votre accueil au Chili. Merci aussi à l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire : Béatrice, Laurence M., Laurence P., Marie-Hélène, Bruno, Stéphane, Richard, Ghislain, David... et bien sûr Jean-Louis pour le soutien aux doctorants. Je tiens aussi à remercier Sandrine Ferrari pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je remercie aussi mes relecteurs de l'ombre pour les corrections de « coquillettes » de toute sorte.

Durant mes trois années de thèse j'ai également eu l'occasion d'enseigner. Cette expérience a été très enrichissante et m'a donné l'opportunité de m'ouvrir à d'autres domaines de recherche que celui de ma thèse, en m'offrant une ouverture intellectuelle vers d'autres disciplines. De plus cela m'a permis de mieux appréhender la conciliation entre recherche et enseignement. Pour ces raisons je remercie le DFI de nous donner cette occasion durant la thèse ainsi que les enseignants m'ayant permis de participer à des matières diverses et des enseignements variés à leurs côtés : Laurence K., Isabelle P.W., Frédérique, Annie, Sylvie, Thierry, Jérôme C., Marina, Éric L., Karine G., Julien F., David E. et Martial pour l'UE « Les Couleurs en Sciences » et Jean-Louis et Karine P. pour l'UE « Mathématiques pour le Génie Électrique ».

Merci aussi aux doctorants de l'IPAG : aux anciens Vianney (premier co-bureau astrochimiste, merci pour ton accueil), Astrid, Susana, Marie, Rémi, Nicolas, Jérémy, Illya, Samy smuth (pour les vols et pour les T-time gourmands) ; Christophe et Julien M. (pour les pauses footing du midi) ; Julien R. (Lindy Partner, swimming motivateur, et conseiller avisé), Fabricio (pour ta

bonne humeur, les sessions skis et ton passé de Kiné!) ; au reste de ma promo : Florian, Jacques, Mikhael, Virginie, Fabien, Antoine ; aux jeunes : Solenn, Thomas, Simon et Justine (pour tous les bons - et moins bons - moments et pour votre soutien, surtout au cours des derniers mois), Nicole, Mathilde, Ali et Faustine ; et aux petiots : Enrique, Maxime, Anaël, William et Anne. Merci aussi aux post-doc : Ana, Sylvain (pour ton hospitalité et ton bon-vivant), Whing-Fai (pour les discussions diverses), Andres, Alexis M., Alexis C. et Sibylle (last co-bureau, pour nos conversations en tout genre).

Merci aussi au staff du télescope de 30 mètres de l'IRAM : aux AOD que j'ai pu côtoyer Manu (que je remercie également pour les sorties grenadines!), Sandra et Carsten pour les sessions d'observations, et aux opérateurs Manolo, Juan, Victor et en particulier à Fred Damour (qui porte si bien son nom!).

Je tiens aussi à remercier F.X. Désert pour ton soutien et ton suivi. Je remercie également le LPSC pour m'avoir accueilli en stage de M1 et M2 et en particulier Juan Francisco Macías Pérez pour m'avoir offert mon premier stage transitionnel entre l'ingénierie mécanique et l'astrophysique. Je remercie aussi chaleureusement Aurélien Barrau pour m'avoir d'une part acceptée au master PSA, mais aussi pour son enthousiasme, ses conseils et le temps consacré à ses étudiants. Merci aussi à Cécile Renault, Fred Mayet, Laurent Derome et Mahfoud Yamouni.

Je remercie aussi profondément Éric Herbst de m'offrir la possibilité de continuer dans ce domaine et de me permettre d'approfondir mes compétences en Astrochimie à ses côtés.

Enfin, je remercie de tout mon cœur mes amis hors laboratoire de France et de Navarre (ma petite Lolaïe, Sophie la magicienne, Dabo, Dabette, Milhouse, Manue, Cédric, Zazouillette, Guillaume...et tous ceux que j'omets de citer ici) pour leurs amitiés de longue date et les moments de détente partagés. Merci aussi à mes parents et ma famille pour votre soutien de toujours. Et enfin, *last, but far from least*, merci à toi Anthony pour ces neuf dernières années et pour accepter de me suivre dans mes aventures!

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Résumé | i |
| Abstract | iii |
| Remerciements | v |
| Présentation générale | 1 |
| I La chimie interstellaire | 3 |
| 1 Le milieu interstellaire | 5 |
| 1.1 Place et rôle du milieu interstellaire | 5 |
| 1.2 Conditions physico-chimiques du milieu interstellaire | 6 |
| 1.2.1 Un laboratoire unique! | 6 |
| 1.2.2 Composition de la Voie Lactée | 6 |
| 1.2.3 Les différentes phases du MIS | 7 |
| 1.3 Le gaz moléculaire | 11 |
| 1.3.1 Diversité des nuages interstellaires | 11 |
| 1.3.2 Les nuages moléculaires | 12 |
| 1.3.3 Structure des nuages sombres | 13 |
| 1.3.4 Caractéristiques physiques | 15 |
| 1.4 Formation stellaire | 16 |
| 2 La chimie dans le milieu interstellaire | 19 |
| 2.1 Introduction | 19 |
| 2.1.1 Découverte des molécules dans le milieu interstellaire | 19 |
| 2.1.2 Étude des molécules : Astrochimie | 20 |
| 2.2 Processus de formation et destruction des molécules interstellaires | 21 |
| 2.2.1 Formation à la surface des grains | 21 |
| 2.2.2 La chimie en phase gazeuse | 23 |
| 2.3 Conclusion | 32 |
| 3 La chimie interstellaire de l'azote | 35 |
| 3.1 Pourquoi l'azote? État des lieux avant la thèse | 35 |
| 3.1.1 Intérêt | 35 |
| 3.1.2 Réservoirs | 39 |
| 3.1.3 Observations <i>vs</i> modélisations : divergences des abondances | 42 |
| 3.2 Modélisation de la chimie des hydrures d'azote | 44 |
| 3.2.1 Processus de formation des hydrures d'azote | 45 |
| 3.2.2 Importance des expériences | 47 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3 | Influence du rapport o/p de H ₂ | 49 |
| 3.3.1 | Le rapport o/p de H ₂ | 49 |
| 3.3.2 | Thermalisation du rapport o/p de H ₂ | 52 |
| 3.3.3 | Écart à l'état thermodynamique du rapport o/p de H ₂ | 55 |
| 3.3.4 | Rôle clé de la réaction $N^+ + H_2 \longrightarrow NH^+ + H$ | 56 |
| 3.4 | Chimie <i>ortho/para</i> des hydrures d'azote | 57 |
| 3.5 | Conclusion | 59 |

II Observations du gaz moléculaire 61

| | | |
|-------|---|-----|
| 4 | Observations radioastronomiques : instruments et contexte | 63 |
| 4.1 | La radioastronomie | 63 |
| 4.1.1 | Bref historique | 64 |
| 4.1.2 | Fonctionnement des radiotélescopes <i>single-dish</i> | 65 |
| 4.1.3 | Réponse de l'antenne | 68 |
| 4.1.4 | Techniques d'observation | 73 |
| 4.1.5 | LSR : <i>Local Standard of Rest</i> | 74 |
| 4.2 | Instruments utilisés | 74 |
| 4.2.1 | L'observatoire spatial <i>Herschel</i> | 74 |
| 4.2.2 | IRAM-30m | 76 |
| 4.3 | Contexte observationnel de cette thèse | 77 |
| 4.3.1 | Chimie de l'azote dans le gaz froid | 77 |
| 4.3.2 | Choix et description des sources | 78 |
| 4.4 | Conclusion | 86 |
| 5 | Méthodes : Outils d'analyse des données | 87 |
| 5.1 | Spectroscopie moléculaire | 87 |
| 5.2 | Processus physiques en jeu | 89 |
| 5.2.1 | Équation de transfert radiatif | 89 |
| 5.2.2 | Population des niveaux : processus radiatifs et collisionnels | 91 |
| 5.2.3 | Types d'équilibre et températures spécifiques | 98 |
| 5.3 | Applications du transfert radiatif à la radioastronomie | 100 |
| 5.3.1 | Considérations générales | 101 |
| 5.3.2 | Raies en émission et en absorption | 103 |
| 5.3.3 | Calcul de la densité de colonne | 103 |
| 5.4 | Des observations à la réduction des données | 105 |
| 5.4.1 | Observations HIFI | 105 |
| 5.4.2 | Techniques de réduction des données | 105 |
| 5.4.3 | Les logiciels de réduction | 106 |
| 5.5 | Analyses des données <i>Herschel</i> /HIFI/OT1 | 107 |
| 5.5.1 | Techniques d'analyse des données | 107 |
| 5.5.2 | Méthode « HFS/CLASS » | 107 |
| 5.5.3 | Méthode « ABS/CLASS » | 109 |

III Modélisation de la chimie interstellaire 113

| | | |
|-----|--|-----|
| 6 | Les modèles chimiques | 115 |
| 6.1 | Les précurseurs | 115 |
| 6.2 | Conception des modèles chimiques | 116 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.2.1 | Description et résolution des modèles chimiques | 116 |
| 6.2.2 | Bases de données des réactions chimiques | 117 |
| 6.2.3 | Élaboration de réseaux chimiques réduits | 119 |
| 6.3 | Incertitudes sur les taux de réactions | 120 |
| 6.4 | Différentes catégories de modèles et leurs limitations | 121 |
| 6.4.1 | Du modèle de Herbst et Klemperer aux modèles actuels | 121 |
| 6.4.2 | Temps caractéristiques | 123 |
| 6.4.3 | Les modèles dépendants du temps | 123 |
| 6.4.4 | Conclusion | 127 |
| 7 | Le modèle développé au cours de cette thèse | 131 |
| 7.1 | Description générale du modèle | 131 |
| 7.2 | Le code | 132 |
| 7.2.1 | Traitement des réactions en phase gazeuse | 132 |
| 7.2.2 | L'ionisation par les rayons cosmiques | 133 |
| 7.2.3 | Formation de H ₂ | 134 |
| 7.3 | Description et choix des conditions initiales | 135 |
| 7.3.1 | Phénomène de déplétion | 135 |
| 7.3.2 | Impact de la déplétion sur les abondances élémentaires | 136 |
| 7.3.3 | Influence des abondances initiales | 138 |
| 7.4 | Le réseau chimique | 141 |
| 7.5 | Conclusion | 143 |
| 8 | Résultats : Modélisation des hydrures d'azote | 145 |
| 8.1 | Influence du rapport <i>ortho</i> / <i>para</i> de H ₂ sur la formation de l'ammoniac dans le gaz froid | 145 |
| 8.1.1 | Article Faure et al. (2013) : Règles de sélection <i>ortho-para</i> de la chimie en phase gazeuse de l'ammoniac | 146 |
| 8.2 | Chimie interstellaire des hydrures d'azote et influence des abondances initiales | 152 |
| 8.2.1 | Présentation des observations étudiées | 152 |
| 8.2.2 | Article Le Gal et al. (2014) : Chimie interstellaire des hydrures d'azote dans les nuages sombres | 154 |
| 8.2.3 | Plus de détails sur le modèle chimique | 175 |
| 8.2.4 | Influence de C/O sur les porteurs de proton | 177 |
| 8.2.5 | Compléments sur les nouveaux taux de réactions | 177 |
| IV | Conclusions et Perspectives | 179 |
| 9 | Conclusions et Perspectives | 181 |
| A | Réseau chimique de Le Gal et al. 2014 | 189 |
| B | Résultats observationnels préliminaires | 205 |
| B.1 | Introduction des résultats préliminaires | 205 |
| B.2 | Analyse détaillée des données en direction de Serpens SMM1 | 206 |
| B.2.1 | NH à 946.5 GHz | 206 |
| B.2.2 | NH à 974.5 GHz | 208 |
| B.2.3 | NH à 1 THz | 209 |
| B.2.4 | NH ₂ (o) à 952.5 GHz | 211 |
| B.2.5 | NH ₂ (o) à 959.5 GHz | 212 |

| | | |
|----------|---|------------|
| B.2.6 | Résumé des résultats pour NH et NH ₂ en direction des deux autres sources les plus brillantes du programme OT1 | 212 |
| B.2.7 | Raies en absorption de l'ammoniac | 215 |
| B.2.8 | Analyse | 215 |
| B.2.9 | Résumé des résultats pour NH ₃ en direction des trois sources les plus brillantes du programme OT1 | 222 |
| B.3 | Conclusion | 222 |
| C | Article Rist et al. (2013) | 225 |
| D | Article Hily-Blant et al. (2013a) | 233 |
| E | Figures OT1 supplémentaires | 245 |
| E.1 | IRAS 2 | 245 |
| E.1.1 | NH | 245 |
| E.1.2 | NH ₂ | 246 |
| E.1.3 | NH ₃ | 248 |
| E.2 | IRAS 4A | 249 |
| E.2.1 | NH | 249 |
| E.2.2 | NH ₂ | 250 |
| E.2.3 | NH ₃ | 251 |
| E.3 | Iras 4B | 252 |
| E.3.1 | NH | 252 |
| E.3.2 | NH ₃ | 253 |
| E.4 | L483-mm | 254 |
| E.4.1 | NH | 254 |
| E.5 | L1448-mm | 257 |
| E.5.1 | NH | 257 |
| E.5.2 | NH ₂ | 258 |
| E.5.3 | NH ₃ | 259 |
| | Bibliographie | 261 |

Table des figures

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Le nuage sombre Barnard 68 dans le visible et proche infra-rouge | 12 |
| 1.2 | Classification des nuages interstellaires | 13 |
| 1.3 | Description schématique des différentes phases de la formation stellaire | 18 |
| 2.1 | Profil énergétique d'une réaction élémentaire exoénergétique | 25 |
| 3.1 | Illustration simplifiée du processus de formation stellaire | 36 |
| 3.2 | Réseau simplifié de la chimie interstellaire de l'azote dans les nuages sombres | 44 |
| 3.3 | Représentation des taux disponibles pour la réaction $N + NO \rightarrow N_2 + O$ | 50 |
| 3.4 | Évolution du ROP de H_2 en fonction du temps | 51 |
| 3.5 | Évolution du ROP thermalisé de H_2 en fonction de la température | 53 |
| 3.6 | Évolution du ROP thermalisé de NH_3 en fonction de la température | 58 |
| 4.1 | Opacité atmosphérique en fonction de la longueur d'onde | 64 |
| 4.2 | Antenne de 30 mètres de l'IRAM | 65 |
| 4.3 | Schéma d'un récepteur hétérodyne (adapté de Campbell 2002). | 67 |
| 4.4 | Diagramme de rayonnement typique d'une antenne | 69 |
| 4.5 | Le satellite <i>Herschel</i> | 75 |
| 4.6 | Les cinq points de Lagrange du système Terre-Soleil | 75 |
| 4.7 | Représentation schématique d'une proto-étoile et de son enveloppe permettant l'observation de molécules en absorption | 82 |
| 4.8 | Carte de continuum de NGC 1333 | 84 |
| 5.1 | Représentation de la fonction $J_\nu(T)/T$ en fonction de la fréquence | 101 |
| 5.2 | Principe d'un radiotélescope en fonctionnement ON-OFF. | 102 |
| 5.3 | Structure hyperfine de $NH_2(o)$ en direction de Serpens SMM1 | 110 |
| 5.4 | Représentation de la fonction $J_\nu(T)$ pour $2.73\text{ K} < T < 12\text{ K}$ en fonction de la fréquence | 111 |
| 6.1 | Évolution temporelle d'abondances des espèces azotées simples | 118 |
| 6.2 | Représentation des différentes échelles de temps chimiques et dynamiques | 124 |
| 6.3 | Fraction des molécules pour lesquelles les modèles reproduisent les abondances observées en direction de TMC-1 et L134N | 128 |
| 8.1 | Abondances des ions interconvertissant $H_2(o)$ et $H_2(p)$, en fonction du rapport élémentaire C/O en phase gazeuse | 177 |
| 8.2 | Impact des nouveaux taux de $N + CH$ et $N + OH$ sur nos modèles | 178 |
| 9.1 | Bistabilité | 185 |
| 9.2 | Rapports d'abondances CN/NO, à l'état stationnaire, en fonction du rapport élémentaire C/O | 185 |

| | | |
|------|--|-----|
| B.1 | Spectres d'absorption des hydrures d'azote en direction des sources HSO/OT1/Hily-Blant | 207 |
| B.2 | Spectres d'absorption des hydrures d'azote dans l'enveloppe de IRAS 16293-2422 | 207 |
| B.3 | Structure hyperfine de NH à 946.5 GHz en direction de Serpens SMM1 | 208 |
| B.4 | Structure hyperfine de NH à 974.5 GHz en direction de Serpens SMM1 | 209 |
| B.5 | Structure hyperfine de NH à 1 THz en direction de Serpens SMM1 | 210 |
| B.6 | Structure hyperfine de NH ₂ (o) à 952.5 GHz en direction de Serpens SMM1 | 211 |
| B.7 | Structure hyperfine de NH ₂ (o) à 959.5 GHz en direction de Serpens SMM1 | 212 |
| B.8 | Structures hyperfines de toutes les transitions de NH et NH ₂ (o) observées en direction de IRAS 2 | 214 |
| B.9 | Structures hyperfines de toutes les transitions de NH et NH ₂ (o) observées en direction de IRAS 4A | 214 |
| B.10 | Transitions de NH ₃ (o) à 572.5 GHz et ¹⁵ NH ₃ (o) à 572.1 GHz obtenues en direction de six sources <i>Herschel</i> /HIFI/OT1 | 215 |
| B.11 | Diagramme des niveaux d'énergie de NH ₃ , adapté de Ho & Townes (1983) | 217 |
| B.12 | Spectres ajustés des transitions de NH ₃ en direction de Serpens SMM1 | 219 |
| B.13 | Spectres ajustés de NH ₃ (o) à 1214 GHz en direction de Serpens SMM1 | 220 |
| | | |
| E.1 | Représentation des trois multiplets hyperfins des transitions $N = 0 - 1$ de NH à 946.5, 974.5 GHz, et 1 THz en direction de IRAS 2 | 245 |
| E.2 | Représentation de la structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH ₂ (o) en direction de IRAS 2 à 952.5 GHz pour deux résolutions | 246 |
| E.3 | Structure hyperfine de la transtion $N = 0 - 1$ de NH ₂ (o) à 959.5 GHz pour différentes résolutions | 247 |
| E.4 | Spectres des transitions de NH ₃ observées en direction de IRAS 2 | 248 |
| E.5 | Multiplet hyperfin de NH à 946.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4A | 249 |
| E.6 | Multiplet hyperfin de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4A | 249 |
| E.7 | Multiplet hyperfin de NH à 1THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4A | 249 |
| E.8 | Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH ₂ (o) à 952.5 GHz en direction de IRAS 4A pour deux résolutions | 250 |
| E.9 | Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH ₂ (o) à 959.5 GHz en direction de IRAS 4A | 250 |
| E.10 | Spectres des transitions de NH ₃ en direction de IRAS 4A | 251 |
| E.11 | Multiplet hyperfin de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4B | 252 |
| E.12 | Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4B | 252 |
| E.13 | Spectres des transitions de NH ₃ en direction de IRAS 4A | 253 |
| E.14 | Multiplet hyperfin de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L483-mm | 254 |
| E.15 | Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L483-mm | 254 |
| E.16 | Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH ₂ (o) à 952.5 GHz en direction de L483-mm pour deux résolutions | 255 |
| E.17 | Spectres des transitions de NH ₃ en direction de L483-mm. | 256 |
| E.18 | Multiplet hyperfin de NH à 974.5 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L483-mm | 257 |

| | | |
|------|--|-----|
| E.19 | Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L1448-mm | 257 |
| E.20 | Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L1448-mm | 258 |
| E.21 | Spectres des transitions de NH ₃ en direction de L1448-mm. | 259 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Propriétés typiques des nuages, des condensations et des cœurs denses, élaborées à partir de la Table 1 de Bergin & Tafalla (2007) | 15 |
| 3.1 | Espèces azotées détectées à ce jour en phase gazeuse dans le milieu interstellaire | 38 |
| 3.2 | Abondances fractionnelles, relatives à n_{H} , des espèces azotées majoritaires détectées à ce jour | 41 |
| 3.3 | Taux des réactions de conversion de N en N_2 considérés | 49 |
| 3.4 | Échange de configuration <i>ortho-para</i> pour la réaction $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$ | 57 |
| 4.1 | Exemples de radiotélescope single-dish | 65 |
| 4.2 | Bandes spectrales de l'instrument HIFI | 76 |
| 4.3 | Paramètres des sept sources du programme HSO/OT1/Hily-Blant | 81 |
| 5.1 | Propriétés radiatives de certaines molécules (adaptées de Stahler & Palla 2005) | 97 |
| 5.2 | Molécules observées avec le programme HSO/OT1/Hily-Blant | 106 |
| 6.1 | Sélections de premiers modèles en phase gazeuse de nuages interstellaires denses (de 1973 à 1989) | 129 |
| 7.1 | Les 97 espèces en phase gazeuse considérées dans notre réseau chimique | 132 |
| 7.2 | Nombre des différents types de réactions incluses dans notre réseau chimique | 133 |
| 7.3 | Abondances élémentaires cosmiques ($/\text{H}$) | 136 |
| 7.4 | Abondances élémentaires ($/\text{H}$) dans le gaz dense | 140 |
| 7.5 | Nouveaux taux et/ou rapports de branchement des réactions mise à jour | 141 |
| 7.5 | continued. | 142 |
| 8.1 | Abondances et densités de colonne des hydrures d'azote à l'état stationnaire obtenues avec différents réseaux chimiques, dans un gaz à 10 K avec $n_{\text{H}} = 10^4 \text{cm}^{-3}$ et $\zeta = 1.3 \times 10^{-17} \text{s}^{-1}$. | 176 |
| B.1 | Densité de colonne de NH et NH_2 obtenues avec HSO/OT1/Hily-Blant | 213 |
| B.2 | Transitions de NH_3 observées avec le programme HSO/OT1/Hily-Blant | 218 |
| B.3 | Densité de colonne des transitions de NH_3 en direction de Serpens SMM1 | 220 |
| B.4 | Densités de colonne des transitions de NH_3 en direction des sources IRAS 2 et IRAS 4A déduite par méthode GAUSS/GILDAS | 223 |
| B.5 | Rapport d'abondances préliminaires NH : NH_2 : NH_3 obtenus pour 3 des sources du programme HSO/OT1/Hily-Blant comparés à ceux obtenues dans Le Gal et al. (2014), Goicoechea et al. (2004) et Persson et al. (2010, 2012a) | 224 |

Présentation générale

Le propos de la thèse présentée ici s'inscrit dans le cadre de l'astrochimie - discipline émergente à la frontière entre astrophysique, chimie, et exobiologie - et concerne une question fondamentale dans ce domaine : la compréhension des abondances en phase gazeuse. Durant cette thèse, je me suis en particulier concentré sur les abondances des principales molécules impliquées dans la chimie de l'azote interstellaire et notamment sur celles des hydrures d'azote dans les nuages sombres de la galaxie. Ces nuages sombres ont des densités typiques de l'ordre de 10^3 cm^{-3} à 10^6 cm^{-3} et des températures avoisinant les 10 K. Ils constituent des embryons de régions de formation d'étoiles, c'est-à-dire que c'est en leur sein que les étoiles naissent, accompagnées d'un cortège de planètes. Ces objets astrophysiques sont donc au cœur de nos origines, et, en cela, la compréhension des processus chimiques qui s'y déroulent est fondamentale. De plus, ces objets sont relativement simples à étudier, ne présentant pas d'important gradient de température et étant très peu affectés par les rayonnements galactiques. Cependant, leur chimie n'est, à ce jour, pas complètement comprise. En particulier, les abondances de molécules simples telles que NH, NH₂, et NH₃, observées dans ce type d'environnement dense et froid, n'étaient, encore avant cette thèse, toujours pas bien expliquées. Ces molécules constituant les briques de la chimie de l'azote, il est donc crucial de comprendre les processus chimiques dont elles font l'objet. C'est l'objectif de la thèse présentée ici.

L'azote est le sixième élément le plus abondant de notre Univers proche (après l'hydrogène, l'hélium, le carbone, l'oxygène et le néon, cf. Nieva & Przybilla 2012). Composé essentiel des molécules complexes liées à l'émergence de la vie, sa forme moléculaire (N₂) constitue 4/5^e de notre atmosphère terrestre. Cependant, dans notre Univers local, le réservoir de l'azote n'est pas bien établi, car aucune de ses formes supposées dominantes (N ou/et N₂), n'est directement observable. La détermination des abondances de N et N₂ est indirecte et s'appuie sur la combinaison d'observations d'autres molécules azotées avec des modèles numériques. Les molécules azotées sont observées dans plusieurs régions du milieu interstellaire, à la fois dans des conditions diffuse et dense caractéristiques des nuages translucides ou encore des régions de formation d'étoiles.

La nouvelle fenêtre spectroscopique ouverte grâce au satellite *Herschel* a permis de sonder des régions de l'Univers encore inexplorées auparavant aux longueurs d'onde de l'infrarouge lointain et du domaine sub-millimétrique. L'avènement de ce télescope a notamment permis une avancée fulgurante dans l'étude des phases précoces de formation des étoiles, enfouies au sein de nuages moléculaires. *Herschel* a également permis d'étudier la chimie interstellaire de ces milieux dans le but de mieux comprendre la composition chimiques de ces cocons d'étoiles à différents stades d'évolution, et notamment la formation des étoiles de type solaire. L'accès à haute résolution de la large gamme spectrale du THz couverte par *Herschel* a permis la découverte de nombreuses espèces encore jamais détectées dans le milieu interstellaire et en particulier la détection de transitions fondamentales d'hydrures simples, neutres et ionisés, dans des environnements interstellaires variés, telles que ND, HCl⁺, H₂Cl⁺, H₂O⁺, ArH⁺, *etc.* Ces observations ont permis de renouveler notre compréhension des processus de formation des molécules interstellaires. En particulier, l'obtention de données observationnelles inédites, concernant les hydrures d'azote, a suscité un fort regain d'intérêt pour la chimie interstellaire

de l'azote. Persson et al. (2012a) ont publié la première mesure du rapport des formes *ortho* et *para* de l'ammoniac dans du gaz interstellaire diffus froid ($T \sim 30$ K), observé avec le satellite *Herschel* en direction de régions de formation d'étoiles. Ce rapport était, à l'époque, inexplicable par la théorie. Wirström et al. (2012) se sont intéressés au fractionnement isotopique de l'azote dans le milieu interstellaire. Au vu des différents désaccords entre observations et modèles et avec l'arrivée de nouvelles données théoriques et expérimentales (*e.g.* Hugo et al. 2009; Honvault et al. 2011, 2012; Rist et al. 2013; Daranlot et al. 2013, 2012; Jorfi & Honvault 2009b), il était temps de réviser notre compréhension de la chimie de l'azote. Notre approche a consisté à se concentrer sur des conditions physiques particulières, celles des nuages sombres.

Ce manuscrit s'articule en trois parties, comme décrit-ci dessous.

La partie I est consacrée à l'introduction du contexte de cette thèse : la chimie interstellaire. Pour cela, le chapitre 1 présente le milieu interstellaire en commençant par la description des conditions physico-chimiques complexes qui y règnent avant de se concentrer sur celles du gaz moléculaire interstellaire. Sont alors décrits les différents types de nuages interstellaires et en particulier les nuages moléculaires, lieux privilégiés de la chimie étudiée durant cette thèse. Enfin, suit la description de la chimie en jeu dans le milieu interstellaire, chapitre 2, et plus particulièrement celle de l'azote interstellaire, chapitre 3.

La partie II est consacrée au volet observationnel de ma thèse, et en particulier aux données *Herschel*/HIFI/OT1/PI :Hily-Blant. J'introduis dans un premier temps les instruments que j'ai été amenée à utiliser durant ma thèse, puis je présente le contexte observationnel des hydrures d'azote et les sources choisies pour ces observations (chapitre 4). Chapitre 5, après la présentation des différents principes d'observation du gaz moléculaire, des notions de transfert radiatif à la radioastronomie et de l'application du transfert radiatif à la radioastronomie, j'expose le déroulement des différentes étapes nécessaires à l'extraction de l'information souhaitée à partir des observations. Les résultats préliminaires obtenus avec les différentes méthodes décrites au chapitre 5 sont exposés dans l'Appendice B.

Partie III, je présente le volet modélisation de la chimie interstellaire de ma thèse, en commençant par décrire le principe d'un modèle chimique et les différentes approches possibles (chapitre 6). Le chapitre 7 présente le modèle développé au cours de cette thèse et enfin le chapitre 8 les résultats obtenus avec ce modèle.

Pour finir, partie IV je résume les principaux résultats obtenus durant ces trois années de thèse et met en perspective les différents travaux entrepris.

Première partie
La chimie interstellaire

Chapitre 1

Le milieu interstellaire

Contents

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Place et rôle du milieu interstellaire | 5 |
| 1.2 | Conditions physico-chimiques du milieu interstellaire | 6 |
| 1.2.1 | Un laboratoire unique! | 6 |
| 1.2.2 | Composition de la Voie Lactée | 6 |
| 1.2.3 | Les différentes phases du MIS | 7 |
| 1.3 | Le gaz moléculaire | 11 |
| 1.3.1 | Diversité des nuages interstellaires | 11 |
| 1.3.2 | Les nuages moléculaires | 12 |
| 1.3.3 | Structure des nuages sombres | 13 |
| 1.3.4 | Caractéristiques physiques | 15 |
| 1.4 | Formation stellaire | 16 |

1.1 Place et rôle du milieu interstellaire

La matière visible de l'Univers, appelée matière baryonique, se situe principalement dans les structures hiérarchisées qui le composent : les galaxies. Celles-ci sont formées d'agglomération d'étoiles, entre lesquelles se trouvent du gaz, des particules de poussière (appelées *grains* ou *poussières*), et des particules de hautes énergies qui constituent la matière dite, par définition, *interstellaire*. De plus, le milieu interstellaire (MIS) possède également un champ magnétique, bien que de faible amplitude (de l'ordre du microgauss¹) mais qui joue un rôle important dans la dynamique du milieu interstellaire.

Lors de la formation des galaxies, la matière baryonique est essentiellement sous forme gazeuse, et ce n'est qu'au cours de leur évolution que ce gaz va progressivement donner naissance aux étoiles. Le milieu interstellaire, loin d'être un milieu statique et homogène, joue un rôle primordial dans l'évolution de l'Univers. Lieu de processus physiques complexes, il occupe une place pivot au cœur du processus de formation stellaire. Les étoiles sont produites par condensation puis effondrement gravitationnel du gaz des régions les plus denses du MIS. Ainsi formées, les étoiles enrichissent à leur tour le MIS. Le rayonnement électromagnétique qu'elles émettent dissocie et ionise les espèces chimiques du milieu environnant et la matière qu'elles rejettent *via* les vents stellaires et les supernovæ enrichit d'une part le milieu en éléments lourds, produits au centre des étoiles *via* des réactions thermonucléaires, et d'autre part provoque de violents mouvements macroscopiques engendrant une nouvelle source d'énergie mécanique.

1. Il peut atteindre des valeurs plus grandes, *e.g.* $\sim 160 \mu\text{G}$ (Shinnaga et al. 1999), dans les régions denses où il est « gelé » dans la matière.

Le MIS - à la fois matrice, habitat, et cimetière des étoiles - est ainsi en perpétuelle interaction avec les autres composants galactiques et occupe donc la majorité du volume des galaxies bien qu'il n'en représente que 1 à 2% en masse (Draine 2011).

Ce chapitre décrit succinctement les conditions physiques ainsi que les différents états de la matière du MIS et s'appuie sur divers articles et livres de revues dont van Dishoeck & Black (1988b) et Draine (2011).

1.2 Conditions physico-chimiques du milieu interstellaire

1.2.1 Un laboratoire unique !

En raison de l'importante diversité des processus physiques en jeu dans le MIS, les conditions physico-chimiques qui y règnent sont très variées et aussi très différentes de celles existant sur notre planète. C'est pourquoi le MIS constitue un laboratoire unique. Il contient en effet une grande variété d'espèces moléculaires dont des molécules dites « exotiques » car instables sur Terre. Les différences entre la chimie interstellaire et la chimie terrestre se caractérisent principalement par :

- des pressions et des densités plus faibles : on compte $\sim 10^{19}$ particules par centimètre cube d'air à la surface de notre planète, alors qu'on en dénombre au mieux quelques milliards dans les régions les plus denses de l'environnement interstellaire. Ainsi les faibles densités du MIS interdisent les réactions chimiques à trois corps et laissent place à d'autres processus peu ordinaires sur notre planète,
- des températures extrêmes allant du cryogénique (< 10 K) à l'ultra chaud (10^7 K),
- des sources externes d'énergie, *e.g.*, les ultra-violets lointains, ou encore les rayons cosmiques²,
- des conditions chimiques variant temporellement et spatialement (c'est-à-dire dépendant de la dynamique du milieu).

Ce sont donc les faibles pressions du MIS qui impliquent que ses principales phases thermodynamiques soient gazeuses et solides (ces dernières étant composées de larges molécules et de grains de poussières). La chimie y est donc hétérogène, avec des réactions gaz-solides, à la surface des grains de matières solides, et est souvent dépendante du temps, c'est-à-dire que les échelles de temps chimiques peuvent être longues comparativement aux échelles de temps thermiques et dynamiques.

Ce qu'il faut bien garder à l'esprit lorsqu'on étudie le MIS est que ce dernier est loin d'être en équilibre thermodynamique. À l'équilibre thermodynamique, un milieu se caractérise par une température unique, permettant de décrire à la fois la distribution des vitesses, l'excitation, et la composition moléculaire du gaz. Cela n'est généralement pas le cas dans le MIS, où, alors que la distribution en vitesse du gaz est généralement bien décrite par une seule température, l'excitation et la composition moléculaire divergent souvent de l'équilibre thermodynamique à cette même température du fait des basses densités et températures qui y règnent.

1.2.2 Composition de la Voie Lactée

Composition chimique

L'analyse spectrale détaillée des atmosphères stellaires, où la matière est principalement sous forme atomique et ionisée, a permis de déterminer la composition élémentaire moyenne de la matière interstellaire et ainsi d'en déduire les abondances dites *cosmiques* des éléments de notre galaxie (cf. *e.g.* Nieva & Przybilla 2012). Le MIS est ainsi majoritairement composé

2. Les rayons cosmiques sont des particules de hautes énergies, principalement des protons.

d'hydrogène. Vient ensuite l'hélium, dont la quantité totale représente environ 10% de celle de l'hydrogène. Ces deux éléments sont des produits de la nucléosynthèse primordiale (Big Bang), comme le lithium. Les éléments plus lourds, essentiellement formés dans le cœur des étoiles, appelés *métaux* en astrophysique, sont bien moins abondants. Parmi ces éléments on trouve le carbone (C), l'oxygène (O) et l'azote (N) qui sont entre 10^4 et 10^5 fois moins abondants que l'hydrogène. Puis, viennent des éléments encore plus lourds tels que le soufre (S), le silicium (Si), le fer (Fe) et le Magnésium (Mg) entre 10^8 et 10^9 fois moins abondants. Ces éléments se retrouvent, en masse, à 99% sous forme de gaz atomique, moléculaire, ou ionisé, et à 1% sous forme de particules de poussières. Ce gaz et ces grains sont sans cesse en proie aux phénomènes hostiles du cosmos (comme les vents issus des étoiles dites *massives* (cf. section 1.4), les explosions des supernovæ, *etc.*). Le MIS, loin d'être statique, est ainsi le lieu de mouvements à différentes échelles et est en interaction constante avec les autres composantes galactiques.

Les poussières interstellaires

Les poussières interstellaires constituent une composante essentielle du MIS (pour une revue sur le sujet cf. Draine 2003). Les preuves de l'existence d'une telle composante dans le MIS ont été rassemblées par R. J. Trumpler (Trumpler 1930), qui en étudiant les distances, les dimensions et la distribution spatiale d'une centaine d'amas stellaires découvrit une atténuation générale de la lumière en provenance de ces objets. Cet effet d'obscurcissement de la lumière est dû à de petites particules de formes irrégulières et de taille allant de $0.01 \mu\text{m}$ à $0.3 \mu\text{m}$ (Mathis et al. 1977) qui absorbent et diffusent la lumière. Ce phénomène se mesure *via l'extinction visuelle*, notée A_V , définie comme la différence entre la magnitude visuelle qu'aurait l'objet en l'absence d'extinction et celle réellement observée. Elle quantifie la quantité de lumière absorbée et diffusée par le gaz et les poussières du MIS le long d'une ligne de visée d'un objet donné. L'extinction visuelle dépend donc d'une part de la densité des particules de poussières interstellaires mais également des longueurs d'onde de la lumière qui arrive sur les grains. En effet, ces derniers absorbent et diffusent surtout les rayonnements dont la longueur d'onde est inférieure à leur taille ce qui produit un « rougissement » de la lumière. C'est l'étude de la dépendance en longueur d'onde de ce « rougissement » qui a permis de déduire une distribution en taille des grains interstellaires en loi de puissance : $dn(a)/da \propto a^{-3.5}$, avec a la taille des grains, et $dn(a)$ le nombre de grains de taille $[a; a + da]$. Cette distribution est connue sous le nom de distribution MRN, pour Mathis, Rumpl et Nordsieck (Mathis et al. 1977).

Les grains de matière interstellaire sont constitués d'un cœur riche en silicates et en composants carbonés comme le graphite. Dans les nuages moléculaires ces derniers possèdent en sus un manteau de glaces enrobant ce cœur, composé principalement d'eau et d'autres molécules provenant du gaz environnant. Ce manteau uniquement présent dans les milieux froids, se sublime aux alentours de 100 K (Fraser et al. 2001).

1.2.3 Les différentes phases du MIS

Le MIS est un milieu inhomogène qui présente de larges intervalles de densités et de températures résultant des différents mécanismes de chauffage et de refroidissement de ses composants (cf. *e.g.* Wolfire et al. 1995, 2003). Il peut être décrit comme un ensemble de différentes phases gazeuses : ionisée, atomique neutre, et moléculaire neutre (Field et al. 1969; McKee & Ostriker 1977). Nous invitons le lecteur à consulter les articles de McKee (1995); Ferrière (2001); Snow & McCall (2006) pour plus de détails sur les différentes phases du milieu interstellaire que nous résumons ci-dessous.

Le milieu ionisé

Le gaz interstellaire peut être ionisé par différents procédés : par rayonnement UV des étoiles, par rayons X, par rayons cosmiques ou encore par collisions dans des chocs. On sépare généralement le milieu ionisé en trois phases plus ou moins distinctes : le milieu extrêmement chaud et ionisé, appelé gaz coronal ou HIM (pour Hot Ionized Medium), le milieu chaud et ionisé appelé WIM (pour Warm Ionized Medium), et les régions HII (notation spectroscopique utilisée en astrophysique pour désigner ici H^+), milieu aussi chaud mais plus dense.

Le gaz coronal

Quasiment la moitié du volume du MIS est occupée par une composante ionisée, extrêmement chaude ($T \sim 10^5 - 10^6$ K) et ténue ($n \simeq 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$), la phase coronale (par rapprochement avec les conditions physiques régnant dans la couronne solaire) ou HIM (pour « Hot Ionized Medium »). Son existence, prédite par Spitzer (1956) pour expliquer la stabilité des nuages froids non liés gravitationnellement, fut confirmée par des observations d'émission de rayons X dit « mous » (< 1 keV) (Bowyer et al. 1968), puis *via* plusieurs raies d'absorption dans l'UV (*e.g.* OVI, NV, CIV, notations spectroscopiques utilisées préférentiellement en astrophysique pour désigner respectivement O^{5+} , N^{4+} et C^{3+}) (Rogerson et al. 1973; Jenkins & Meloy 1974; York 1974). Ces premières observations permirent de tracer le gaz à $T \sim 10^5$ K. Du gaz encore plus chaud fut ensuite détecté *via* l'observation de raies d'émission de rayons X (OVII, OVIII, etc.) (Schnopper et al. 1982). Ce plasma diffus et chaud est ainsi mis en évidence par un continuum non-thermique (émission libre-libre ou *free-free* en anglais) produit lors du freinage des électrons libres par les ions (d'où son nom allemand *Bremsstrahlung*, rayonnement de freinage) ou l'émission libre-liée due à la recombinaison des paires ion-électron d'émission de rayons X. Cette phase fortement hors équilibre, émanerait de l'accrétion de gaz chaud et diffus provenant du milieu intergalactique et de bulles de gaz chaud ($T \sim 10^{5-7}$ K) reliques de l'explosion des supernovæ, des vents stellaires et des jets de matière interstellaire. Cependant les mécanismes de chauffage galactiques étant insuffisants pour maintenir les fortes températures de cette phase, une partie du gaz se refroidit et se confine (du fait de la pression exercée par le milieu environnant), entraînant une augmentation de sa densité.

Le gaz chaud diffus

Apparaît alors une phase plus dense ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-3}$), et moins chaude (~ 8000 K, Reynolds 1985; Haffner et al. 1999) appelée WIM (pour *Warm Ionized Medium*). Ce milieu est usuellement tracé grâce à l'observation d'émission $H\alpha$ ³, de raies d'absorption dans l'UV et le visible d'espèces ionisées comme OII et SII (Struve & Elvey 1938; Haffner et al. 1999) et par la dispersion des signaux de pulsars⁴ lorsqu'ils traversent le WIM. Il est en partie produit par l'ionisation du gaz

3. Il s'agit d'une raie d'émission particulière de l'atome d'hydrogène située dans le spectre visible à 656.3 nanomètres, donc dans la partie rouge du spectre visible. Elle correspond à une transition entre les niveaux d'énergie principaux $n = 3$ et $n = 2$. L'étude de cette raie est l'un des moyens les plus simples pour tracer le contenu d'hydrogène ionisé des nuages de gaz. Après avoir été ionisé, l'électron et le proton vont se recombiner pour former un nouvel atome d'hydrogène. Dans ce nouvel atome, l'électron peut se trouver sur n'importe lequel des niveaux d'énergie, et ensuite, va cascader vers le niveau fondamental ($n = 1$), en émettant un photon lors de chaque transition. Environ une fois sur deux, cette cascade comprend la transition $n = 3$ vers $n = 2$, et l'atome va alors émettre la raie $H\alpha$. Cette raie est donc émise juste après que l'atome ionisé ait récupéré un électron et cesse d'être ionisé. Cette raie $H\alpha$ est très vite saturée du fait que l'hydrogène est le composant majoritaire des nébuleuses. Cette raie peut donc être facilement utilisée pour déterminer la forme et la taille des nuages, mais ne permet pas de connaître la quantité totale d'hydrogène contenue dans le nuage.

4. Un pulsar est un objet astrophysique qui se caractérise par un signal périodique, de période entre quelques millisecondes et quelques dizaines de secondes.

neutre diffus par le rayonnement UV d'étoiles chaudes isolées (étoiles de type O) ou par éjection de matière provenant des régions HII (Yorke et al. 1989) que nous décrivons ci-après.

Les régions HII

Ces régions, essentiellement tracées par l'hydrogène ionisé, d'où leur nom, ont des densités variant de 1 cm^{-3} à 10^4 cm^{-3} et des températures de l'ordre de 10^4 K (Lequeux et al. 2005; Draine 2011). Elles se situent autour d'étoiles jeunes, chaudes et massives (étoiles de types O et B). Elles sont en effet le résultat de l'interaction entre le rayonnement UV de ces étoiles et le MIS, formant ainsi une coquille de gaz ionisé autour de l'étoile. Un modèle idéalisé pour ces régions est la *sphère de Strömgren* (Strömgren 1939), résultant de l'équilibre entre le taux de photoionisations (soit le flux de photons UV d'énergie supérieure à 13.6 eV, continuum de Lyman) et le taux de recombinaison électronique. Ces régions peuvent être aussi bien compactes ($< 1 \text{ pc}^5$) qu'étendues (1 kpc ou plus, cf. Reynolds et al. 1995; Lequeux et al. 2005), cela dépend du type spectral de l'étoile centrale et de la densité du gaz. Ce gaz, souvent en surpression par rapport à son environnement, a une durée de vie limitée, entre 3 et 10 millions d'années (Yorke et al. 1989). Ces régions émettent un continuum allant de l'UV aux ondes radios, ainsi que des raies de recombinaisons dans les domaines optiques et radios et des raies de structure fine. Elles peuvent donc être tracées, comme dans le milieu coronal, par l'émission libre-libre ou l'émission libre-liée, ou encore par absorptions dans l'UV ou émissions dans l'infra-rouge (IR) produites par le chauffage des poussières dû aux étoiles. Plusieurs raies de recombinaisons optiques sont aussi produites (comme l'émission de raies $\text{H}\alpha$) ou encore celles de raies de *transitions interdites*⁶ ([NII], [SII], [OIII], etc.).

Le milieu neutre

Le milieu dit neutre est caractérisé par le fait que les photons qu'on y trouve ont des longueurs d'onde inférieures à 912 \AA (soit une énergie inférieure à 13.6 eV), donc ne sont pas suffisamment énergétiques pour ioniser l'hydrogène. Il constitue la composante la plus importante en masse du milieu interstellaire. En considérant la température comme mesure physique déterminant l'état du gaz interstellaire, le milieu neutre peut être séparé en deux phases thermodynamiques catégorisées en trois sous-composantes (cf. Kalberla & Kerp 2009) : le milieu neutre et chaud (WNM pour *Warm Neutral Medium*), dans lequel l'hydrogène est atomique (par différenciation avec le WIM - vu précédemment - où l'hydrogène est ionisé, cependant la distinction observationnelle entre ces deux milieux n'est pas toujours aisée, le degré d'ionisation pouvant varier continuellement), le milieu neutre et froid (CNM pour *Cold Neutral Medium*), et le milieu moléculaire (où les températures avoisinent les 10 K). En raison du rôle primordial de ce dernier dans l'étude de cette thèse, la section 1.3 lui est consacrée.

5. Le parsec (pc) correspond à la distance à laquelle une unité astronomique (distance Terre-Soleil) sous-tend un angle d'une seconde d'arc : $1 \text{ pc} \simeq 3 \times 10^{18} \text{ cm}$.

6. Les transitions interdites sont des transitions d'énergie non autorisées par les règles de sélection de la mécanique quantique. Cependant, dès l'instant où un atome ou une molécule est porté(e) à un état excité, il existe une probabilité non nulle par unité de temps qu'il ou elle subisse une transition interdite vers un niveau de plus faible énergie ; par définition cette probabilité est beaucoup plus faible que pour toute autre transition permise par les règles de sélection. Par conséquent, si un état peut se désexciter par une transition autorisée (ou autrement, par exemple par des collisions), il le fera, plutôt que de se désexciter par une transition interdite. Néanmoins, les transitions interdites sont seulement relativement improbables : les états ne pouvant se désexciter que par ce biais (appelés états méta-stables) ont généralement des durées de vie de l'ordre de la milliseconde à la seconde, alors que pour les désexcitations par transitions autorisées celles-ci sont plutôt de l'ordre de la microseconde. Les faibles densités du MIS diminuent considérablement la probabilité des collisions favorisant ainsi les transitions interdites.

Le milieu neutre et chaud (WNM)

Le gaz de ce milieu est peu dense ($n_{\text{H}} \sim 0.5 \text{ cm}^{-3}$) et chaud ($T \sim 8000 \text{ K}$), du fait du chauffage photoélectrique⁷. Il constitue environ 40% du volume du disque galactique (Draine 2011). La raie à 21 cm de l'hydrogène atomique neutre (HI), correspondant à la transition entre les deux sous-niveaux *hyperfins* de son état fondamental, est l'outil principal pour étudier le milieu neutre dont le WNM fait parti. En bref, l'interaction entre le moment magnétique de l'électron et celui du proton produit une levée de dégénérescence du niveau électronique fondamental en deux sous-niveaux d'énergie extrêmement proches, dans lesquels le spin de l'électron peut être parallèle (niveau le plus haut en énergie) ou anti-parallèle (niveau le plus bas en énergie) par rapport au spin du proton. La transition électronique du sous-niveau le plus haut en énergie vers le plus bas, constituant un retournement de spin, libère une énergie égale à la différence entre les deux sous-niveaux sous forme d'un photon radio de longueur d'onde 21 cm (soit 1420.4 MHz). La probabilité de cette désexcitation radiative est cependant très faible du fait du caractère fortement interdit de cette transition *i.e.* de la longue durée de vie du niveau de plus haute énergie, d'environ 10^7 ans (Einstein A-coefficient $A_{21} = 2.85 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$). Sur Terre, les collisions entre atomes empêchent l'observation de cette transition, seules les conditions physiques du MIS offrent simultanément les faibles densités et les grandes quantités de matière nécessaires à son observation.

Le milieu neutre et froid (CNM)

Cette phase, contenue dans le WNM (représentant seulement quelques % du volume du MIS local, cf. Kalberla & Kerp 2009), est organisée sous forme de filaments et de nuages. Majoritairement composé de gaz atomique, sa température ne dépasse pas les 100 K et sa densité est en moyenne de l'ordre de 30 cm^{-3} . Des structures plus denses se trouvent au sein de ce milieu, où la transition de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire (dihydrogène) donne place au milieu moléculaire (cf. section 1.3).

Équilibre de pression

On retiendra que le milieu interstellaire, sans cesse agité par des vents stellaires, des explosions de supernovæ ou encore par la rotation de la Galaxie, mélange ces phases. Par exemple, on trouve dans le MIS des régions dans lesquelles hydrogène atomique et dihydrogène coexistent (*e.g.* les nuages diffus, ou encore les régions dominées par la photodissociation décrites ci-après).

PDR

Les régions de photodissociation (PDR pour *PhotoDominated Regions* ou *PhotoDissociation Regions* en anglais) sont historiquement des régions situées aux alentours d'étoiles jeunes massives (*e.g.* la « tête de Cheval », cf. Pety et al. 2005, 2012; Goicoechea et al. 2009; Gerin et al. 2009). Elles sont donc dominées par un champ de rayonnement UV (entre 6 et 13.6 eV) provenant de cette étoile proche qui a un impact non-négligeable sur l'état physico-chimique de la matière. Ainsi, la chimie de ces régions diffère de celle du milieu interstellaire diffus froid et de celle des *nuages moléculaires* (cf. section 1.3), plus denses, du fait des températures relativement plus élevées engendrées par ce champ UV. Les processus photochimiques, et les réactions présentant de faibles barrières d'activation sont dominants dans ces milieux.

7. Le chauffage photoélectrique est dû aux rayonnements en jeu dans le MIS (UV, X). Ces rayonnements peuvent être suffisamment énergétiques pour arracher des électrons aux composants (grains, atomes, ions, molécules) avec lesquels ils interagissent engendrant alors la production de photoélectrons. Ces électrons, d'énergie trop faible (quelques eV) pour produire une excitation ou une ionisation des particules du MIS, se thermalisent produisant ainsi des photons dits secondaires responsables du chauffage du milieu (cf. Draine 2011).

Les PDR se caractérisent observationnellement par une forte intensité des raies $[\text{CII}]\lambda 158\mu\text{m}$ et $[\text{OI}]\lambda 63\mu\text{m}$, par des raies de rotation-vibration et de rotation de H_2 , et, également, par une forte intensité des bandes aromatiques⁸ dans l'IR moyen. L'échelle de grandeur de ces régions dépend de la profondeur de pénétration du rayonnement UV. L'extinction de la lumière à ces longueurs d'onde est surtout due aux grains de poussières interstellaires (cf. section 1.2.2). Le rayonnement UV s'amenuise donc avec la profondeur du nuage. On observe ainsi une stratification chimique des PDRs, l'hydrogène passe de l'état ionisé à l'état moléculaire en passant par l'état atomique. Pour plus de détails sur ce type de région se référer aux revues de Hollenbach & Tielens (1997, 1999).

1.3 Le gaz moléculaire

1.3.1 Diversité des nuages interstellaires

La matière interstellaire est organisée en agglomérats de poussières et de gaz pouvant former des *nuages interstellaires*. De tels nuages furent observés pour la première fois par William Herschel comme des “trous dans les cieux” (Herschel 1785), des zones sombres dans la distribution stellaire. Plus d'un siècle plus tard Edward Emerson Barnard (Barnard 1919), intrigué par la découverte d'Herschel, identifia ces régions comme des “corps obscurs” situés entre nous et des étoiles plus distantes (cf. Fig. 1.1). Puis en 1946 Bart. J Bok (Bok 1948) fit le lien entre ces objets et la formation stellaire en déclarant que les nébuleuses sombres, en particulier les plus denses et les plus sphériques, maintenant appelées *globules de Bok*, sont le lieu de naissance des étoiles. Cette théorie fut corroborée peu de temps après grâce à l'avancée des techniques d'observation dans les domaines infrarouge et millimétrique.

Depuis, les observateurs ont découvert que le MIS est en fait composé d'une grande variété de nuages, différant par leurs formes, leurs conditions physiques et leurs compositions chimiques. Ces nuages ont des tailles variant sur plusieurs ordres de grandeurs, de celles des *globules* de quelques dixièmes de parsecs jusqu'à celles des *nuages moléculaires géants* (GMCs pour *giant molecular clouds* en anglais) de plusieurs dizaines de parsecs, formant ainsi des structures complexes imbriquées les unes dans les autres. Ils sont habituellement classés en trois catégories dépendant de l'extinction visuelle totale du nuage (cf. Fig. 1.2) :

- Les *nuages diffus* ont une faible extinction visuelle ($A_V \leq 1$ mag). Leurs densités varient entre 10 et 10^2 cm^{-3} pour les nuages diffus atomiques (c'est-à-dire majoritairement composé d'hydrogène atomique) et entre 10^2 et $5 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ pour les nuages diffus moléculaires (majoritairement composé de dihydrogène). Leurs températures de gaz varient, quant à elles, entre 30 et 100 K (cf. Snow & McCall 2006). Ces nuages laissent suffisamment passer les rayons UV pour que le carbone gazeux reste majoritairement sous sa forme atomique (C^+ , C, cf. figure 1.2) et que la chimie reste rudimentaire.
- Les *nuages sombres*, présentant de fortes extinctions visuelles ($A_V \geq 6$ mag), sont opaques aux rayonnements UV des étoiles. Ils sont également appelés *nuages denses et froids*

8. Ces bandes infrarouges émises du fait de l'absorption de photons UV sont surtout observées entre 3 et 13 μm . Elles sont associées aux modes d'élongation et de flexion des liaisons C-C et C-H, caractéristiques des modes de vibration des composés aromatiques. Dans le milieu interstellaire, ces derniers sont identifiés à des molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH), soit des molécules de structures planes, organiques, contenant au moins deux cycles aromatiques hydrogénés (cycles hexagonaux d'atomes de carbone auxquels sont liés des atomes d'hydrogène comportant un système π conjugué, c'est-à-dire que chaque atome du cycle comporte une orbitale p et que ces orbitales se recouvrent, le cycle étant plan), formé de liaisons doubles et/ou de doublets non-liants. Les molécules PAH, considérées comme une famille de molécules, pourraient représenter la troisième espèce moléculaire la plus abondante du milieu interstellaire, après le dihydrogène H_2 et le monoxyde de carbone CO. De plus elles contiendraient jusqu'à 15% du carbone interstellaire, avec des tailles allant de 30 à 500 atomes de carbone (Draine & Li 2007). Pour plus d'informations sur les PAHs voir la revue de Tielens (2008).



FIGURE 1.1 – Nuage moléculaire Barnard 68 dans le complexe d’Ophiuchus. Image composite dans le visible et le proche IR en bandes B (bleu), V (vert) et I (rouge), obtenue avec un des télescopes de 8 m du Very Large Telescope de l’Observatoire Européen Austral.

car leurs densités sont comprises entre 10^3 et 10^6 cm^{-3} , et leurs températures de gaz inférieures à 30 K.

- Les *nuages translucides*, ayant des extinctions visuelles comprises entre 2 et 5 mag, se situent à l’interface entre nuages diffus et les nuages sombres.

Le reste de la matière interstellaire est répartie entre ces nuages. On notera que la distinction des différents types de nuages présentés ici est une vision idéalisée et que bien souvent ce n’est pas aussi simple.

1.3.2 Les nuages moléculaires

Les nuages moléculaires, dont la taille est de l’ordre de quelques dizaines de parsecs, occupent une très faible partie du volume du milieu interstellaire (1 à 2 % en volume) mais représentent environ 30 % de sa masse baryonique en raison de leur fortes densités (cf. section 1.3.3). Ils tiennent leur nom du fait qu’ils sont essentiellement constitués de gaz moléculaire. En effet, leur opacité aux rayonnements stellaires en font le lieu privilégié de formation de nombreuses molécules, dont la plus abondante est le dihydrogène, H_2 . Les molécules jouent d’importants rôles physiques et chimiques dans l’évolution de ces nuages, en particulier, elles constituent la source de refroidissement principale à basse température ($T < 100 \text{ K}$). Ce refroidissement est essentiel pour permettre aux condensations de se former. Les molécules simples et abondantes, telles que le monoxyde de carbone, CO , ont des états de rotation quantifiés avec des différences d’énergie de l’ordre de l’énergie cinétique moyenne du gaz pour des températures comprises entre 5 et 500 K. Le gaz se refroidit ainsi essentiellement *via* les transitions rotationnelles de molécules comme CO , l’énergie se dissipant *via* les photons. De plus, les transitions radiatives entre ces états produisent des raies à des fréquences radio élevées (de l’ordre de 100 GHz), qui sont facilement excitées dans le gaz interstellaire froid, de faible densité.

Pour une revue détaillée sur les propriétés observationnelles des nuages moléculaires, voir Hennebelle & Falgarone (2012).

Les propriétés physiques des nuages sombres sont donc idéales pour abriter une chimie

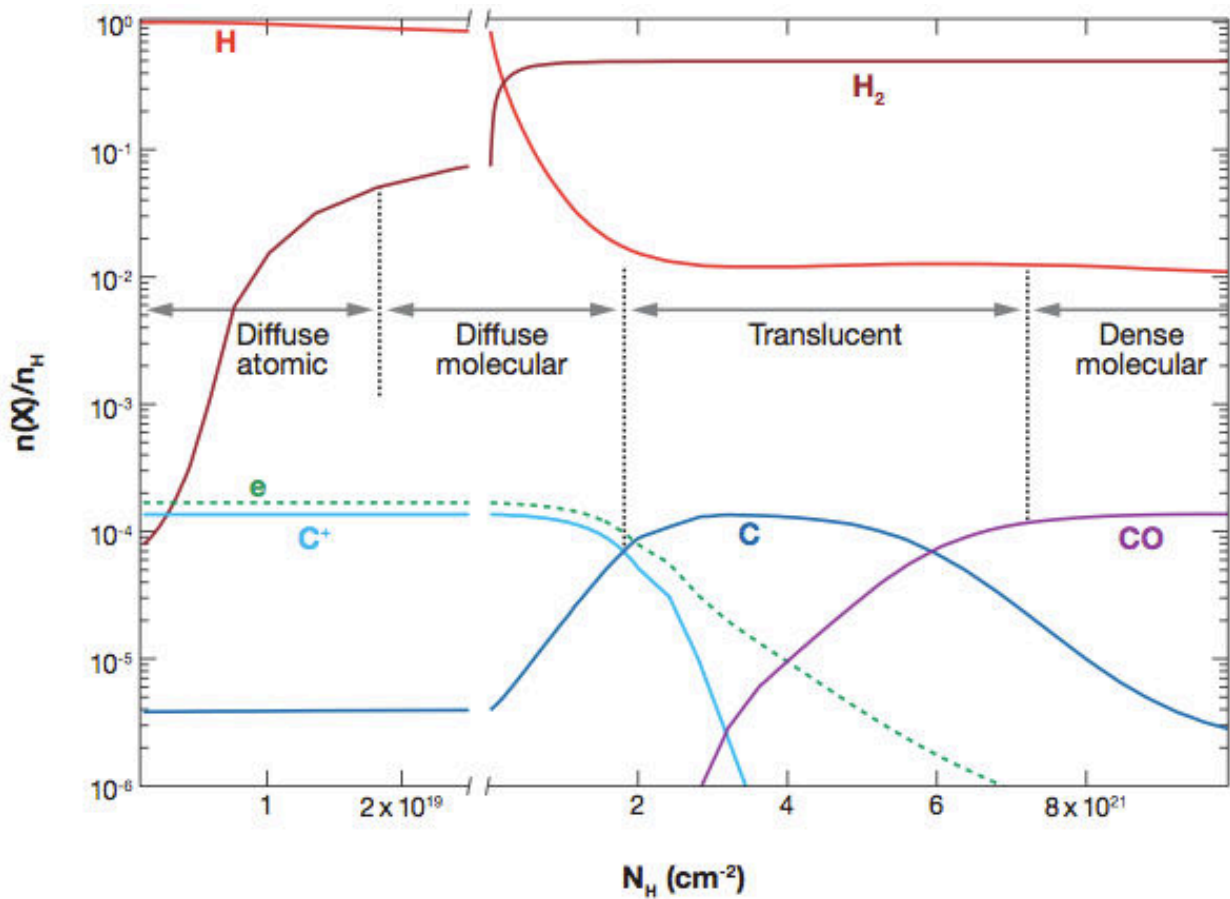


FIGURE 1.2 – Figure extraite de Snow & McCall (2006), illustrant les différents types de nuages interstellaires ainsi que leur composition en hydrogène et carbone et leur fraction d’ionisation.

moléculaire riche, mais où trouve-t-on de tels nuages et comment sont-ils constitués ? C’est ce que nous allons aborder dans la section suivante.

1.3.3 Structure des nuages sombres

Formes

Loin d’être des structures homogènes, les nuages sombres présentent des formes irrégulières et filamenteuses à grande échelle (Schneider & Elmegreen 1979; Johnstone & Bally 1999). Dans de nombreux nuages (comme ceux du Taureau et d’Ophiuchus) les longueurs de certains de ces filaments peuvent atteindre plusieurs parsecs, soit des tailles comparables à celles des nuages eux-mêmes. Un nuage contient typiquement deux ou trois longs filaments qui sont soit parallèles soit convergents avec un angle faible en une condensation massive contenant souvent un site actif de formation d’amas stellaire (Tachihara et al. 2002). D’après différentes études détaillées des propriétés physiques de ces filaments (cf. *e.g.* Loren (1989), pour une étude d’Ophiuchus) leur existence serait intrinsèque à la structure du nuage et non le résultat de facteurs d’évolution tardive, comme ceux dus à l’activité de la formation stellaire, qui produiraient une distribution en masse plus chaotique et de plus petite échelle.

Des études récentes de trois nuages interstellaires proches (IC5146, Aquila et Polaris) (André et al. 2010), effectuées grâce à l’observatoire spatial *Herschel* (HSO, pour *Herschel Space Observatory*, Pilbratt et al. 2010, cf. chapitre 4), ont fourni des images sans précédent des conditions initiales et des premières phases du processus de formation stellaire à des longueurs d’onde de l’infrarouge lointain et du submillimétrique. Ces images ont révélé un riche réseau de

filaments dans chaque nuage interstellaire et suggèrent un lien étroit entre la structure filamenteuse du milieu interstellaire et le processus de formation des cœurs denses (André et al. 2010; Palmeirim et al. 2013). Les filaments semblent omniprésents et semblent se caractériser par une distribution étroite de largeur de l'ordre de ~ 0.1 pc quelle que soit leur densité de colonne centrale et leur environnement (Hily-Blant et al. 2004, 2008a; Arzoumanian et al. 2011; Peretto et al. 2012; Palmeirim et al. 2013), ce qui correspond à peu près à la taille maximum observée de cœurs pré-stellaires. Dans les régions actives de formation d'étoiles, la plupart des cœurs pré-stellaires identifiés avec *Herschel* sont situés dans des filaments gravitationnellement instables au-dessus d'une masse seuil critique de $\sim 16 M_{\odot}/\text{pc}$, correspondant à une extinction visuelle de $A_V \sim 8$ mag. Dans l'ensemble, les résultats *Herschel* favorisent un scénario dans lequel les filaments interstellaires et les cœurs pré-stellaires représentent deux étapes fondamentales dans le processus de formation d'étoiles (André et al. 2013). Dans un premier temps, la dissipation de l'énergie cinétique en flux magnétohydrodynamique (turbulent ou non) à grande échelle génère un réseau complexe de filaments dans le milieu interstellaire froid ; puis dans un second temps, les filaments les plus denses se développent et se fragmentent en cœurs pré-stellaires (et finalement proto-stellaires) par instabilité gravitationnelle.

Distribution en masse

Les cartes de nuages sombres, nous renseignant sur la forme des nuages, permettent aussi de déterminer la quantité de matière à différentes positions d'un nuage, donc pour des propriétés physiques différentes, et en particulier à différentes densités. L'étude faite par Cambrésy (1999) de l'extinction visuelle d'une vingtaine de nuages sombres, a permis de mettre en évidence que la majorité de la matière dans un nuage demeure à des extinctions relativement basses ($A_V \leq 5$ mag), et doit par conséquent être sous forme de gaz de faible densité. Des études ultérieures ont en effet confirmé que selon le nuage étudié, entre 1 % (Young et al. 2006; Lombardi et al. 2006) et 30% (Alves et al. 1999) seulement de la masse constituant ces nuages se trouve dans des régions où $A_V \geq 10$ mag (Goldsmith et al. 2008).

Structure interne

Un des traits caractéristiques des nuages sombres est qu'ils présentent une structure partiellement hiérarchique, constituée de petites sous-unités qui apparaissent observationnellement ancrées dans de plus grosses en augmentant la résolution spatiale. Deux approches différentes ont été développées pour caractériser ces structures, dépendant du caractère de la structure que l'on souhaite mettre en avant : discret ou continu. Dans la première approche, le nuage est décomposé en sous-unités, dénommées *clumps* (condensations) et supposées contenir d'importantes sous-structures (cf. *e.g.* Williams et al. 2000). La seconde approche suppose que le nuage lui-même est homogène, au moins sur plusieurs intervalles d'échelle, et applique le concept de géométrie fractale (Falgarone et al. 1992; Hennebelle & Falgarone 2012). Ces deux approches donnent des résultats probants et ont permis aux astronomes de déduire des propriétés typiques pour les nuages, les *clumps* et les *cores* (résumées dans la Table 1.1).

Rôle du champ magnétique

Le champ magnétique joue également un rôle crucial dans l'équilibre de ces objets car il permet de contrebalancer l'effet de la gravité (cf. Crutcher 2012, pour une revue détaillée sur le champ magnétique dans les nuages moléculaires). Dans les conditions typiques de nuages sombres, le champ magnétique est « gelé » dans le gaz en raison du fort couplage entre les ions et les neutres (cf. McKee et al. (1993) pour plus de détails théoriques). Des estimations du

TABLE 1.1 – Propriétés typiques des nuages, des condensations et des cœurs denses, élaborées à partir de la Table 1 de Bergin & Tafalla (2007)

| | Nuages ^a | Condensations ^b | Cœurs denses ^c |
|--------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|
| Masse (M_{\odot}) | $10^3 - 10^4$ | 50 – 500 | 0.5 – 5 |
| Tailles (pc) | 3 – 30 | 0.3 – 3 | 0.03 – 0.3 |
| Densité moyenne (cm^{-3}) | 50 – 500 | $10^3 - 10^4$ | $10^4 - 10^5$ |
| Vitesses (km s^{-1}) | 2 – 5 | 0.3 – 3 | 0.1 – 0.3 |
| Température cinétique du gaz (K) | ~ 10 | 10 – 20 | 4 – 12 |
| Exemples | Taureau, Ophiuchus | L1709, B213 | L1544, L1498, B68 |

^a Les masses et les tailles des nuages proviennent des cartes d’extinction de Cambrésy (1999), et les vitesses et les températures d’études de nuages de CO faites par Bergin & Tafalla (2007).

^b Les propriétés des condensations sont issues de Loren (1989) (données 13CO) et de Williams et al. (1994) (données CO).

^c Les propriétés des cœurs denses proviennent de Jijina et al. (1999), Caselli et al. (2002), Motte et al. (1998) et d’études faites par Bergin & Tafalla (2007) en utilisant NH_3 et N_2H^+ .

champ magnétique dans les nuages du Taureau et d’Ophiuchus *via* l’effet Zeeman⁹ sur les raies de transitions moléculaires conduisent à $10 - 3000 \mu\text{G}$ (Myers et al. 1995; Roberts et al. 1997; Han & Zhang 2007; Falgarone et al. 2008; Crutcher 2012). Cependant l’évolution dans le MIS du champ magnétique, ainsi que son rôle dans la formation des nuages moléculaires restent encore mal compris et demeurent une des grandes questions sur la formation stellaire.

1.3.4 Caractéristiques physiques

Donc pour résumer, d’après la Table 1.1 extraite de Bergin & Tafalla (2007), la densité du gaz des parties externes des nuages sombres est celle du nuage moléculaire qui les héberge (un nuage diffus) de l’ordre de 100 cm^{-3} , et peut atteindre plusieurs 10^6 cm^{-3} en leur centre. La température cinétique du gaz, quant à elle, varie entre 4 et 12 Kelvins dans les parties les plus internes et quelques dizaines de degrés Kelvin sur les bords. De telles températures suggèrent qu’aucune source forte et chaude ne se trouve au cœur de tels nuages. Elles sont principalement dues à des processus de chauffage externe provenant d’étoiles proches (pour les bords du nuage) ou/et des rayons cosmiques (pour l’intérieur du nuage). Le profil de température résulte d’une adéquation entre termes de chauffages et termes de refroidissements dont les termes dominant varient suivant la profondeur optique. Le gradient de température est globalement associé à l’atténuation du champ de rayonnement ultraviolet (UV) par la poussière à mesure que l’on pénètre dans le cœur du nuage. Lorsque l’atténuation est faible, le chauffage du gaz est assuré par effet photoélectrique sur les grains de poussière : un électron est arraché au grain, et ce photoélectron partage son excès d’énergie cinétique par collisions avec le gaz. Lorsque le rayonnement est amorti par l’extinction due aux poussières, ce mécanisme de chauffage s’amenuise et le gaz se refroidit. C’est ce qui explique, au premier ordre, la faible température au centre de ces

9. L’effet Zeeman est la levée de dégénérescence d’un niveau d’énergie de moment cinétique total $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ non nul dans un atome (ou une molécule) en $2J+1$ sous-niveaux ($M_J = J, J-1, \dots, -J$) sous l’effet d’un champ magnétique statique extérieur \mathbf{B} . (\mathbf{L} représente la somme des moments orbitaux des électrons et \mathbf{S} la somme de leurs moments de spin.) Cet effet a uniquement lieu si l’atome (ou la molécule) possède un moment magnétique intrinsèque non nul. Le cas échéant le champ magnétique extérieur provoque la précession du moment cinétique total \mathbf{J} de l’atome (ou de la molécule) autour de \mathbf{B} . L’orientation de \mathbf{J} par rapport à \mathbf{B} étant quantifiée (M_J), chacun des $2J+1$ sous-niveaux est déplacé en fréquence d’une quantité différente dépendant de l’angle entre les moments magnétiques externe et intrinsèque, donc de M_J . De plus les règles de sélection pour les transitions de type $J+1 \rightarrow J$ conduisent à l’existence de trois composantes distinctes présentant chacune une polarisation différente. Ainsi, malgré les faibles déplacements engendrés (de l’ordre de $1 \text{ Hz}/\mu\text{G}$, cf. Bel & Leroy (1989)), les propriétés de polarisation permettent une mesure de la composante longitudinale (parallèle à la ligne de visée) du champ, notée B_{\parallel} .

objets. Un autre effet du rayonnement UV est de dissocier les molécules. Par conséquent, le gaz dans les parties très externes du nuage est essentiellement atomique alors qu'il est fortement moléculaire dans les parties plus internes. Par ailleurs, du fait à la fois de la faible température et de la densité élevée dans les parties internes, les molécules présentes dans le gaz se condensent (déplètent) à la surface des grains (Tafalla et al. 2002).

1.4 Formation stellaire

Les nuages moléculaires sont le résultat de la condensation sous l'effet de la gravitation de nuages diffus (Tachihara et al. 2002). Ils peuvent ensuite s'effondrer sur eux-mêmes pour former des étoiles. La première phase de la formation stellaire est la phase de cœur pré-stellaire (sans évidence de formation stellaire future). Vient ensuite, la phase de cœur proto-stellaire, appelée aussi « classe 0 ». Pendant la phase tardive de cette étape de cœur proto-stellaire, un « cœur chaud » (*hot core* en anglais, pour les étoiles massives ou *hot corino* pour les étoiles de type solaire) se forme autour de la proto-étoile avec des diamètres ≤ 0.1 pc et des densités $\geq 10^7$, révélant, *via* la détection de molécules complexe, une chimie riche. La température entre 100 et 300 K (selon la masse de l'étoile) de ces milieux permet à certaines réactions endoénergétiques¹⁰ d'avoir lieu. La nébuleuse d'Orion et le nuage Sagittarius B2 (Sgr B2), au centre de notre Galaxie sont des lieux de formation stellaire. Cependant, les nuages moléculaires ne sont pas forcément des régions de formation d'étoiles, par exemple le nuage moléculaire 1 du Taureau (TMC-1, *Taurus Molecular Cloud 1*) et L134N sont des nuages sombres sans formation d'étoile.

Les propriétés physiques et structurales des nuages sombres font qu'ils sont le lieu de phénomènes physico-chimiques complexes les mettant au premier plan de l'origine de la formation stellaire et planétaire. Ces dernières peuvent se produire dans des amas stellaires (lieux typiques de formation d'étoiles massives, $M \geq 8M_{\odot}$), ou bien dans des parties isolées (zones privilégiées de la formation des étoiles de faibles masses, $M \leq 8M_{\odot}$). Dans cette section, nous décrivons très brièvement la formation de ces étoiles de faible masse, ainsi pour plus de détails nous invitons le lecteur à se référer aux revues de McKee & Ostriker (2007), et Kennicutt & Evans (2012).

Après environ 10^6 années, les cœurs pré-stellaires s'effondrent lorsque les forces gravitationnelles du nuage l'emportent sur les pressions internes d'origine magnétique, turbulente ou encore thermique, autrement dit lorsque la masse minimum nécessaire à la prépondérance de la gravité sur les autres forces du cœur est atteinte (Shu et al. 1987). Cet effondrement en quasi chute libre (*free-fall* en anglais) permet la formation d'un embryon hydrostatique au centre du nuage, appelé *proto-étoile*. S'en suit alors une phase d'accrétion dépendant de la masse, de la taille et de la luminosité¹¹ de l'objet protostellaire considéré, qui perdure, pour les étoiles de faible masse, jusqu'à ce que la fusion de l'hydrogène commence. Pour les étoiles massives la phase d'accrétion continue après le début de la fusion de l'hydrogène.

L'évolution des proto-étoiles est étudiée *via* les observations des distributions de masse et de vitesses du gaz environnant et par celles des flux de rayonnement ne provenant pas d'étoile. La modélisation de la distribution spectrale d'énergie (SED pour *spectral energy distribution*, McKee & Ostriker 2007) des proto-étoiles a permis de diviser l'évolution des proto-étoiles en quatre catégories. Myers et al. (1987) en fut le précurseur en proposant une division en deux

10. Une réaction est qualifiée d'endoénergétique lorsque le niveau d'énergie des réactifs est inférieur à celui des produits; elle requiert donc un apport externe d'énergie pour avoir lieu.

11. La luminosité d'un objet astrophysique représente la quantité totale d'énergie qu'il rayonne (dans le domaine électromagnétique) par unité de temps intégrée sur toutes les directions et toutes les longueurs d'onde. Elle représente donc la brillance réelle de l'objet, et non son éclat apparent qui lui dépend de la distance. Elle a les dimensions d'une puissance et s'exprime dans le système international d'unités en watts soit en erg/s dans le système cgs ($1 \text{ erg/s} = 10^{-7} \text{ W}$).

catégories, puis Lada (1987) introduisit les notions de classe I à III; Adams et al. (1987) discutèrent une classification similaire, et enfin André et al. (1993) ajouta les classes 0. André et al. (2000) ont résumé la classification schématique comme suit (voir également la Fig. 1.3) :

Classe 0 : Il s'agit des sources possédant une proto-étoile centrale dont le rayonnement dans les domaines visible et proche IR est extrêmement faible et qui ont une luminosité importante dans le domaine sub-millimétrique. La SED est émise par l'enveloppe circumstellaire, suivant l'émission d'un corps noir froid (10 - 30 K) dans les domaines millimétrique et sub-millimétrique. La masse de l'enveloppe de ce type de sources est supérieure à celle de la source elle-même. Ainsi, la proto-étoile va acquérir une importante fraction de sa masse durant cette phase. Certaines étoiles de classe 0 peuvent également être identifiées par de puissants jets de matière émanant de part et d'autre de l'enveloppe, appelés jets ou flots bipolaires (pour *bipolar outflow*) ou encore par la présence de molécules organiques complexes dans leur cœur chaud. L'âge de ces objets est d'environ $10^4 - 10^5$ ans (André et al. 2000; Maury et al. 2011).

Classe I : Ce sont des sources (toujours âgées d'environ $10^4 - 10^5$ ans) déjà évoluées, c'est-à-dire que l'accrétion de l'enveloppe est déjà bien avancée et qu'un *disque circumstellaire*, encore appelé *disque protoplanétaire* est en cours de formation. La SED de ces sources est décalée vers les domaines d'IR moyen ($\lambda \sim 2.2 \mu m$) et lointain ($\lambda \sim 10 - 25 \mu m$). La SED inclut l'émission d'un corps noir provenant de la proto-étoile ainsi qu'un excès IR provenant du disque.

Classe II : Il s'agit d'étoiles de la *pré-séquence principale*¹² (soit des *étoiles classiques T Tauri*¹³) ($10^5 - 3 \times 10^6$ ans). Elles possèdent un disque protoplanétaire évolué mais quasiment plus d'enveloppe circumstellaire. Leur SED est une addition de l'émission d'un corps noir correspondant à l'étoile, commençant dans le domaine visible, et un excès IR provenant du disque circumstellaire. La transition entre la classe I et la classe II se caractérise par l'apparition de réactions de fusion du deutérium.

Classe III : Ce sont aussi des étoiles de la pré-séquence principale qui n'accrètent plus que de faibles quantités de matière (étoiles T Tauri à faibles raies d'émission, notées WTTS pour *Weak-line T Tauri Stars*¹⁴) ($3 \times 10^6 - 5 \times 10^7$ ans). À cette étape, le gaz se dissipe dans le disque et la poussière est probablement formée par des grains plus gros que dans le MIS (des *planétésimaux* qui formeront par la suite les planètes et les disques de débris).

12. Les étoiles de la pré-séquence principale sont à un stade d'évolution antérieur à celui de la séquence principale (bande continue et bien distincte d'étoiles qui apparaissent sur des diagrammes couleur-luminosité connus sous le nom de diagramme de Hertzsprung-Russell (Stahler & Palla 2005)). L'étape de la pré-séquence principale occupe moins de 1 % de la durée de vie d'une étoile, alors qu'elle passera environ 80 % de sa vie dans la séquence principale.

13. Il s'agit d'étoiles jeunes, dans les premiers stades de l'évolution stellaire (cf. Herbig (1962) pour plus d'informations sur ces objets).

14. Il s'agit d'une classe d'étoiles T Tauri à un stade d'évolution plus avancé.

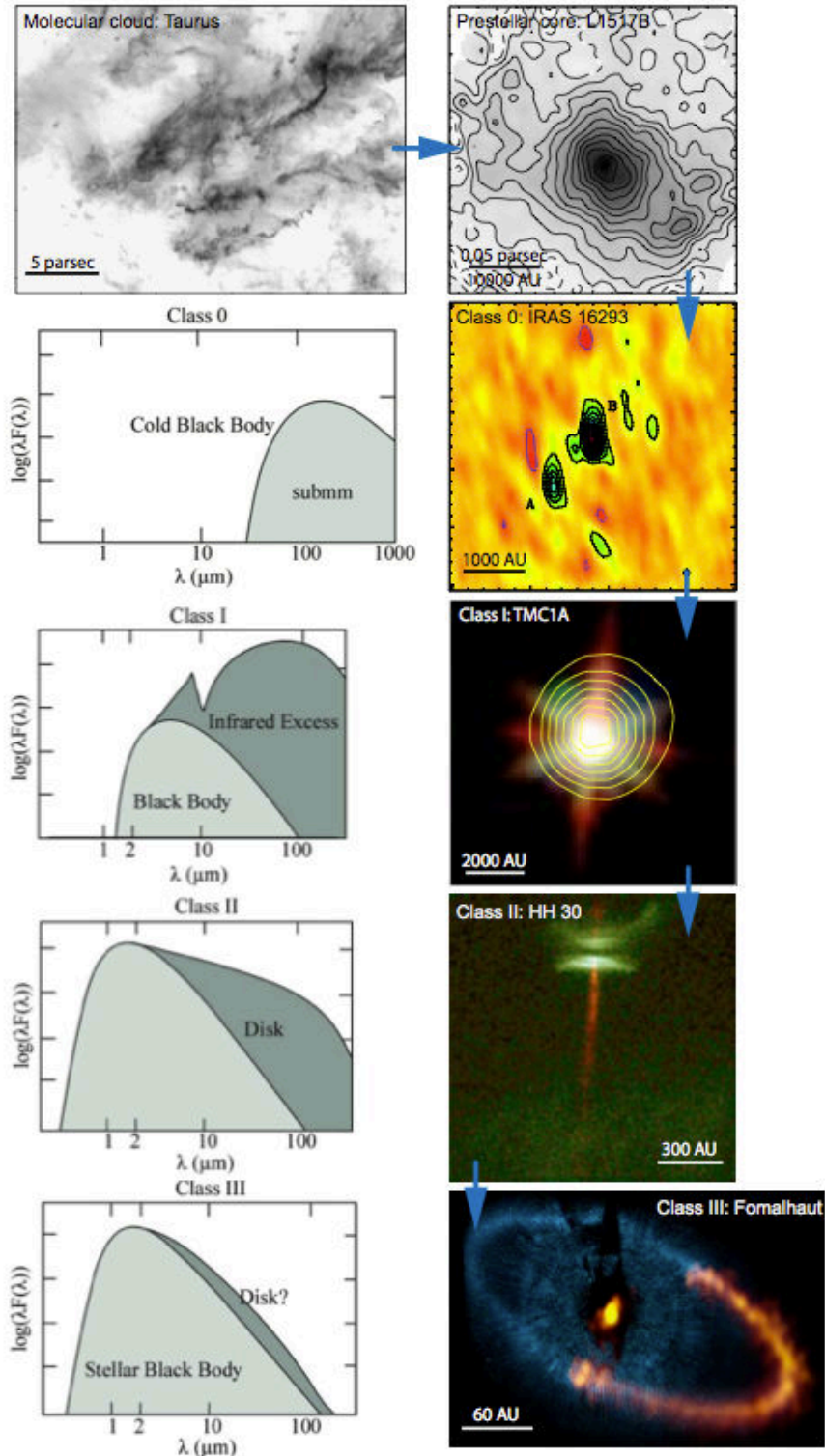


FIGURE 1.3 – Description schématique (issue de la thèse de Vianney Taquet) des différentes phases de la formation stellaire suivant la nomenclature André et al. (2000) : *i*) Nuages moléculaires (Taurus Goldsmith et al. 2008) ; *ii*) cœurs denses sans étoiles (L1517B Tafalla et al. 2004) ; *iii*) classe 0 (IRAS16293-2422 Bottinelli et al. 2004) ; *iv*) classe I (TMC1A Di Francesco et al. 2008; Jorgensen et al. 2009), *v*) classe II (HH30, from the Hubble website), *vi*) classe III (Fomalhaut Boley et al. 2012).

Chapitre 2

La chimie dans le milieu interstellaire

Contents

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Introduction | 19 |
| 2.1.1 | Découverte des molécules dans le milieu interstellaire | 19 |
| 2.1.2 | Étude des molécules : Astrochimie | 20 |
| 2.2 | Processus de formation et destruction des molécules interstellaires | 21 |
| 2.2.1 | Formation à la surface des grains | 21 |
| 2.2.2 | La chimie en phase gazeuse | 23 |
| 2.3 | Conclusion | 32 |

2.1 Introduction

Le chapitre qui suit a pour objectif d'introduire certaines notions clés d'astrochimie. Le chapitre 1 a introduit l'environnement dans lequel sont observées les molécules, notamment la section 1.3.2 qui décrit plus en détails les cocons privilégiés des molécules interstellaires. Dans la partie qui suit, je décris les processus chimiques en jeu dans le milieu interstellaire et notamment ceux qui se déroulent dans les milieux denses et froids. Enfin, le chapitre 3 porte sur la chimie de l'azote qui constitue le principal sujet de cette thèse.

2.1.1 Découverte des molécules dans le milieu interstellaire

La présence de molécules dans l'Univers a été découverte fin des années 1930, début des années 1940, grâce aux détections des raies en absorption, dans le visible, des transitions électroniques de CH (Swings & Rosenfeld 1937; Adams 1941), CN (McKellar 1940; Adams 1941) et CH⁺ (Douglas & Herzberg 1941) en direction de nuages diffus. L'émergence de la radioastronomie, dans les années 1960 – 1970, a ensuite permis la détection de plus de 180 molécules interstellaires à ce jour (sans compter les isotopologues observés contenant les éléments D, ¹³C, ¹⁸O, ¹⁷O, ¹⁵N et ³⁴S) dans les domaines millimétrique et sub-millimétrique, révélant ainsi l'omniprésence des nuages moléculaires, principalement *via* des *transitions rotationnelles*¹. À côté de molécules relativement bien étudiées en laboratoire comme les alcools (*e.g.* CH₃OH, C₂H₅OH), les esters (*e.g.* CH₃COOH, C₂H₅COOH) et les nitriles (*e.g.* CH₃CN, C₂H₅CN, n-C₃H₇CN), on constate la présence d'espèces plus exotiques comme des ions moléculaires, aussi bien positifs

1. Transitions associées à la quantification du mouvement de rotation des molécules. Il peut s'agir de rotation autour d'un de leurs axes principaux d'inertie, ou bien de rotation interne pour les molécules les plus complexes. Les énergies sont de l'ordre du meV et les longueurs d'ondes vont du centimétrique au sub-millimétrique.

(*e.g.* H_3^+) que négatifs (*e.g.* C_6H^-)², des radicaux³ (*e.g.* C_8H), des isomères métastables (*e.g.* HNC, H_2C_4), et des espèces linéaires (ou quasi-linéaires) fortement insaturées appelées *chaînes carbonées* (*e.g.* le cyanopolyyne HC_{10}CN). Avec 13 atomes, cette dernière, constitue à ce jour, et depuis plusieurs années déjà (Bell et al. 1997), la molécule détectée avec le plus grand nombre d'atomes, car bien que l'existence de molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAHs, cf. la note de bas de page 8 section 1.2.3) contenant plus de 50 atomes soit supposée depuis longtemps (cf. Tielens 2008), l'identification formelle de telles molécules n'a pas encore été faite. Cependant la récente découverte de fullerènes (C_{60} , et C_{70}) dans les *ejecta* d'étoiles mourantes (Cami et al. 2010), indique qu'en effet de larges bases carbonées sont probablement communes dans l'espace interstellaire. Quasiment 75% des molécules détectées sont des molécules organiques⁴, tandis que l'oxygène, plus abondant que le carbone (Asplund et al. 2009; Nieva & Przybilla 2012), se retrouve seulement dans un tiers des molécules observées. La chimie interstellaire est ainsi principalement une chimie carbonée, comme l'est la chimie essentielle à la vie, ce qui est probablement dû aux propriétés chimiques spécifiques du carbone et à sa capacité à former de fortes liaisons C-C, donnant place à l'ossature d'une grande diversité de molécules complexes (Agúndez & Wakelam 2013). L'hydrogène moléculaire, H_2 , est la molécule la plus abondante dans le milieu interstellaire, vient ensuite le monoxyde de carbone, CO, quatre ordres de grandeur plus faible en abondance. Toutes les autres molécules polyatomiques sont présentes sous forme de traces avec des *abondances fractionnelles* (relatives à celle de l'hydrogène total, soit $n_{\text{H}} \sim n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$) comprises entre 10^{-5} et 10^{-12} . La forte abondance de l'hydrogène moléculaire n'est pas surprenante étant donné que l'hydrogène est l'élément dominant dans l'Univers, devant les autres éléments majoritaires que sont, dans l'ordre de prédominance (cf. *e.g.* Nieva & Przybilla 2012), l'hélium, l'oxygène, le carbone, le néon et l'azote (cf. section 1.2.2). Dans les nuages diffus, ces éléments dits *lourds* sont principalement sous forme atomique. Dans les nuages denses, en particulier dans les cœurs froids, la chimie est plus riche que dans les nuages diffus, et varie en fonction des conditions physiques : les espèces les plus exotiques se trouvent dans les régions les plus froides, tandis que les abondances les plus élevées d'espèces communes sur Terre se trouvent dans les régions les plus chaudes à un stade où à la fois les étoiles de faible masse et les étoiles massives se forment.

2.1.2 Étude des molécules : Astrochimie

La pléthore de molécules interstellaires détectées (cf. le site web « The Astrochymist », <http://www.astrochymist.org>, pour une liste exhaustive de toutes les molécules détectées à ce jour) a ainsi fait apparaître l'astrophysique moléculaire, dénommée *l'astrochimie*. Cette discipline se définit comme l'étude des éléments chimiques détectés dans l'Espace, et en particulier, dans les nuages de gaz moléculaire (cf. 1.3.2). Elle a notamment pour objectif de caractériser les processus chimiques menant aux formations et destructions des molécules interstellaires, en particulier lors des différents stades de la formation d'une étoile. Elle étudie ainsi les interactions physico-chimiques des molécules interstellaires dans leur environnement et s'intéresse également à leur évolution dans l'Univers, depuis leur création à haut redshift, en passant par les nuages interstellaires, jusqu'aux systèmes planétaires. La compréhension de la présence et de l'abondance des molécules interstellaires est un objectif astrochimique en soi, cependant les molécules peuvent aussi servir d'outils de mesure des conditions physiques du gaz. En effet, les molécules, en cela qu'elles tracent et participent aux conditions physiques du milieu interstellaire, peuvent

2. C_6H^- est le premier anion à avoir été découvert par McCarthy et al. (2006).

3. Les radicaux sont des molécules qui possèdent des électrons non appariés.

4. Une molécule est dite organique si elle comporte des atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux et éventuellement à d'autres atomes ou groupes chimiques. La plus petite molécule organique est la molécule de méthane (CH_4) qui ne comporte qu'un atome de carbone.

ainsi permettre de déterminer la température, la densité ainsi que la dynamique de l'environnement dans lequel on les observe. Elles contrôlent en quelque sorte les conditions du milieu dans lequel elles évoluent. De ce fait, l'astrochimie contribue à la fois à l'étude de la cinétique chimique et à celle des phénomènes astrophysiques, comme celui de la formation stellaire et planétaire, mais également à la cosmochimie et l'astrobiologie, permettant la détermination des conditions initiales de la nébuleuse protosolaire.

2.2 Processus de formation et destruction des molécules interstellaires

Le milieu interstellaire, du fait de ses conditions physiques particulières (cf. section 1.2.1), est le théâtre de processus physico-chimiques qui lui sont spécifiques, permettant la détection et parfois même la caractérisation de molécules (cations, radicaux, isomères métastables et même plus récemment d'anions, comme vu section 2.1.1) inhabituellement observées sur Terre du fait de leur forte réactivité et donc de leur instabilité dans de telles conditions. Par exemple, HCO^+ , HNC , C_3N , C_nH (avec $n = 2, \dots, 6$, et 8), C_5N^- , C_3H^+ ont été découvertes dans l'espace avant que leur étude spectroscopique soit faite en laboratoire, (Buhl & Snyder 1970, 1973; Tucker et al. 1974; Blackman et al. 1976; Guélin & Thaddeus 1977; Guélin et al. 1978; Gottlieb et al. 1983; Thaddeus et al. 1985; Cernicharo et al. 1986; Gottlieb et al. 1986; Suzuki et al. 1986; Cernicharo & Guélin 1996; Cernicharo et al. 2008; Pety et al. 2012).

Avant la détection, à la fin des années 1960, de molécules dites *fragiles* comme l'ammoniac, NH_3 , première molécule polyatomique détectée dans le milieu interstellaire (Cheung et al. 1968), ou encore la vapeur d'eau, H_2O , les astronomes n'envisageaient pas l'existence d'une chimie possible dans le milieu interstellaire, en raison de l'hostilité des conditions physiques y régnant. Mais, depuis leur découverte, et ainsi la naissance de l'astrochimie, les astronomes ont alors supposé que les processus chimiques responsables de la formation de telles molécules devaient avoir lieu dans des lieux protégés et isolés de processus destructeurs de molécules (comme, notamment, les rayonnements UV) : les nuages interstellaires. En particulier, les nuages sombres, du fait de leurs propriétés physiques, sont le lieu d'une chimie riche et féconde. Les molécules s'y forment *via* des réactions en phase gazeuse et *via* des réactions à la surface des grains interstellaires. Bien que, comme nous le verrons par la suite, les réactions en phase gazeuse rendent compte de la majorité des petites molécules observées et restent aujourd'hui les mieux comprises, elles ne permettent pas de reproduire les abondances de toutes les espèces détectées, dont, notamment, la plus répandue H_2 , d'où l'importance de considérer des réactions à la surface des grains proposées depuis maintenant plus de cinquante ans (McCrea & McNally 1960; Gould & Salpeter 1963; Hollenbach & Salpeter 1970, 1971; Tielens & Allamandola 1987).

2.2.1 Formation à la surface des grains

La formation de la molécule la plus abondante du milieu interstellaire, H_2 , excepté dans l'Univers primordial, constitue l'exemple le plus notable pour lequel la chimie en phase gazeuse est inefficace : le processus de formation le plus direct étant la collision de deux atomes d'hydrogène suivi de leur assemblage pour former H_2 libérant ainsi une énergie excédentaire sous forme de rayonnement, d'où la dénomination d'*association radiative*⁵ pour ce type de réaction. Gould & Salpeter (1963) ont montré que ces processus se produisent de façon plutôt inefficace ($\ll 1$ pour 10^{10} collisions) principalement car, H_2 n'ayant pas de moment dipolaire, la durée de vie radiative du complexe collisionnel temporaire de H_2 est beaucoup plus longue que sa

5. cf. section 2.2.2 pour une description plus détaillée de ce type de réaction.

durée de vie réelle. En d'autres termes, le complexe collisionnel se sépare en deux atomes d'hydrogène avant qu'il ne puisse émettre un photon pour subsister. Malgré le fait qu'il existe des réactions un peu plus efficaces impliquant des espèces chargées (Dalgarno & McCray 1973), aucune réaction en phase gazeuse ne permet d'expliquer que tout l'hydrogène atomique soit converti en hydrogène moléculaire dans les nuages denses, pendant la durée de vie des nuages. Historiquement, McCrea & McNally (1960) furent les premiers à considérer le grain comme catalyseur de la formation de H_2 . Leurs travaux ont par la suite été approfondis par Gould & Salpeter (1963) puis par Hollenbach & Salpeter (1970, 1971), en considérant les grains de poussière, ainsi que la formation et la dissociation de H_2 dans les régions où l'hydrogène est majoritairement sous forme atomique. Tous ces auteurs ont ainsi montré que dans le milieu interstellaire, l'hydrogène moléculaire, H_2 , se forme principalement à la surface des grains, au cours d'une réaction exoénergétique (voir définition section 2.2.2), $\Delta E = 4.5$ eV, d'association d'atomes d'hydrogène adsorbés⁶ à la surface des grains :



L'idée du processus de la formation de H_2 est la suivante : les atomes d'hydrogène provenant de la phase gazeuse entrent en collision avec les grains, à la vitesse $v_H(T)$. Ils sont ensuite adsorbés (ou plus exactement *physisorbés*, cf. paragraphe suivant) à leurs surfaces avec une probabilité de collage, notée S (pour *sticking coefficient* en anglais). La raison pour laquelle les atomes peuvent se coller aux grains de poussière, et non entre eux, vient du fait que chaque particule de poussière constitue une entité thermodynamique avec un grand nombre de modes d'énergie disponibles. L'énergie cinétique des atomes d'hydrogène ainsi adsorbés est transférée au grain, provoquant un léger chauffage de ce dernier. Les atomes vont ensuite se déplacer à la surface du grain par effet tunnel ou par saut thermique. S'ils arrivent à coïncider dans le même puits de potentiel, ils réagissent ensemble et forment une molécule H_2 , en libérant une énergie de 4.5 eV. L'énergie ainsi libérée est redistribuée sous forme de phonons dans le grain, d'excitations vibrationnelle et rotationnelle de la molécule H_2 formée, et en énergie cinétique de translation permettant d'évaporer la molécule H_2 du grain. La quantité relative d'énergie dans chacun des canaux dépend de la nature de la surface du grain, mais on considère habituellement que les 4.5 eV sont uniformément distribués parmi les différents canaux, ce qui fait 1.5 eV pour chacun (cf. les études expérimentales menées par Creighan et al. (2006)). L'échelle de temps, τ , du processus complet, soit le temps nécessaire à la conversion complète de l'hydrogène atomique du nuage en hydrogène moléculaire, varie entre $10^5 - 10^7$ ans selon la densité du milieu, $\tau \approx 10^9/n$ ans (avec n la densité volumique totale de proton, en cm^{-3}) (Watson 1976; Goldsmith & Li 2005). Cependant, en raison de notre compréhension encore limitée des propriétés des grains interstellaires (concernant leurs compositions, leurs structures et la quantité d'hydrogène à leurs surfaces) et des réactions à leurs surfaces, le mécanisme de formation de H_2 est encore incertain. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont ainsi été consacrées à une meilleure compréhension du mécanisme de formation de H_2 (Le Bourlot et al. 2012; Cazaux et al. 2011; Rougeau et al. 2011; Cazaux et al. 2005; Morisset et al. 2004; Cazaux & Tielens 2004; Hornekær et al. 2003; Parneix & Brechignac 1998). Une discussion récente et plus détaillée au sujet de la formation de H_2 (initialement discuté dans Gould & Salpeter (1963)) est faite dans la revue de Tielens (2013), et, plus spécifiquement, dans les revues de Fukutani & Sugimoto (2013) et Hama & Watanabe (2013).

Nous venons de présenter, dans le paragraphe précédent, les grains comme des corps pas-

6. L'adsorption est un phénomène physico-chimique de fixation de molécules à la surface d'un solide. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, soit de liaisons de *van der Waals* (liaisons de type électrostatiques de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol, soit, en Kelvins, entre 600 et 5000 K), soit de liaisons covalentes. On parle ainsi respectivement de *physisorption* ou de *chimisorption*.

sifs auquel des espèces gazeuses, tels que les atomes d'hydrogène, peuvent s'adsorber *via* des liaisons faibles de type *van der Waals* (*adsorption physique : physisorption*) plutôt que *via* des liaisons fortes de type covalentes, (*adsorption chimique : chimisorption*), qui modifie la structure moléculaire de l'espèce adsorbée (contrairement à l'adsorption physique). Le processus de chimisorption est nécessaire pour que le grain agisse comme un réel catalyseur chimique et permette ainsi que des réactions chimiques se fassent entre deux espèces supposées non réactives. C'est ce qui fut compris par Allen & Robinson (1977) qui tentèrent alors d'étendre le processus de formation de H_2 sur les grains à la formation d'autres molécules. Ces auteurs supposèrent que seuls les atomes et les espèces particulièrement réactives connues en tant que radicaux libres pouvaient s'associer à la surface des grains sans barrière de potentiel d'énergie. À cette époque, le problème majeur de leur modèle et d'autres traitements de la chimie à la surface des grains était le manque de mécanismes connus par lesquels les produits des réactions chimiques pouvaient être désorbés de la surface des grains pour se retrouver en phase gazeuse. Aux températures de ces milieux les espèces lourdes ne peuvent pas subir d'évaporation thermique des grains, et sans autre processus de désorption les produits des réactions ayant lieu à la surface des grains restent prisonniers dans les manteaux des grains. Ils ne pourraient alors pas être observés dans la phase gazeuse grâce à la spectroscopie à haute résolution. Allen & Robinson (1977) ont soumis l'idée qu'un pourcentage important de grains sont en fait plus petits que supposés et peuvent donc être chauffés par les réactions chimiques ayant lieu à leurs surfaces et ainsi libérer leurs produits dans le gaz environnant par désorption dite « réactive » (voir par exemple les expériences de laboratoire récemment menées en ce sens par Dulieu et al. (2013)). D'autres types de mécanismes furent également suggérés : des mécanismes de désorptions non-thermiques incluant des processus de photo-désorption par les photons présents dans les environnements des nuages sombres, des collisions grain-grain, des ondes de choc à haute température, et des bombardements par les particules lourdes des rayons cosmiques (Aannestad 1973; D'Hendecourt et al. 1985; Williams & Hartquist 1984; Léger et al. 1985). D'Hendecourt et al. (1982) en arrivèrent même à suggérer que la chimie à la surface des grains pourrait conduire à la production de suffisamment de radicaux libres pour initier une réaction explosive qui détruirait le grain. Malheureusement, aujourd'hui aucun consensus n'est établi concernant la prédominance de l'un de ces processus laissant la question de la désorption de la surface des grains ouverte. Des modèles de chimie à la surface des grains existent dans lesquels aucun mécanisme de désorption n'est pris en compte (*e.g.* D'Hendecourt et al. 1985) et d'autres dans lesquels ils sont considérés et conduisent à un état d'équilibre entre les abondances en phase gazeuse et celles des manteaux (*e.g.* Tielens & Hagen 1982).

On notera que récemment des processus de type non-thermiques ont été invoqués pour expliquer la présence de molécules complexes dans les cœurs préstellaires (Bacmann et al. 2012).

2.2.2 La chimie en phase gazeuse

Une fois l'hydrogène moléculaire formé, les réactions en phase gazeuse entrent en jeu pour produire la variété des molécules observées. Nous nous restreindrons, dans cette section, au gaz interstellaire auquel nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse, celui des nuages moléculaires denses. En premier lieu nous introduisons quelques notions de cinétique chimique pour la compréhension des sections suivantes qui présentent les différents types de réactions en phase gazeuse utilisées dans notre réseau chimique.

Notion de cinétique chimique en phase gazeuse

Lors d'une réaction chimique, la rupture de certaines liaisons entre atomes et la formation de nouvelles liaisons entraînent une réorganisation des atomes et ainsi la formation de nouvelles

molécules. Les *réactifs* sont les corps entrant en réaction, et les *produits* ceux en résultant. Considérons pour illustrer notre propos la réaction suivante :



avec ν_A, ν_B, ν_C et ν_D les coefficients stœchiométriques, des *réactifs* A et B, et des *produits* C et D, respectivement ; k_1 et k_2 les *constantes de vitesse* ou encore les *taux de réaction*, respectivement dans les sens 1 (de gauche à droite, appelé *sens direct*) et 2 (de droite à gauche, appelé *sens inverse*) de la réaction 2.2 (voir la figure 2.1 illustrant ce propos). Ces taux dépendent généralement de la température.

Les vitesses des réactions chimiques en phase gazeuse sont décrites par des lois qui relient le taux de formation ou de destruction d'une espèce au produit des concentrations des réactifs pouvant être élevées à des puissances différentes. La loi de vitesse de la réaction 2.2 s'exprime alors comme suit :

$$v_1 = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt} = k_1 [A]^A [B]^B, \quad (2.3)$$

avec v_1 la vitesse de réaction dans le sens 1, de gauche à droite (cf. figure 2.1) ; $[i]$ représente la concentration instantanée de l'espèce i , usuellement en cm^{-3} ou mol^{-1} .

La loi de vitesse de la réaction 2.2 peut aussi s'écrire :

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d, \quad (2.4)$$

avec v_2 la vitesse de réaction dans le sens 2, de droite à gauche (cf. figure 2.1).

Lorsque $v_1 = v_2$, l'*équilibre chimique* est alors atteint, et les concentrations des réactifs [*reactifs*] et des produits [*produits*] sont reliées à l'énergie échangée au cours de la réaction, ΔE , par la relation $K = \frac{\prod[\text{produits}]}{\prod[\text{reactifs}]} = \frac{[A]_A^A [B]_B^B}{[C]_C^c [D]_D^d} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$ où K est la *constante d'équilibre*. ΔE est la variation d'enthalpie libre, qui est égale à la différence entre l'enthalpie libre des produits et celle des réactifs. Dans l'exemple de la figure 2.1, ΔE est négatif pour la réaction dans le sens 1, donc $K > 1$. Cependant dans le milieu interstellaire, l'état d'équilibre chimique est rarement atteint du fait des conditions physiques qui y règnent (faibles densités et températures), la chimie est donc le plus souvent hors équilibre. Ainsi on ne considère quasiment jamais les réactions *inverses* ($\Delta E > 0$), car leurs taux sont négligeables aux températures des nuages froids.

La réaction 2.2 peut correspondre à une succession de *réactions élémentaires*⁷, appelé *mécanisme réactionnel* ou encore *réaction complexe*⁸. Les faibles densités du milieu interstellaire rendent quasi nulle la probabilité de collisions ternaires⁹ (impliquant trois réactifs), ne laissant possible que les collisions bimoléculaires. Les réactions bimoléculaires les plus simples, les *réactions élémentaires* telles que la réaction 2.2 avec les coefficients stœchiométriques tous égaux à 1, sont décrites par une loi de vitesse du second ordre :

$$v_1 = k_1 [A][B], \quad (2.5)$$

7. Lors d'une réaction élémentaire, la formation et la rupture des liaisons ont lieu plus ou moins simultanément au sein d'un complexe activé qui correspond à l'état de transition (voir figure 2.1).

8. Une réaction complexe est une réaction ayant lieu en plusieurs étapes, chaque étape constituant une réaction élémentaire. Au cours d'une réaction complexe, entre deux réactions élémentaires se crée un intermédiaire qui peut être une espèce stable ou instable.

9. Les collisions ternaires sont des processus au cours desquels deux espèces s'associent formant alors un complexe collisionnel intermédiaire qui frappé par un troisième partenaire de collision va perdre son énergie et ainsi se stabiliser. Ce type de collision est, par exemple, à l'origine de la formation de poussières dans les enveloppes stellaires.

Par conséquent, l'unité du taux de réaction k pour ce type de réaction est le $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Ce type de processus bimoléculaire ne peut avoir lieu que s'il y a collision entre les réactifs, mais cette condition n'est pas suffisante. Une partie des collisions se limitent à des chocs élastiques ou inélastiques, sans aucune réaction. La constante de vitesse, k , rend compte de ce phénomène. En effet, k s'exprime également en fonction de la section efficace de réaction, $\sigma_{AB}(v)$, par :

$$k(T) = \langle v(T)\sigma_{AB}(v) \rangle = \int_0^\infty v(T)\sigma_{AB}(v)f(v, T)dv, \quad (2.6)$$

où v est la vitesse relative des réactifs et le produit $v\sigma_{AB}(v)$ est moyenné en suivant une distribution en vitesse $f(v, T)$ de Maxwell-Boltzmann à la température T .

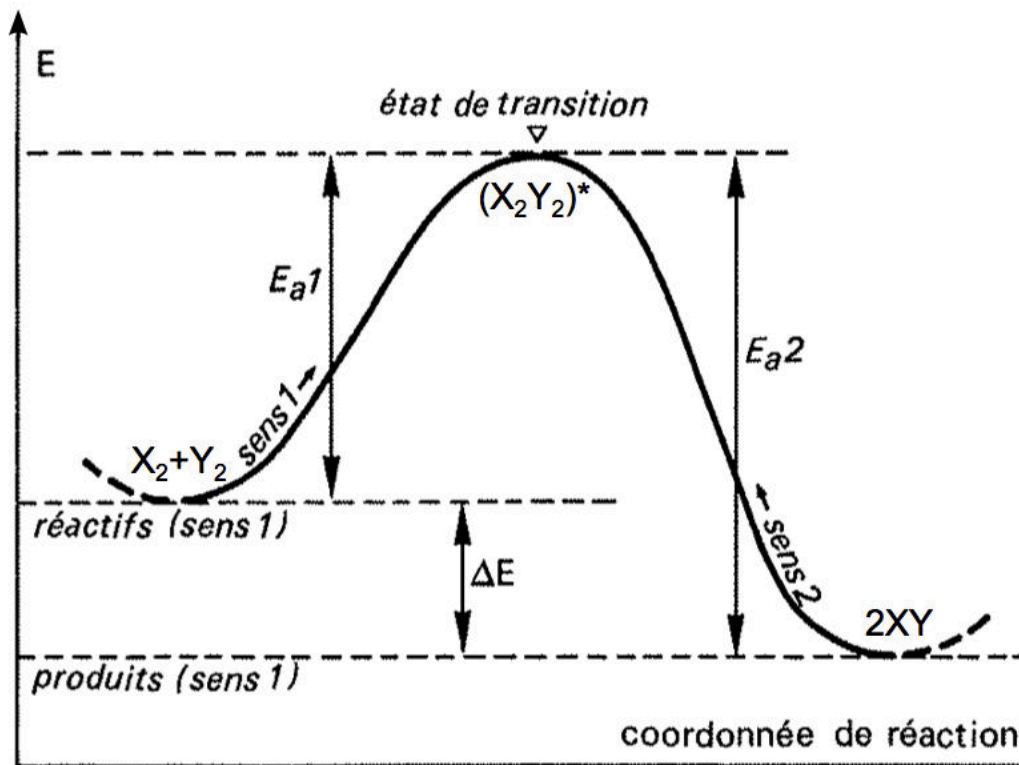


FIGURE 2.1 – Profil énergétique d'une réaction élémentaire exoénergétique avec barrière d'activation, extrait de Arnaud (1993). La coordonnée de réaction (en abscisse) traduit la progression de la réaction (de gauche à droite pour la réaction $X_2 + Y_2 \longrightarrow 2XY$). En ordonnée, l'énergie potentielle, E , du système correspond à la somme des diverses formes d'énergie associées à la structure moléculaire et à la nature des liaisons (interactions entre les particules chargées, électrons et noyaux), ainsi qu'aux mouvements de vibration et de rotation des atomes à l'intérieur de la molécule. La quantité ΔE est l'énergie échangée avec l'extérieur au cours de la réaction. Elle est égale à la variation globale d'énergie potentielle du système. ΔE permet d'avoir une information sur l'équilibre chimique de la réaction inversible $X_2 + Y_2 \longleftrightarrow 2XY$.

Pour un grand nombre de réactions, il a été constaté expérimentalement que $\ln(k)$ est proportionnel à $1/T$, permettant de relier k et T par la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right), \quad (2.7)$$

avec A le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation de la réaction. En effet, une réaction entre deux espèces ne peut avoir lieu que si l'interaction est suffisamment forte pour contrer les forces de répulsion électrostatique entre leurs électrons et entre leurs noyaux. La somme des énergies cinétiques et internes des réactifs doit ainsi dépasser une énergie critique, l'énergie d'activation, pour que la réaction ait lieu (voir figure 2.1). Lorsque l'énergie des réactifs est supérieure à celle des produits, le système cède de l'énergie au milieu extérieur, et la réaction est dite *exoénergétique*. Dans le cas contraire, la réaction est dite *endoénergétique*. Dans le cas d'une réaction exoénergétique, si l'énergie échangée avec le milieu extérieur au cours de la réaction est convertie en énergie cinétique pour les produits, la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur, et elle est dite *exothermique*. De manière analogue pour une réaction endoénergétique, on parle de réaction *endothermique*. Sur la figure 2.1 la réaction directe (dans le sens 1, avec une vitesse v_1) est ainsi exoénergétique avec barrière et la réaction inverse (dans le sens 2, avec une vitesse v_2) est endoénergétique.

Les températures du milieu interstellaire étant extrêmement faibles (~ 10 K), toutes les réactions possédant une énergie d'activation telle que $E_a \gg kT$, soit les réactions *endoénergétiques* et même les réactions *exoénergétiques* possédant de très faibles barrières d'activations, sont quasiment gelées. La plupart des réactions exoénergétiques impliquant des molécules neutres stables possèdent des énergies d'activation de quelques dizaines de milliers de Kelvins (entre 1×10^4 et 6×10^4 K en moyenne cf. Herbst 1988). Ces réactions sont par conséquent absolument inefficaces dans le milieu interstellaire. Cependant pour de nombreuses réactions, en particulier les réactions ion-molécule, l'énergie d'activation est nulle et il a même été observé une augmentation de la constante de vitesse aux très basses températures (du fait d'énergies d'activation négatives, voir les références citées section 2.2.2). Ainsi pour modéliser au mieux les taux de réactions de ces environnements froids, on introduit alors un troisième terme, β , dans la loi d'Arrhénius qui devient alors :

$$k(T) = \alpha \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \exp \left(\frac{-\gamma}{T} \right), \quad (2.8)$$

appelée *loi d'Arrhénius-Kooij*.

Bref historique

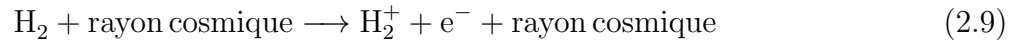
Dans ce contexte interstellaire, une catégorie importante et communément étudiée est donc celle des réactions exoénergétiques impliquant au moins une espèce chargée. La découverte d'une raie d'émission dans le domaine radio à 89.190 GHz par Buhl & Snyder (1970) marqua ainsi l'avènement de la chimie interstellaire en phase gazeuse. Initialement incapables d'identifier l'origine de cette raie, ils l'appelèrent « X-ogen ». Klemperer (1970) fut le premier à suggérer qu'il pouvait s'agir de l'ion HCO^+ . A l'époque, aucune étude de laboratoire concernant ce cation n'avait été faite, mais la comparaison avec la molécule isoélectronique¹⁰ HCN indiqua que cette prédiction était plausible. De plus, cette identification provisoire permit de mettre en avant une cinétique potentiellement applicable aux faibles densités et températures ultra-froides du milieu interstellaire, à savoir, des réactions exoénergétiques ion-molécule ne possédant généralement pas d'énergie d'activation et restant ainsi efficaces aux températures interstellaires (ces réactions sont décrites plus en détails section 2.2.2). Ainsi, les premiers modèles de synthèse des molécules interstellaires (Solomon & Klemperer 1972; Herbst & Klemperer 1973; Watson 1973; Dalgarno et al. 1973b), furent développés en considérant les réactions ion-molécule, et plus précisément cation-molécule, comme des réactions centrales pouvant reproduire les abondances des molécules observées. En effet, au début des années 1970, les réactions à basse température impliquant un ou deux radicaux neutres étaient mal connues du fait notamment du manque de

10. Des molécules sont dites isoélectriques lorsqu'elles possèdent le même nombre d'électrons.

résultats expérimentaux, et, bien que certaines réactions atome-radical (pour lesquelles l'énergie d'activation est proche de zéro) aient été également prises en compte, l'attention était surtout focalisée sur les réactions ion-molécule. Les cations sont en effet présents même dans les nuages les plus denses, formés grâce à l'interaction du flux de rayons cosmiques qui parvient, contrairement aux photons UV, à pénétrer dans ces milieux et à ioniser les molécules présentes (Solomon & Werner 1971; Herbst & Klemperer 1973; McKee 1989). L'identification de la spectroscopie micro-ondes de laboratoire d' HCO^+ par Woods et al. (1975) corrobora la conjecture initiale de Klemperer (1970), et donna du crédit à la cinétique ion-molécule dans l'espace interstellaire.

Ionisation par les rayons cosmiques

Dans les nuages moléculaires denses les ions sont produits majoritairement par ionisation par les rayons cosmiques. La molécule la plus abondante étant H_2 , la réaction dominante d'ionisation est la suivante :



produisant d'une part des molécules d'hydrogène ionisées, et d'autre part des électrons hautement énergétiques (entre 30 et 36 eV, pour des particules de rayons cosmiques de 10 à 100 MeV, (Cravens & Dalgarno 1978)) capables de processus d'excitation et d'ionisation secondaires. Une fois produits, ces électrons de haute énergie interagissent donc à nouveau avec le gaz en excitant les molécules de H_2 . La désexcitation de H_2 provoque alors l'émission de photons UV. Ce dernier processus, aussi connu sous le nom de mécanisme de Prasad-Tarafdar (Prasad & Tarafdar 1983), est à l'origine des photons UV au sein des nuages sombres, susceptibles de dissocier et d'ioniser les espèces dans la phase gazeuse et à la surface des grains. En effet, l'ionisation de H_2 par les rayons cosmiques conduit à la génération d'électrons libres. Ces derniers peuvent à leur tour exciter collisionnellement (ou ioniser) d'autres molécules de H_2 dont la relaxation radiative génère un flux de rayonnement ultraviolet (Prasad & Tarafdar 1983; Cecchi-Pestellini & Aiello 1992). Sternberg et al. (1987), Gredel et al. (1987), et Gredel et al. (1989) ont estimé les propriétés de photodissociation de plusieurs petites molécules dues à des photons ultraviolets provenant de ce processus. Dans les modèles chimiques, les taux d'ionisation et de dissociation par les particules de rayons cosmiques (processus direct et indirect) sont donnés proportionnellement au taux d'ionisation d'hydrogène total (donc à H ou H_2 selon le milieu), usuellement noté ζ (s^{-1}) (Woodall et al. 2007; Wakelam et al. 2012). Il est plutôt complexe de prendre rigoureusement en compte l'effet des rayons cosmiques dans les nuages denses du fait que cela dépend (*i*) de la distribution du flux de rayons cosmiques, (*ii*) de son intensité et (*iii*) des conditions physiques régnant dans le nuage étudié (Padovani et al. 2009). Pour des raisons de simplification, la plupart des modèles chimiques supposent un taux d'ionisation constant dans les nuages sombres. Récemment Rimmer et al. (2012) ont trouvé, en étudiant les gradients des abondances chimiques, une dépendance du taux d'ionisation avec la densité de colonne du gaz dans la nébuleuse de la tête de Cheval. De plus amples détails sur l'effet des rayons cosmiques en astrochimie peuvent être trouvés dans Dalgarno (2006) ou encore Indriolo & McCall (2013). Malgré son caractère peu rapide (le taux d'ionisation dans les nuages sombres étant de l'ordre de 10^{-17}s^{-1}), la réaction 2.9 est suffisamment efficace pour produire suffisamment d'ions H_2^+ et ainsi déclencher une chimie riche (cf. *e.g.* Dalgarno & McCray 1973; Herbst & Klemperer 1973; Larsson et al. 2012). Les modèles de chimie interstellaire reposant essentiellement sur les réactions de type ion-molécule (cf. section 2.2.2) ont rapidement mis en évidence l'ion H_3^+ (*e.g.* Herbst & Klemperer 1973), bien que son existence dans le milieu interstellaire ait été historiquement débattue dans la littérature (Martin et al. 1961; Herzberg 1967).

En effet celui-ci est supposé se former directement à la suite de la réaction 2.9 *via* la réaction (Hogness & Lunn 1925; Herbst 2000; Oka 2013) :



Capable de transférer un proton à de nombreuses espèces (Smyth 1925), H_3^+ est considéré comme l’initiateur de nombreuses réactions en chaîne synthétisant des molécules interstellaires (Herbst et al. 2000; Oka 2013). H_3^+ a été découvert en laboratoire par Thomson (1911) quand il développa la spectrométrie de masse, mais même 60 ans plus tard, aucun spectre électromagnétique n’était connu pour celui-ci. Ce n’est qu’après plusieurs années de travail que Oka (1980) découvrit le spectre IR de la bande fondamentale de H_3^+ . Equipé de ce spectre, Oka (1981) chercha à détecter H_3^+ dans le milieu interstellaire mais sans succès. Il se passa encore 15 ans avant que H_3^+ soit découvert dans le milieu interstellaire, d’abord par Geballe & Oka (1996) dans les nuages sombres en direction des jeunes objets stellaires AFGL 2136 ($N(\text{H}_3^+) = 4.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) et W33A ($N(\text{H}_3^+) = 6.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) puis quelques années plus tard par McCall et al. (1998) dans les nuages diffus en direction de Cygnus OB2 12 ($N(\text{H}_3^+) = 3.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). En plus des détections initiales dans les deux nuages moléculaires denses, McCall et al. (1999) ont rapporté les observations de H_3^+ en direction de 4 autres sources dans des nuages sombres (Mon R2 IRS 3, AFGL 961E, AFGL 2591, et AFGL 490) menant à une densité de colonne avoisinant $\sim 1 - 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ soit une abondance absolue de $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ et donc une abondance fractionnelle comprise entre 1×10^{-8} et 1×10^{-10} selon la densité du milieu. On notera que H_3^+ fut en fait découvert pour la première fois dans les régions aurorales de Jupiter avant qu’il ne le soit dans l’espace interstellaire (Drossart et al. 1989; Trafton et al. 1989).

Les réactions ion-neutre

Les réactions exoénergétiques ion-neutre (aussi dénommée *ion-molécule*) sont simples à modéliser comparativement à d’autres types de réactions. La majorité d’entre elles sont gouvernées par des interactions à longue portée causées par des interactions intermoléculaires fortes (ion-dipôle permanent ou ion-dipôle induit) rendant la surface de potentiel de réaction complètement attractive de telle sorte qu’aucune énergie d’activation n’existe. Dans le cas des réactions où l’espèce neutre est non polaire (donc le cas des interactions ion-dipôle induit), le taux de réaction s’exprime indépendamment de la température d’après la formule de Langevin (Langevin 1905) :

$$k = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (2.11)$$

où, en unité esu-cgs, e est la charge de l’ion, α est la polarisabilité de l’espèce neutre et μ la masse réduite des réactifs. De nombreuses études expérimentales conduites à basses températures ($10 \leq T \leq 300 \text{ K}$) ont confirmé la validité de l’équation 2.11 (Adams et al. 1985; Marquette et al. 1985; Anicich & Huntress 1986; Rebrion et al. 1988), dérivée de la *théorie de capture* développée par Langevin en 1905 (Herbst 2006). En pratique lorsqu’un ion s’approche d’une molécule neutre apolaire, le nuage électronique de cette dernière se déforme temporairement par interaction électrostatique avec la charge de l’ion. Ce dipôle électrique induit engendre une force attractive qui va piéger l’ion. Ainsi, aucune barrière d’activation n’empêche l’approche de l’ion. Lorsque l’espèce neutre est polaire, la théorie de capture est plus compliquée (Takayanagi 1978; Chesnavich et al. 1980; Bates 1982; Clary 1985; Clary & Henshaw 1987; Troe 1987; Maergoiz et al. 2009) et les résultats issus de différentes approches expérimentales (*e.g.* tabulés dans Snow & Bierbaum 2008) montrent que les taux de réaction présentent une dépendance inverse en température, dont la loi de puissance varie typiquement entre $T^{-1/2}$ et T^{-1} . Les taux sont ainsi dix à cent fois plus élevés que les taux de Langevin à

10 K, dépendant du moment dipolaire de la molécule neutre (Woon & Herbst 2009; Faure et al. 2010).

Dans tous les cas, que la molécule neutre soit polaire ou non, les réactions ion-molécule ne sont en général pas ralenties par une quelconque barrière d'activation et sont par conséquent capables de se produire efficacement aux basses températures interstellaires. Certaines réactions exoénergétiques ion-molécule présentent toutefois une barrière d'énergie d'activation à courte portée, il s'agit pour la plupart de réactions entre un cation et H_2 (Herbst et al. 1983). Quoiqu'il en soit, si H_2 est l'un des réactifs, l'effet tunnel à travers cette barrière peut être important dans le milieu interstellaire du fait d'une part des faibles températures qui y règnent et d'autre part du fait que l'hydrogène y est très abondant. Par exemple, la réaction $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$, lente à température ambiante ($k < 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), a été étudiée expérimentalement en détails (Adams & Smith 1984; Barlow & Dunn 1987), montrant que, dans un premier temps, lorsque la température diminue elle devient encore plus lente puis accélère lorsque la température passe sous les 100 K. Cette dépendance en température a été qualitativement reproduite par une théorie d'espace de phase incluant une correction d'effet tunnel à une dimension sur un potentiel *ab initio* (Herbst et al. 1991). L'augmentation du taux de réaction est causée par l'existence d'un complexe faiblement lié à longue portée mais à longue durée de vie, à partir duquel se produit l'effet tunnel. Le même mécanisme a été postulé pour d'autres réactions de type neutre-neutre (Herbst 1994).

Les réactions neutre-neutre

Parmi les espèces chimiques détectées à ce jour (cf. le site web « The Astrochymist », <http://www.astrochymist.org>, pour une liste exhaustive de toutes les molécules détectées à ce jour), elles sont en grande majorité neutres et, pour la plupart, sont soit des molécules insaturées (pauvres en hydrogène) soit des radicaux libres. La potentielle importance des réactions neutre-neutre dans la chimie interstellaire a pendant de nombreuses années été sous-estimée à cause des énergies d'activation significatives que beaucoup de ces réactions étaient supposées avoir, conduisant à des taux de réaction extrêmement faibles aux basses températures rencontrées dans les nuages denses. De nombreuses réactions entre radicaux et molécules saturées (*e.g.* $\text{CN} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}$) ont des énergies d'activation allant de 500 à 5000 K, et peuvent donc être ignorées dans la modélisation des cœurs froids bien qu'il y ait quelques exceptions, *e.g.* $\text{CN} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + \text{NH}_2$ (Sims et al. 1994a; Faure et al. 1999; Wakelam et al. 2010, 2013). La considérable avancée expérimentale du début des années 1990 a marqué un tournant dans la compréhension de la chimie interstellaire. Sims & Smith (1995) décrivent les différents travaux de laboratoire qui ont mis en évidence la forte réactivité à très basse température de radicaux tels que CN et OH avec des réactifs associés neutres et stables. Ainsi les réactions radical-neutre se sont avérées être particulièrement rapides à basse température ($k(T) \geq 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), tant qu'elles ne présentent pas d'énergie d'activation (Smith et al. 2004) et doivent, par conséquent, être considérées avec intérêt dans la chimie interstellaire (Sims et al. 1994a,b). Par exemple, à partir du radical hydroxyle OH les réactions neutre-neutre sont à l'origine de la formation des molécules diatomiques O_2 , NO, et N_2 :



La réaction 2.12 a été étudiée entre 39 K et 142 K par technique CRESU¹¹ (Carty et al. 2006) conduisant à un taux de réaction $k = 3.5(\pm 1.0)10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Bien que le taux semble être très

11. CRESU signifie Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme. Il s'agit d'un dispositif

peu dépendant de la température pour cet intervalle de température, il existe des divergences obtenues avec d'autres résultats pour des températures légèrement plus élevées et plusieurs calculs théoriques ont tenté d'extrapoler le taux de cette réaction à plus basse température suggérant pour certains (Xu et al. 2007; Lin et al. 2008) une chute non négligeable (5.4×10^{-13} et $7.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) et pour d'autres types de calculs un taux équivalent ($\sim 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) (Lique et al. 2009; Quéméner et al. 2009). Ce dernier taux est celui recommandé par la base de donnée KIDA (présentée section 6.2.2) et celui que nous avons utilisé dans le réseau chimique développé au cours de cette thèse.

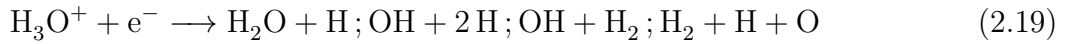
On peut également citer la formation du monoxyde de carbone, CO, par des réactions neutre-neutre entre les radicaux hydrocarbures, tels que CH et CH₂, et l'oxygène atomique neutre. Un atome particulièrement réactif dans les réactions neutre-neutre est le carbone, réagissant avec des radicaux comme O₂, et même avec des espèces non-radicalaires comme les hydrocarbures insaturés. Ce type de réactions a été étudié par technique CRESU jusqu'à des températures aussi basses que $\sim 10 \text{ K}$ (Sims 2005; Smith et al. 2006).

Les constantes de vitesse associées à ces réactions sont tout de même dix à cent fois plus faibles que celles se produisant entre ions et molécules. Ces réactions n'obéissent pas à la loi d'Arrhénius et une compréhension théorique globale de la réactivité radicalaire à basse température est encore nécessaire pour généraliser ces résultats (Sabbah et al. 2007; Shannon et al. 2013, 2014). Le calcul de constantes cinétiques pour des systèmes réactifs impliquant plus de 4-5 atomes représente un défi pour la théorie. Outre la détermination *ab initio* et l'ajustement des surfaces d'énergie potentielle, le traitement quantique complet de systèmes comportant plus de ≈ 6 degrés de liberté est prohibitif du point de vue du temps de calcul. Pour cette raison, des approximations ont été introduites par différents groupes (*e.g.* Clary et al., Klippenstein et al., Werner et al.) afin de réduire la dimensionnalité des systèmes, tout en conservant une description précise des surfaces de potentiel (barrières et états de transition). Malgré leur succès, ces approches restent en général limitées à un type de réaction, nécessitant parfois l'introduction de paramètres libres (*e.g.* les hauteurs des barrières), et ne sont pas facilement généralisables. Dans le cas des réactions rapides (*i.e.* sans énergie d'activation), l'approximation de capture fournit une approche particulièrement économique. En effet, en négligeant les effets dynamiques à courte portée, les théories s'appuyant sur cette approximation se limitent à la description des forces à longue portée, lesquelles peuvent être estimées simplement à partir de données expérimentales (sans calculs *ab initio*). La dynamique est également grandement simplifiée et ces théories ont connu un immense succès dans le cas des réactions cation-molécule (Clary 1990). Cependant, dans le cas de réactions neutres radical-molécule, cette approximation est insuffisante, comme l'ont révélé les mesures par technique CRESU effectuées depuis le début des années 1990. Ces mesures ont montré que de nombreuses réactions neutres ralentissent significativement lorsque la température augmente, en désaccord avec les théories de capture (*e.g.* Faure et al. 1999). Plusieurs travaux théoriques ont suggéré que ce désaccord proviendrait d'effets à courte portée liés à la présence de barrières de potentiel *submergées* (*e.g.* Faure et al. 2000; Sabbah et al. 2007; Faure et al. 2009). Ces effets sont ainsi négligeables à très faible énergie cinétique mais ils augmentent significativement avec la température. Leur prise en compte quantitative est difficile car l'estimation des hauteurs de barrières est très imprécise pour des systèmes à grand nombre d'atomes et d'électrons.

unique au monde développé par Bertrand Rowe à Rennes, permettant de mesurer la cinétique de réactions en phase gazeuse à très basse température. La technique implique l'expansion isentropique d'un gaz au travers d'une tuyère de Laval, produisant ainsi des écoulements supersoniques froids avec une densité uniforme et une température pouvant être significativement plus froide que celle du gaz dans son état initial. Ce processus peut durer plusieurs centaines de microsecondes, permettant ainsi d'étudier des réactions rapides. De plus, le jet de gaz froid étant isolé des parois du réacteur, les problèmes de condensation des réactifs sur celles-ci sont évités.

Recombinaison dissociative

Les réactions de recombinaisons entre ions moléculaires et électrons libres¹² sont à l'origine de la formation des espèces neutres dans le milieu interstellaire. Ce sont des réactions dissociatives et rapides, avec des constantes de vitesse cent à mille fois plus grandes que celles des réactions ion-molécule et une dépendance inverse en température, typiquement $T^{-1/2}$ (Larsson et al. 2012). Pour ce type de réaction il existe deux mécanismes possibles : (i) un processus dit *direct*, la capture d'un électron dans un état dissociatif du système neutre ; (ii) un processus dit *indirect*, la capture dans un état intermédiaire de Rydberg prédissocié. L'importance des réactions dissociatives est double : tout d'abord, elles constituent l'étape finale dans la synthèse de molécules neutres, en transformant une espèce protonée, préalablement produite *via* une série de réactions ion-neutre, en espèce non protonée. De telles séquences de réaction sont considérées comme les voies de synthèse pour une multitude de molécules interstellaires, par exemple pour la synthèse de l'eau et du radical hydroxyle (OH) en phase gazeuse, à partir de l'oxygène atomique et de l'ion H_3^+ :



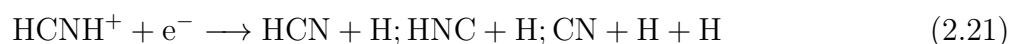
(où la voie formant OH est dominante, cf. appendice de Le Gal et al. (2014))

La synthèse des hydrures d'azote procède également *via* des recombinaisons dissociatives. En effet, comme nous le verrons plus en détail section 3.2.1, les ions NH_2^+ , NH_3^+ , et NH_4^+ se forment à partir de l'ion N^+ par réactions successives avec H_2 en suivant le schéma suivant :



(avec $n = 1 - 4$, cf. les réactions (3.7) à (3.10) section 3.2.1). Les ions hydrures d'azote ainsi formés subissent ensuite chacun une réaction de recombinaison dissociative menant à la formation des hydrures d'azote neutres (voir section 3.2.1). Les réactions de recombinaison dissociatives constituent ainsi la dernière étape des voies de formation de ces molécules. Quand la forme protonée des molécules est soumise à ce procédé c'est typiquement l'éjection d'un atome d'hydrogène qui conduit à l'espèce finale.

En second lieu, les réactions de protonation suivies de réactions de recombinaisons dissociatives sont des processus très efficaces de destruction des molécules ayant des affinités protoniques élevées, comme les nitriles. Les réactions de recombinaisons dissociatives présentent aussi des voies de formation exoénergétiques *via* lesquelles des isomères stables ou métastables (Green & Herbst 1979) se forment en proportions équivalentes, comme le cas de la réaction suivante (Mendes et al. 2012; Loison et al. 2014) :



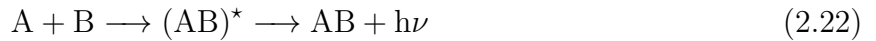
On peut noter que cette réaction possède deux voies de production possibles pouvant avoir des probabilités différentes dénommées *rapports de branchement*. Ainsi, les abondances d'espèces produites *via* des réactions possédant plusieurs canaux de production peuvent être grandement

¹². Les électrons sont les porteurs supposés majoritaires de la charge négative dans le milieu interstellaire (Bates & Herbst 1988).

affectées par les taux des réactions de recombinaisons dissociatives, d'une part, et par leurs rapports de branchements, d'autre part. C'est pourquoi la connaissance de ces deux paramètres est essentielle afin de contraindre au mieux les abondances des espèces ainsi produites. Depuis les années 1990, des expériences en anneaux de stockage ont permis d'effectuer des mesures expérimentales à ~ 10 K permettant de déterminer les taux de ces réactions mais pas toujours leurs rapports de branchements (Florescu-Mitchell & Mitchell 2006; Larsson et al. 2012).

Association radiative

Les réactions d'associations radiatives apparaissent le plus souvent en l'absence de voie de réaction exoénergétique. Il s'agit de l'association directe entre deux réactifs, avec désexcitation de la molécule formée par émission d'un photon :



Pour que ce type de processus ait lieu, la molécule excitée doit nécessairement posséder des transitions permises avec le niveau fondamental. Pour la molécule H_2 , qui n'a pas de dipôle, le mécanisme d'association radiative est inefficace (cf. section 2.2.1).

Bien que ce type de réactions ait été étudié en laboratoire (*e.g.* Gerlich & Horning 1992) la plupart des expériences ont été faites à des densités trop élevées rendant dominantes les associations ternaires, pour lesquelles les collisions avec le gaz ambiant stabilisent le complexe. Une grande variété de traitements statistiques, comme la théorie d'espace de phase, a été utilisée pour étudier à la fois les associations radiatives et ternaires (Bates & Herbst 1988; Herbst 2006). Ainsi les études théoriques et expérimentales faites sur les réactions d'associations radiatives (Bates & Herbst 1988; Gerlich & Horning 1992; Herbst 2006; Vuitton et al. 2012) ont permis de déterminer que leurs taux de réactions augmentent avec la taille des réactifs et diminuent avec la température (avec typiquement des valeurs de l'ordre $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, par exemple pour $C^+ + H_2 \longrightarrow CH_2^+ + h\nu$, cf. Vuitton et al. 2012).

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai ainsi présenté les principaux types de processus chimiques en jeu dans les nuages sombres considérés dans la suite de cette thèse. Nous avons également brièvement décrit les différentes manières d'estimer leurs constantes de vitesse à partir de la disponibilité de preuves expérimentales et théoriques. L'estimation des incertitudes sur ces taux de réactions sera discutée au chapitre 6. Il convient tout de même déjà de souligner que la fraction des processus pour lesquels les coefficients de réactions ont été mesurés ou calculés aux basses températures, qui prévalent dans les cœurs froids, est extrêmement faible (typiquement $< 10\%$). En outre, pour les réactions ayant plusieurs voies de production, les rapports de branchement de ces différents canaux sont très rarement mesurés. Par conséquent, les valeurs des constantes de vitesse de réaction incluses dans les modèles astrochimiques sont le fruit d'une combinaison entre l'expérience et la théorie, bien que dans de nombreux cas importants aucun travail expérimental ou théorique n'ait été effectué. L'intuition chimique, guidée par la connaissance de réactions chimiquement apparentées, est alors souvent la seule façon d'estimer un taux de réaction.

Si la constante de vitesse pour une réaction n'est pas négligeable aux faibles températures du milieu interstellaire froid, la valeur de γ dans l'équation 2.8 (section 2.2.2) doit être négative, nulle, ou au moins très proche de zéro. En termes théoriques, cela signifie qu'il ne doit pas y avoir d'importante barrière de potentiel sur le chemin de réaction menant des réactifs aux produits. D'une manière générale, la valeur du taux d'une réaction est susceptible de refléter la capacité de l'attraction à longue distance entre les réactants pour les mettre en contact. Une

deuxième exigence fondamentale est qu'il existe un chemin électroniquement permis (ou du moins non fortement interdit) conduisant des réactifs aux produits.

En dernier lieu, on notera que la dépendance des taux de réaction à la température cinétique T du gaz, illustre l'ambivalence de la modélisation de la chimie interstellaire qui peut être à la fois une fin et un moyen : d'une part connaissant T , il est possible de comparer les abondances chimiques modélisées à celles déduites des observations, et voir ainsi si le réseau chimique est correct ; d'autre part, connaissant le réseau chimique, la modélisation de la chimie peut permettre de contraindre la valeur de la température cinétique.

Chapitre 3

La chimie interstellaire de l'azote

Contents

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | Pourquoi l'azote ? État des lieux avant la thèse | 35 |
| 3.1.1 | Intérêt | 35 |
| 3.1.2 | Réservoirs | 39 |
| 3.1.3 | Observations <i>vs</i> modélisations : divergences des abondances | 42 |
| 3.2 | Modélisation de la chimie des hydrures d'azote | 44 |
| 3.2.1 | Processus de formation des hydrures d'azote | 45 |
| 3.2.2 | Importance des expériences | 47 |
| 3.3 | Influence du rapport o/p de H₂ | 49 |
| 3.3.1 | Le rapport o/p de H ₂ | 49 |
| 3.3.2 | Thermalisation du rapport o/p de H ₂ | 52 |
| 3.3.3 | Écart à l'état thermodynamique du rapport o/p de H ₂ | 55 |
| 3.3.4 | Rôle clé de la réaction $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ | 56 |
| 3.4 | Chimie <i>ortho/para</i> des hydrures d'azote | 57 |
| 3.5 | Conclusion | 59 |

3.1 Pourquoi l'azote ? État des lieux avant la thèse

3.1.1 Intérêt

L'azote, en abondance le sixième élément de notre Univers proche (après l'hydrogène, l'hélium, le carbone, l'oxygène et le néon, Nieva & Przybilla 2012), possède un spin nucléaire $I = 1$ qui joue un rôle crucial dans la spectroscopie des molécules azotées (induisant une structure hyperfine). Depuis la découverte de l'ammoniac *via* ses raies d'inversion dans le centimétrique (Cheung et al. 1968), l'azote est aujourd'hui observé dans 68 espèces chimiques présentées en Table 3.1. La plupart de ces molécules azotées ont été détectées *via* leurs transitions rotationnelles en phase gazeuse, dans des environnements interstellaires variés au sein de notre galaxie et aussi dans des galaxies plus lointaines, du milieu diffus (Liszt & Lucas 2001, cf. Table 3.1) au cœurs pré-stellaires (Bergin & Tafalla 2007) et disques protoplanétaires (Dutrey et al. 2007). Table 3.1 on constate que ces espèces vont des molécules diatomiques (comme CN ou encore NH) aux molécules complexes, par exemple, pour ces dernières, observées dans des régions de formations d'étoiles (Herbst & van Dishoeck 2009). Les espèces azotées constituent ainsi des sondes utiles de la physico-chimie du milieu interstellaire pour un large panel de conditions physiques. Par exemple, les raies d'inversion de l'ammoniac permettent de sonder la température dans les nuages moléculaires (Ho & Townes 1983; Maret et al. 2009), les raies rotationnelles

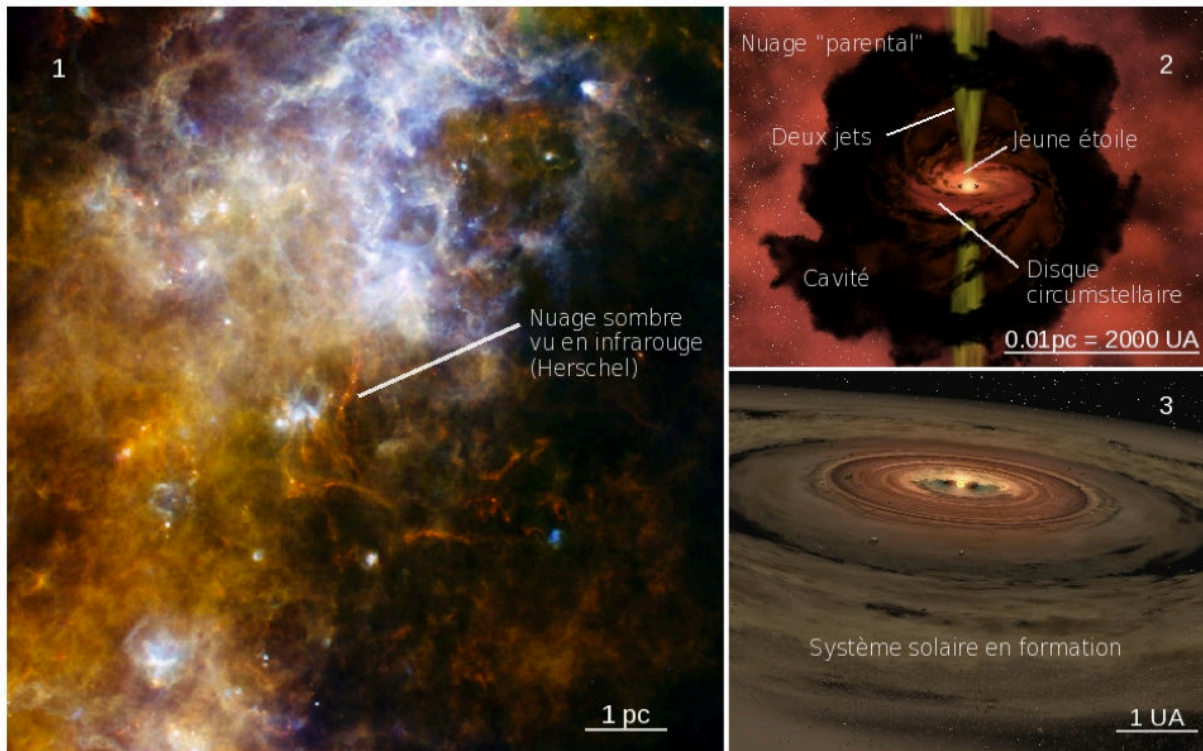


FIGURE 3.1 – Illustration simplifiée du processus de formation stellaire (Hily-Blant, projet CIBLE 2011 « La chimie interstellaire de l'azote »).

du diazénylium, N_2H^+ , et son isotopologue deutéré, N_2D^+ , peuvent être utilisées pour sonder les régions denses ($n \gtrsim 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Pagani et al. 2007; Crapsi et al. 2007). En outre, dans le gaz interstellaire diffus, les raies d'absorption de CN ont permis la première estimation de la température du CMB (Thaddeus 1972). En raison de sa sensibilité à l'effet Zeeman et de sa structure hyperfine, CN est également un outil puissant pour mesurer l'intensité du champ magnétique dans les régions denses (Crutcher 2012). Par ailleurs, en tant que composé essentiel à la vie sur Terre, la forme initiale sous laquelle se trouvait l'azote lors de la formation de notre planète suscite également beaucoup d'intérêt (Geiss & Bochsler 1982; Hashizume et al. 2000; Jehin et al. 2009; Marty et al. 2010, 2011; Mumma & Charnley 2011; Daranlot et al. 2012).

L'explication de la présence d'azote dans les objets du système solaire (Soleil, planètes, comètes, astéroïdes) requiert une connaissance approfondie de sa chimie dans les conditions physiques le long d'une séquence qui conduit le gaz du milieu interstellaire jusqu'à la nébuleuse solaire. Les conditions physiques varient énormément au cours du processus de formation stellaire. La séquence débute dans les nuages moléculaires, caractérisés par une faible densité ($n \sim 10^2 \text{ cm}^{-3}$), qui abritent des nuages sombres (cf. section 1.3.3) dont la densité est significativement supérieure ($n \sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$) (étape 1 sur la figure 3.1). Les étoiles se forment au sein de ces nuages sombres ou cœurs pré-stellaires, qui vont se contracter. Au-delà d'un certain seuil ($n > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), une proto-étoile se forme au centre, et développe de puissants jets de matière qui contribuent à évacuer la matière du cocon (étape 2). Lorsque sa masse devient supérieure à celle de l'enveloppe parentale, la proto-étoile devient étoile. Elle est encore entourée d'un disque de gaz et de poussière appelé disque protoplanétaire, en rotation autour de la jeune étoile. Ce disque évolue et forme la nébuleuse solaire (étape 3) et fournira la matière dont sont constituées les planètes. Cette séquence évolutive permet d'appréhender la complexité de la question de l'origine du système Solaire et de celle de la vie sur Terre, l'objectif étant de tracer l'évolution de la composition du gaz, tout au long du processus de formation stellaire et planétaire au cours duquel les conditions physiques varient de façon extrême.

Cependant, comme nous le verrons section 3.1.2, on ne sait toujours pas exactement sous quelles formes majoritaires se trouve l'azote aux différentes étapes de l'évolution du gaz du milieu interstellaire jusqu'à la nébuleuse solaire (cf. section 1.4) : sous forme atomique, moléculaire, ou bien piégé au sein de molécules et/ou dans les manteaux de glace à la surface de grains de poussières ? Observer et modéliser cette chimie dans les systèmes planétaires et les proto-étoiles semble ainsi fondamental pour comprendre non seulement l'origine de l'azote en soi, mais aussi celle des molécules essentielles à la vie dans notre système solaire.

TABLE 3.1 – Espèces azotées détectées à ce jour[†] en phase gazeuse dans le milieu interstellaire

| | Nombres d'atomes | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------|--|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| CN | HCN | NH ₃ | HC ₃ N | CH ₃ CN | CH ₃ NH ₂ | NH ₂ CH ₂ CN | CH ₃ CH ₂ CN | CH ₃ CH ₂ CN | CH ₃ C ₅ N | HC ₉ N | C ₃ H ₇ CN | HC ₁₁ N | |
| NS | HNC | HNCO | CH ₂ NH | NH ₂ CHO | HC ₅ N | CH ₃ C ₃ N | HC ₇ N | | | | | | |
| NO | N ₂ H ⁺ | HNCS | NH ₂ CN | CH ₃ NC? | CH ₂ CHCN | CH ₂ CCHCN | CH ₃ CONH ₂ | | | | | | |
| PN | HNO | C ₃ N | CH ₂ CN | HC ₃ NH ⁺ | | CH ₃ CHNH | | | | | | | |
| NH | MgNC | HNCH ⁺ | HC ₂ NC | C ₅ N | | | | | | | | | |
| SiN | NH ₂ | HC ₂ N | HNC ₃ | HC ₄ N | | | | | | | | | |
| N ₂ | N ₂ O | H ₂ CN | CNNHO | CH ₂ CNH | | | | | | | | | |
| CN ⁻ | NaCN | HCNO | HNCNH | C ₅ N ⁻ | | | | | | | | | |
| NH ⁺ ? | MgCN | HOCN | NH ₃ D ⁺ | E-NHCHCN | | | | | | | | | |
| NO ⁺ ? | SiCN | C ₃ N ⁻ | | | | | | | | | | | |
| | AlNC | HSCN | | | | | | | | | | | |
| | SiNC | | | | | | | | | | | | |
| | KCN | | | | | | | | | | | | |
| | FeCN | | | | | | | | | | | | |
| | CCN | | | | | | | | | | | | |

[†] Table construite à partir du site web « The Astrochymist », incluant différents isomères (*e.g.* HCN et HNC) mais ne tenant pas compte des différents isotopologues (on trouve N₂H⁺ mais pas N₂D⁺). Les points d'interrogation signifient qu'il s'agit de détections à confirmer.

3.1.2 Réservoirs

Le réservoir de l'azote dans le milieu interstellaire n'a toujours pas été précisément identifié et est ainsi sujet à controverse. Dans les nuages moléculaires denses les espèces azotées détectées ne rendent compte que d'une infime fraction de l'abondance cosmique totale de l'azote interstellaire, $n(\text{N})/n_{\text{H}} \sim 8 \times 10^{-5}$ (cf. Table 3.2). Table 3.2, on voit que l'ammoniac et le monoxyde d'azote, NO, semblent être les espèces les plus abondantes dans les cœurs pré-stellaires et les enveloppes froides (avec des abondances fractionnelles typiques de l'ordre $\approx 10^{-8} - 10^{-9}$), devant les nitriles CN, HCN, HNC et HC₃N et l'ion N₂H⁺ qui ont des abondances fractionnelles plutôt comprises entre quelques 10^{-11} et quelques 10^{-10} dans ces milieux denses et froids. La Table 3.2 montre également que l'ammoniac semble être l'espèce azotée majoritaire dans les comètes et les cœurs chauds (avec une abondance fractionnelle de l'ordre de 10^{-7}). Ainsi, d'après la Table 3.2, le réservoir de l'azote semble être soit sous forme non détectable dans le gaz, probablement sous forme atomique (N) ou moléculaire (N₂) (Herbst & Klemperer 1973; Flower et al. 2006a), soit déplété à la surface des grains (Daranlot et al. 2012).

Bien que l'azote atomique soit observé *via* des raies d'absorption dans le domaine UV (Nieva & Przybilla 2012), et qu'à ce jour une seule détection de l'azote moléculaire ait été faite en absorption dans l'ultraviolet lointain (en absorption à l'avant plan du continuum émis par l'étoile HD 124314, Knauth et al. (2004)¹, cf. Table 3.2), permettant ainsi d'accéder à ses transitions électroniques, aucune de ces deux formes n'est observable dans les régions denses et froides. En effet, N₂ étant une molécule diatomique homonucléaire, donc apolaire, elle ne peut être détectée par spectroscopie infrarouge ou par l'intermédiaire de transitions millimétriques. La détermination des abondances de N et N₂ est alors indirecte et repose sur l'observation d'autres molécules azotées. Par exemple, Womack et al. (1992) et Maret et al. (2006) ont conclu d'après des observations en direction de nuages sombres de N₂H⁺ (molécule fille de N₂, cf. réseau schématique figure 3.2) que l'azote atomique est probablement le réservoir dominant de l'azote en phase gazeuse de ces régions denses et froides. De plus, dans les cœurs pré-stellaires où le gaz a des densités $n \gtrsim 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Hily-Blant et al. (2010b) ont déduit une limite supérieure indirecte sur l'abondance en phase gazeuse de l'azote atomique suggérant que l'azote serait principalement caché dans les glaces revêtant les grains de poussière. Plus récemment, l'hypothèse selon laquelle N ou N₂ constitue le réservoir de l'azote a été remise en cause. Daranlot et al. (2012) ont montré que l'azote gazeux est principalement atomique dans les nuages denses, mais que le réservoir dominant de l'azote est susceptible d'être plutôt piégé à la surface des grains sous forme d'ammoniac. Néanmoins, ces auteurs soulignent que la quantité d'ammoniac prédite par leurs modèles gaz-grain est bien supérieure aux quantités observées dans les nuages sombres. Certains de leurs modèles prédisent en effet que 45% de l'azote élémentaire se trouve sous forme d'ammoniac dans les glaces, soit plus de dix fois la valeur supérieure de $\sim 3.5\%$ ², déduite des observations de Bottinelli et al. (2010) (en direction de 24 des 41 objets stellaires jeunes de faible masse (YSOs)), bien plus que la quantité d'ammoniac observée en direction de nuages sombres (tels que IC 5146, $\sim 3\%$ de l'azote élémentaire, Chiar et al. (2011)) et également bien plus grande que celles observées dans les comètes (soit 0.1–0.9 % comparé à l'azote élémentaire, d'après les valeurs de 0.2 – 1.4 % relatives à H₂O dans les glaces (Mumma & Charnley 2011)). En outre, à ce jour N₂ n'a toujours pas été détecté dans les glaces

1. La densité de colonne qu'ils trouvent pour N₂ est un ordre de grandeur supérieure aux prédictions de Li et al. (2013) faites pour des nuages translucides, prenant en compte la photo-dissociation de N₂. Les divergences entre les observations et les prédictions des modèles suggèrent que la chimie de l'azote dans de tels environnements, diffus à translucides, reste mal comprise.

2. Cette valeur a été obtenue en considérant la limite supérieure de l'abondance moyenne de NH₃ dans les glaces relative à l'eau ($5.5\% \pm 2.0\%$) obtenue par Bottinelli et al. (2010), en supposant $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{H}} = 5 \times 10^{-5}$ (Pontoppidan et al. 2004; Boogert et al. 2004), et pour la valeur cosmique de l'abondance élémentaire relative à l'hydrogène nucléique d'azote, 8×10^{-5} .

(Sandford et al. 2001). Pour toutes ces raisons, la détermination du réservoir de l'azote dans les nuages sombres demeure, encore à ce jour, une question ouverte.

TABLE 3.2 – Abondances fractionnelles, relatives à n_{H} , des espèces azotées majoritaires détectées à ce jour

| Espèces | cosmiques | milieu diffus | cœurs pré-stellaires | IRDCs | enveloppe froide | cœurs chauds | Orion | Hale - Bopp |
|-------------------------------|-----------|---------------------|----------------------|------------|------------------|-----------------|-----------|-------------|
| | | | L134N/L183 | L1544 | IRAS 16293-2422 | IRAS 16293-2422 | Orion | Hale - Bopp |
| N | $8(-5)^b$ | $7(-5)^c$ | – | – | – | – | – | – |
| N ₂ | – | $2(-8)^c$ | – | – | – | – | – | – |
| NO | – | $\sim 7(-8)^d$ | $1(-8)^g$ | $4(-9)^g$ | – | – | – | – |
| CN | – | $5(-9) - 2(-8)^e$ | $4(-10)^g$ | $1(-9)^g$ | $4(-11)^h$ | – | – | – |
| HCN | – | $5(-10) - 3(-9)^e$ | $2(-10)^g$ | $6(-10)^g$ | $5(-10)^h$ | – | $2(-7)^k$ | $5(-8)^l$ |
| HNC | – | $1(-10) - 5(-10)^e$ | $5(-10)^g$ | $1(-9)^g$ | $3.5(-11)^h$ | – | – | $1(-8)^l$ |
| HC ₃ N | – | – | $2(-10)^h$ | $8(-10)^j$ | $< 5(-11)^h$ | $5(-10)^h$ | $1(-9)^k$ | $5(-9)^l$ |
| CH ₃ CN | – | $< 2(-11)^e$ | $< 2(-10)^h$ | – | $< 4(-11)^h$ | $4(-9)^h$ | $1(-8)^k$ | $5(-9)^l$ |
| HNCO | – | – | – | – | – | $4.5(-9)^h$ | $3(-9)^k$ | $2.5(-8)^l$ |
| N ₂ H ⁺ | – | $< 2(-12)^e$ | $8(-11)^{g,i}$ | $1(-10)^g$ | $1(-9)^o$ | – | – | – |
| NH | – | $5.9(-9)^f$ | – | – | $7(-9)^h$ | – | – | – |
| NH ₂ | – | $3.4(-9)^f$ | – | – | $3(-9)^h$ | – | – | – |
| NH ₃ | – | $2.6(-9)^f$ | $2(-9)^n$ | – | $5(-8)^h$ | – | $4(-7)^k$ | $1.5(-7)^m$ |

^a Les nombres entre parenthèses représentent les puissances de dix; ^b Savage & Sembach (1996), Nieva & Przybilla (2012); ^c Abondances déduites de Knauth et al. (2004) avec comme densité de colonne de N₂ $N(\text{N}_2) = 4.6(13) \text{ cm}^{-2}$, plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celle de l'azote atomique ($2.0(17) \text{ cm}^{-2}$), indiquant que l'azote est principalement atomique. L'extinction visuelle totale, A_V étant de 1.5 mag et $N(\text{H}) = 2.8(21) \text{ cm}^{-2}$, en supposant les propriétés standards de grains on peut utiliser la relation de conversion empirique : $N(\text{H}_2)/A_V = 9.4(20) \text{ cm}^{-2} \text{ mag}^{-1}$ (Bohlin et al. 1978), pour en déduire les abondances de la table; ^d En utilisant la valeur moyenne en direction de ζ Oph $N(\text{NO}) = 1.1(14) \text{ cm}^{-2}$ donné dans Tarafdar & Dalgarno (1990) avec $\log N(\text{H}) = 21.15$ extrait de la table 5 de Jenkins (2009); ^e Extrait de la table 2 de Liszt & Lucas (2001); ^f Abondances communiquées par Carina Persson obtenues avec les densités de colonne dérivées en direction du gaz de W31C (en utilisant ROP de $\text{NH}_3 = 0.7$ et un ROP de $\text{NH}_2 = 2.3$) suivantes : $N(\text{NH}) = 1.9(14) \text{ cm}^{-2}$; $N(\text{NH}_2) = 1.1(14) \text{ cm}^{-2}$; $N(\text{NH}_3) = 8.5(13) \text{ cm}^{-2}$ et $N(\text{H}_2) = 1.6(22) \text{ cm}^{-2}$ (estimée à partir de CH); ^g Extrait de la table 3 de Hily-Blant et al. (2010b), les abondances de NO provenant de Akyilmaz et al. (2007). ^h Schöier et al. (2002); ⁱ En accord avec les abondances fractionnelles de la table 2 de Pagnani et al. (2009); ^j Extrait de la table 15 de Jørgensen et al. (2004c); ^k Déduites des observations de Hily-Blant et al. (2010a) et revues comme décrit dans l'appendice A de l'article Le Gal et al. (2014); ^l Extrait de la table 1 de van Dishoeck & Blake (1998); ^m Extrait de Bockelée-Morvan et al. (2000) pour la comète Hale-Bopp à 1 AU, en supposant que $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-5}$. Biver et al. (2007); ⁿ Crapsi et al. (2012); ^o Sanhueza et al. (2012).

3.1.3 Observations *vs* modélisations : divergences des abondances

L'une des preuves de notre incompréhension de la chimie interstellaire de l'azote est apparue avec la détection de l'imidogène (NH), en absorption le long de la ligne diffuse pointant vers ζ Perseus, par Meyer & Roth (1991) : l'abondance observée était largement supérieure ($\times 40$) aux prédictions des modèles chimiques en phase gazeuse de l'époque (van Dishoeck & Black 1988a). Les observations de Turner (1995) en direction de petits nuages moléculaires de Clemens-Barvainis remirent aussi en question les modèles de la chimie de l'azote qui sous-estimaient également l'abondance de l'ammoniac. S'ensuivit alors l'hypothèse d'une chimie hétérogène catalysée par les grains de poussière interstellaire pour expliquer la différence d'abondance entre modèles chimiques en phase-gazeuse et observations du milieu diffus (Meyer & Roth 1991; Wagenblast et al. 1993; O'Neill et al. 2002). Cependant, aucun modèle gaz-grain robuste de chimie de l'azote n'a été proposé depuis. L'amidogène (NH₂) fut également observée pour la première fois par van Dishoeck et al. (1993) en absorption dans du gaz dense en direction de Sagittarius B2 (Sgr B2). Cette source a également été étudiée avec le satellite ISO (*Infrared Space Observatory*) par Goicoechea et al. (2004) qui ont déduit un rapport d'abondances NH : NH₂ : NH₃ \approx 1 : 10 : 100, incompatible avec la valeur NH₂ : NH₃ $<$ 3 prédite pour des conditions de nuage sombre par Millar et al. (1991). Malheureusement, Sgr B2 étant une source complexe incluant des chocs dynamiques, il est difficile de modéliser la chimie qui s'y déroule. Le rapport NH : NH₂ : NH₃ mesurés dans Sagittarius B2 n'est donc certainement pas représentatif des conditions des nuages sombres et froids, et la chimie des hydrures d'azote dans ces milieux demeure encore largement inexplorée.

D'autres observations de NH (Crawford & Williams 1997; Weselak et al. 2009) ainsi que de nouvelles observations effectuées à haute résolution spectrale grâce à l'instrument HIFI³ à bord du satellite *Herschel* dans les environnements diffus à translucides, ont confirmé le désaccord en l'étendant aux hydrures d'azote NH₂ et NH₃ dans le gaz diffus (Persson et al. 2010, 2012a).

L'observatoire spatial *Herschel* a en effet permis l'ouverture d'une nouvelle fenêtre spectroscopique fournissant des données inédites à propos de molécules clés dans la chimie interstellaire de l'azote (Hily-Blant et al. 2010a; Bacmann et al. 2010; Persson et al. 2010, 2012a) confirmant l'incomplétude de notre connaissance de cette chimie. Les observations ainsi obtenues ont, par exemple, permis la détermination d'un rapport *ortho/para* de l'ammoniac de ~ 0.7 lui aussi en désaccord avec la chimie standard de l'azote (Persson et al. 2012a). En outre, l'accès à la haute résolution spectrale a permis la détection des transitions rotationnelles fondamentales des hydrures NH, NH₂ et NH₃, résultat déjà important en soi, et qui a propagé notre incompréhension de la chimie de l'azote aux nuages sombres (Bacmann et al. 2010; Hily-Blant et al. 2010a), dans le cadre du programme clé de temps garanti CHESS (Ceccarelli et al. (2010), cf. chapitre 4). Les raies d'absorption résultant des niveaux de rotation de basse énergie de ces hydrures ont conduit Hily-Blant et al. (2010a) à déduire une nouvelle contrainte observationnelle fondée sur les rapports d'abondances des hydrures d'azote en direction de la proto-étoile IRAS 16293-2422 (présentée chapitre 4) estimés à NH : NH₂ : NH₃ = 5 : 1 : 300. Ces rapports n'étaient pas reproduits par les modèles de l'époque, calculés pour un gaz à une température de 10 K et une densité de gaz de 10^4 cm^{-3} (Hily-Blant et al. 2010a). Par ailleurs, l'une des questions fondamentales concernant la chimie de l'azote a pendant longtemps été de savoir comment l'ammoniac, en tant que première molécule polyatomique abondante détectée, se forme dans les nuages denses. Herbst et al. (1987) fut l'un des premiers à suggérer que la synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse *via* la réaction $\text{N}^+ + \text{H}_2$ suivie d'hydrogénations successives jusqu'à la formation de l'ion ammonium NH₄⁺, puis de réactions de recombinaisons dissociatives (voir section 3.2.1 et 3.2.1), était suffisamment efficace pour reproduire les quantités d'ammo-

3. L'instrument HIFI (pour *Heterodyne Instrument for the Far-Infrared*, soit instrument hétérodyne pour l'infrarouge lointain), est aussi décrit plus en détails chapitre 4.

niac observées. Toutefois, Dislaire et al. (2012), en reconsidérant les données expérimentales disponibles pour la réaction $N^+ + H_2$, ont obtenu un nouveau taux significativement inférieur à basse température à, d'une part, celui proposé par Le Boulot (1991), et d'autre part à la valeur critique inférée, $\sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, par Herbst et al. (1987) pour expliquer les abondances observées d'ammoniac. L'efficacité de la synthèse en phase gazeuse de l'ammoniac par rapport à l'hydrogénation de l'azote atomique à la surface des grains de poussière est ainsi demeurée une question ouverte (*e.g.* Tielens & Hagen 1982; D'Hendecourt et al. 1985; Charnley & Rodgers 2002; Hidaka et al. 2011). Les contraintes observationnelles sur la quantité d'ammoniac renfermées dans les glaces enrobant les grains de poussière sont rares du fait que la fonction de vibration N-H à $2.95 \mu\text{m}$ est fortement contaminée par l'épaisse bande d'eau glacée à $3 \mu\text{m}$. Quoi qu'il en soit, les observations dans les jeunes régions de formation d'étoiles de NH_3 dans les glaces indiquent qu'une abondance d'environ 5% relativement à celle de l'eau dans les glaces semble être une bonne approximation (Bottinelli et al. 2010), comme discuté précédemment, section 3.1.2.

La divergence entre modèles et observations de la chimie interstellaire de l'azote ne concerne pas que les hydrures d'azote, elle touche également les nitriles. Le rapport d'abondances $CN : HCN \sim 2$ observé en direction de différents nuages sombres sans étoiles, est sous-estimé par les modèles de Hily-Blant et al. (2010b). Le rapport d'abondances $HCN : HNC$ défie également notre compréhension. Ces deux isomères sont les produits de la recombinaison dissociative de $HCNH^+$ (cf. réaction (2.21)), avec des rapports de branchements égaux (Mendes et al. 2012; Loison et al. 2014). Le rapport d'abondances $HCN : HNC$ prédit devrait donc être proche de l'unité (Herbst et al. 2000), comme vu section 2.2.2. Cependant, les rapports observés, montrent une grande dispersion autour de l'unité (Hirota et al. 1998; Graninger et al. 2014), avec parfois $HCN : HNC < 1$, ce qui pourrait refléter la possibilité de différentes voies de formation pour ces molécules. Table 3.2 on voit, effectivement, que ce rapport vaut ~ 14 dans les enveloppes froides de proto-étoiles comme celle de la proto-étoile de faible masse IRAS 16293-2422, puis ~ 5 dans les nuages diffus et dans les comètes, et tombe jusqu'à 0.4 dans les cœurs pré-stellaires. Cependant cette dernière valeur est certainement à revoir à la hausse au vu des dernières études faites sur HCN et HNC. En effet, Hily-Blant et al. (2010b), comme leurs prédécesseurs, ont calculé les abondances en supposant une excitation identique pour HCN et HNC. Or, il a récemment été montré que l'excitation rotationnelle de HNC par H_2 est significativement différente de celle de HCN, avec des règles de propension collisionnelle inversées (Sarrasin et al. 2010; Dumouchel et al. 2011; Vera et al. 2014). Ainsi, comme montré par Padovani et al. (2011) dans trois cœurs pré-stellaires, la prise en compte des effets d'excitation conduit à des rapports $HCN : HNC \sim 1$, comme attendu. La mise à jour de la chimie par Loison et al. (2014) a également confirmé ce résultat.

In fine, l'incohérence entre modèles et observations s'est ainsi suffisamment généralisée pour qu'elle justifie une révision complète de la chimie interstellaire de l'azote pour répondre à la question suivante : « Où se trouve l'azote dans le milieu interstellaire, sous quelle forme ? Que devient-il au cours de la formation stellaire et planétaire ? » La résolution de cette question ambitieuse ne peut se faire que par étapes dont une, essentielle, est de connaître la chimie de l'azote au cours des différentes conditions physiques qui se succèdent des nuages moléculaires à la formation stellaire (cf. section 3.1.1). Mon sujet de thèse s'est concentré sur l'étude des conditions de la première étape de cette séquence : revisiter la chimie de l'azote à la lumière des nouvelles observations obtenues avec le satellite *Herschel* (lancé par l'Agence Spatiale Européenne en 2009). Face à l'importance de cette tâche, notre approche a consisté à se concentrer sur des conditions physiques particulières, celles des nuages sombres, à l'aide d'une stratégie pluridisciplinaire s'appuyant sur la triple compétence d'observation, de modélisation et de théorie, de l'équipe d'Astrophysique Moléculaire de l'IPAG au sein de laquelle j'ai préparé cette thèse.

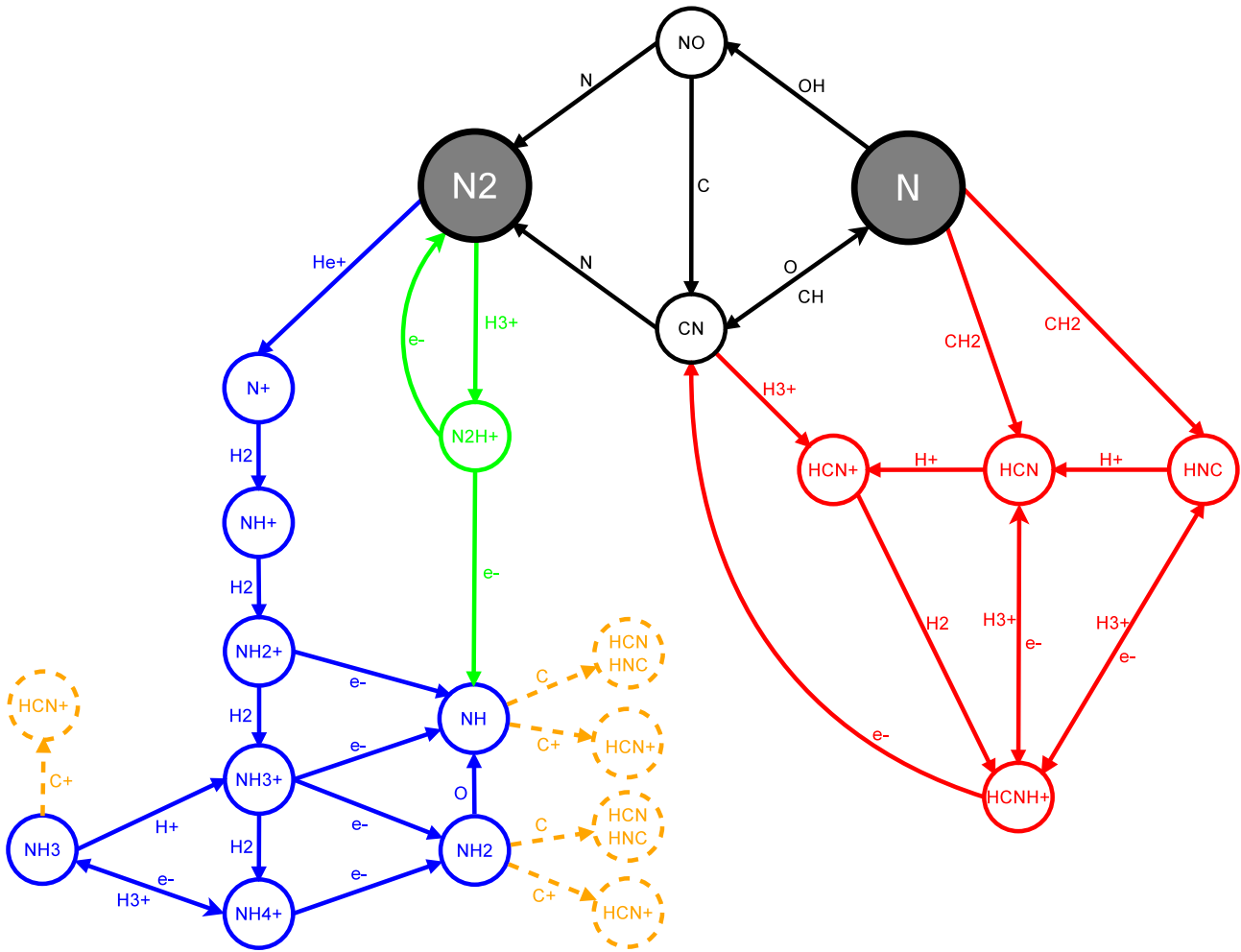


FIGURE 3.2 – Cette figure représente les principales réactions en phase gazeuse impliquées dans les premières étapes de la chimie interstellaire de l'azote dans les nuages sombres. Les hydrides d'azote (en bleu, à gauche) et les nitriles (en rouge, à droite) ont été clairement distingués. La principale voie de formation de NH est également mise en évidence (en vert). Les voies de réactions chimiques des hydrides d'azote aux nitriles, efficaces pour des intervalles spécifiques du rapport C/O, sont aussi représentées (en pointillés oranges). (Le Gal et al. 2014)

3.2 Modélisation de la chimie des hydrides d'azote

La chimie dans les régions denses du milieu interstellaire est une chimie efficacement protégée des photons UV par les poussières interstellaires et la forte densité d'hydrogène moléculaire. La modélisation de la chimie interstellaire nécessite l'utilisation d'un réseau de réactions chimiques, *i.e.* un choix d'espèces et de réactions avec les taux associés (comme nous le verrons au chapitre 6). Le choix des réactions du réseau est souvent fondé sur les taux de ces réactions eux-mêmes, privilégiant les réactions cinétiquement dominantes. Un schéma analytique des premières étapes de la chimie interstellaire de l'azote dans les nuages sombres, à basse température (~ 10 K), est résumé figure 3.2 soulignant que les molécules azotées peuvent quasiment être divisés en deux familles chimiques distinctes : celle des nitriles (qui portent le groupe fonctionnel -CN) et celles des porteurs de la fonction (-NH). La première famille dérive de l'azote atomique tandis que la dernière est formée *via* l'ion N⁺, qui est le produit de l'ionisation dissociative de N₂.

3.2.1 Processus de formation des hydrures d'azote

Chimie neutre-neutre

La particularité de la chimie des hydrures d'azote est qu'elle est lente du fait de ses premières étapes. Elle commence en effet par une série de réactions neutre-neutre permettant de convertir l'azote atomique en azote moléculaire principalement *via* les deux mécanismes suivants (Pineau des Forêts et al. 1990; Hily-Blant et al. 2010b) (cf. figure 3.2) :



et



Cette première étape lente de la chimie interstellaire de l'azote a de profondes conséquences sur la cinétique de la chimie interstellaire de l'azote car les taux de réactions neutre-neutre sont typiquement dix à cent fois plus faibles que les taux de Langevin caractéristiques des réactions ion-neutre. C'est pourquoi la synthèse des hydrures d'azote, dans les conditions de régions denses et froides, est considérée comme un processus lent comparativement aux formations des hydrures de carbone ou d'oxygène qui se font directement *via* des réactions ion-neutre ($\text{C} + \text{H}_3^+ \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2$ et $\text{O} + \text{H}_3^+ \longrightarrow \text{OH}^+ + \text{H}_2$, respectivement).

En effet, le potentiel d'ionisation de N (14.53 eV) étant supérieur à celui de l'hydrogène (13.6 eV) celui-ci ne peut être directement ionisé par le rayonnement UV du fait de l'importante extinction visuelle ($A_V > 3$ mag) dans ces milieux. De plus, contrairement à la chimie du carbone et de l'oxygène, l'affinité protonique de N (3.55 eV) étant inférieure à celle de H_2 (4.38 eV), la réaction de protonation de N par l'ion H_3^+ : $\text{N} + \text{H}_3^+ \longrightarrow \text{NH}^+ + \text{H}_2$ est endoénergétique. Par conséquent, cette réaction ne peut pas jouer le rôle crucial de ses analogues dans la chimie du carbone et de l'oxygène. De plus, Herbst et al. (1987) ont montré que la voie alternative exoénergétique $\text{N} + \text{H}_3^+ \longrightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$ présente une importante barrière d'activation. Ainsi, depuis Adams et al. (1984), la principale voie de production de l'ion N^+ est supposée être la réaction entre l'azote moléculaire et l'ion He^+ :



la réaction $\text{N} + \text{He}^+ \longrightarrow \text{N}^+ + \text{He}$ est sans doute peu efficace par comparaison avec la réaction $\text{H} + \text{He}^+ \longrightarrow \text{H}^+ + \text{He}$ ($k = 1.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Anicich 2003) et est négligée ici.

L'étape de conversion de l'azote atomique en azote moléculaire est donc fondamentale pour la chimie interstellaire des hydrures d'azote dans les conditions de nuages sombres car elle permet d'obtenir la production efficace de l'ion N^+ qui va alors pouvoir initier une chimie ion-neutre, plus rapide.

Chimie ion-neutre

Le rôle des processus ioniques dans les nuages sombres est crucial car H_2 est la molécule neutre la plus abondante dans la phase gazeuse et malheureusement, aucun atome neutre (hors le fluor, cf. Larsson et al. 2012) ne peut subir des réactions exoénergétiques avec H_2 pour

former une molécule diatomique par clivage de la liaison H-H en atomes d'hydrogène distincts. Les réactions ioniques avec H₂ telles que :



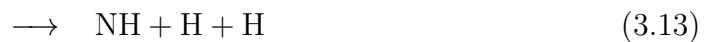
peuvent également être lentes à basse température (Adams et al. 1984). En effet, cette réaction possède une faible barrière énergétique comprise dans l'intervalle 130 – 380 K (Gerlich 1993), avec un consensus qui tend maintenant vers 200 K (*e.g.* Gerlich 2008). Son taux de réaction est, par conséquent, beaucoup plus faible aux températures des nuages interstellaires (~ 10 K) qu'à 300 K (Luine & Dunn 1985; Gerlich 1993, 2008). De telles endoénergéticités ne sont pas rares pour les réactions d'abstractions d'hydrogène. Cependant, il a été démontré que dans les chocs des vitesses relatives jusqu'à 5 km s⁻¹ peuvent être atteintes entre ions et neutres (soit des énergies de l'ordre de 10³ – 10⁴ K selon les espèces considérées), ce qui permettrait à des réactions ion-neutre possédant une faible barrière d'énergie de se produire (Draine et al. 1983; Flower et al. 1986; Pineau des Forets et al. 1986). En outre, l'exothermicité de certaines réactions pourrait être largement convertie en énergie cinétique des produits, générant des ions rapides pouvant ensuite réagir avec H₂ dans des réactions à faible barrière. Cela pourrait être le cas pour l'ion N⁺, bien que, comme nous le verrons, ce mécanisme ne semble pas nécessaire pour expliquer la chimie des hydrures d'azote, provenant du transfert de charge de l'ion He⁺ vers la molécule N₂ suivi de la dissociation de l'intermédiaire N₂⁺ en N⁺, et N (cf. réaction (3.6)).

L'ion NH⁺ résultant de la réaction (3.7) peut alors former l'ion ammonium NH₄⁺ par réactions exothermiques successives avec l'hydrogène moléculaire *via* :



Recombinaisons dissociatives

Une fois formés, les ions hydrures d'azote (cf. réactions (3.7) à (3.10)) subissent alors des recombinaisons dissociatives hautement exoénergétiques avec les électrons libres provoquant la formation des hydrures d'azote neutres (voir également la figure 3.2) :



Ces réactions de recombinaison constituent les voies principales de formations des hydrures NH₂ et NH₃ dans le gaz dense et froid. Pour ce qui est de la formation de NH, une autre voie de formation entre en jeu et s'avère nécessaire pour expliquer les abondances observées, ainsi que l'ont montré Dislaire et al. (2012). L'azote moléculaire ayant une affinité protonique de 5.12 eV, la réaction entre N₂ et H₃⁺ produisant N₂H⁺ est exoénergétique et possède une constante de vitesse significative ($\sim 10^{-9}$ cm³ s⁻¹). S'ensuit alors la recombinaison dissociative de N₂H⁺ possédant deux voies de produits de réactions :



3.2.2 Importance des expériences

Recombinaisons dissociatives

La recombinaison dissociative de N_2H^+ a été étudiée expérimentalement en utilisant d'une part les techniques de FALP (pour Flowing Afterglow Langmuir Probe) (Adams et al. 1991) et d'autre part les techniques d'anneau de stockage (Geppert et al. 2004), conduisant à des résultats controversés concernant les rapports de branchement des deux voies de production (3.17) et (3.18). Ainsi, contrairement aux résultats FALP ayant établi qu'en l'absence du produit NH la voie de production (3.17) était exclusive, Geppert et al. (2004) n'ont trouvé qu'un rapport de branchement de 36% pour ce même canal de production. D'autres mesures plus récentes par techniques de FALP et d'anneaux de stockage (Molek et al. 2007; Adams et al. 2009) ont plutôt tranché en la faveur du résultat FALP de Adams et al. (1991) sans pour autant exclure la production de NH : la recombinaison dissociative de N_2H^+ devrait principalement conduire au produit N_2 *via* la voie (3.17) avec un rapport de branchement entre 90 et 100%. Ce résultat également soutenu par les calculs *ab initio* de Talbi (2009), fut récemment confirmé par les expériences d'anneaux de stockage de Vigren et al. (2012). Ces derniers préconisent un rapport de branchement prédominant pour N_2 ($93_{-2}^{+4}\%$) et une contribution mineure ($7_{-4}^{+2}\%$) pour NH, suggérant que les résultats de Geppert et al. (2004) aient été pollués par des recombinaisons intempestives $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$. On notera que Dislaire et al. (2012) préconisaient déjà un rapport de branchement $\lesssim 10\%$ pour la voie menant à NH. Nous avons ainsi adopté les résultats expérimentaux de Vigren et al. (2012), incluant le taux cinétique de recombinaison dissociative sommé sur les deux voies de production (3.17) et (3.18) à savoir $2.98 \times 10^{-7} (T_e/300)^{-0.74} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, avec T_e la température des électrons (avec, dans le milieu interstellaire : $T_e = T_{\text{kin}}$, T_{kin} la température cinétique).

C'est aussi grâce à une expérience d'anneau de stockage que Öjekull et al. (2004) ont pu déterminer le taux de la réaction (3.14). Cette expérience a également indiqué que la réaction dissociative conduit dans la majorité des cas au produit NH_3 (plutôt qu'aux voies (3.15) et (3.16)). Il n'est pas systématique qu'une voie prédomine devant les autres. Les hautes exo-énergéticités des réactions de recombinaison dissociative conduisent souvent à une multitude de canaux de réactions possibles à la fois exoénergétiques et sans barrières, dont l'importance relative n'est pas facile à prédire. Lors d'une analyse théorique antérieure, Bates (1986) a démontré que la voie favorisée par de tels processus devait être celle impliquant le moins de réarrangement de liaisons de valence. Cependant, les réactions de recombinaison dissociative n'ont pas tendance à suivre cette prédiction, et des scissions en trois corps (qui devraient être extrêmement improbables, selon la prédiction de Bates) se sont avérées être plus communes que prévues (Andersen et al. 1996; Vejby-Christensen et al. 1997; Jensen et al. 2000; Larsson & Thomas 2001; Geppert et al. 2005; Geppert & Larsson 2008).

Neutre-Neutre

L'étape de conversion de l'azote atomique en azote moléculaire étant fondamentale pour la chimie interstellaire des hydrures d'azote dans les conditions de nuages sombres, il nous a semblé essentiel de discuter le choix des taux des réactions neutre-neutre impliquées. En effet, les taux de ces réactions dépendent de la température et leurs valeurs à basse température sont souvent mal connues (cf. discussion section 2.2.2).

Pendant longtemps, les taux des réactions (3.1) à (3.5) ont été incertains à basse température, et en particulier l'existence d'une faible énergie d'activation pour la réaction (3.2) ($\simeq 25 \text{ K}$) a été proposée pour expliquer les observations de NO faites par Akyilmaz et al. (2007). De récentes études expérimentales et théoriques des réactions (3.1) (Jorfi et al. 2009; Jorfi & Honvault 2009a; Daranlot et al. 2011), (3.2) (Jorfi & Honvault 2009b; Bergeat et al. 2009; Gamallo et al.

2010), (3.3)(Daranlot et al. 2013) et (3.5) (Daranlot et al. 2012; Ma et al. 2012), jusqu'à ~ 10 K pour les deux premières réactions et ~ 50 K pour les deux autres⁴, indiquent que ces réactions sont plus lentes que supposées auparavant (Bergeat et al. 2012), suggérant que les modèles astrochimiques précédant ces études surestimaient l'abondance d'azote moléculaire produite par ces deux voies de conversion, que ce soit à l'état stationnaire ou avant.

La mesure des constantes de vitesse des réactions à des températures inférieures à 100 K est une tâche qui est loin d'être aisée. Des méthodes de refroidissement cryogénique peuvent être utilisées pour atteindre ces températures, cependant, ces techniques sont entravées par la condensation des réactifs et des molécules précurseurs sur les parois du réacteur. En conséquence, la gamme de réactions pouvant être ainsi étudiées est limitée aux réactions entre espèces ayant une pression de vapeur saturante suffisamment importante à basse température. Au début des années 1990, la technique CRESU, qui avait déjà été appliquée à l'étude de réactions ion-molécule (Rowe et al. 1984), a été adaptée à l'étude des réactions radical-neutre à basse température (Sims et al. 1992). Ce développement expérimental fut en grande partie responsable de la preuve que les réactions impliquant des radicaux jouent un rôle important dans les régions froides de l'espace interstellaire. Jusqu'à présent, la technique CRESU a permis de mesurer les constantes de vitesse pour plus de cent réactions radical-molécule à des températures aussi faibles que 6 K (Berteloite et al. 2010). Cependant, seul un faible nombre d'études de réactions à basse température impliquant deux espèces instables a été signalé (*e.g.* Carty et al. 2006; Daranlot et al. 2011). Ces réactions sont particulièrement difficiles pour les expérimentateurs, exigeant la production de l'un des radicaux en excès (pour que l'analyse cinétique de pseudo-premier ordre soit valide) et la mesure de sa concentration pour pouvoir extraire les constantes de vitesse absolues. En conséquence, les modèles actuels reposent encore essentiellement sur des calculs, des extrapolations ou encore des estimations pour les taux de ce type de réaction. Le développement récent de la technique de « CRESU pulsé » (Bergeat et al. 2009) et son application à l'étude des réactions radicalaires instables par la méthode des taux relatifs (Daranlot et al. 2011) a fourni des constantes de vitesse à basse température pour les réactions (3.1) et (3.2) tout en démontrant que les études d'autres réactions radical-atome sont tout à fait réalisables. En outre, Daranlot et al. (2012, 2013) ont mesuré les constantes de vitesse des réactions (3.5) et (3.3) respectivement, entre 296 K et 56 K en utilisant cette même méthode et ont testé l'influence des nouvelles constantes cinétiques pour les réactions (3.1), (3.2), (3.3) et (3.5) sur la conversion de l'azote élémentaire dans les nuages interstellaires denses et dans les cœurs pré-stellaires en utilisant des modèles chimiques gaz-grain (cf. section 3.1.2).

Au vu des expériences faites, on constate que les mesures ne descendent pas en-dessous de 50 K. Il faut donc faire un choix judicieux quant au taux à appliquer à 10 K car aucune mesure n'est aujourd'hui disponible à de si basses températures et seules des extrapolations sont possibles. Dans le cadre de cette thèse, lors de l'élaboration de notre réseau chimique, nous avons ainsi choisi d'utiliser certaines des nouvelles constantes cinétiques présentées ci-dessus. La Table 3.3 présente ainsi les taux choisis dans Le Gal et al. (2014) pour les réactions (3.1) à (3.5) ainsi que les recommandations KIDA (Wakelam et al. 2012) actuelles et celles de 2011, utilisées dans Le Gal et al. (2014). Nous avons depuis mis à jour les nouvelles recommandations KIDA pour les réactions concernées dans notre réseau et avons constaté que cela n'avait pas d'influence majeure sur nos résultats (voir section 8.2.5.). On notera que la réaction $N + NO \rightarrow N_2 + O$ est la seule pour laquelle nous n'avons pas suivi la recommandation KIDA. La figure 3.3 présente les données expérimentales et théoriques disponibles pour le taux de cette réaction en fonction de la température ainsi que certains de leurs ajustements. Cette figure illustre bien le fait que le taux des réactions neutre-neutre restent approximativement constant jusqu'à 50 K. Au-dessous

4. L'influence de ce second mécanisme de conversion (*i.e. via* (3.3) et (3.5)) sur l'abondance de l'azote moléculaire interstellaire n'a été étudiée, à des températures inférieures à 200 K, que très récemment (jusqu'à 56 K, Daranlot et al. 2012, 2013).

TABLE 3.3 – Taux des réactions de conversion de N en N₂ considérés

| Réactions | | | | α cm ³ s ⁻¹ | β | γ | $k^{(a)}$ cm ³ s ⁻¹ | Références | Le Gal et al. (2014) | |
|-----------|----|---|----------------|---|----------|----------|--|------------|----------------------|-----|
| N | OH | → | NO | H | 8.9(-11) | 0.20 | 0.0 | 4.5(-11) | (1) | (X) |
| | | | | | 5.0(-11) | 0.00 | 6.0 | 2.7(-11) | (2) | |
| N | NO | → | N ₂ | O | 7.3(-11) | 0.44 | 12.7 | 4.6(-12) | (3) | (X) |
| | | | | | 4.0(-11) | -0.02 | 20 | 1.1(-11) | (2) | |
| N | CH | → | CN | H | 1.7(-10) | 0.18 | 0.0 | 9.0(-11) | (1) | (X) |
| | | | | | 1.4(-10) | 0.41 | 0.00 | 3.5(-11) | (2), (4) | |
| N | CN | → | C | N ₂ | 8.8(-11) | 0.42 | 0.0 | 2.1(-11) | (2), (5) | (X) |
| C | NO | → | CN | O | 6.0(-11) | -0.16 | 0.0 | 1.0(-10) | (2), (6) & (7) | (X) |
| C | NO | → | CO | N | 9.0(-11) | -0.16 | 0.0 | 1.6(-10) | (2), (6) & (7) | (X) |

^(a) $k = \alpha (T/300)^\beta \exp(-\gamma/T)$ calculés à 10 K ; ^(b) KIDA datasheet Wakelam et al. (2012) ; (1) KIDA^(b) 2011 ; (2) KIDA^(b) 2014 ; (3) Ajustement de Jorfi & Honvault (2009b) ; (4) Daranlot et al. (2013) ; (5) Daranlot et al. (2012) ; (6) Chastaing et al. (2000) ; (7) Bergeat (1999).

de cette température aucun résultat expérimental n'est aujourd'hui disponible et la difficulté réside dans le fait qu'il faut alors extrapoler les données. Les calculs théoriques montrent que les taux des réactions neutre-neutre tendent à décroître vers zéro avec la température (Faure et al. 2009). Donc c'est pourquoi, pour la réaction $N + NO \rightarrow N_2 + O$, nous avons choisi de suivre le taux théorique le plus robuste à basse température, celui suivant une méthode de calcul quantique indépendante du temps (TIQM) correspondant au taux de Jorfi & Honvault (2009b). Enfin pour ce qui est de la réaction $C + NO$ les rapports de branchement à basse température ne sont aujourd'hui pas connus, seuls ceux de Bergeat (1999), valables pour des températures de 300 K et plus, sont actuellement disponibles dans la littérature.

On peut également noter que ces taux présentent des dépendances en température positive et négative et que tous se situent entre 4×10^{-12} cm³ s⁻¹ et 2×10^{-10} cm³ s⁻¹ à 10 K. Ces réactions radical-neutre sont donc modérément rapides, mais constituent tout de même les principales voies de conversion de N à N₂. Les échelles de temps chimiques typiques de la chimie de l'azote sont discutées au chapitre suivant section 6.4.2 et illustrées figure 6.1.

3.3 Influence du rapport o/p de H₂

3.3.1 Le rapport o/p de H₂

Le rapport *ortho* /*para* de H₂ (noté ROP de H₂ dans la suite du manuscrit), molécule la plus abondante du milieu interstellaire, joue un rôle fondamental dans la chimie des hydrures d'azote dans les milieux denses et froids.

L'hydrogène moléculaire, H₂, existe sous deux formes, deux *configurations de spin* (aussi appelées *modifications de spin* ou encore *isomères de spin*), qui dépendent des valeurs de son spin nucléaire total, I , résultant du couplage entre les deux spins $\frac{1}{2}$ de ses protons :

- l'état $I = 0$ correspond au cas où les spins nucléaires des deux protons sont anti-parallèles, il s'agit de la forme *para*, notée H₂(p) pour laquelle le nombre quantique rotationnel J est pair ($J = 0, 2, 4, \dots$) ;
- l'état $I = 1$ correspond au cas où les spins nucléaires des deux protons sont parallèles, il s'agit alors de la forme *ortho*, notée H₂(o), pour laquelle le nombre quantique rotationnel J est impair ($J = 1, 3, 5, \dots$).

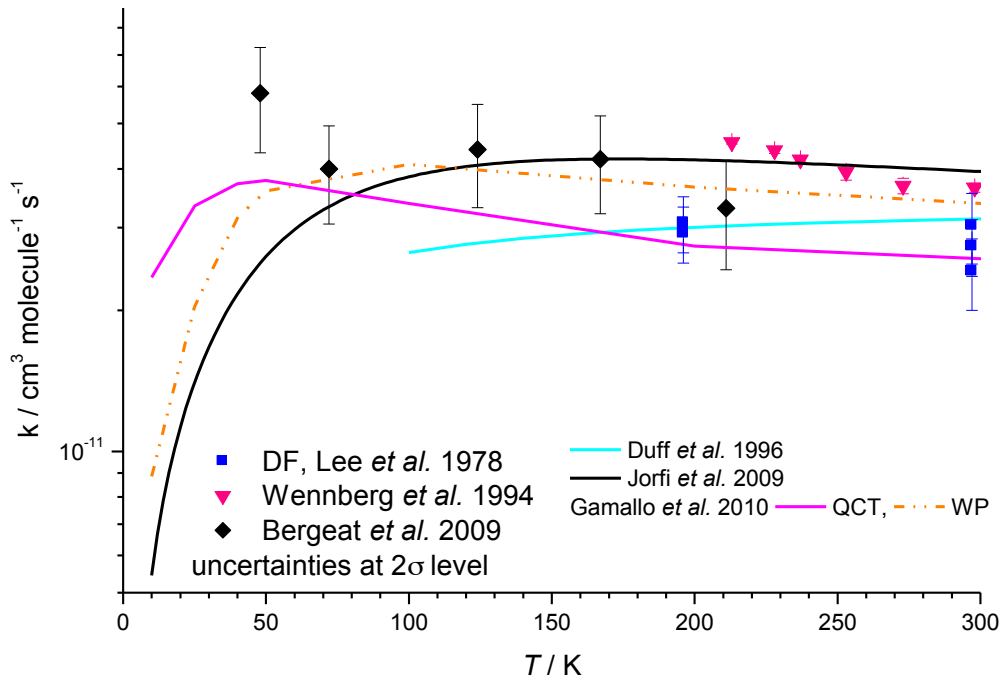


FIGURE 3.3 – Figure extraite de la *datasheet* de KIDA (Wakelam et al. 2012) représentant les taux expérimentaux et théoriques pour la réaction $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ en fonction de la température. La ligne noire représente un ajustement des calculs TIQM *Time-Independent Quantum Mechanical calculation* par Jorfi & Honvault (2009b); la ligne rose et les tirets jaunes les taux calculés par Gamallo et al. (2010); la ligne turquoise les calculs QCT (pour *Quasi Classical Trajectory*) de Duff & Sharma (1996); les carrés bleus correspondent aux mesures faites par Lee et al. (1978) en utilisant la technique de (DF-RF, pour *discharge flow-resonance fluorescence*); les triangles roses représentent le mesures de Wennberg et al. (1994); les diamants noirs représentent les mesures faites par Bergeat et al. (2009) avec leurs incertitudes à 2σ .

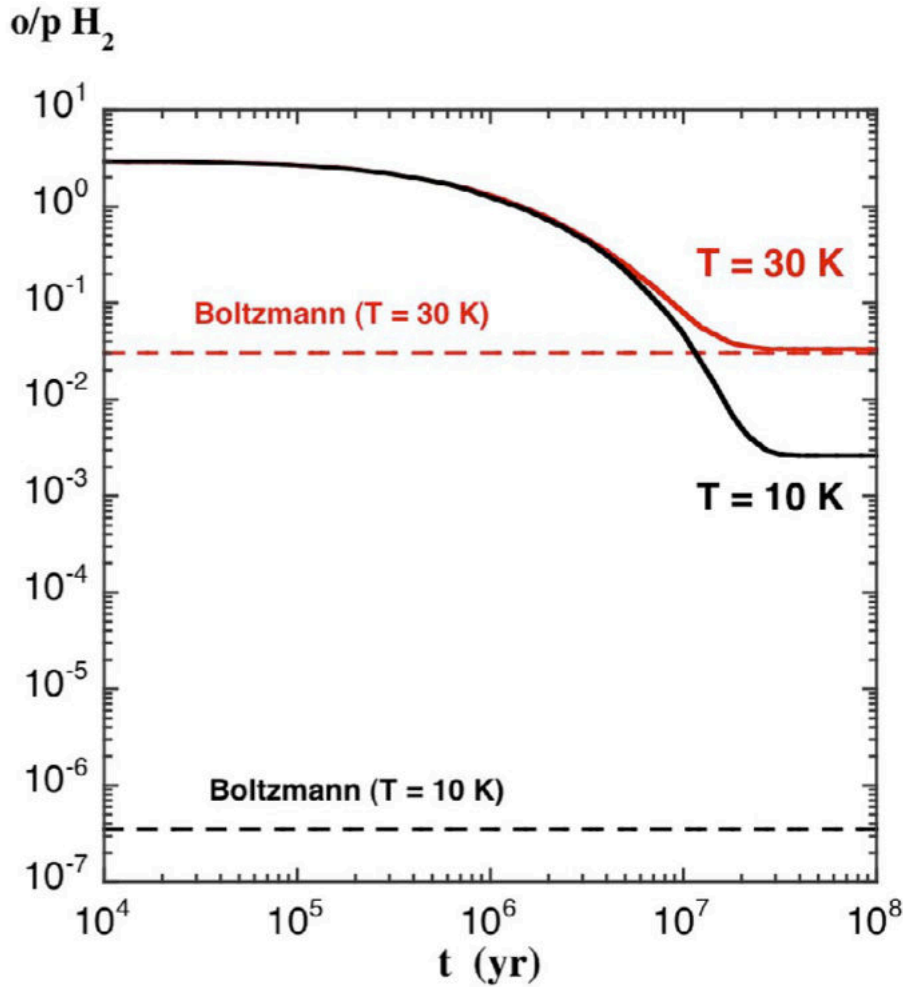


FIGURE 3.4 – Évolution du ROP de H_2 en fonction du temps, à partir d'une valeur initiale supposée de 3 jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint, pour une densité de gaz constante $n_{\text{H}} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ et des températures $T = 10 \text{ K}$ (en noir) et $T = 30 \text{ K}$ (en rouge). Les ROP à l'équilibre de Boltzmann sont représentés en pointillés pour chacune des températures. Cette figure est extraite de Flower et al. (2006b)

Ces relations entre état de spin et nombre quantique rotationnel proviennent du principe d'exclusion de Pauli, appliqué aux deux protons identiques qui sont des fermions.

H_2 n'est pas directement observable dans le gaz froid, la mesure de son ROP découle donc d'observations indirectes (voir par exemple Troscompt et al. (2009), et les références citées dans cet article). Pagani et al. (2009) ont ainsi contraint le ROP de H_2 dans le cœur pré-stellaire L183 afin d'expliquer l'amplification de la deutération de N_2D^+ au centre des nuages froids. Ils ont montré que ce rapport varie d'au moins un ordre de grandeur dans le cœur pré-stellaire autour de la valeur ≈ 0.01 . Le profil du ROP de H_2 ainsi obtenu par Pagani et al. (2009) est cohérent avec les modèles chimiques de Flower et al. (2006b) qui prédisaient déjà une valeur de l'ordre de $\approx 10^{-3}$ pour ce rapport, différent du rapport attendu à l'équilibre thermodynamique (de 3.5×10^{-7} à 10 K) (cf. figure 3.4). Comme vu section 2.2.1, H_2 se forme dans le milieu interstellaire principalement à la surface des grains au cours d'une réaction exoénergétique sous ses deux configurations de spin possibles $\text{H}_2(o)$ et $\text{H}_2(p)$ dans un rapport supposé 3 : 1, correspondant aux poids statistiques de ses spins nucléaires $I = 0$ et $I = 1$. Ce rapport est la valeur maximale autorisée à l'équilibre thermodynamique et à haute température (cf. figure 3.5).

Il nous a donc semblé essentiel d'introduire le calcul du ROP de H_2 dans nos modèles chimiques. Pour ce faire, il est nécessaire de bien comprendre les processus qui le contrôlent.

Le ROP de H₂ est le rapport de la somme des populations des niveaux d'énergie de H₂(o) sur la somme des populations des niveaux d'énergie de H₂(p). Si l'on considère que les niveaux d'énergie sont peuplés selon une distribution de Boltzmann, le ROP de H₂ est fixé par la température cinétique T_{kin} :

$$\text{o/p}_{\text{H}_2}(T_{\text{kin}}) = \frac{Q(T_{\text{kin}})_{\text{o-H}_2}}{Q(T_{\text{kin}})_{\text{p-H}_2}} = \frac{\sum_{v, J_{\text{impair}}} g(J)g(I=1) \exp\left(\frac{-E_{v,J}}{T_{\text{kin}}}\right)}{\sum_{v, J_{\text{pair}}} g(J)g(I=0) \exp\left(\frac{-E_{v,J}}{T_{\text{kin}}}\right)} \quad (3.19)$$

où $Q(T_{\text{kin}})_{\text{o-H}_2}$ et $Q(T_{\text{kin}})_{\text{p-H}_2}$ correspondent respectivement aux fonctions de partition (cf. section 5.3.3) des espèces *ortho* et *para* de H₂, $g(J) = 2J + 1$ correspond à la dégénérescence rotationnelle (paire pour l'état *para*, impaire pour l'état *ortho*), $g(I) = 2I + 1$ correspond à la dégénérescence de spin nucléaire, et v est le nombre quantique de vibration. On considère $v = 0$ dans les conditions où le gaz moléculaire est à une température très inférieure à celle requise pour exciter les niveaux vibrationnels (*i.e.* $T < 100$ K).

La figure 3.5 montre la variation du ROP de H₂ en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique. À haute température ($T \geq 250$ K) il tend vers le rapport des poids statistiques de tous les niveaux pairs et impairs c'est-à-dire 3 :

$$\text{o/p}_{\text{H}_2}(\text{haute } T) = 3 \quad (3.20)$$

À basse température ($T \leq 100$ K) seuls les états fondamentaux rotationnels de H₂(p) et H₂(o) sont significativement peuplés. L'état fondamental de H₂(o), possède une énergie de 170.5 K supérieure à celle de l'état fondamental du H₂(p), on a donc :

$$\text{o/p}_{\text{H}_2}(T \ll 170.5) \equiv \frac{g(J=1)g(I=1) \exp\left(\frac{-E_{0,1}}{T_{\text{kin}}}\right)}{g(J=0)g(I=0) \exp\left(\frac{-E_{0,0}}{T_{\text{kin}}}\right)} = 9 \exp\left(\frac{-E_{0,1}}{T_{\text{kin}}}\right) = 9 \exp\left(\frac{-170.5}{T_{\text{kin}}}\right) \ll 1 \quad (3.21)$$

d'où, dans les nuages sombres, à l'équilibre thermodynamique pour $T_{\text{kin}} = 10$ K :

$$\text{o/p}_{\text{H}_2}(10 \text{ K}) = 3.5 \times 10^{-7} \quad (3.22)$$

Les observations des spectres des molécules, notamment des molécules multi-hydrogénées (comme H₂O, NH₃, H₂CO, CH₃OH, CH₄ *etc.*), dans les nuages moléculaires denses, ont montré que les ROP de ces molécules sont généralement différents des valeurs attendues à l'équilibre thermodynamique à haute température. À partir de ces observations et en supposant une distribution de Boltzmann on peut déterminer une *température de spin*, c'est-à-dire une température déterminant le rapport observé entre les populations des différentes configurations de spin. Cette température de spin est ainsi, souvent, différente de la température cinétique (ou rotationnelle) du gaz.

Cependant l'interprétation de la température de spin est une question qui demeure encore mal comprise aujourd'hui.

3.3.2 Thermalisation du rapport o/p de H₂

Dans le milieu interstellaire, le temps caractéristique pour que le spin bascule par émission spontanée de l'état $J = 1$ de H₂(o) à l'état $J = 0$ de H₂(p) est de l'ordre de $\sim 10^{13}$ ans (Raich & Good 1964; Pachucki & Komasa 2008), soit une période beaucoup plus longue que la durée de vie des nuages moléculaires (Hartmann et al. 2001; Mouschovias et al. 2006). En conséquence, les

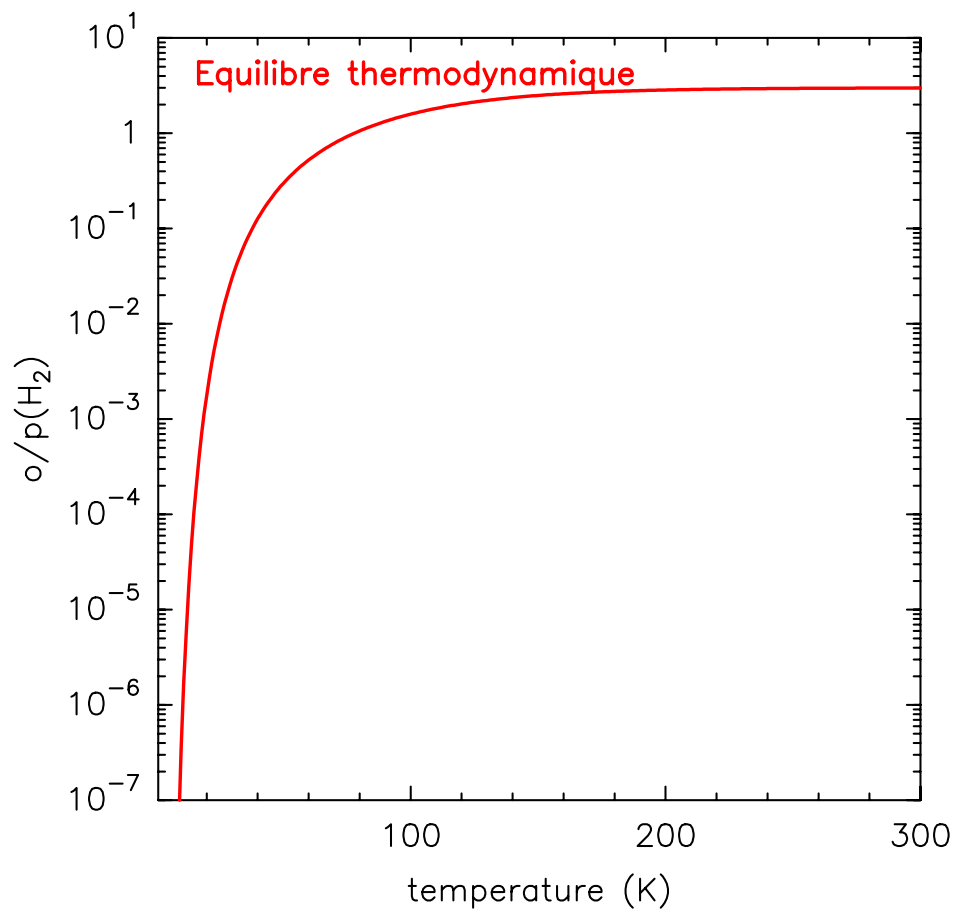
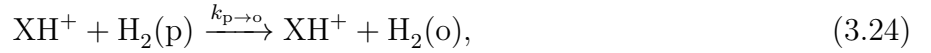
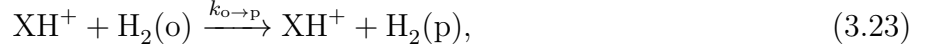


FIGURE 3.5 – Évolution du ROP de H_2 à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température.

formes *ortho* et *para* de H₂ peuvent être considérées comme deux espèces chimiques différentes. La molécule H₂ subit des collisions réactives avec les ions protonés dominants en phase gazeuse, H⁺, H₃⁺ et HCO⁺, permettant une interconversion entre H₂(o) et H₂(p) (Dalgarno et al. 1973a; Crabtree et al. 2011), et entraînant une diminution du ROP, initialement égal à sa valeur maximale statistique de 3 : 1, *via* le type de réactions suivantes :



avec XH⁺ représentant les ions H⁺, H₃⁺, et HCO⁺. Si ces deux réactions se produisent beaucoup plus rapidement que la formation de H₂ sur les grains, le ROP de H₂ devrait tendre vers une valeur imposée par la relation d'équilibre entre les taux des réactions (3.23) et (3.24) qui est la valeur d'équilibre thermodynamique (cf. équation (3.21)). Dans le cas contraire, si la vitesse de formation de H₂ à la surface des grains de poussière est beaucoup plus rapide que les réactions d'inter-conversion *ortho* -*para* dans la phase gazeuse, le ROP de H₂ restera égal à la valeur statistique 3 : 1. Comme dit précédemment, il existe différentes preuves que le ROP de H₂ s'écarte significativement à la fois du rapport statistique 3 : 1 et de la valeur thermodynamique $\approx 3 \times 10^{-7}$ à 10 K. Ceci indique que certains processus de conversion ont lieu à des échelles de temps comparables ou même plus courtes que le processus de formation à la surface des grains de poussière.

D'après Crabtree et al. (2011), le nombre de collisions réactives subies par H₂ durant son temps de vie peut s'exprimer comme suit :

$$N_{\text{rxn}} \equiv \frac{\tau_{\text{life}}}{\tau_{\text{rxn}}} \quad (3.25)$$

avec τ_{life} le temps de vie moyen de H₂ et τ_{rxn} le temps moyen entre deux collisions réactives successives.

Si $N_{\text{rxn}} \gg 1$, alors le ROP de H₂ devrait refléter la température cinétique du gaz (cf. éq. (3.21)).

Les taux de conversion en phase gazeuse entre H₂(o) et H₂(p) ont reçu une attention particulière au cours des dernières années. Nous avons donc adopté les résultats théoriques les plus récents résumés dans la Table B.1 de l'article Le Gal et al. (2014). En particulier, la conversion par des réactions avec protons a été calculée par Honvault et al. (2011, 2012) en utilisant des calculs quantiques d'état à état indépendants du temps. Les réactions d'échange de protons avec H₃⁺ ont été étudiées en utilisant une méthode statistique micro-canonique d'état à état développée par Hugo et al. (2009). La réaction H₃⁺ + H₂ a également été étudiée expérimentalement en dessous de 100 K par Grussie et al. (2012), confirmant le modèle micro-canonique. Les taux de Hugo et al. (2009) sont valides pour des températures inférieures à 50 K, limitant la validité de notre réseau à cette gamme de température.

Dans nos modèles nous n'avons pas considéré la conversion des molécules H₂(o) en H₂(p) à la surface des grains de poussières froids. L'efficacité de ce phénomène dépend du temps de résidence des espèces sur le grain et de la surface du grain. Cependant les temps de conversion de spin nucléaire caractéristiques à la surface des grains sont encore mal connus bien qu'ils soient, dans certaines conditions, de l'ordre de la minute (Le Bourlot 2000; Chehrouri et al. 2011). Ceci étant, le ROP initial à la surface des grains n'a qu'une influence mineure si l'état stationnaire est atteint (Hily-Blant et al. en préparation).

3.3.3 Écart à l'état thermodynamique du rapport o/p de H₂

Position du problème

D'après la section précédente, dans les nuages sombres le ROP ne devrait pas atteindre l'ETL. Ce comportement s'explique par la compétition entre la formation de H₂ sur les grains et la thermalisation du gaz par collisions réactives avec les ions protonés dominants H⁺, H₃⁺, et HCO⁺. Dans cette section nous allons ainsi nous intéresser aux conditions nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique, il s'agit donc de déterminer la température critique, T_{crit} , au delà de laquelle cet équilibre est atteint.

Température critique

On peut calculer la température critique correspondant à l'égalité entre les taux de conversion et de formation. Si l'on considère une espèce générique XH⁺ représentant les trois ions H⁺, H₃⁺ et HCO⁺ dominants, et que H₂ se forme à la surface des grains dans un rapport statistique de 3 : 1, avec :

$$\frac{dn(\text{H}_2(\text{o}))}{dt} = \frac{3}{4} R_{\text{gr}} n_{\text{H}} n(\text{H}) \quad (3.26)$$

avec R_{gr} le taux effectif de réaction donné par :

$$R_{\text{gr}} = \frac{n_{\text{gr}}}{n_{\text{H}}} \times k \quad (3.27)$$

où $n_{\text{H}} \equiv n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$ représente le nombre total de noyaux d'hydrogène par unité de volume, n_{gr} le nombre de grains par unité de volume, et k la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire décrite par l'une des réactions (3.23) et (3.24).

On peut donc écrire :

$$k_{\text{p} \rightarrow \text{o}}(T_{\text{crit}}) n(\text{XH}^+) n(\text{H}_2(\text{p})) = \frac{3}{4} R_{\text{gr}} n_{\text{H}} n(\text{H}), \quad (3.28)$$

or d'après le principe du bilan détaillé $k_{\text{p} \rightarrow \text{o}}(T) = 9k_{\text{o} \rightarrow \text{p}}(T) \exp\left(\frac{-170.5}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{o} \rightarrow \text{p}}(T) \sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à basse température. En effet $k_{\text{o} \rightarrow \text{p}}(T)$ dépend faiblement de la température car la réaction est exothermique dans ce sens⁵ (Hugo et al. 2009; Honvault et al. 2011). On peut donc écrire :

$$k_{\text{p} \rightarrow \text{o}}(T) \simeq 9k_{\text{o} \rightarrow \text{p}} \exp\left(\frac{-170.5}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.29)$$

soit :

$$k_{\text{p} \rightarrow \text{o}}(T) \simeq 10^{-9} \exp\left(\frac{-170.5}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.30)$$

Par conséquent, avec $n(\text{H}) \ll n(\text{H}_2(\text{p}))$ et donc $n(\text{H}_2(\text{p})) \simeq 0.5 n_{\text{H}}$, si les vitesses de formation et de conversion sont égales :

$$k_{\text{p} \rightarrow \text{o}}(T_{\text{crit}}) = \frac{3 R_{\text{gr}} n(\text{H})}{2 n(\text{XH}^+)} \simeq 10^{-9} \exp\left(\frac{-170.5}{T_{\text{crit}}}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.31)$$

soit avec $R_{\text{gr}} \simeq 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Jura 1975) :

5. Ce taux est environ dix fois plus faible que le taux de Langevin à cause des contraintes liées à la conservations de spin total (Rist et al. 2013).

$$T_{\text{crit}} \simeq \frac{170.5}{\ln \left(2 \times 10^7 \frac{n(\text{XH}^+)}{n(\text{H})} \right)} \quad (3.32)$$

Pour une valeur réaliste pour l'abondance des ions H₃⁺, H⁺ et HCO⁺ dans les nuages denses, $n(\text{XH}^+) \simeq n(e^-) \simeq 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$, et avec $n(\text{H}) \sim 1 \text{ cm}^{-3}$, on trouve une température critique compatible avec celle observée par Flower et al. (2006b) (cf. figure 3.4) :

$$T_{\text{crit}} \simeq 22\text{K} \quad (3.33)$$

Pour conclure, pour que le ROP de H₂ soit à l'équilibre thermodynamique *via* les échanges de protons avec H⁺, H₃⁺ et HCO⁺ il faut que :

$$T \gg T_{\text{crit}} \sim 20\text{K} \quad (3.34)$$

3.3.4 Rôle clé de la réaction $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$

Comme vu précédemment la réaction (3.7) apparaît donc comme la première réaction ion-neutre initiant la synthèse des hydrures d'azote, et en particulier celle de l'ammoniac (NH₃) et de l'amidogène (NH₂).

Tenant compte de ces deux configurations de spin possibles pour H₂ la réaction (3.7) a été étudiée en détail par Le Bourlot (1991), qui a déduit deux taux de réactions distincts dépendant de la forme *ortho* ou *para* du réactif H₂. La réaction avec H₂(p) est supposée se produire avec une énergie d'activation d'environ 200 K (*e.g.* Gerlich 2008), alors que celle avec H₂(o) est supposée sans barrière rendant la vitesse de la réaction (3.7) fortement dépendante du ROP de H₂. Plus récemment, Dislaire et al. (2012) ont révisé les taux (voir tableau B.1 de l'article Le Gal et al. (2014) section 8.2.2) à partir de données expérimentales disponibles (Marquette et al. 1988; Gerlich 1993) pour du pur H₂(p), du H₂ dit *normal* (c'est-à-dire avec un ROP de 3 : 1), et différents mélanges de H₂(p) et H₂(o), conduisant à un taux à 10 K typiquement de deux ordres de grandeur plus faible que celui préconisé par Le Bourlot (1991). En particulier, pour un ROP de H₂ inférieur ou égal à 10⁻², le nouveau taux est inférieur à la valeur critique de 10⁻¹³ cm³ s⁻¹ requise pour rendre compte des abondances observées en phase gazeuse de l'ammoniac dans le modèle de Herbst et al. (1987). Néanmoins, Dislaire et al. (2012) ont pu reproduire l'abondance de l'ammoniac observé en absorption dans l'enveloppe froide de la proto-étoile IRAS 16293-2422, à condition que le rapport d'abondances élémentaires en phase gazeuse C/O total soit inférieur à 0.4. Des mesures récentes faites par Zymak et al. (2013) ont globalement confirmé les nouveaux taux proposés par Dislaire et al. (2012), bien que des questions relatives à la relaxation de la structure fine de N⁺ méritent des études expérimentales et théoriques complémentaires. Dislaire et al. (2012) montrent également qu'un rapport de branchement $\lesssim 10\%$, pour le canal de formation N₂H⁺ + e⁻ conduisant au produit NH est suffisant pour reproduire la quantité observée de NH. L'abondance de NH est donc indépendante du ROP de H₂, contrairement à celles de NH₂ et NH₃, qui procèdent de la réaction (3.7). Une conséquence directe en est que le rapport d'abondance NH :NH₂ dépend du ROP H₂. En se servant du rapport NH :NH₂ observé, Dislaire et al. (2012) ont pu contraindre le ROP de H₂ et ainsi obtenir une mesure indirecte de ce dernier de $\simeq 10^{-3}$. Cependant, ces auteurs n'ayant pas distingué explicitement les formes *ortho* et *para* de H₂ dans leur modèle, ils n'ont donc pas traité la formation distincte de ces deux configurations de spin. C'est pourquoi pour aller plus loin dans la compréhension de l'impact du ROP de H₂ sur la chimie de l'azote nous avons entrepris la modélisation de cette chimie en incluant les espèces H₂(p) et H₂(o) de manière auto-cohérente, ainsi que les espèces *ortho* et *para* des hydrures d'azote.

TABLE 3.4 – Échange de configuration *ortho-para* pour la réaction $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$

| Réactions chimiques | | | NSBR ^(a) | | |
|---------------------------|------------------------|---------------|---------------------------|---|-----|
| $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | H | 2/3 |
| $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | H | 1/3 |
| $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | H | 1/3 |
| $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | H | 2/3 |
| $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | H | 1/3 |
| $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | H | 2/3 |
| $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | H | 1 |

^(a) NSBR signifie rapport de branchement de spin nucléaire (pour *nuclear-spin branching ratio*.)

3.4 Chimie *ortho/para* des hydrures d'azote

Les hydrures d'azotes (NH , NH_2 et NH_3) ont une importance cruciale dans la chimie de l'azote en cela qu'ils font partie des plus simples des molécules azotées neutres à se former, comme nous venons de le voir. Contrairement à NH_3 qui est observée dans le centimétrique *via* ses raies d'inversion, NH et NH_2 sont difficiles à détecter à partir de télescopes au sol. L'une des difficultés pour estimer les abondances totales de l'amidogène (NH_2) et de l'ammoniac (NH_3) vient de l'existence de leurs modifications de spin *ortho* et *para*. Ces modifications sont dues à la présence de protons identiques et de symétries par permutation et inversion. Lorsque l'interaction magnétique nucléaire est faible dans un système moléculaire, le spin nucléaire total des protons identiques est un nombre quantique conservé, noté I . Par conséquent, les conversions radiatives ou collisionnelles non réactives d'une configuration à l'autre sont très lentes et seules les collisions réactives exothermiques peuvent modifier les configurations car ces dernières mélangent tous les protons. Par exemple, Table 3.4, on voit que la réaction $\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$ possède en réalité sept voies de réactions possibles avec des rapports de branchement spécifiques à chacune. On voit également dans cette table, que la formation d'espèces *para* est possible *via* des réactifs qui eux sont uniquement dans leur forme *ortho* : $\text{NH}_2^+(\text{o}) + \text{H}_2(\text{o}) \longrightarrow \text{NH}_3^+(\text{p}) + \text{H}$.

Pour NH_3 , il existe deux espèces de spin nucléaire correspondant à $I = 1/2$ (*para*) et $I = 3/2$ (*ortho*). Pour NH_2 , c'est comme pour H_2 , les espèces de spin nucléaire correspondent à $I = 0$ (*para*) et $I = 1$ (*ortho*). Les observations des deux symétries sont nécessaires pour comprendre le détail de leur formation. Par exemple, on suppose habituellement que le rapport *ortho/para* de l'ammoniac doit être égal à 1.0 (c'est-à-dire, la valeur statistique à haute température), si NH_3 se forme en phase gazeuse, alors qu'il devrait être supérieur à l'unité s'il se forme à plus basse température (< 40 K), le niveau fondamental de sa forme *ortho* étant ~ 22 K au-dessus de celui de sa forme *para*. La figure 3.6 représente l'évolution du ROP à l'équilibre thermodynamique de NH_3 en fonction de la température et permet d'illustrer le propos précédent. Toutefois, les deux modifications de spin ne sont pas nécessairement observées en direction d'une même source, en particulier dans le gaz froid, et leurs abondances totales sont habituellement reliées à l'estimation de leur ROP (*e.g.* Hily-Blant et al. 2010a). De récentes observations effectuées grâce au satellite *Herschel* (Hily-Blant et al. 2010a; Persson et al. 2012a) ont rapporté des mesures de transitions rotationnelles hyperfines impliquant les états fondamentaux de NH , $\text{NH}_2(\text{o})$, $\text{NH}_3(\text{o})$ et $\text{NH}_3(\text{p})$ dans du gaz interstellaire froid. Les observations de Persson et al. (2012a) ont fourni la première estimation du ROP de l'ammoniac dans le gaz diffus froid ($T \sim 30$ K). Le ROP déduit, 0.5 – 0.7, est incompatible avec l'équilibre thermodynamique qui implique une valeur supérieure à l'unité. Une modélisation minutieuse des processus chimiques qui contrôle le ROP des hydrures d'azote dans le gaz interstellaire froid est donc apparue essentielle pour expliquer

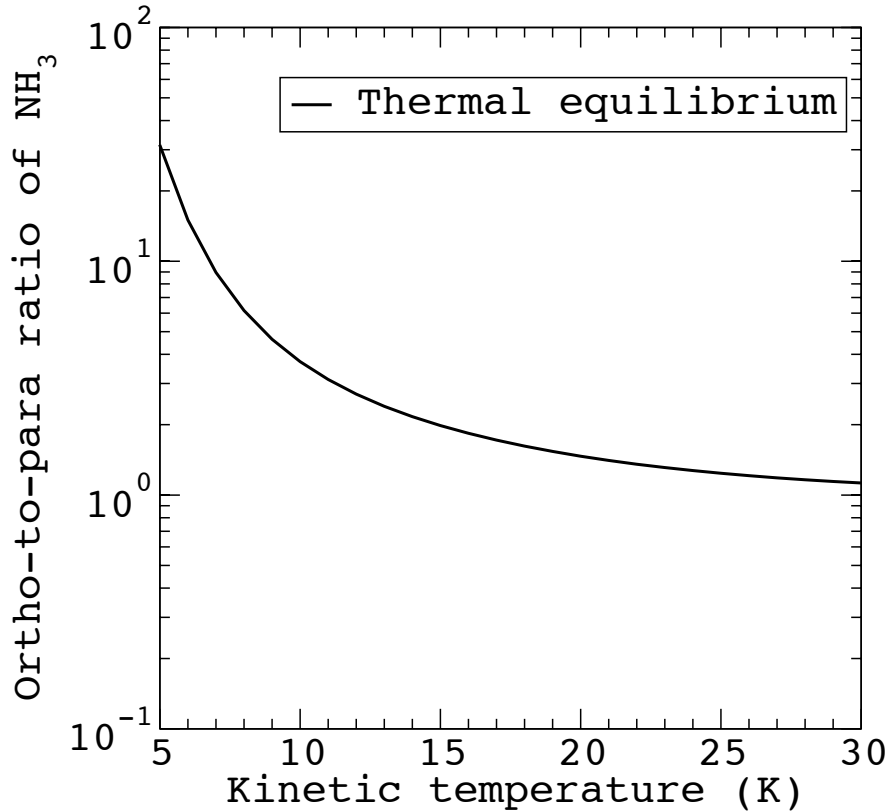


FIGURE 3.6 – Évolution du ROP thermalisé de NH_3 en fonction de la température (adaptée de Faure et al. 2013).

le rapport observé. Au cours de ma thèse, nous avons ainsi mené cette étude, publiée dans Faure et al. (2013) (cf. section 8.1.1).

Pour ce faire, une étude théorique de la chimie *ortho-para* des hydrures d'azote NH_2 et NH_3 dans le gaz interstellaire froid a été effectuée par Rist et al. (2013) (cf. appendice C). Comme vu précédemment, réactions (3.7) à (3.16), la production des hydrures d'azote implique des molécules ou des ions moléculaires NH_n^+ ($n = 2 - 4$) comprenant au minimum deux protons. Lors de ces réactions, on peut supposer que le spin nucléaire total des noyaux identiques est conservé (Quack 1977; Oka 2004). En conséquence, la symétrie par permutation/inversion limite les voies de réaction entre les espèces de spin nucléaire, formalisées pour la première fois par Quack (1977). Brièvement, ce formalisme rend compte des règles de sélection qui résultent de la conservation du spin nucléaire des noyaux identiques et des symétries. L'approche alternative de Oka (2004) est fondée sur l'algèbre du moment angulaire appliquée aux spins nucléaires globaux des réactifs et produits. Pour chaque spin nucléaire permis du complexe intermédiaire, la distribution des spins est déduite de la conservation de spin nucléaire pour la réaction inverse. On notera que ces rapports de branchement de spins nucléaires sont uniquement applicables aux réactions pour lesquelles de nombreux états rotationnels des produits sont peuplés, donc des réactions exothermiques. Ainsi l'approche de Oka (2004) n'est pas valide pour les réactions avec barrière d'activation et les réactions thermoneutres pour lesquelles un traitement état-à-état est nécessaire (Rist et al. 2013). Nous avons utilisé ces rapports de branchement pour les réactions ion-molécule fortement exothermiques et les réactions de recombinaison dissociative où les produits sont formés avec une grande énergie interne et avec un mélange complet des protons. Les nouveaux taux de réactions correspondant sont répertoriés dans les Table B.1

et B.2 de l'article Le Gal et al. (2014). On notera que la plupart des mesures n'ont pas de dépendance en température, car elles ont été réalisées à température ambiante puis simplement extrapolées par une constante. Dans le gaz moléculaire froid, les échanges de spin nucléaire peuvent être induits par abstraction d'hydrogène, par des réactions d'échanges de proton ou de « saut de proton » (*proton-hop*) avec H_2 , ou encore par des recombinaisons dissociatives. Compte tenu de la prédominance de l'hydrogène dans les nuages moléculaires, le ROP de H_2 devrait influencer le ROP des molécules et celui des ions moléculaires hydrures d'azote. Cela souligne la nécessité d'estimer les rapports de branchement pour toutes les réactions impliquant des espèces avec deux ou plusieurs protons. Une première étude de la chimie à basse température des molécules azotées tenant compte de la population relative des états de spin nucléaire avait été développée par Flower et al. (2006a). Leur modèle comprend essentiellement la conservation du spin nucléaire total combinée avec des considérations statistiques simples, *i.e.* ne prend pas rigoureusement en compte les règles établies par Quack (1977) et Oka (2004).

Pour élucider la production de toutes les formes de spin nucléaire des hydrures d'azote NH_2 et NH_3 , Rist et al. (2013) présentent un schéma cohérent afin de garantir les règles de sélection de spin nucléaire et de rapports de branchement *ortho-para* tels que prédits par la théorie (Quack 1977; Oka 2004). Pour ce faire, un mélange complet (*complete scrambling*) des protons dans les complexes de réaction activés a été supposé. Bien que cette hypothèse pourrait être discutable pour certaines réactions (par exemple les sauts de protons), c'est la première étape vers un réseau de réactions de chimie de l'azote cohérent, tenant compte des règles de sélection de spin nucléaire.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le contexte, l'intérêt et les objectifs de cette thèse, en soulignant l'importance des calculs expérimentaux et théoriques pour alimenter les modèles astrochimiques (qui seront décrits au chapitre suivant). Nous avons également introduit les différentes configurations de spin des espèces possédant plus de deux protons.

Les derniers résultats expérimentaux et théoriques présentés section 3.2.1 et 3.4 ont motivé le travail développé au cours de cette thèse visant à présenter un nouveau réseau de la chimie de l'azote dans les nuages denses, supplantant ainsi les réseaux classiques de Herbst & Klemperer (1973) et Pineau des Forêts et al. (1990). Le nouveau réseau que nous proposons est ainsi une version mise à jour du réseau en phase gazeuse de Flower et al. (2006a).

Deuxième partie

Observations du gaz moléculaire

Chapitre 4

Observations radioastronomiques : instruments et contexte

Contents

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.1 | La radioastronomie | 63 |
| 4.1.1 | Bref historique | 64 |
| 4.1.2 | Fonctionnement des radiotélescopes <i>single-dish</i> | 65 |
| 4.1.3 | Réponse de l'antenne | 68 |
| 4.1.4 | Techniques d'observation | 73 |
| 4.1.5 | LSR : <i>Local Standard of Rest</i> | 74 |
| 4.2 | Instruments utilisés | 74 |
| 4.2.1 | L'observatoire spatial <i>Herschel</i> | 74 |
| 4.2.2 | IRAM-30m | 76 |
| 4.3 | Contexte observationnel de cette thèse | 77 |
| 4.3.1 | Chimie de l'azote dans le gaz froid | 77 |
| 4.3.2 | Choix et description des sources | 78 |
| 4.4 | Conclusion | 86 |

Dans ce chapitre, j'introduis les principes de radioastronomie ainsi que les instruments spécifiques à cette discipline. Je présente ensuite les instruments que j'ai été amenée à utiliser durant cette thèse : l'observatoire spatial *Herschel* et le radiotélescope de 30 mètres de l'IRAM. Puis, j'expose le contexte observationnel de la thèse en présentant les objectifs d'observations ainsi que les objets astrophysiques choisis afin de les réaliser.

4.1 La radioastronomie

L'étude des molécules du milieu interstellaire, se fait principalement grâce à des observations spectroscopiques couvrant les domaines des ondes électromagnétiques allant de l'ultraviolet jusqu'au submillimétrique. Bien que la plupart des molécules interstellaires se manifestent dans le domaine radio (donc dans le domaine des ondes du centimétrique au sub-millimétrique) sous la forme de raies rotationnelles, en émission ou en absorption, l'étude du domaine infrarouge est également déterminante : elle a permis de découvrir la présence de molécules hautement complexes telles que les PAHs et les fullerènes (C_{60} , C_{70}) et, notamment, de mettre en évidence les spectres de raies vibrationnelles d'espèces apolaires telles que H_3^+ (Geballe & Oka 1996), CH_4 (Lacy et al. 1991), ou encore C_2H_2 (Ridgway et al. 1976), et aussi les raies ro-vibrationnelles de H_2 (Carruthers 1970). De plus les raies infrarouges, caractéristiques des poussières interstellaires, ont permis de déterminer leur principale composition : un cœur de silicates et de

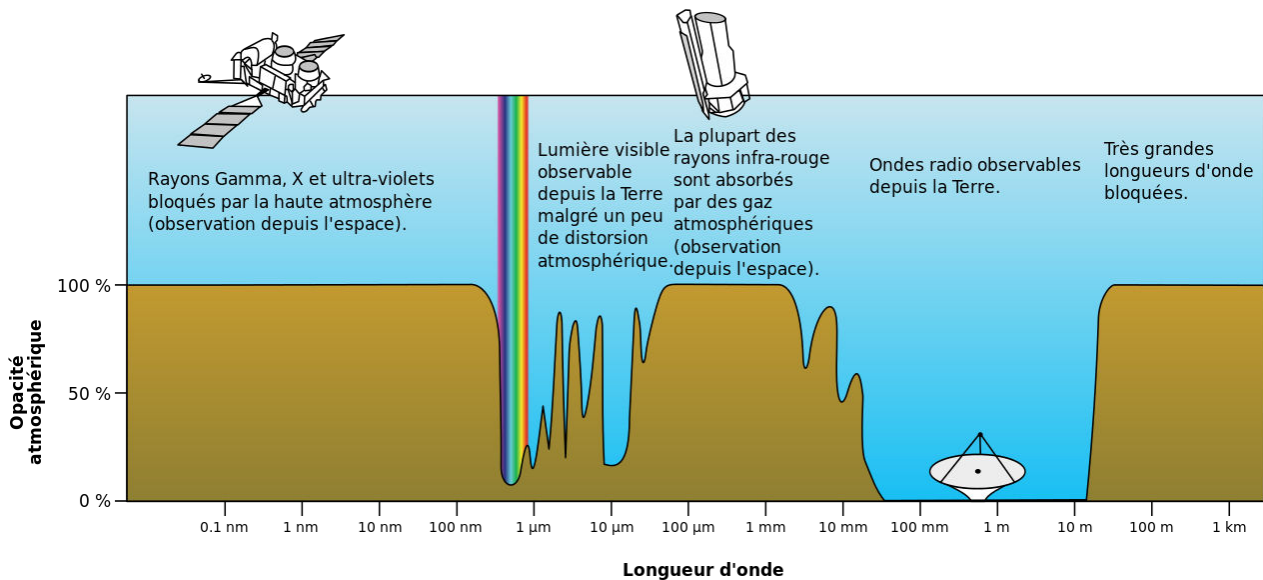


FIGURE 4.1 – Opacité atmosphérique en fonction de la longueur d'onde. Les ondes radio de courte et moyenne longueur d'onde ne sont pas atténuées (zone bleue à droite du schéma), tandis que les ondes radio de plus grande longueur d'onde sont absorbées (zone marron à l'extrémité droite du schéma). *Herschel/HIFI* couvre une bande spectrale de 157 à 625 μm , difficilement observable depuis la Terre. (Source : NASA, domaine public)

graphites, recouvert, dans les nuages denses, d'un manteau de glaces d'eau pour l'essentiel dans lequel on trouve sous forme de traces des espèces telles que CO , CO_2 , CH_3OH , CH_4 , NH_3 , H_2S , etc. (cf. *e.g.* Boogert & Ehrenfreund 2004).

4.1.1 Bref historique

La première détection d'un signal radioastronomique extra-terrestre a été faite par hasard au début des années 1930 par Karl Jansky (ingénieur radio travaillant pour la compagnie de téléphone Bell), lors d'investigations menées dans le but d'identifier les parasites des ondes radio terrestres. Ainsi, en observant le rayonnement émanant de la Voie Lactée, Karl Jansky découvrit un signal radio d'une période de 23 h 56 min (soit la durée d'un jour sidéral terrestre) à une longueur d'onde de 14.6 mètres (soit 20.5 Mz) en provenance du centre galactique. Ce fut la découverte de la première source radioastronomique. Bien que cette découverte ait été publiée en première page du journal le *New-York Times* du 5 mai 1933, aucun intérêt particulier n'y fut porté avant 1937, lorsqu'un autre ingénieur radio, Grote Reber, s'intéressant sérieusement à la découverte de Jansky, reprenne ces observations et les améliore en effectuant des mesures à plus courte longueur d'onde, $\lambda = 1.87$ m (soit 160 MHz). Ces observations, faites grâce à un télescope avec 10 mètres de diamètre fabriquée par Reber lui-même, furent publiées dans une revue astronomique spécialisée (Reber 1940). Ce n'est ensuite qu'après la seconde guerre mondiale que les recherches dans le domaine radioastronomique se sont développées, notamment grâce aux avancées techniques faites, dans le domaine militaire, pour le développement des radars.

Les fenêtres atmosphériques

Les observations astronomiques effectuées depuis la surface de la Terre se font à travers l'atmosphère qui est opaque à la majorité du spectre électromagnétique. La Figure 4.1 montre l'opacité de l'atmosphère (soit l'opposé de la transmission atmosphérique) pour la plupart des

rayonnements dans les domaines IR, gamma, X, et UV. Cependant pour certaines régions spectrales, l'atmosphère est relativement transparente. Ces régions correspondent alors aux *fenêtres atmosphériques*, dont les plus grandes sont celles des ondes des domaines du visible ($0.4\mu\text{m} < \lambda < 0.7\mu\text{m}$) et radio ($1\text{cm} < \lambda < 10\text{m}$, soit $30\text{MHz} < \nu < 30\text{GHz}$). Bien que ces dernières longueurs d'onde n'aient pas d'effet discernable par l'œil humain ou encore sur plaques photographiques, elles peuvent induire un courant électrique (très faible) dans un conducteur tel qu'une antenne.

4.1.2 Fonctionnement des radiotélescopes *single-dish*

Les radiotélescopes sont des instruments astronomiques qui permettent de détecter des radio-fréquences émises par des sources extraterrestres. La bande de fréquence radio est si large qu'il n'est pas possible de construire un télescope unique qui puisse couvrir efficacement l'ensemble des fréquences radio. Par conséquent, il existe différents types de radiotélescopes permettant d'observer des longueurs d'onde différentes grâce à leur différence de tailles, designs, et configurations. La Table 4.1 énumère plusieurs radiotélescopes dits *single-dish*, c'est-à-dire à antenne unique (cf Fig. 4.2), fonctionnant à des longueurs d'onde allant du submillimétrique au centimétrique.

TABLE 4.1 – Exemples de radiotélescope *single-dish*

| Observatoire | Pays | Plus courte longueur d'onde (mm) | diamètre (m) | Altitude (m) |
|-----------------|------------|-------------------------------------|-----------------|------------------|
| Arecibo | Porto Rico | 35 | 305 | 497 |
| Effelsberg | Allemagne | 3 | 100 | 319 |
| Greenbank (GBT) | États-Unis | 3 | 105 | niveau de la mer |
| Nobeyama | Japon | 3 | 45 | 1500 |
| Medicina | Italie | 13 | 32 | 25 |
| IRAM | Espagne | 0.8 | 30 | 2900 |
| Onsala | Suède | 3 | 20 | niveau de la mer |
| JCMT | Hawaii/USA | 0.45 | 15 | 4000 |
| Metsähovi | Finlande | 2 | 14 | niveau de la mer |
| APEX | Chili | 0.3 | 12 | 5000 |



FIGURE 4.2 – Radiotélescope à antenne unique de 30 mètres de diamètre de l'IRAM (Pico Veleta, Espagne).

Principe du radiotélescope

La plupart des radiotélescopes sont constitués d'une antenne parabolique directionnelle (donc pouvant être pointée vers n'importe quelle partie du ciel). Composée d'un miroir primaire (appelé *dish* en anglais), de diamètre d'ouverture D , l'antenne permet de recueillir le rayonnement incident et de le refléter vers un miroir secondaire (le *subreflector*). Ce dernier permet de concentrer le signal pour le diriger vers les récepteurs à l'aide d'un cornet appelé *feed-horn*. Ce cornet est un guide d'onde relié aux récepteurs qui amplifient suffisamment fort le signal afin de pouvoir le mesurer et l'enregistrer à la fréquence (ou gamme de fréquences) désirée.

La plupart des récepteurs sont soit des bolomètres soit des récepteurs hétérodynes. N'ayant utilisé, durant ma thèse, que des récepteurs hétérodynes, ce sont les seuls que je décris ci-dessous.

Les récepteurs hétérodynes

Contrairement aux bolomètres, les récepteurs hétérodynes sont des radiomètres cohérents, c'est-à-dire qu'ils conservent la phase du signal électromagnétique reçu. La détection *hétérodyne* a été établie au début du siècle dernier par l'inventeur canadien Reginald Aubrey Fessenden. Cette technique de traitement du signal permet de convertir le signal reçu en un signal de fréquence plus basse, appelée *fréquence intermédiaire*. On parle ainsi également de *transposition hétérodyne*. Cette transposition permet de faciliter le traitement du signal et notamment son amplification. De nos jours, la chaîne complète de traitement du signal d'un radiotélescope peut contenir jusqu'à quatre transpositions hétérodynes. Cela est principalement dû au fait que peu de dispositifs de traitement du signal fonctionnent aux fréquences millimétriques et submillimétriques. Par exemple, il n'existe pas de système électronique capable d'amplifier les faibles signaux émis par les molécules à des fréquences élevées comme celles des hydrures d'azote (entre 500 GHz et presque 2 THz). En revanche, on dispose de très bons amplificateurs à plus basses fréquences. De plus, les spectromètres permettant de mesurer l'intensité du signal reçu en fonction de la longueur d'onde ne sont pas non plus adaptés à ces hautes fréquences et nécessitent la transposition hétérodyne.

Pour modifier la fréquence du signal reçu ν_{sky} , on utilise un mélangeur et un *oscillateur local* (noté LO, pour *local oscillator* en anglais). Ce dernier génère un fort signal monochromatique, sinusoïdal du type :

$$V_{\text{OL}} = A_{\text{OL}} \sin(2\pi\nu_{\text{OL}}t) \quad (4.1)$$

à la fréquence ν_{OL} proche de la fréquence observée ν_{sky} . Le mélangeur est un élément non-linéaire (par exemple une diode, pour laquelle la tension n'est pas proportionnelle à l'intensité du courant) qui va permettre de mélanger le signal généré par l'oscillateur local avec le signal astrophysique reçu défini par :

$$V_{\text{sky}} = A_{\text{sky}} \sin(2\pi\nu_{\text{sky}}t). \quad (4.2)$$

La fonction non-linéaire du mélangeur peut être décomposée en une série de puissances :

$$F(V) = aV + bV^2 + cV^3 + \dots \quad (4.3)$$

Le signal obtenu en sortie du mélangeur sera donc égal à :

$$V_{\text{m}} = F(V_{\text{OL}} + V_{\text{sky}}) = a[A_{\text{OL}} \sin(2\pi\nu_{\text{OL}}t) + A_{\text{sky}} \sin(2\pi\nu_{\text{sky}}t)] \\ + b[A_{\text{OL}}^2 \sin^2(2\pi\nu_{\text{OL}}t) + A_{\text{sky}}^2 \sin^2(2\pi\nu_{\text{sky}}t) + 2A_{\text{OL}}A_{\text{sky}} \sin(2\pi\nu_{\text{OL}}t) \sin(2\pi\nu_{\text{sky}}t)] + \dots \quad (4.4)$$

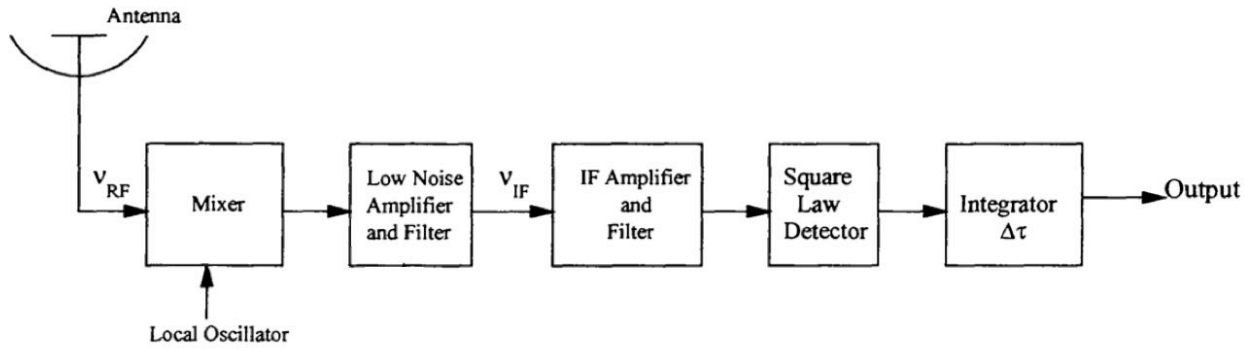


FIGURE 4.3 – Schéma d'un récepteur hétérodyne (adapté de Campbell 2002).

soit

$$\begin{aligned}
 V_m = & a[A_{OL} \sin(2\pi\nu_{OL}t) + A_{sky} \sin(2\pi\nu_{sky}t)] + b\left[\frac{A_{OL}^2}{2}(1 - \cos(4\pi\nu_{OL}t))\right. \\
 & \left. + \frac{A_{sky}^2}{2}(1 - \cos(4\pi\nu_{sky}t)) + A_{OL}A_{sky}(\cos(2\pi(\nu_{sky} - \nu_{OL})t) - \cos(2\pi(\nu_{sky} + \nu_{OL})t))\right] + \dots \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

Le signal électrique résultant comporte ainsi la somme et la différence des fréquences des deux signaux entrants à $\nu_{OL} + \nu_{sky}$ et à $\nu_{OL} - \nu_{sky}$ ainsi que des composantes aux fréquences ν_{OL} , ν_{sky} , et à leurs harmoniques ($2\nu_{OL}$, $2\nu_{sky}$, $3\nu_{OL}$, $3\nu_{sky}$, etc). Les composantes à haute fréquence sont alors filtrées afin de ne conserver pour l'analyse spectrale que la composante de la différence des fréquences des signaux entrants, il s'agit de la *fréquence intermédiaire*, que l'on notera FI, qui est spécifique au récepteur et vaut $\nu_{FI} = \nu_{OL} \pm \nu_{sky}$. La fréquence du signal émis par l'oscillateur local et celle du signal reçu étant proches, la fréquence intermédiaire sera bien plus basse. Le signal peut ainsi facilement être amplifié. Un schéma basique de récepteur hétérodyne est représenté Figure 4.3.

Connaissant la fréquence de l'oscillateur local, on peut donc retrouver la fréquence émise par une molécule à une certaine transition. Le signal de sortie conserve ainsi le contenu de l'information (amplitude et phase) du signal d'origine. Le signal résultant ν_{FI} est ensuite amplifié puis traité par les « backends », ainsi dénommés car ils se trouvent à la fin de la chaîne d'acquisition des données. Ces derniers sont des dispositifs permettant d'extraire l'information spectrale du signal : des informations sur la polarisation (polarimètres), sur les profils de raies spectrales (spectromètres), ou sur leurs impulsions (backends de pulsar) dans les données. Ils peuvent être analogiques (par exemple des filtres, des spectromètres acousto-optiques) ou numériques (par exemple des auto-corrélateurs, des spectromètres à transformée de Fourier). Alors que les premiers ont des résolutions spectrales et des largeurs de bandes fixes, les derniers permettent d'ajuster ces paramètres.

À la chaîne de détection décrite ci-dessus il faut ajouter plusieurs amplificateurs de signal qui permettent de rehausser le signal, mais qui rajoutent aussi du bruit (de la même manière que tout autre élément de la chaîne de détection). Il est important de caractériser ce bruit afin d'avoir une idée précise de la qualité des données en sortie (cf. section 4.1.3).

Les spectres obtenus en sortie correspondent donc à la contribution des spectres observés dans deux bandes spectrales différentes correspondant à $\nu_{OL} - \nu_{sky}$ et $\nu_{OL} + \nu_{sky}$, respectivement qualifiées de *lower sideband* (LSB) et *upper sideband* (USB). C'est le mode de fonctionnement des récepteurs à double bande latérale (DSB, pour *double sideband*). Ces récepteurs peuvent entraîner une ambiguïté dans l'identification de la raie spectrale recherchée, ou encore l'ajout de bruit thermique provenant de l'atmosphère. Lorsqu'il s'agit de récepteurs à bande latérale

unique (SSB, pour *single sideband*), la réponse de la bande latérale image¹ est fortement amortie. Les récepteurs à bande latérale séparées (2SB, pour *sideband separating*) possèdent deux sorties FI distinctes, où USB et LSB sont séparément présentes. Ainsi certains récepteurs hétérodynes sont construits de manière à rejeter le signal venant de la bande image. Ce n'est pas le cas de l'instrument HIFI, mais c'était par exemple le cas des récepteurs hétérodynes du télescope de 30 mètres de l'IRAM avant 2010 (maintenant les récepteurs hétérodynes du 30 mètres de l'IRAM sont à séparation de bande).

4.1.3 Réponse de l'antenne

Faisceaux et lobes

L'antenne collectrice d'un télescope n'est pas isotrope. L'énergie rayonnée (et donc l'énergie reçue, d'après le théorème de réciprocité) est répartie inégalement dans l'espace, donc de manière anisotrope, avec des directions privilégiées appelées *lobes de rayonnement*. Ainsi, la réponse de l'antenne d'un radiotélescope en fonction de son orientation est appelée *puissance de faisceau* (*beam power pattern*), $P(\Omega)$, et est représentée par un diagramme de rayonnement permettant de visualiser ces lobes de rayonnement. La réponse de l'antenne peut s'exprimer comme la somme de deux facteurs : le *faisceau diffracté* (*diffracted beam*) constitué du rayonnement cohérent focalisé dans le plan focal, et le *faisceau d'erreur* (*error beam*), qui dégrade le diagramme du faisceau de diffraction du fait des déformations de la surface du réflecteur principal (cf. *e.g.* Greve et al. 1998, pour plus de détails). Le faisceau d'erreur doit notamment être pris en compte lors de l'observation de sources très étendues. Le faisceau de diffraction peut, quant à lui, être divisé en deux composantes : le *lobe de diffraction principal* et les *lobes de diffraction secondaires/mineures* (voir figure 4.4).

La puissance de faisceau normalisé (*normalised beam pattern*) est plus couramment utilisée pour exprimer la réponse de l'antenne d'un télescope, définie par :

$$P_n(\Omega) = \frac{P(\Omega)}{P_{\max}} \quad (4.6)$$

Par définition, $P_n(\theta = 0, \phi = 0) = 1$, où θ est l'angle par rapport à la direction de pointage et ϕ l'angle azimutal. P_n est approximativement indépendant de ϕ pour les télescopes à symétrie axiale, tels que les antennes paraboliques *single-dish*.

L'angle solide sous lequel une antenne peut détecter un signal s'exprime comme suit :

$$\Omega_A = \iint_{4\pi} P_n(\theta, \phi) d\Omega \quad (4.7)$$

Dans la plupart des cas, $P_n(\theta, \phi)$ prend des valeurs particulièrement importantes pour un certain intervalle de θ et ϕ , laissant pour le reste de la sphère de 4π stéradian (soit les lobes secondaires : latéraux et lointains) des valeurs négligeables (voir la figure 4.4). Cet intervalle est défini par le faisceau ou lobe principal (*main beam/lobe*) de l'antenne :

$$\Omega_{\text{MB}} = \iint_{\text{main lobe}} P_n(\theta, \phi) d\Omega \quad (4.8)$$

qui est dirigé vers la source pointée par l'antenne.

L'étendue angulaire du faisceau principal est généralement décrite par la largeur à mi-hauteur du faisceau principal, notée HPBW (pour *half power beam width*), qui est l'angle θ_{MB} entre deux points du faisceau principal, où $P_n(\theta, \phi)$ se trouve à la moitié du maximum (cf. figure

1. La bande image correspond à la bande ne contenant pas la fréquence de repos réglée au télescope.

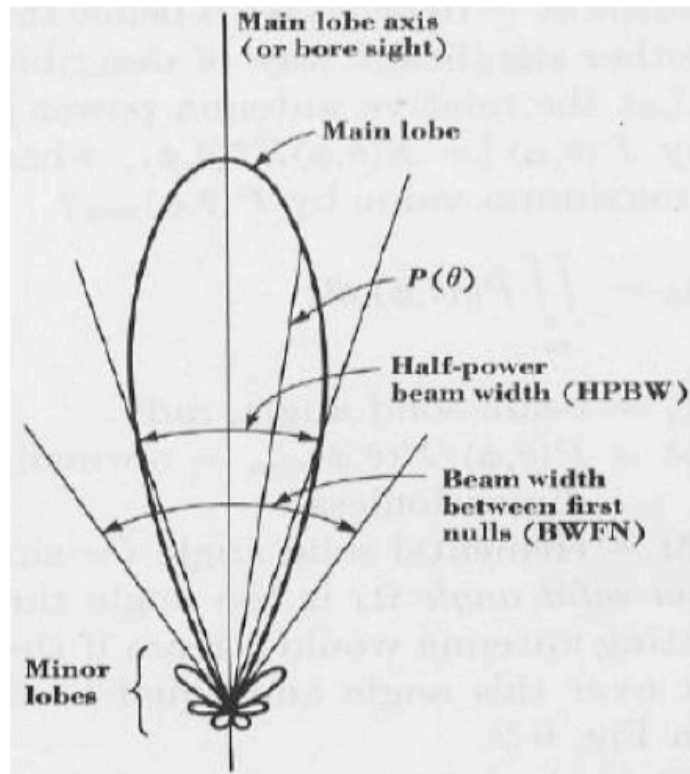


FIGURE 4.4 – Diagramme de rayonnement typique d’une antenne, extrait du cours de Bertrand Lefloch de l’école d’été du 30 mètres de l’IRAM 2011 (Kraus 1988), représentant la distribution polaire de puissance d’un faisceau mettant en évidence le lobe principal du faisceau, et les lobes secondaires latéraux et plus lointains. Les définitions de la largeur du faisceau à la moitié de la puissance (HPBW) et la largeur du faisceau entre les premières valeurs nulles (BWFN) sont illustrées. On notera que cette figure ne contient pas les lobes d’erreur.

4.4). La théorie de la diffraction montre que pour une antenne parabolique circulaire parfaite de diamètre D , sans tenir compte des perturbations atmosphériques, le faisceau principal est de forme circulaire et son diamètre à la moitié de la puissance, θ_{MB} , est donné par le critère de Rayleigh :

$$\theta_{MB} \sim 1.2 \frac{\lambda}{D} \text{ (radians)} \quad (4.9)$$

avec λ la longueur d’onde observée et D le diamètre de l’antenne du télescope. Ainsi θ_{MB} représente la résolution angulaire du télescope (encore appelée *résolution spatiale* ou *pouvoir séparateur*) du télescope qui dépend donc de la fréquence observée et du diamètre de son antenne collectrice. Les ondes millimétriques s’étendant de 30 à 300 GHz (soit en termes de longueurs d’onde de 1 à 10 mm), les radiotélescopes fournissent ainsi des résolutions angulaires de l’ordre de la dizaine de secondes d’arc. Ainsi, à 1 mm, la résolution angulaire d’un télescope de 10 mètres de diamètre vaut $\sim 25''$ ou par exemple pour la raie de CO (2-1) à 230 GHz on obtient pour un télescope de 30 mètres de diamètre (comme l’IRAM) une résolution angulaire de $\sim 10''$. Ainsi, les meilleures résolutions sont atteintes pour de courtes longueurs d’onde et avec de grandes antennes de radio.

Lorsque le télescope est orienté dans une direction donnée, le flux collecté par l’antenne correspond à la somme des flux collectés par chacun des lobes et, s’il n’y a pas de source (ou une source faible) dans la direction de pointage et qu’une source suffisamment brillante se trouve dans la direction d’un des lobes secondaires, cette dernière faussera les observations, l’observateur croyant alors que cette source se trouve dans la direction de pointage du télescope. Aux

longueurs d'onde les plus courtes de fonctionnement d'un radiotélescope, la fraction de la puissance contenue dans le faisceau principal diminue, et celle des lobes secondaires augmente. C'est pourquoi lors de la construction de télescopes un soin particulier est apporté pour minimiser le gain de ces lobes secondaires. Le paramètre exprimant la fraction de puissance concentrée dans le faisceau principal, soit l'efficacité d'une antenne à collecter un maximum de flux *via* son lobe principal, est le *rendement du faisceau principal* (*main beam efficiency*) :

$$B_{\text{eff}} = \frac{\Omega_{\text{MB}}}{\Omega_{\text{A}}} \quad (4.10)$$

Température d'antenne

Un concept ressemblant à celui de section efficace en physique des particules est *l'ouverture effective de l'antenne*, A_e , mesurée en m^2 et définie par l'équation suivante :

$$P_\nu = \frac{1}{2} A_e S_{\text{obs}} \quad (4.11)$$

avec P_ν la quantité d'énergie extraite par l'antenne et S_{obs} le flux de densité observé :

$$S_{\text{obs}} = \iint I_\nu(\theta, \phi) P_n(\theta, \phi) d\Omega \quad (4.12)$$

où $I_\nu(\theta, \phi)$ est l'intensité de la source. L'unité standard de la densité de flux utilisée en radioastronomie est le Jansky : $1\text{Jy} = 10^{-26} \text{ watts m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$. Le facteur 1/2 dans l'équation 4.11 rend compte de la polarisation : chaque élément de récepteur de l'antenne est sensible à une seule polarisation, linéaire ou circulaire, du rayonnement incident, qui, dans l'équation 4.12 est supposée non polarisée.

Le rapport entre l'ouverture effective, A_e , et l'ouverture géométrique, A_g , de l'antenne définit le *rendement d'ouverture*, $\eta_{\text{A}} = A_e/A_g$, qui dépend généralement de l'orientation de l'antenne et de la luminosité du rayonnement. Cette quantité et l'angle solide sous lequel une antenne peut détecter un signal sont reliés par la relation :

$$A_e \Omega_{\text{A}} = \lambda^2 \quad (4.13)$$

par conséquent, il n'est pas possible d'avoir à la fois une grande ouverture effective d'antenne et un grand angle solide Ω_{A} : pour une fréquence donnée, l'augmentation de l'un implique la diminution de l'autre.

Une quantité pratique, en radioastronomie, pour exprimer la puissance sortante d'une antenne par unité de fréquence est la *température d'antenne*, notée T_{A} (comme nous le verrons au chapitre 5 lors de la description de *l'approximation Rayleigh-Jeans*). Elle se définit comme la température d'une résistance dont la puissance thermique générée par unité de fréquence est égale à celle produite par l'antenne. On notera que cela n'a rien à voir avec la température physique de l'antenne. La formule de Nyquist (Nyquist 1928) permet de définir cette température comme suit :

$$T_{\text{A}} = \frac{P_\nu}{k} \quad (4.14)$$

Cette température représente une unité de mesure pratique : $T_{\text{A}} = 1 \text{ K}$ équivaut à $P_\nu = 1.38 \times 10^{-23} \text{ W Hz}^{-1}$. En outre, les dispositifs utilisés pour calibrer le signal reçu utilisent aussi des températures, et le bruit du récepteur est également exprimé en unités de température (cf. section 4.1.3), de sorte qu'une comparaison directe est possible. La combinaison des équations (4.11) et (4.15) donne :

$$\frac{T_A}{S_{\text{obs}}} = A_e \frac{10^{-26}}{2k} \text{ (K/Jy)} \quad (4.15)$$

Ce paramètre, en Kelvin par Jansky, sert de mesure de la sensibilité des télescopes.

La température T_A n'est pas corrigée des pertes situées à l'arrière de l'antenne contenues dans les lobes latéraux arrières. On définit alors souvent une température d'antenne corrigée de ces pertes qui mesure la puissance reçue des 2π stéradian avant de l'antenne et qui est notée T_A^* par :

$$T_A^* = \frac{T_A}{F_{\text{eff}}} \quad (4.16)$$

où F_{eff} le rendement de lobe avant *forward efficiency*, correspond à la puissance effectivement reçue par l'antenne :

$$F_{\text{eff}} = \frac{\Omega_F}{\Omega_A} \quad (4.17)$$

avec $\Omega_F = \int_{2\pi} P_n(\theta, \phi) d\Omega$.

De manière analogue à la température d'antenne, on définit la *température du lobe principal* (*main beam temperature*) par :

$$T_{\text{MB}} = \frac{\Omega_A}{\Omega_{\text{MB}}} T_A = \frac{T_A}{B_{\text{eff}}} = \frac{F_{\text{eff}}}{B_{\text{eff}}} T_A^* \quad (4.18)$$

T_{MB} n'est pas la température de brillance, T_B (présentée section 5.2.3).

Habituellement, le faisceau de rayonnement d'un radiotélescope à symétrie axiale est bien représenté par une gaussienne. Dans ce cas, l'angle solide sous-tendu par le faisceau principal vaut $\Omega_{\text{MB}} = 1.133 \theta_{\text{MB}}^2$, où θ_{MB} correspond à la largeur à mi-hauteur de la taille du lobe principal (HPBW). Une source dont la taille est supérieure à θ_{MB} est dite *résolue*, alors qu'une source ayant une taille beaucoup plus petite que la taille du faisceau principal est dite *non-résolue* ($\theta_s \ll \theta_{\text{MB}}$). Puisque la convolution de deux gaussiennes est une autre gaussienne, la relation entre la taille observée de la source, θ_{obs} , la taille du faisceau principal, θ_{MB} , et la taille réelle de la source, θ_s , est donnée par :

$$\theta_{\text{obs}}^2 = \theta_s^2 + \theta_{\text{MB}}^2 \quad (4.19)$$

Le rayonnement de la source ou la température de brillance, T_B , est lié à la température mesurée du faisceau principal, T_{MB} , par :

$$T_{\text{MB}} \equiv \eta_{\text{bf}} T_B \quad (4.20)$$

avec η_{bf} le *facteur de dilution*, décrit par :

$$\eta_{\text{bf}} = \frac{\theta_s^2}{\theta_s^2 + \theta_{\text{MB}}^2} \quad (4.21)$$

Deux cas extrêmes peuvent être envisagés :

– (i) la source est beaucoup plus petite que la taille du faisceau, $\theta_s^2 \ll \theta_{\text{MB}}^2$, et donc on a :

$$T_B \propto T_{\text{MB}} \frac{\theta_{\text{MB}}^2}{\theta_s^2} \quad (4.22)$$

– (ii) la source est résolue et est beaucoup plus grande que la taille du faisceau, $\theta_s^2 \gg \theta_{\text{MB}}^2$, et donc $\eta_{\text{bf}} \rightarrow 1$. Cette hypothèse constitue une première approximation courante mais peut avoir un effet important sur les résultats.

Sensibilité, bruits et calibrations

La sensibilité d'un radiotélescope (c'est-à-dire sa capacité à détecter les rayonnements émis par de faibles sources) dépend entre autres de :

- la surface et de l'efficacité de l'antenne,
- la sensibilité des récepteurs utilisés pour amplifier et détecter les signaux,
- la durée de l'observation.

En outre, les signaux issus des faibles sources astrophysiques peuvent être facilement masqués par des interférences radio terrestres, et d'importants efforts sont faits pour protéger les radiotélescopes des interférences provoquées par les installations terrestres.

Le signal reçu par l'antenne est constitué de l'émission de la source astrophysique visée, T_A , mais aussi d'une composante de « bruit » que l'on peut attribuer à différents paramètres :

- Une composante issue de l'émission d'arrière-plan dominée le plus souvent, pour des fréquences de l'ordre du GHz, par le fond diffus cosmologique, $T_{\text{sky}} = 2.73$ K.
- En outre, le signal reçu est également absorbé par l'atmosphère terrestre, T_{atm} , qui vaut typiquement quelques centaines de Kelvins et qui varie selon une loi exponentielle dépendant de l'opacité au zénith, de la distance atmosphérique traversée par le rayonnement et de la fréquence. Aux longueurs d'onde millimétriques, l'émission de la vapeur d'eau représente la principale source de bruit.
- À cela s'ajoutent les sources de bruits ambiants qui seront notées T_{scat} (à une température de l'ordre de ~ 300 K) : les rayonnements parasites dus à l'architecture du télescope (*e.g.* des phénomènes de diffusion produits par les différentes parties de l'antenne comme les jambes du trépied du réflecteur secondaire ou encore le rayonnement du réflecteur secondaire lui-même, *etc.*)
- Les récepteurs, T_{rec} . Le paramètre T_{rec} permet de quantifier le bruit ajouter par les récepteurs hétérodynes au moment du mixage du signal astronomique avec le signal de l'oscillateur local. Au télescope de 30 mètres de l'IRAM on a typiquement, pour des fréquences comprises entre 100 et 350 GHz, $T_{\text{rec}} \simeq 50 - 70$ K.

Ainsi plusieurs sources de bruits « polluent » le signal que l'on souhaite analyser qui est de l'ordre du dixième de degré Kelvin. C'est pourquoi, lors des observations, des phases de calibration sont nécessaires pour filtrer le signal et ne conserver que celui qui provient de la source étudiée. Le bruit est généralement caractérisé par une température de système :

$$T_{\text{sys}} = T_{\text{sky}} + T_{\text{atm}} + T_{\text{scat}} + T_{\text{rec}} \quad (4.23)$$

qui est un indicateur de la qualité des conditions d'observation. Typiquement $T_{\text{sys}} = 180$ K [T_A^*] avec le télescope du 30 mètres de l'IRAM. Plus T_{sys} est élevée, plus le bruit est important, et donc plus il est difficile d'observer un signal de faible amplitude.

Pour des récepteurs hétérodynes, la *formule du radiomètre* (cf. *e.g.* Wilson et al. 2009) donne l'expression du RMS (*root mean square*, la moyenne quadratique des données) :

$$\text{RMS} = \frac{k T_{\text{sys}}}{\sqrt{\Delta\nu \Delta t}} \quad (4.24)$$

avec $\Delta\nu$ la largeur de bande du signal, Δt la durée d'intégration en direction de la source et k un facteur multiplicatif dépendant du mode d'observations choisi ($k = 2$ pour du PSW ou $k = \sqrt{2}$ pour du PSW).

Le rapport signal-sur-bruit S/N vaut donc :

$$S/N = \frac{1}{k} \frac{T_A}{T_{\text{sys}}} \sqrt{\Delta\nu \Delta t} \quad (4.25)$$

Le critère de détectabilité de la source est $S/N \geq 3$ (sur l'intensité au pic) ou 5 (sur l'aire intégrée), bien que des valeurs plus élevées soient souvent souhaitables en fonction des objectifs

du projet observationnel. On notera que Δt est plus petit que le temps de télescope total, qui comprend aussi le temps de réglage des récepteurs, d'orientation de l'antenne en direction des sources à observer, des calibrations, le temps sur la position OFF *etc.* Ceci doit être pris en compte lors de la planification du *temps total de télescope* à demander lors de la proposition de projets d'observation pour un télescope donné. Les données collectées par l'antenne et détectées par le récepteur doivent être calibrées afin de préciser l'échelle de température. Le détail des procédures de calibration dépend des instruments utilisés. La méthode de calibration standard pour l'observation de raies spectrales dans le domaine millimétrique est la méthode de *Chopper Wheel* (Penzias & Burrus 1973; Kutner & Ulich 1981), qui implique la détermination de l'efficacité du télescope et le bruit du récepteur (T_{rec}), et corrige le signal des pertes atmosphériques. Cela se fait en effectuant les mesures de résistances « chaude » et « froide » à des températures connues, et en observant le ciel puis la source, observations qui sont ensuite combinées avec des modèles atmosphériques afin d'estimer la transmission atmosphérique.

4.1.4 Techniques d'observation

Comme nous venons de le voir, les raies spectrales ne représentent qu'une faible fraction de la puissance totale reçue par l'antenne. Plusieurs techniques existent pour extraire les informations provenant uniquement de la raie. Ces techniques consistent à comparer le signal d'intérêt à un autre signal de même puissance, mais sans rayonnement de la raie étudiée.

- Le *position switching* (PSW) : l'orientation du télescope (donc du miroir primaire) alterne entre la direction de la source étudiée (position ON) et une position proche, hors de la source dépourvue des raies spectrales étudiées (position OFF). Ainsi pour obtenir le signal uniquement émis par la source il suffit alors de soustraire l'observation OFF de l'observation ON. Ce mode élimine la plupart des effets instrumentaux et atmosphériques, mais seule la moitié du temps est consacrée à l'observation en direction de la source.
- le *wobbler switching* (WSW), appelé aussi *dual beam switching* (DBS) : Il s'agit d'une variante du mode PSW, dans ce cas c'est le miroir secondaire qui varie régulièrement afin d'observer alternativement les positions ON et OFF. Cette méthode permet de passer plus rapidement d'une position à l'autre, mais la séparation angulaire entre les deux est plus petite, (généralement entre 1 et 2 minutes d'arc). Ce mode d'observation est le mieux adapté pour les sources relativement compactes. Les spectres résultant peuvent présenter des « ondulations de la ligne de base », qui sont des oscillations de l'amplitude en raison de systèmes d'ondes stationnaires qui se développent entre les surfaces réfléchissantes dans le télescope (miroirs, *etc.*).
- le *frequency switching* (FSW) : ici l'antenne et le miroir restent fixes. Cette technique d'observation est fondée sur l'alternance entre deux fréquences proches de l'oscillateur local produisant ainsi un signal de comparaison avec la raie décalée. Les deux spectres sont ensuite soustraits pour éliminer la contribution atmosphérique. Puis, le signal astronomique est récupéré lors d'une procédure de décallage en fréquence et d'addition, qui donne la raie à sa fréquence au repos et deux raies fantômes d'intensité négative de chaque côté de la raie mesurée. L'avantage de ce mode d'observation est que le télescope est toujours dirigé vers la source et par conséquent le temps d'intégration est doublé par rapport aux deux autres modes présentés précédemment. Cette méthode est recommandée pour les raies simples et étroites, car sinon le spectre final peut consister en une superposition de raies positives et négatives mélangées entre elles. Cette méthode peut également s'avérer utile s'il n'y a pas de position OFF à proximité de la source étudiée, mais est déconseillée pour les objets présentant une importante richesse spectrale tels que certains cœurs chauds par exemple.

4.1.5 LSR : *Local Standard of Rest*

À partir du décalage en fréquence d'une raie par rapport à la fréquence au repos étudiée, on peut déterminer la vitesse radiale relative de la source d'émission (ou d'absorption) par rapport au système de réception du signal. Toutefois, cette vitesse contient le mouvement de la source et celle du système de réception, mesurée par rapport à un référentiel donné. Puisqu'on ne s'intéresse qu'à la vitesse de la source, celle du récepteur doit être soustraite. Cette vitesse contient plusieurs composantes :

- La rotation de la Terre, qui est à l'origine du déplacement des stations d'observations au sol avec une vitesse $v = 0.465 \cos \Phi \text{ km s}^{-1}$ vers l'Est, où Φ est la latitude de la station d'observation. Une fois cette composante soustraite, la vitesse radiale résultante se réfère alors au système géocentrique.
- Le mouvement de la Terre par rapport au barycentre du système solaire. Lorsque cette contribution est éliminée de la vitesse radiale, cette dernière se réfère alors au système héliocentrique.
- Le mouvement du Soleil par rapport aux étoiles dans son voisinage, mesuré à $v_0 = 20 \text{ km s}^{-1}$ dans la direction $\alpha = 18h$, $\delta = +30$. Une fois cette dernière composante soustraite, la vitesse radiale se réfère alors au référentiel au repos local (LSR, pour *local standard of rest*), qui est un point coïncidant avec le soleil et se déplaçant à la vitesse circulaire locale autour du centre galactique. C'est le référentiel le plus couramment utilisé lors d'observation de raies spectrales en direction de sources galactiques.

4.2 Instruments utilisés

4.2.1 L'observatoire spatial *Herschel*

L'observatoire spatial *Herschel*² (HSO, pour *Herschel Space Observatory*) (Pilbratt et al. 2010), représenté sur la figure 4.5, a été construit par l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Lancé depuis Kourou le 14 mai 2009, en même temps que le satellite Planck (conçu pour étudier le fond diffus cosmologique), il est arrivé environ un mois plus tard au point de Lagrange L2, un point d'équilibre situé à 1.5 million de km de la Terre et à l'opposé du Soleil par rapport à la Terre sur l'axe Soleil-Terre (cf. figure 4.6). Il fut opérationnel jusqu'à fin avril 2013.

Ce télescope *single-dish* de type Cassegrain est doté d'un miroir primaire de 3.5 m de diamètre, soit le plus grand télescope à avoir été mis en orbite aujourd'hui. Il le restera *a priori* jusqu'à l'arrivée du James Webb Space Telescope (JWST) en 2018. Le satellite mesure 7.5 m de hauteur et 4.3 m de largeur et pesait à son décollage environ 3.3 tonnes. Ce satellite, ayant nécessité une longue phase de maturation technique, est la dernière des missions lourdes du programme scientifique à long terme Horizon 2000, élaboré par l'agence spatiale dans les années 1980, à avoir été lancée. *Herschel* succède pour l'observation dans l'infrarouge au télescope européen ISO (1995 – 1998), à l'américain *Spitzer* (2003–) et au japonais ASTRO-F (aussi appelé *Akari*, 2006 – 2011).

2. Il a été nommé ainsi en l'honneur de l'astronome William Herschel qui a découvert le rayonnement infrarouge en 1800.



FIGURE 4.5 – Le satellite *Herschel*. (Crédits ESA/AOES Medialab; arrière plan : Hubble Space Telescope, NASA/ESA/STScI)

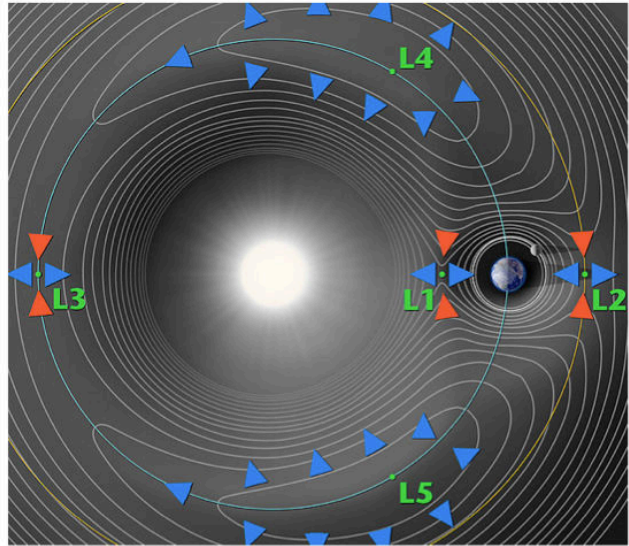


FIGURE 4.6 – Les cinq points de Lagrange du système Terre-Soleil. (NASA)

Trois instruments ont été embarqués à son bord :

- le spectromètre à très haute résolution spectrale HIFI (*Heterodyne Instrument for the Far-Infrared*, soit Instrument Hétérodyne pour l’Infrarouge Lointain) permettant de couvrir les longueurs d’onde de 157 à 625 μm et ayant pour mission d’étudier la composition chimique interstellaire, la cinématique et l’environnement physique des sources,
- le spectromètre-imageur PACS (*Photodetector Array Camera & Spectrometer*, soit une caméra bolométrique et un spectromètre de moyenne résolution à photoconducteurs) couvrant les longueurs d’onde de 55 à 210 μm est destiné à cartographier l’émission infrarouge de la poussière. Le spectromètre permet également l’analyse des signatures spectrales respectives du carbone et de l’oxygène,
- le spectromètre-imageur SPIRE (*Spectral & Photometric Imaging REceiver*, soit une caméra bolométrique et un spectromètre de moyenne résolution) couvrant les longueurs d’onde de 200 à 670 μm et remplissant les mêmes fonctions que PACS mais à de plus grandes longueurs d’onde dans l’infrarouge submillimétrique.

Pour observer le rayonnement infrarouge lointain et submillimétrique, le satellite *Herschel* doit refroidir ses instruments avec de l’hélium superfluide³ afin de réduire leur émission thermique parasite. Le 29 avril 2013, le télescope spatial *Herschel* a terminé sa mission, la réserve d’hélium arrivant à épuisement. Initialement prévu pour fonctionner trois ans et demi, *Herschel* a finalement fonctionné pendant près de quatre années. Il aura ainsi ouvert une nouvelle fenêtre sur l’Univers et fourni plus de 25 mille heures de données pour 600 programmes d’observation. Le satellite a été placé en juin 2013 sur une orbite de rebut, mettant ainsi fin à ses opérations.

3. Son cryostat contenait initialement 2400 litres d’hélium liquide permettant de refroidir les éléments du télescope et ainsi de réduire leur émission infrarouge.

Ma thèse s'appuyant essentiellement sur des observations de l'instrument focal HIFI, c'est le seul des instruments du satellite que je décris ci-après.

L'instrument HIFI

TABLE 4.2 – Bandes spectrales de l'instrument HIFI

| Bande | Mélangeur | Bande spectrale GHz |
|-------|-----------|------------------------|
| 1 | SIS | 480 – 640 |
| 2 | SIS | 640 – 800 |
| 3 | SIS | 800 – 960 |
| 4 | SIS | 960 – 1120 |
| 5 | SIS | 1120 – 1250 |
| 6 | HEB | 1410 – 1703 |
| 7 | HEB | 1703 – 1910 |

L'instrument HIFI (de Graauw et al. 2010; Roelfsema et al. 2012) est un ensemble de sept récepteurs hétérodynes couplés à deux spectromètres à très haute résolution spectrale, conçu pour observer des signaux de fréquences comprises entre 480 et 1250 GHz et entre 1412 et 1910 GHz. Sa résolution angulaire s'étend ainsi de 11" à 44" (valant typiquement 21" à 1 THz). Ces gammes spectrales sont divisées en sept bandes décrites Table 4.2. Pour chaque bande, HIFI permet d'observer la polarisation verticale (V) et horizontale (H) du signal. HIFI contient un système de quatorze mélangeurs placés dans un cryostat à 1.7 K. Pour les bandes 1 à 5, le mélangeur est de type SIS (Supraconducteur - Isolant - Supraconducteur), tandis que pour les bandes 6 et 7, le mélangeur est de type HEB (*Hot Electron Bolometer* pour Bolomètre à Électrons Chauds). HIFI est constitué de deux spectromètres :

- un spectromètre à large bande, le WBS (*Wide Band Spectrometer*), qui permet d'obtenir des données sur une bande de 4 GHz, elle-même divisée en canaux de 1.1 MHz.
- un spectromètre à bande étroite mais à très haute résolution, le HRS (*High Resolution Spectrometer*), qui est quant à lui modulable : sa bande passante varie de 230 à 1840 MHz et est divisée en canaux de 0.125 à 1 MHz de large, respectivement.

HIFI a permis l'accès à des longueurs d'onde encore jamais couvertes auparavant dans le domaine submillimétrique, ayant permis la découverte de nombreuses espèces jamais détectées dans le milieu interstellaire telles que ND (Bacmann et al. 2010), HCl⁺ (De Luca et al. 2012), H₂Cl⁺ (Lis et al. 2010), H₂O⁺ (Ossenkopf et al. 2010), ArH⁺ (Barlow et al. 2013), *etc.* Les télescopes spatiaux infrarouges précédents, tels que ISO (2.5 – 240 μm), *Spitzer* (3 – 180 μm) et ASTRO-F (1.7 – 180 μm), observaient à des longueurs d'onde plus courtes, tandis que les satellites SWAS (540 – 610 μm) et ODIN étaient focalisés sur des raies spécifiques mais pour des résolutions spectrales limitées et des lobes bien plus importants que celui de HIFI.

4.2.2 IRAM-30m

Durant ma thèse, j'ai également effectué différentes observations avec le télescope *single-dish* de 30 mètres de l'IRAM (Institut de Radio Astronomie Millimétrique), en Espagne, qui résulte d'une collaboration franco-hispano-allemande. Une partie de ces observations a notamment été publiée dans l'article Hily-Blant et al. (2013b), en Annexe D. Une autre partie de ces observations concerne un projet IRAM-30m que j'ai observé en avril et en mai 2014 à propos d'une mesure possible du rapport élémentaire C/O en phase gazeuse dans un échantillon de nuages

sombres. Ce projet, encore en cours d'analyse, est brièvement décrit au chapitre 9 (chapitre « Conclusions et Perspectives » de ce manuscrit). C'est pourquoi je décris ici brièvement ce télescope.

Ce télescope est situé à une altitude de 2850 m, au Pico Veleta, dans la Sierra Nevada, sur les hauteurs de Grenade, en Espagne. Il s'agit de l'un des télescopes les plus grands et les plus sensibles du domaine millimétrique, équipé d'une série de récepteurs hétérodynes et de bolomètres fonctionnant à 3, 2, 1 et 0.9 mm. Construit de 1980 à 1984, il a été mis en service en 1986. Il présente une surface collectrice de 700 m² pour une précision de surface de 55 μm.

Les différents récepteurs hétérodynes de ce télescope font partie de ce que l'on appelle en radioastronomie les *frontends* (car ils se trouvent à l'entrée de la chaîne d'acquisition des données). Ces récepteurs sont :

- soit la caméra HERA (pour *HEterodyne Receiver Array*) (Schuster et al. 2004), constituée de neuf récepteurs hétérodynes fonctionnant uniquement à 1.2 mm (soit pour des fréquences entre 215 et 272 GHz), qui fournit une largeur de bande de 1 GHz. La résolution angulaire varie ainsi entre 9" et 12",
- soit les récepteurs hétérodynes EMIR (pour *Eight MIxer Receiver*) (Carter, M. et al. 2012), fonctionnant de manière optimale à 90, 150, 230, et 330 GHz (soit de ~ 1 à ~ 3 mm en longueur d'onde) depuis l'été 2009, (ayant uniquement utilisé les récepteurs EMIR durant ma thèse, je les décrirai plus en détails ci-après).

EMIR offre quatre bandes de fréquences : B1 : 83 – 117 GHz, B2 : 129 – 174 GHz, B3 : 200 – 267 GHz, et B4 : 260 – 360 GHz. La résolution angulaire varie entre 7" et 30" pour EMIR. Dans chacune des bandes, les deux polarisations orthogonales sont observées simultanément. En configuration bi-bande, incluant la séparation des bandes latérales et la double polarisation, jusqu'à huit canaux FI sont délivrés aux spectromètres, totalisant jusqu'à 64 GHz de bande passante du signal (dont 32 GHz peuvent être transportés et traités par des spectromètres). Ils couvrent la plupart des fenêtres de transmission atmosphérique entre 83 GHz et 350 GHz. Ils permettent de réduire le bruit à quelques fois la *limite quantique* $h\nu/k$. EMIR a permis la mise en œuvre de projets irréalisables auparavant, principalement en raison de sa large couverture en fréquence, et aussi de ses performances en termes de réduction de bruit, permettant notamment la réalisation de larges relevés spectraux (Carter, M. et al. 2012).

4.3 Contexte observationnel de cette thèse

4.3.1 Chimie de l'azote dans le gaz froid

Les molécules auxquelles nous nous sommes principalement intéressés durant cette thèse sont les hydrures d'azote (NH_{*n*}, avec $n = 1 - 4$). Elles sont parmi les premières briques de la chimie interstellaire de l'azote et sont par conséquent parmi les plus simples. Le premier niveau rotationnel $J = 1$ de ces molécules dites *légères* a une énergie de quelques dizaines de Kelvins, bien supérieure à la température du gaz sombre ($T = 10$ K). Les fréquences, ν , des transitions dipolaires électriques de rotation $J = 1 \rightarrow 0$ se situent le domaine du THz. De plus, ces molécules ont généralement un fort moment dipolaire permanent (μ) et donc de forts coefficients de désexcitation radiative spontanée ($A_{ij} \propto \nu^3 \mu^2$). Ainsi toute molécule dans l'état $J = 1$ retourne très rapidement dans l'état $J = 0$. Par conséquent, dans le gaz froid, ces molécules se trouvent principalement dans leur état fondamental, on ne peut donc pas espérer détecter ces hydrures en émission.

L'alternative que nous avons adoptée consiste à observer les transitions de rotation pure en absorption ($J = 0 \rightarrow 1$). Il faut pour cela une source de photons située en arrière-plan du gaz froid et émettant dans le sub-millimétrique. C'est pourquoi nous avons choisi d'observer des proto-étoiles de Classe 0. De plus, les fréquences des transitions des molécules légères étant

de l'ordre du THz, elles ne sont observables qu'avec le HSO. Le télescope *Herschel* a donc permis d'ouvrir l'étude des enveloppes froides de proto-étoiles, typiques des conditions de nuages sombres.

4.3.2 Choix et description des sources

Les proto-étoiles de Classe 0 constituent des sources cibles attrayantes pour notre étude. En effet, c'est l'enveloppe dans laquelle sont enfouies ces objets astrophysiques qui constitue le gaz froid et sombre qui nous intéresse. Le rayonnement de la proto-étoile d'arrière-plan est émis par chauffage des poussières. Les photons ainsi produits par les poussières sont alors absorbés par les hydrures d'azote que nous cherchons à observer, dont les raies apparaissent en absorption sur le continuum d'arrière-plan. La figure 4.7 illustre ainsi une proto-étoile et son enveloppe constituée de poussières chauffées, le cœur chaud et de gaz froid à plus grand rayon de l'objet central. Les molécules constituant ce gaz peuvent alors être observées, comme représenté par les spectres HIFI/*Herschel* pour NH obtenu par Bacmann et al. (2010).

La nouvelle fenêtre spectroscopique ouverte par l'instrument HIFI a permis la détection de plusieurs transitions rotationnelles de l'ammoniac (NH_3) sous ses deux formes *ortho* et *para*, et la résolution des structures hyperfines des transitions rotationnelles fondamentales de l'imidogène (NH) et de la forme *ortho* de l'amidogène (NH_2).

Les observations des hydrures d'azote ainsi effectuées grâce au HSO, ont été obtenues en premier lieu dans le cadre du programme clé de temps garanti⁴ CHESS⁵ en direction de la proto-étoile de type solaire IRAS 16293-2422 (Bacmann et al. 2010; Hily-Blant et al. 2010a), décrite ci-après. Dans le cadre du programme clé PRISMAS⁶ (*PRobing InterStellar Molecules with Absorption line Studies*, P.I. : M. Gerin, LERMA, Paris), ces hydrures d'azote ont également été observés en absorption dans des nuages diffus en direction de régions de formation d'étoiles massives (Persson et al. 2010, 2012a). De plus, la première détection de l'ion N^+ en absorption dans du gaz interstellaire (Persson et al. 2014a) et la détermination de limites supérieures pour les abondances des ions NH^+ et NH_2^+ (Persson et al. 2014b) ont été effectuées dans le cadre du même programme clé.

L'équipe au sein de laquelle j'ai effectué ma thèse a obtenu un programme d'observations *Herschel*/HFI/OT1 (pour *open time 1*, le temps ouvert⁷ 1) de 30 heures d'observations (PI : Pierre Hily-Blant). Ce programme a permis d'obtenir les spectres de plusieurs molécules clés de la chimie de l'azote (cf. Table 5.2), en direction de sept proto-étoiles de Classe 0. La Table 4.3 présente les propriétés de bases (environnement, position, luminosité, flux à 350 et 450 μm , v_{LSR} , masse de l'enveloppe (M_{env})) de ces sept sources astrophysiques constituées de IRAS 16293-2422 et de six autres proto-étoiles de faible masse sélectionnées pour leurs larges flux à 350 et 450 μm . Ces six dernières sources ont été choisies de sorte qu'elles présentent à la fois des similitudes - toutes les sources sont des proto-étoiles - et des différences (cf. la Table 4.3). L'objectif de cet échantillonnage est de dégager des tendances concernant la chimie interstellaire au sein

4. Le temps garanti, qui rétribue les organismes pour leur participation à la mise au point d'*Herschel*, représente au total 5800 heures d'observation.

5. Le programme CHESS (*Chemical HERschel Surveys of Star forming regions*, PI : C. Ceccarelli, astronome à l'IPAG) est un programme du temps garanti HIFI qui fait l'objet d'une collaboration internationale. Ce programme a disposé de 281 heures d'observations réparties entre plusieurs pays dont la France, les Pays-Bas, les Etats-Unis, l'Allemagne, l'Italie et l'Espagne. Il a pour but de faire le recensement le plus précis possible du contenu moléculaire ainsi que de sa complexité dans différents types de régions chimiquement riches de notre Galaxie. Pour cela, des relevés spectraux non biaisés ont été réalisés à haute résolution spectrale grâce à l'instrument HIFI à bord de l'Observatoire Spatial *Herschel* en direction de plusieurs sources aux caractéristiques différentes dont la proto-étoile de faible masse IRAS 16293-2422.

6. <http://astro.ens.fr/?PRISMAS>

7. Le temps ouvert correspond aux heures d'observation attribuées aux équipes de recherches après soumission de *proposal*.

des enveloppes de ces pouponnières d'étoiles. Toutefois, ces proto-étoiles étant à des distances deux fois supérieures à celle de IRAS 16293-2422, leurs *continuuums* d'arrière-plan, que nous observons, s'en trouve affaibli, ce qui rend l'analyse des données plus ardue. Table 4.3, on constate en effet que, pour IRAS 16293-2422, les flux à 350 et 450 μm (soit respectivement ~ 850 et ~ 660 GHz) sont, comparativement à ceux des six autres proto-étoiles, quasi deux fois supérieurs.

IRAS 16293-2422

La proto-étoile de faible masse de type solaire IRAS 16293-2422 se situe dans la partie Est du complexe ρ Ophiuchus, dans le nuage L1689N, à une distance de ~ 120 pc (Loinard et al. 2008). Sa luminosité bolométrique est estimée à $22 L_{\odot}$ (Crimier et al. 2010). Ainsi, du fait de sa proximité et de sa brillance, elle a fait l'objet de nombreuses études, effectuées à l'aide de radiotélescopes à antenne unique et d'interféromètres permettant son observation du centimétrique à l'infrarouge lointain. Ces observations ont révélé non seulement la complexité de l'environnement de ce système, *a priori* triple, présentant de multiples chocs et jets de matière (*outflows*) (Walker et al. 1986; Mizuno et al. 1990; Walker et al. 1990; Castets et al. 2001; Stark et al. 2004; Yeh et al. 2008) mais aussi sa richesse spectrale (Blake et al. 1994; van Dishoeck et al. 1995; Ceccarelli et al. 2010; Caux et al. 2011). Deux sources protostellaires, IRAS 16293-A et IRAS 16293-B, séparées d'environ $5''$, soit environ 600 AU, (Wootten 1989; Mundy et al. 1992; Looney et al. 2000), ont d'abord été clairement identifiées, puis la source A s'est avérée être un système double, A1 et A2, émettant chacune un jet moléculaire (Chandler et al. 2005; Pech et al. 2010; Loinard et al. 2013). IRAS 16293-B possède un jet dit compact (Loinard et al. 2013) et se trouve au cœur de gaz en effondrement (Pineda et al. 2012; Zapata et al. 2013). Ces trois sources sont enfouies au sein d'une enveloppe circumstellaire d'environ $2 M_{\odot}$ (Crimier et al. 2010) avec des profils en température et en densité décroissant rapidement de l'intérieur vers l'extérieur de l'enveloppe (Stark et al. 2004; Crimier et al. 2010). Cette dernière a fait l'objet de diverses études (Ceccarelli et al. 2000a; Schöier et al. 2002; Jorgensen et al. 2011). La région de IRAS 16293-2422 peut donc être séparé en quatre composantes : le nuage moléculaire environnant, l'enveloppe froide circumstellaire, les trois sources protostellaires A1, A2 (formant un système proto-binaire) et la proto-étoile B, et enfin les *outflows*. La densité de colonne de H_2 dans cette région est de l'ordre de $\sim 2 \times 10^{23} \text{cm}^{-2}$ (van Dishoeck et al. 1995). Dans la partie la plus externe de la source, là où les hydrures d'azote sont détectés en absorption (Bacmann et al. 2010; Hily-Blant et al. 2010a; Le Gal et al. 2014), la densité de colonne est nécessairement plus basse. Des calculs de transfert radiatif présentés en appendice de l'article Le Gal et al. (2014) (cf. section 8.2.2) ont montré que la région où sont notamment détectées les transitions rotationnelles des hydrures d'azote en absorption, doit avoir une densité de $\text{H}_2 \lesssim 10^4 \text{cm}^{-3}$ (i.e. $n_{\text{H}} < 2 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$), ce qui correspond plutôt au nuage moléculaire environnant/parental et non à l'enveloppe circumstellaire (bien que la distinction entre ces deux objets soit artificielle puisque le profil de densité est continu). La densité de colonne de H_2 du nuage parental est très incertaine, cependant nous avons choisi, dans Le Gal et al. (2014), la valeur issue d'observations de C^{18}O faites par van Dishoeck et al. (1995), $N(\text{H}_2) = 1.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-2}$. On notera que celle-ci est inférieure à celle préconisée par l'étude précédente de Hily-Blant et al. (2010a), $N(\text{H}_2) = 5.5 \pm 2.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-2}$, déduite d'extrapolation du profil de densité de Crimier et al. (2010).

D'un point de vue astrochimique, IRAS 16293-2422 consitue donc un objet astrophysique de référence parmi les proto-étoiles de type solaire. Le cœur de ce type d'objets est baptisé depuis quelques années *hot corino* pour souligner le fait que, bien que moins massifs et moins lumineux, il possède plusieurs similarités avec les cœurs chauds (*hot cores*), comme par exemple le fait que dans certaines de leur régions, les manteaux des grains puissent se sublimer (Schöier et al. 2002; Ceccarelli 2004; Bottinelli et al. 2004). Des études spécifiques y ont détectées des

espèces doublement (Ceccarelli et al. 1998; Parise et al. 2002) et triplement (Parise et al. 2004) deutérées, ainsi que des molécules organiques complexes (Ceccarelli et al. 2000b; Cazaux et al. 2003). Récemment, l'étude de l'enveloppe extérieure froide de la source a également permis la détection de l'eau lourde (D_2O) avec une première détermination de son rapport *ortho/para* grâce aux détections des transitions fondamentales *ortho* $1_{1,1} - 0_{0,0}$ à 607 GHz avec *Herschel*/HIFI (Vastel et al. 2010) et *para* $1_{1,0} - 1_{0,1}$ à 317 GHz avec le JCMT (Butner et al. 2007). En particulier, la région de transition entre l'enveloppe et le milieu interstellaire plus diffus a été étudiée par Coutens et al. (2012) *via* les transitions fondamentales de HDO à 465 et 894 GHz. Ces auteurs ont constaté que la présence d'une couche supplémentaire de gaz sur la ligne de visée de la proto-étoile est nécessaire pour expliquer l'auto-absorption observée pour ces raies. Ils ont appelé cette composante supplémentaire une couche de « photo-évaporation » ou « photo-désorption », en supposant que le processus de photo-évaporation, induits par le champ de rayonnement UV, correspondant à une extinction visuelle entre 1 et 4 magnitudes, serait responsable des importantes abondances de HDO et H_2O observées dans cette composante (Hollenbach et al. 2009). Ainsi, cette couche est qualifiée, plus génériquement, de « nuage/gaz d'avant-plan » (Coutens et al. 2013; Bottinelli et al. 2014), pour éviter toute idée prédéfinie sur sa chimie et désigner ainsi l'ensemble enveloppe froide et nuage moléculaire.

Sources WISH

Les six sources Serpens SMM1, NGC 1333-IRAS 2A, 4A & 4B, L1448-mm et L483-mm du programme HSO/OT1/Hily-Blant ont également été étudiées par le programme clé *Herschel* WISH (pour *Water in star-forming regions with Herschel*, van Dishoeck et al. 2011), ainsi les luminosités et les températures bolométriques figurant Table 4.3 sont extraites de Kristensen et al. (2012) et Karska et al. (2013). Elles ont été mesurées à l'aide des données de *Herschel*/PACS des programmes clés WISH et DIGIT. Les masses des enveloppes (M_{env}) sont extraites de Kristensen et al. (2012). Nous ne présentons ci-dessous, plus en détails, que quatre de ces sources : Serpens SMM1 et les trois sources IRAS 2, IRAS 4A et IRAS 4B qui font partie de la nébuleuse NGC 1333 (également présentée ci-après) ; car se sont les seules (exceptée IRAS 4B) pour lesquelles nous présentons des résultats préliminaires chapitre B le rapport S/N étant trop faible dans les autres.

TABLE 4.3 – Paramètres des sept sources du programme HSO/OT1/Hily-Blant

| Source | Environnement | R.A. (J2000) (h m s) | Dec. (J2000) (^o , ['] , ["]) | d (pc) | S_{450} (Jy) | S_{350} (Jy) | V_{LSR} (km/s) | L_{bol} (L_{\odot}) | T_{bol} (K) | M_{env} (M_{\odot}) | Références |
|-----------------|---------------|-------------------------|--|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------|
| L483-MM | Aquila | 18 17 29.9 | -04 39 39.5 | 200 | 30 | 60 | 5.2 ^(a) | 10.2 | 49 | 4.4 | (1),(2) |
| Ser SMM1 | Serpens | 18 29 49.6 | +01 15 20.5 | 230 ^(b) | 36 | 200 | 8.5 ^(a) | 30.4 | 39 | 16.1 | (1), (3), (4) |
| NGC 1333-IRAS2A | Perseus | 03 28 55.6 | +31 14 37.1 | 235 | 80 | 100 | 7.7 ^(a) | 35.7 | 50 | 5.1 | (1), (5) |
| NGC 1333-IRAS4A | Perseus | 03 29 10.5 | +31 13 30.9 | 235 | 80 | 100 | 7.2 ^(a) -7.0 | 9.1 | 33 | 5.6 | (1), (5), (6) |
| NGC 1333-IRAS4B | Perseus | 03 29 12.0 | +31 13 08.1 | 235 | 50 | 50 | 7.4 ^(a) -7.1 | 4.4 | 28 | 3.0 | (1), (5), (6) |
| L1448-MM | Perseus | 03 25 38.9 | +30 44 05.4 | 232 | 50 | 60 | 5.3-4.7 ^(a) | 9.0 | 46 | 3.9 | (1), (7), (8) |
| IRAS 16293-2422 | Rho Ophiuchus | 16 32 22.8 | -24 28 34.2 | 120 | 100 | 190 | 3.8 | 22 | | | (9), (10) |

^(a) Obtenues grâce à des observations de C¹⁸O et C¹⁷O faites depuis le sol ; ^(b) voir aussi Dzib et al. (2010), pour une mesure alternative : $d = 415$ pc (± 25 pc pour le nuage du serpent et ± 5 pc pour le cœur du nuage). (1) Kristensen et al. (2012) ; (2) Jorgensen et al. (2007) ; (3) Hogerheijde et al. (1999) ; (4) Eiroa et al. (2008) ; (5) Hirota et al. (2008) ; (6) Yıldız et al. (2012) ; (7) Hirota et al. (2011) ; (8) van Dishoeck et al. (2011) ; (9) Bacmann et al. (2010) ; (10) Crimier et al. (2010).

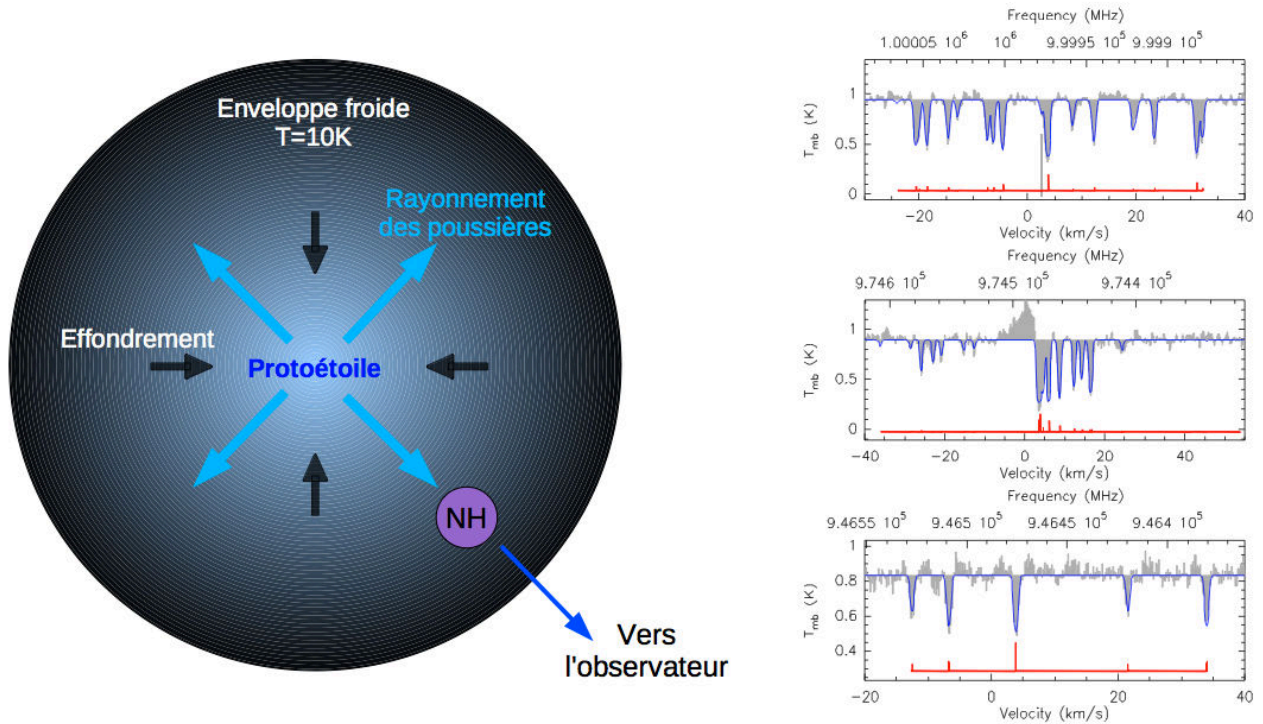


FIGURE 4.7 – Représentation schématique (extraite du projet CIBLE 2011 « La chimie interstellaire de l’azote ») d’une proto-étoile et de son enveloppe permettant l’observation de molécules légères en absorption. Ici, les spectres de la structure hyperfine de NH observée par Bacmann et al. (2010) en direction de la proto-étoile IRAS 16293-2422 illustrent le propos.

Serpens SMM1

Serpens SMM1 (aussi dénommée FIRS1) est une proto-étoile de classe 0 de faible masse située au cœur de la constellation du Serpent à une distance $d = 230 \pm 20$ pc (Eiroa et al. 2008, voir aussi Dzib et al. 2010, pour une mesure alternative⁸ : 415 ± 25 pc pour le nuage du serpent et ± 5 pc pour le cœur du nuage). Il s’agit aussi de la proto-étoile de faible masse la plus massive ($M_{\text{env}} \simeq 16.1 M_{\odot}$, $L_{\text{bol}} \simeq 30$ K) du programme clé WISH (van Dishoeck et al. 2011).

Depuis sa première identification par Strom et al. (1976), de nombreuses études ont été faites en direction du cœur du nuage du Serpens révélant plusieurs sources millimétriques : des condensations protostellaires, (Testi & Sargent 1998), ~ 10 candidats Classe 0 (Casali et al. 1993; Hurt & Barsony 1996; Harvey et al. 2007; Winston et al. 2007), au moins 20 sources de Classe I (Kaas et al. 2004; Winston et al. 2007; Harvey et al. 2007), et ~ 150 objets de Classe II (Eiroa & Casali 1992; Giovannetti et al. 1998; Kaas 1999). Serpens SMM1 constitue donc une région active de formation d’étoiles de faible masse abritant divers phénomènes liés à la formation stellaire : des jets de matière puissants et étendus ont été détectés grâce à de nombreux traceurs moléculaires et atomiques (*e.g.* Goicoechea et al. 2012; Davis et al. 1999; Testi & Sargent 1998), co-existant avec d’importantes émissions radio et maser (*e.g.* Curiel et al. 1993; van Kempen et al. 2009, respectivement). La morphologie complexe des jets de matière, observés à des résolutions interférométriques (Hogerheijde et al. 1999), a soulevé l’hypothèse

8. Dzib et al. (2010) précisent que la distance qu’ils préconisent est nettement plus importante que les estimations précédentes ($d \sim 260$ pc) fondées sur des mesures d’extinction subie par des étoiles en direction du Serpent. Une explication possible de cette différence est que ces observations antérieures proviennent de nuages de poussière de premier plan associés au système Aquila Rift plutôt qu’à celui du Serpent lui-même."

d'un système protobinaire pour Serpens SMM1 (White et al. 1995; Dionatos et al. 2010).

Les parties millimétriques et sub-millimétriques de la distribution d'énergie spectrale (SED) du continuum de Serpens SMM1 ont révélé une enveloppe étendue et un pic compact (Hogerheijde et al. 1999), donnant lieu à un rapport $M_{\text{env}}/M_{\text{star}} > 2$, ce qui correspond à celui d'une jeune proto-étoile de Classe 0 profondément enfouie dans le nuage. De plus, la partie IR moyen du spectre présente un excès d'émission important (Winston et al. 2007), qui est difficilement attribuable à une source de Classe 0. D'après l'ajustement complet de la SED, Davis et al. (1999) en ont déduit une température bolométrique de ~ 38 K et ont ainsi attribué à SMM1 un stade d'évolution intermédiaire entre les Classes 0 et I. Plus récemment, Enoch et al. (2009) ont modélisé SMM1 comme une source lumineuse de Classe 0 et attribué l'émission à court et moyen IR à un disque massif de $\sim 1 M_{\odot}$. Choi (2009) ont effectué des observations interférométriques, millimétriques et centimétriques du continuum de la région SMM1 avec une résolution angulaire de l'ordre de $0.6''$. Deux sources ont ainsi été identifiées avec de forts spectres d'émission suggérant de l'émission de poussière. L'émission la plus forte provient de la source SMM1-a, qui est la source initialement connue pour ses jets bipolaires, soit FIRS1. La masse du gaz moléculaire dense tracé par le continuum millimétrique est d'environ $8 M_{\odot}$. La seconde source trouvée constitue une nouvelle source, nommée SMM1-b, située à $\sim 1.8''$ (500 UA) au nord-ouest, qui coïncide en position avec la source la plus brillante dans cette région dans le domaine IR moyen, ce qui implique que SMM1-b est encore un autre objet stellaire jeune. Ceci avait déjà été suggéré par de précédentes observations dans le proche infrarouge et du continuum millimétrique de SMM1 (Eiroa & Casali 1989; Hodapp 1999; Eiroa et al. 2005). Le compagnon possible, observé par Choi (2009) est également détecté dans des cartes interférométriques de continuum à 230 GHz Enoch et al. (2009), mais avait été interprété comme un jet de matière. SMM1-b semble être moins profondément enfouie dans le nuage que SMM1-a.

Ainsi, l'existence d'une source compagnon moins ancrée que la proto-étoile SMM1 était déjà suspectée depuis plusieurs années (*e.g.* Eiroa & Casali 1989; Hodapp 1999; Eiroa et al. 2005; Choi 2009; Dionatos et al. 2010). Récemment, Dionatos et al. (2014) ont détecté des raies atomiques qui ont permis de révéler pour la première fois des *ejecta* émanants de ce compagnon. Leur analyse a fourni des preuves évidentes que le jet atomique est compatible avec une source plus évoluée de Classe I/II. Plus probablement, la source compagnon qui dirige le jet atomique est SMM1-b. Par conséquent, SMM1 semble bel et bien être une source protobinaire, composé de la proto-étoile enfouie de Classe 0 déjà connue, SMM1-a (SMM1/FIRS1) et d'un compagnon plus évolué de Classe I/II, SMM1-b, situé à $\sim 1.8''$ au nord-ouest et à l'avant-plan de SMM1-a.

NGC 1333

NGC 1333 est une nébuleuse par réflexion, répertoriée comme l'une des régions de formation stellaire les plus proches de notre système solaire, abritant ~ 150 étoiles-jeunes de faible masse et de masse intermédiaire, totalisant une masse de $\sim 79 M_{\odot}$ (Aspin et al. 1994; Lada et al. 1996; Wilking et al. 2004). Elle se situe dans le complexe de Persée, qui est formé par une chaîne de différents types de nuages s'étendant perpendiculairement au plan galactique (Cernis 1990, 1993). Les nuages moléculaires associés à NGC 1333 se trouvent à l'extrémité Ouest de la chaîne, tandis que de jeunes amas ouverts, IC 348 et Persée OB2, se situent à l'extrémité Est de cette chaîne (Cernis 1990, 1993).

La distance de NGC 1333 a été grandement débattue durant ces dernières années : Herbig & Jones (1983) ont estimé la distance de NGC 1333 à 350 pc, puis Cernis (1990) a constaté que le nuage le plus proche de NGC 1333 semblait être à une distance de 220 pc alors que IC 348 et l'association Persée OB2 sont estimées à des distances de 318 à 340 pc (Cernis 1993; de Zeeuw et al. 1999). Ces dernières sont fondées sur des mesures de parallaxe annuelle effectuées grâce au satellite HIPPARCOS (*HIgh Precision PARallax COLlecting Satellite*) (de Zeeuw et al.

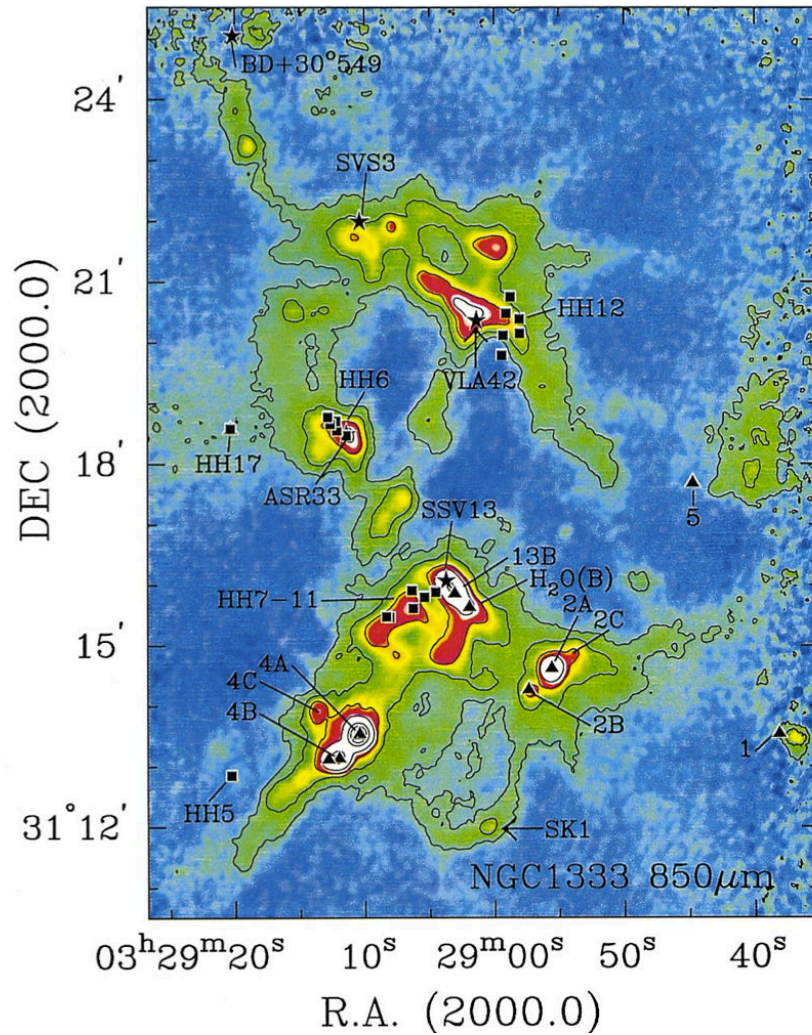


FIGURE 4.8 – Carte de continuum à 850 μm en direction de NGC 1333 extraite de Sandell & Knee (2001). Les contours d’intensité représentent 0.075, 0.225, 0.5, 1, 3, 5, et 7.5 Jy beam^{-1} . Les carrés pleins indiquent les objets Herbig-Haro, les étoiles pleines les étoiles de la pré-séquence principale, les triangles pleins les sources IRAS et/ou les proto-étoiles connus.

1999), tandis que les distances des autres nuages sombres de NGC 1333 ont été uniquement mesurées par photométrie optique, avec des incertitudes typiques de l’ordre de 25% (Cernis 1990, 1993). Il est en fait fort probable que l’association Persée OB2 se situe en arrière-plan du complexe de nuages sombres de Persée certainement plus proche de notre système solaire à une distance de l’ordre de ~ 250 pc (Belikov et al. 2002; Černis & Straizys 2003). Ainsi, une distance unique pour l’ensemble du nuage ne semble pas être appropriée. En effet, la mise en évidence d’un gradient de vitesse, grâce à des observations de CO (Sargent 1979), suivie de celle d’un gradient de distance, par des études d’extinction visuelle suggérant des variations de 220 à 260 pc d’Ouest en Est du nuage (Cernis 1990, 1993; Černis & Straizys 2003), semblent confirmer cette hypothèse. La possibilité d’une superposition d’au moins deux nuages a même été suggérée à partir d’un recensement d’étoiles fait par Cernicharo et al. (1985) et confirmée par Ridge et al. (2006).

À ce jour, la mesure la plus précise est celle obtenue à partir de mesures de parallaxe annuelle effectuées par VLBI (*Very Long Baseline Interferometry*) avec VERA (*VLBI Exploration of Radio Astrometry*), du maser à 22 GHz de H₂O en direction de l’objet SSV13 de NGC 1333 estimé à une distance de 235 ± 18 pc par Hirota et al. (2008). Nous choisissons donc cette dernière distance pour le calcul du facteur de dilution (cf. section 4.1).

La figure 4.8 représente une carte de continuum à $850 \mu\text{m}$ obtenue avec le JCMT/SCUBA (*Sub-Millimetre Common User Bolometer Array*) par Sandell & Knee (2001) en direction de la région NGC 1333 ainsi que la position des différentes sources qui la composent.

NGC 1333-IRAS 4A & 4B

NGC 1333-IRAS 4 (IRAS 4, dans la suite) est située dans la partie Sud-Ouest de la nébuleuse NGC 1333, dans le nuage sombre L1450. Historiquement identifiée *via* ses deux masers $\text{H}_2\text{O(C)}$ (Haschick et al. 1980) et $\text{H}_2\text{O(D)}$ (Sandell & Olofsson 1981; Moran 1983), Jennings et al. (1987) ont mis en évidence sa nature de source protostellaire froide et peu lumineuse grâce à des observations effectuées avec le satellite IRAS ($T_d = 33 \text{ K}$; $L = 21 L_\odot$), soulignant déjà l'idée que différentes sources pourraient être à l'origine des différents masers H_2O . La binarité de ce système fut confirmée par la détection de NGC 1333-IRAS 4A (IRAS 4A, dans la suite) et NGC 1333-IRAS 4B (IRAS 4B, dans la suite) séparées de $31''$ grâce à des observations de continuum dans le sub-millimétrique (Sandell et al. 1991). Des observations dans le millimétrique avec l'interféromètre CSO-JCMT (Lay et al. 1995) ont également révélé la multiplicité de ces deux proto-étoiles, résolues par des observations interférométriques dans le millimétrique (Looney et al. 2000), puis dans le centimétrique (Reipurth et al. 2002) et le sub-millimétrique (Jorgensen et al. 2007). IRAS 4B est ainsi constituée de deux composantes séparées de $\sim 11''$, constituée de IRAS 4B et d'un compagnon plus faible IRAS 4B' (Jorgensen et al. 2007). IRAS 4A est résolue en deux composantes séparées de $1.8''$ (Reipurth et al. 2002). Les sources IRAS 4A et IRAS 4B sont des proto-étoiles de Classe 0, tandis que la nature de IRAS 4B' n'est pas encore bien déterminée à ce jour.

NGC 1333-IRAS 2A

La source NGC 1333-IRAS 2A (IRAS 2A dans la suite) a été identifiée pour la première fois par des observations de continuum à $450 \mu\text{m}$ et $850 \mu\text{m}$ (Sandell et al. 1994; Sandell & Knee 2001). Elle fait partie d'un système plus large, IRAS 2 (encore appelé IRAS 03258+3104 dans le catalogue IRAS) étudié pour la première fois par Jennings et al. (1987), qui abrite au moins trois jeunes objets stellaires profondément enfouis (Sandell & Knee 2001), dont IRAS 2B (non étudiée ici) situé à $31''$. La source IRAS 2 se situe à environ $11'$ au Sud-Ouest du centre de la nébuleuse NGC 1333.

IRAS 2A est la source la plus brillante aux longueurs d'onde (sub-)millimétriques ($L \sim 10 L_\odot$) de ce système. Il s'agit d'un objet de classe 0 se trouvant à proximité du centre de IRAS 2 (Lefloch et al. 1998), à l'intersection de jets moléculaires de CO quasi perpendiculaires (décrits ci-après) (Sandell et al. 1994; Engargiola & Plambeck 1999). Des observations de continuum de cet objet ont été faites dans les domaines de longueurs d'onde centimétriques (*e.g.* Rodríguez et al. 1999; Reipurth et al. 2002), millimétriques (Looney et al. 2000; Jorgensen et al. 2004b, 2007, 2009; Maury et al. 2010), et sub-millimétriques (*e.g.* Sandell & Knee 2001).

Des cartes de CO de la région IRAS 2 ont révélé deux *outflows* perpendiculaires dirigés NE-SO (P.A. ≈ 25 , appelé par la suite N-S) et SE-NO (PA ≈ 105 ; appelé par la suite E-O), (Liseau et al. 1988; Knee & Sandell 2000), ayant tous deux le même point d'origine à quelques arcsecondes de IRAS 2A (*e.g.* Bachiller et al. 1998; Knee & Sandell 2000; Jorgensen et al. 2004b,a, 2009; Wakelam et al. 2005a; Persson et al. 2012b; Plunkett et al. 2013). Ces *outflows* semblent intrinsèquement différents, le jet E-O étant plus collimaté et chimiquement plus riche que le jet N-S, soutenant la possibilité que IRAS 2A serait une proto-binaire non résolue ($< 65 \text{ UA}$, *e.g.* Jorgensen et al. 2004b). Cependant, ni les observations BIMA à 2.7 mm de Looney et al. (2000) ni celles de Jorgensen et al. (2007) avec le SMA n'ont détecté de compagnon à la source IRAS 2A, malgré une sensibilité de $\sim 3 \text{ mJy/beam}$ dans les deux cas et la taille respective des lobes de $0.6''$ et $2.2''$.

D'un point de vue chimique, le fractionnement du deutérium a été fortement étudié dans l'enveloppe de cette source, notamment *via* le formaldéhyde et le méthanol (Parise et al. 2006). De plus, les raies d'émission de l'eau dans IRAS 2A ont pu être observées avec le HSO (Kristensen et al. 2010; Karska et al. 2013) ainsi que le fractionnement de l'eau deutérée (Liu et al. 2011; Taquet et al. 2013). Récemment, Coutens et al. (2014), *via* des observations de l'interféromètre de l'IRAM du Plateau de Bure, ont détecté pour la première fois la molécule D₂O ainsi que la transition la plus excitée de HDO dans le cœur chaud de cette source et ont ainsi pu déterminer le rapport D₂O/HDO permettant de fortement contraindre la formation de l'eau dans ces milieux.

4.4 Conclusion

Les sources sélectionnées présentent ainsi de multiples intérêts. Tout d'abord, la forte atténuation du rayonnement ultraviolet extérieur simplifie grandement le réseau chimique puisque nous sommes affranchis, par exemple, des réactions de photodissociation et de photoionisation, qui nécessitent le calcul précis (donc coûteux et délicat) de la quantité de photons incidents sur le nuage. Ensuite, l'analyse de spectres en absorption est plus simple que celle de spectres en émission. Elle permet de calculer les abondances avec une bonne fiabilité, en particulier lorsque les structures hyperfines sont résolues car cela évite de faire des modèles de transfert radiatif ou de devoir supposer une température d'excitation.

Cet ensemble de données devrait permettre d'explorer l'influence des paramètres physiques sur la composition chimique du gaz de l'enveloppe et de tester l'ensemble des réactions de la figure 3.2, probablement fondamentales pour la chimie de l'azote. Ces observations vont ainsi nous permettre d'étendre notre révision de la chimie des hydrures d'azote à d'autres sources, en répondant à la question de savoir si IRAS 16293-2422 constitue un cas particulier : possède-t-elle une chimie qui lui est propre ? ou peut-on en faire un cas d'école et généraliser sa chimie à celle de protoétoiles de classe 0 ? De plus, nous bénéficions également des connaissances complémentaires acquises par le programme clé *Herschel* WISH, qui a également étudié ces six sources.

Chapitre 5

Méthodes : Outils d'analyse des données

Contents

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Spectroscopie moléculaire | 87 |
| 5.2 | Processus physiques en jeu | 89 |
| 5.2.1 | Équation de transfert radiatif | 89 |
| 5.2.2 | Population des niveaux : processus radiatifs et collisionnels | 91 |
| 5.2.3 | Types d'équilibre et températures spécifiques | 98 |
| 5.3 | Applications du transfert radiatif à la radioastronomie | 100 |
| 5.3.1 | Considérations générales | 101 |
| 5.3.2 | Raies en émission et en absorption | 103 |
| 5.3.3 | Calcul de la densité de colonne | 103 |
| 5.4 | Des observations à la réduction des données | 105 |
| 5.4.1 | Observations HIFI | 105 |
| 5.4.2 | Techniques de réduction des données | 105 |
| 5.4.3 | Les logiciels de réduction | 106 |
| 5.5 | Analyses des données <i>Herschel</i>/HIFI/OT1 | 107 |
| 5.5.1 | Techniques d'analyse des données | 107 |
| 5.5.2 | Méthode « HFS/CLASS » | 107 |
| 5.5.3 | Méthode « ABS/CLASS » | 109 |

Ce chapitre est consacré à la description des outils d'observation du gaz moléculaire. Après une brève description de notions générales de spectroscopie moléculaire section 5.1, nous introduisons, section 5.2, les processus physiques en jeu lors d'observations radioastronomiques. Puis section 5.3, je présente l'application du principe de transfert radiatif à la radioastronomie. Enfin, les sections 5.4 et 5.5 décrivent la chaîne des traitements subi par les observations brutes jusqu'à leur analyse.

5.1 Spectroscopie moléculaire

Les molécules ont des structures énergétiques et des spectres plus riches que les atomes en raison de leurs deux degrés de liberté supplémentaires de vibration et de rotation. Ainsi une molécule peut subir trois types de transitions : électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. La hiérarchie typique des énergies est la suivante :

- les états électroniques sont séparés par quelques eV ainsi les transitions électroniques (équivalent des transitions atomiques) se situent dans les parties visibles et UV du spectre électromagnétique,

- les états vibrationnels sont séparés par des fraction d’eV, bien qu’il y ait de très basses fréquences pour certains modes de vibration des molécules complexes. Les longueurs d’onde de ces transitions de vibration se situent donc dans l’infrarouge. Elles sont dues aux *vibrations d’élongation* qui correspondent à la variation de la distance interatomique (seules possibles pour des molécules diatomiques), ou encore des *vibrations de flexion* ou des *vibrations de torsion* pour les molécules plus complexes.
- les états de rotation sont quant à eux séparés par des énergies de l’ordre du meV ainsi les transitions entre ces états se situent dans l’infrarouge lointain (pour les molécules légères comme les hydrures) ou dans le domaine radio (pour les molécules plus lourdes), c’est-à-dire dans les domaines submillimétriques, millimétriques et centimétriques sauf pour H₂ et HD. Il peut s’agir de rotation de la molécule sur elle-même autour des axes principaux d’inertie, ou d’une rotation interne dans le cas de molécules complexes. D’autres types de transitions se rapprochent en énergie des transitions rotationnelles : il s’agit des *transitions d’inversion*. Par exemple, la molécule d’ammoniac NH₃, qui est tétraédrique, peut se retourner, comme un parapluie (c’est le phénomène dit d’*inversion*). L’énergie des deux configurations différant légèrement, les états rotationnels de la molécule sont alors dédoublés. Pour les molécules radicalaires comme CH, CN, OH *etc.*, l’interaction entre le moment orbital de l’électron non apparié et la rotation de la molécule produit également une levée de dégénérescence des niveaux d’énergie de rotation en sous-niveaux dit *fins*. De plus, pour les molécules comme CN, NH, NH₂, NH₃ *etc.*, l’interaction entre le spin nucléaire de noyaux comme N ou H et les moments rotationnels et/ou électroniques de la molécule produit aussi une levée de dégénérescence des niveaux d’énergie en sous-niveaux dit *hyperfins*.

Dans un nuage moléculaire, l’énergie disponible pour exciter une molécule par collisions vaut $E \simeq k_B T$, où T est la température cinétique du gaz et $k_B \approx 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$, la constante de Boltzmann. Les températures caractéristiques pour les transitions considérées ci-dessus sont donc :

$$10^4 < T_{\text{el}} < 10^5 \text{ K} \quad (5.1)$$

$$500 < T_{\text{vib}} < 7 \times 10^3 \text{ K} \quad (5.2)$$

$$5 < T_{\text{rot}} < 100 \text{ K} \quad (5.3)$$

Les nuages moléculaires ayant des températures typiques de l’ordre de 10 K, l’énergie cinétique du gaz permet donc d’exciter essentiellement des transitions rotationnelles.

Une molécule a trois moments d’inertie principaux, I_A , I_B et I_C . S’ils sont tous les trois différents, la molécule est qualifiée de *toupie asymétrique* (*asymmetric top* en anglais). Si deux de ces moments d’inertie sont égaux, la molécule est appelée *toupie symétrique* (*symmetric top* en anglais), qui peut être *prolate* (allongée comme un cigare) ou *oblate* (aplatie comme une lentille). Le cas le plus simple est celui de la molécule diatomique, pour laquelle $I_A = 0$, et $I_B = I_C = I$. Les niveaux d’énergie rotationnelle d’une molécule diatomique sont alors donnés par :

$$E_J = hBJ(J + 1), \quad (5.4)$$

avec $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ la constante rotationnelle de la molécule considérée et J le *nombre quantique de rotation* qui correspond au moment angulaire total des noyaux. Seules les transitions entre des états rotationnels successifs sont permises pour les molécules polaires ($\Delta J = \pm 1$). La fréquence de la transition d’un état $J + 1$ vers un état J vaut donc :

$$\nu_{J,J-1} = 2BJ, \quad (5.5)$$

En raison de leur symétrie, certaines molécules, comme H_2 , ne possèdent pas de moment dipolaire permanent, nécessaire aux transitions dites *dipolaires* ($\Delta J = 1$, avec J le moment angulaire de la molécule). Seules les transitions quadrupolaires ($\Delta J = 2$, avec J) sont autorisées pour ces molécules, ainsi leur première transition rotationnelle nécessite des températures supérieures à celles observées dans les nuages sombres pour être excitée (de l'ordre de 500 K pour le *para*¹ H_2), impliquant que ce type de molécule ne puisse être observé dans de tels nuages, excepté en présence de chocs. C'est pourquoi le monoxyde de carbone (CO), seconde molécule la plus abondante des nuages moléculaires, constitue le principal traceur de ces milieux froids. L'excitation de son premier niveau rotationnel ($J = 1$) ne requiert que 5.5 K. Ainsi, les cartes de nuages moléculaires à grande échelle sont généralement effectuées avec la raie de transition rotationnelle $J = 1 - 0$ de la molécule de CO, à une longueur d'onde de 2.6 mm. Cette transition est la plus brillante pour un gaz de densité 10^3 cm^{-3} . Cependant, d'autres traceurs permettent d'explorer les régions plus denses, par exemple la raie à 3.1 mm de CS ou encore celle à 1.3 cm de NH_3 représentent des transitions qui sont les plus brillantes aux environs de 10^4 particules/ cm^{-3} , du fait de leur plus grande *densité critique*². Dans le cas d'une toupie symétrique, comme l'ammoniac (NH_3), les niveaux de rotation doivent être décrits par deux nombres quantiques et deux constantes de rotation, et l'équation 5.4 devient :

$$E_{J,K} = hBJ(J+1) + (A-B)hK^2 \quad (5.6)$$

où A et B sont deux constantes de rotation, et J et K sont les nombres quantiques mesurant respectivement la valeur du moment cinétique total et sa composante suivant l'axe de symétrie. Pour une valeur donnée de J , les valeurs possibles de K sont comprises entre $-J$ et $+J$.

Enfin, les niveaux d'une toupie asymétrique, comme la molécule d'eau (H_2O) et le méthanol (CH_3OH) sont décrites par trois constantes rotationnelles, A , B , et C , correspondant aux trois moments d'inertie de la molécule, et trois nombres quantiques, J , K_{-1} , et K_1 . Les deux derniers nombres (pseudo) quantiques deviennent égaux à K dans les cas limites des toupies symétriques oblates et prolates. Chaque nombre quantique de rotation J correspond à $2J + 1$ niveaux J_{K_{-1},K_1} .

5.2 Processus physiques en jeu

Ce que nous connaissons de l'Univers est principalement fondé sur la détection et l'analyse du rayonnement électromagnétique. Par conséquent, l'étude du rayonnement et de son interaction avec la matière est fondamentale en astrophysique. Ainsi nous introduisons ici les différents concepts impliqués dans le traitement du rayonnement astrophysique. Pour cette section je me suis appuyée sur le cours *Propagation of light* de Pierre Hily-Blant et également sur les ouvrages de références Shu (1991), Stahler & Palla (2005), et Draine (2011).

5.2.1 Équation de transfert radiatif

L'équation la plus importante dans le traitement du rayonnement en astrophysique est *l'équation de transfert radiatif*, qui décrit le changement d'intensité de la lumière qui passe dans un milieu pouvant émettre et absorber le rayonnement. Nous allons ainsi décrire ci-dessous l'obtention de cette équation.

Considérons un rayon traversant un milieu donné, et décrivons la variation de son intensité spécifique I_ν (en $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Hz}^{-1}\text{sr}^{-1}$) à la fréquence ν , lors de sa propagation à travers ce milieu.

1. cf. section 3.3.1.

2. La densité critique est la densité à laquelle les probabilités de transitions collisionnelles et radiatives ont des importances égales (cf. section 5.2.2 pour plus de détails).

Au cours d'un intervalle de temps dt , la quantité d'énergie transportée par les photons du rayon considéré dans une direction Ω , à travers un élément de surface dA , dans l'intervalle de fréquence $d\nu$, peut s'exprimer par :

$$dE = I_\nu(\Omega) dA dt d\nu d\Omega \quad (5.7)$$

Le changement d'intensité de la lumière passant dans un milieu pouvant émettre et/ou absorber le rayonnement peut être formalisé par un terme source noté j_ν et appelé *coefficient d'émission* ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{Hz}^{-1}$) et un terme puits noté κ_ν et appelé le *coefficient d'absorption* (cm^{-1}). La variation dI_ν de l'intensité spécifique d'un rayon se propageant dans un milieu donné, le long d'un trajet ds , résultant de l'émission et de l'absorption par la traversée du milieu est décrite par l'équation de transfert radiatif, comme suit :

$$dI_\nu = (j_\nu - \kappa_\nu I_\nu) ds \quad (5.8)$$

Profondeur optique

Introduisons maintenant la notion de *profondeur optique*, ou encore d'*opacité* du milieu, τ_ν , comme étant la fraction de rayonnement éliminée du faisceau d'origine (en raison de son absorption ou de sa diffusion) pendant son passage à travers un milieu. Cette quantité dépend des propriétés de la matière absorbante, et de la quantité de matière que le rayonnement doit traverser. Elle est définie par :

$$d\tau_\nu = \kappa_\nu ds \quad (5.9)$$

L'opacité, τ_ν , du milieu le long d'une ligne de visée de longueur L s'écrit donc :

$$\tau_\nu = \int_0^L \kappa_\nu(s) ds \quad (5.10)$$

Lorsque pour une région donnée $\tau_\nu \ll 1$, celle-ci est dite *optiquement mince*, c'est-à-dire qu'en tout point de cette région un photon émis s'en échappe et peut être détecté. A l'inverse, lorsque $\tau_\nu \gg 1$, la région est dite *optiquement épaisse*.

Fonction source

En divisant l'équation (5.8) par κ_ν on obtient :

$$\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = S_\nu - I_\nu \quad (5.11)$$

où S_ν est la *fonction source*, définie par $S_\nu = j_\nu/\kappa_\nu$ ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{Hz}^{-1} \text{sr}^{-1}$).

Solution générale de l'équation de transfert radiatif

À partir de l'équation (5.11) on peut écrire :

$$e^{\tau_\nu} dI_\nu = (S_\nu - I_\nu) e^{\tau_\nu} d\tau_\nu, \quad (5.12)$$

soit :

$$d(e^{\tau_\nu} I_\nu) = S_\nu e^{\tau_\nu} d\tau_\nu, \quad (5.13)$$

Par conséquent, l'intégration de $\tau_\nu = 0$ à τ_ν s'écrit :

$$e^{\tau_\nu} I_\nu(\tau_\nu) = I_\nu(0) + \int_0^{\tau_\nu} S_\nu(x) e^x dx \quad (5.14)$$

Finalement on peut réécrire la solution générale de l'équation de transfert radiatif comme suit :

$$I_\nu(\tau_\nu) = I_\nu(0)e^{-\tau_\nu} + \int_0^{\tau_\nu} S_\nu(x)e^{(x-\tau_\nu)} dx \quad (5.15)$$

L'équation (5.15) n'est généralement pas résolvable car, avec cette écriture, on voit que la fonction source dépend en fait de la position spatiale dans le milieu considéré, et l'opacité sera différente selon la fréquence ν considérée et la direction du rayon incident. Cependant, de simples approximations permettent déjà de comprendre le contenu physique de l'équation de transfert radiatif.

En supposant que $S_\nu(x) = S_\nu$ est indépendant de $x = \tau(s)$, l'équation (5.15) devient :

$$I_\nu(\tau_\nu) = I_\nu(0)e^{-\tau_\nu} + S_\nu(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (5.16)$$

Une interprétation simple du résultat ci-dessus est que l'intensité émergente $I_\nu(\tau_\nu)$ correspond alors à la somme de deux termes : l'intensité d'arrière-plan ($I_\nu(0)$) atténuée par le nuage (soit de l'absorption pure, $e^{-\tau_\nu}$, il s'agit donc de la loi de Beer-Lambert), et la contribution d'auto-atténuation du nuage, $(1 - e^{-\tau_\nu})$, associée à la fonction source.

Cas limites

Considérons un milieu où la fonction source est constante et présente une profondeur optique élevée à la fréquence ν , $\tau_\nu \gg 1$. L'intensité émergente vaut donc $I_\nu(\tau_\nu) = S_\nu$, en d'autres termes, seule la matière constituant le nuage contribue à l'intensité émergente. Le milieu est opaque et est dit *optiquement épais* à la fréquence ν . En outre, le facteur $1 - e^{-\tau_\nu} \approx 1$ signifie que seule la partie extérieure du milieu, correspondant à $\tau_\nu \lesssim 1$, est observable, puisque les photons émis depuis le plus profond du milieu ($\tau_\nu > 3$) ne peuvent s'échapper du milieu (leur libre parcours moyen est plus petit que la taille du nuage). Le cas contraire est celui de la *limite mince* $\tau_\nu \ll 1$, qui correspond à un milieu transparent, par conséquent l'intensité émergente est essentiellement l'intensité d'arrière-plan, ainsi qu'une petite contribution du milieu :

$$I_\nu(\tau_\nu) = I_\nu(0) + S_\nu\tau_\nu \approx I_\nu(0) \quad (5.17)$$

5.2.2 Population des niveaux : processus radiatifs et collisionnels

Les populations des différents niveaux d'énergie d'une molécule dépendent des propriétés du milieu dans lequel elle se trouve. Il existe deux sources d'excitation : les collisions avec d'autres particules, principalement H_2 dans les nuages moléculaires, et les processus radiatifs. Un calcul réaliste du degré d'excitation d'une espèce moléculaire dans un nuage doit comporter plusieurs niveaux d'énergie. Cependant, il est illustratif de considérer un système à deux niveaux, constitué d'un niveau excité dit *supérieur* (noté u , pour *upper* en anglais, le niveau le plus haut en énergie) et d'un niveau dit *inférieur* (noté l pour *lower* en anglais, le niveau le plus bas en énergie). Cela revient à supposer que seulement deux niveaux sont impliqués lors de l'interaction des molécules avec un champ de rayonnement. Un tel système est en général une idéalisation, mais dans certaines circonstances (par exemple à basses températures cinétiques), un très petit nombre de niveaux d'énergie (rotationnels) sont effectivement impliqués. Les niveaux u et l ont des densités volumiques respectives n_u et n_l et présentent une différence d'énergie $E_{ul} = h\nu$. Les dégénérescences (soit les poids statistiques) des niveaux l et u sont notées g_l et g_u , respectivement. On notera que pour une molécule de nombre quantique rotationnel J , $g = 2J + 1$ (en négligeant l'éventuelle structure hyperfine).

Processus radiatifs

Considérons, dans un premier temps, les processus radiatifs pour une transition rotationnelle entre les états l et u impliquant les coefficients d'Einstein A_{ul} (s^{-1}), B_{ul} et B_{lu} ($\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) qui correspondent respectivement aux probabilités d'émission spontanée, d'émission stimulée et d'absorption induite.

Le nombre de transitions du niveau supérieur au niveau inférieur, provoqué par émission spontanée s'écrit :

$$dn_u = -n_u A_{ul} \frac{1}{4\pi} \phi_{\text{emi}}(\nu) d\Omega dt d\nu \quad (5.18)$$

avec $\phi_{\text{emi}}(\nu)$ le profil normalisé de la raie, car bien qu'en principe, une transition se fasse à une fréquence donnée, la raie spectrale résultante n'est pas monochromatique, elle a un certain profil, $\phi(\nu)$, normalisé de telle sorte que $\int \phi_{\text{emi}}(\nu) d\nu = 1$. Ce profil de raie prend en compte la forme et la largeur de la raie (cf. section 5.2.2).

De manière similaire, le nombre de transitions des niveaux l à u dues au phénomène d'absorption vaut :

$$dn_l = -n_l B_{lu} \frac{1}{4\pi} I_\nu \phi_{\text{abs}}(\nu) d\Omega dt d\nu \quad (5.19)$$

avec $\phi_{\text{abs}}(\nu)$ le profil normalisé de la raie ($\int \phi_{\text{abs}}(\nu) d\nu = 1$). Enfin pour l'émission induite on a :

$$dn_u = -n_u B_{ul} \frac{1}{4\pi} I_\nu \phi_{\text{emi}}(\nu) d\Omega dt d\nu \quad (5.20)$$

En présence d'un champ de rayonnement, la variation par unité de temps de la densité volumique des molécules dans l'état excité u s'écrit donc :

$$\frac{dn_u}{dt} = -n_u A_{ul} + (n_l B_{lu} - n_u B_{ul}) \langle J \rangle \quad (\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) \quad (5.21)$$

avec $\langle J \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_\nu \int_\Omega I_\nu \phi(\nu) d\Omega d\nu$ (erg cm^{-2}) l'intensité moyenne incidente.

À l'état stationnaire, $\frac{dn_u}{dt} = 0$ et donc on a la relation :

$$n_u A_{ul} = (n_l B_{lu} - n_u B_{ul}) \langle J \rangle \quad (5.22)$$

d'où l'on obtient :

$$\langle J \rangle = \frac{A_{ul}}{B_{ul}} \left(\frac{n_l B_{lu}}{n_u B_{ul}} - 1 \right)^{-1} \quad (5.23)$$

$\langle J \rangle$ dépend donc uniquement des propriétés du milieu et du rapport des populations n_u/n_l qui lui dépend de la température cinétique, T_{kin} . Si l'on suppose que les molécules sont à l'équilibre thermodynamique à T_{kin} , alors la population des niveaux est dite thermalisée. Si, de plus, on fait en sorte que $\phi(\nu)$ soit suffisamment étroit par rapport à l'échelle typique de fréquences pour laquelle I_ν change sensiblement, alors $\langle J \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_\nu \int_\Omega I_\nu \phi(\nu) d\Omega d\nu \simeq I\nu_0(T)$. La population thermalisée des niveaux suit une distribution de Boltzmann et peut alors s'exprimer comme suit :

$$\frac{n_l}{n_u} = \frac{g_l}{g_u} e^{E_{ul}/k_B T_{kin}} \quad (5.24)$$

Supposons, en outre, que les molécules sont à l'équilibre thermodynamique avec le champ de rayonnement qu'elles produisent qui est alors un corps noir à la température T_{kin} , d'où $I_\nu = B_\nu(T_{kin})$, avec B_ν la fonction de Planck, donnée par :

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5.25)$$

Si $\phi(\nu)$ est suffisamment étroite par rapport à l'échelle de fréquence typique autour de B_ν , on a $\langle J \rangle \simeq B_\nu(T)$, d'où :

$$\frac{A_{ul}}{B_{ul}} \left(\frac{n_l B_{lu}}{n_u B_{ul}} - 1 \right)^{-1} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5.26)$$

D'après les équations (5.24) et (5.26), les coefficients d'Einstein, qui décrivent les interactions microscopiques des molécules avec le rayonnement, sont reliés par les relations suivantes :

$$A_{ul} = \frac{2h\nu^3}{c^2} B_{ul} \quad (5.27)$$

$$g_u B_{ul} = g_l B_{lu} \quad (5.28)$$

Étant donné que ces relations ne dépendent d'aucun paramètre externe aux molécules elles-mêmes, elles restent valables quels que soient la température et le système considérés (même si celui-ci n'est pas à l'équilibre thermodynamique).

Investigation microscopique des coefficients d'absorption et d'émission

Nous sommes maintenant en mesure d'exprimer les coefficients d'émission et d'absorption j_ν et κ_ν en fonction des propriétés microscopiques des molécules, c'est-à-dire en termes de coefficients d'Einstein. Considérons un élément de volume dV contenant $n_l + n_u$ molécules par unité de volume. L'énergie émise par désexcitation d'une molécule du niveau u au niveau l , vaut $h\nu$, répartie sur 4π stéradian. Pendant le temps dt , dans l'intervalle de fréquence $[\nu, \nu + d\nu]$, pour un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction donnée, l'énergie émise vaut donc :

$$dI_\nu = h\nu \frac{|dn_u|dV}{dA dt d\nu d\Omega} = n_u A_{ul} \frac{h\nu}{4\pi} \phi_{\text{emi}}(\nu) ds = j_\nu ds \quad (5.29)$$

Le coefficient d'émission j_ν étant l'énergie moyennée sur tous les angles solides, émise par unité de volume, de temps, de fréquence et d'angle solide, on a donc :

$$j_\nu = n_u A_{ul} \frac{h\nu}{4\pi} \phi_{\text{emi}}(\nu) \quad (5.30)$$

De même, pour le processus d'absorption, si l'on éclaire l'élément de volume dV avec un champ de rayonnement incident I_ν , l'énergie absorbée de ce rayonnement par unité de volume, de temps, de fréquence et d'angle solide, vaut pour l'absorption seulement :

$$dI_\nu = -h\nu \frac{|dn_l|dV}{dA dt d\nu d\Omega} = -n_l B_{lu} \frac{h\nu}{4\pi} \phi_{\text{abs}}(\nu) I_\nu ds = -\kappa_\nu I_\nu ds \quad (5.31)$$

Si l'on considère l'émission induite comme une absorption négative plutôt que comme de l'émission, on trouve que le coefficient d'absorption total vaut :

$$\kappa_\nu = (n_l B_{lu} \phi_{\text{abs}}(\nu) - n_u B_{ul} \phi_{\text{emi}}(\nu)) \frac{h\nu}{4\pi}, \quad (5.32)$$

Pour la fonction source on a donc :

$$S_\nu = \frac{j_\nu}{\kappa_\nu} = \frac{n_u A_{ul} \phi_{\text{emi}}(\nu)}{n_l B_{lu} \phi_{\text{abs}}(\nu) - n_u B_{ul} \phi_{\text{emi}}(\nu)} \quad (5.33)$$

Profils de raies et élargissement

Un système complètement isolé, non perturbé, et fixe aurait des niveaux d'énergie fixe. Pourtant, d'inévitables perturbations font varier les niveaux d'énergie, et donnent ainsi une largeur aux raies spectrales en faisant varier les fréquences centrales. Les causes de l'élargissement des raies spectrales sont diverses :

- toute raie spectrale présente un *élargissement naturel* intrinsèque qui est dû au principe d'incertitude d'Heisenberg. Il est associé à l'énergie de point zéro ($\simeq \frac{1}{2}h\nu$) engendrée par les fluctuations du vide quantique dans l'espace libre, et est donc toujours présent, justifiant la nécessité de $\phi(\nu)$. Lors d'observations de nuages moléculaires, cet effet est non observable et négligeable ($\Delta\nu/\nu \ll 10^{-10}$ aux longueurs d'onde radio, ce qui représente la limite de détection des récepteurs hétérodynes).
- L'effet Doppler provoque un élargissement *thermique* provoqué par les différentes vitesses des particules au sein du nuage produisant un décalage de la fréquence émise.
- Les collisions entre les particules du milieu peuvent provoquer un *élargissement par pression*. Cela engendre une perturbation des niveaux d'énergie de telle sorte que leurs énergies, et donc les fréquences de leurs transitions, sont altérées. Le profil de la raie produite est proche d'une lorentzienne de largeur $1/t_0$, où t_0 est l'intervalle de temps moyen entre les collisions. Comme la densité est très faible dans le milieu interstellaire, t_0 est très élevé (de l'ordre de mille ans) et donc la contribution de la pression à l'élargissement de l'ensemble du profil de raie est insignifiant³.
- Les phénomènes de turbulence peuvent également produire un élargissement. Ce dernier type de phénomène désigne en gros toutes les autres causes d'élargissement comme par exemple les mouvements internes au sein du nuage interstellaire, mais aussi d'autres effets tels que la non résolution de raies provenant de nuages différents. Sans modèle physique solide pour ces autres sources de dispersion de vitesse, il est d'usage d'adopter une distribution de vitesse gaussienne le long de la ligne de visée, par commodité (et parce que cette hypothèse est généralement cohérente avec les observation).

Ainsi les profils d'émission et d'absorption, dus notamment aux effets de la mécanique quantique (par exemple à la durée de vie finie d'un niveau), ont des largeurs extrêmement faibles par rapport à l'élargissement dû aux mouvements thermiques ou même turbulents au sein du nuage. Dans notre cas, les profils d'absorption et d'émission sont dominés par l'élargissement turbulent ce qui justifie que l'on puisse faire l'hypothèse suivante : $\phi_{\text{emi}} = \phi_{\text{abs}}$. En conséquence, la fonction source se simplifie en :

$$S_\nu = \frac{n_u A_{ul}}{n_l B_{lu} - n_u B_{ul}} = \frac{n_u A_{ul}}{n_u B_{ul} \left(\frac{n_l B_{lu}}{n_u B_{ul}} - 1 \right)} \quad (5.34)$$

Soit, en utilisant les relations entre les coefficients d'Einstein (équations (5.27) et (5.28)) :

$$S_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\frac{n_l g_u}{n_u g_l} - 1} \quad (5.35)$$

De plus si le système est à l'équilibre thermodynamique, on obtient :

$$S_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5.36)$$

ce qui signifie qu'à l'équilibre thermodynamique la fonction source se réduit à un corps noir.

3. L'élargissement dû à la pression peut toutefois devenir important pour les raies dans le domaine radio lors de recombinaisons dans les régions HII compactes, en raison de l'importante section efficace de l'atome d'hydrogène à des niveaux d'énergie élevés ($n \sim 100$)

Processus collisionnels

Jusqu'ici nous n'avons considéré que l'impact des effets électromagnétiques sur les populations des niveaux de notre système en montrant que la compétition entre les phénomènes d'excitation et de désexcitation s'exprime par l'intermédiaire de la fonction source. Cependant, dans le milieu interstellaire, des processus de collisions entre particules entrent en jeu, et la population des niveaux d'énergie s'établit à travers une compétition entre les processus radiatifs et les collisions avec les espèces dominantes que sont H, He, H₂, et les électrons. L'intensité des spectres observés est directement reliée à ces populations et donc aux mécanismes de peuplement et de dépeuplement des niveaux. Les excitations et désexcitations collisionnelles dépendent de la densité n_c des collisionneurs. Les coefficients de collisions C_{ul} et C_{lu} sont définis par :

$$C_{ij} = \gamma_{ij} n_c \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (5.37)$$

avec γ_{ij} le taux de collision ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

L'inverse du produit $\gamma_{ij} n_c$ correspond au temps caractéristique entre deux collisions successives, qui sont séparées par le libre parcours moyen $\ell = 1/(n\sigma_{ij})$, avec σ_{ij} la section efficace pour une transition collisionnelle des états i à j de la molécule impactée, lors d'une collision. En notant v la vitesse relative des deux particules, alors $1/(n\sigma_{ij}v) \sim 1/(n\gamma_{ij})$. La section efficace est généralement une fonction de v qu'il est nécessaire d'intégrer sur la distribution de vitesse relative des particules $f(v)$:

$$\gamma_{ij} = \int_0^\infty \sigma_{ij}(v) v f(v) dv \quad (5.38)$$

La fonction de distribution de vitesse $f(v)$ dépend de la température cinétique du gaz, T_{kin} , et est en général décrite par une *distribution de Maxwell-Boltzmann* par (cf. section 5.2.3) :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T_{kin}} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT_{kin}}} \quad (5.39)$$

où m est la masse réduite des particules en collision.

Le principe de bilan détaillé (symétrie d'inversement du temps) permet de relier les probabilités des processus d'excitation et de désexcitation. Pour cela, considérons momentanément un système sans champ de rayonnement, de telle sorte que l'absorption induite et l'émission stimulée ne contribuent pas à la population des niveaux. La désexcitation radiative spontanée est également rendue négligeable par l'augmentation de la densité des partenaires de collision de telle sorte que le temps entre deux collisions ($1/(n\sigma v)$) est beaucoup plus court que le temps de désexcitation radiative spontanée ($1/A_{ul}$). Dans ces conditions, à l'état stationnaire des populations on a :

$$\frac{dn_u}{dt} = C_{ul} n_u - C_{lu} n_l = 0 \quad (5.40)$$

et, en utilisant l'équation 5.24, on obtient une relation générale (valable hors ETL) entre les taux d'excitation et de désexcitation collisionnelles :

$$\frac{\gamma_{ul}}{\gamma_{lu}} = \frac{g_l}{g_u} e^{E_{ul}/kT_{kin}} \quad (5.41)$$

Densité critique

Si maintenant on considère une densité moindre des partenaires de collision permettant de prendre en compte les désexcitations radiatives spontanées, ces dernières peuvent alors modifier

les niveaux d'énergie de telle sorte qu'à l'état stationnaire on ait :

$$\frac{dn_u}{dt} = -A_{ul}n_u + C_{ul}n_u - C_{lu}n_l = 0 \quad (5.42)$$

et donc :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{\gamma_{lu}/\gamma_{ul}}{\frac{A_{ul}}{n_c\gamma_{ul}} + 1} = \frac{g_u}{g_l} e^{-E_{ul}/kT_{kin}} \left(1 + \frac{n_{crit}}{n_c}\right)^{-1} \quad (5.43)$$

où nous avons introduit la *densité critique*, $n_{crit} = A_{ul}/\gamma_{ul}$ (en cm^{-3}), qui correspond à la densité pour laquelle $A_{ul} = C_{ul}$. En d'autres termes il s'agit de la densité minimum à partir de laquelle le niveau supérieur d'une transition peut être dépeuplé par processus collisionnels plutôt que par processus radiatifs.

L'expression entre parenthèses équation (5.43) peut être considérée comme un facteur de déviation par rapport à l'*équilibre thermodynamique local* (ETL). Elle dépend uniquement de n_c , pour une espèce donnée et une transition donnée (ou un niveau donné). Pour une densité n_c donnée, l'ETL est atteint pour les espèces respectant la relation $n_{crit} \ll n_c$, c'est-à-dire lorsque la densité des partenaires de collisions est importante ou lorsque la température cinétique du milieu est suffisamment élevée qu'elle augmente l'agitation thermique et donc le nombre de collisions. Dans le cas contraire ($n_{crit} \gg n_c$) on a :

$$\frac{n_u}{n_l} \sim \frac{g_u}{g_l} e^{-E_{ul}/kT_{kin}} \frac{n_c}{n_{crit}} \propto n_c \quad (5.44)$$

Le niveau supérieur de la transition considéré est alors sous-thermalisé, d'où la qualification d'excitation « sous-thermalisée ». Pour choisir les molécules à observer il faut donc tenir compte de ses propriétés intrinsèques. À une température donnée, pour une espèce et une transition données, le coefficient de collision γ_{ul} ne dépend que peu de la transition, alors que A_{ul} en dépend plus significativement :

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ul}^3 |\mu_{ul}|^2 \propto \nu^3 \mu^2 \quad (5.45)$$

avec, pour une molécule linéaire, $|\mu_{ul}|^2 = \mu_0^2(J+1)/(2J+3)$, μ_0 étant le moment dipolaire permanent de la molécule considérée.

Ainsi le choix des espèces et des transitions à observer pour un projet donné doit tenir compte des densités critiques de celles-ci et la combinaison d'espèces et de transitions différentes est souvent requise pour sonder un même objet. La Table 5.1 (adaptée de Stahler & Palla 2005) donne des exemples des propriétés radiatives et collisionnelles de transitions de molécules couramment observées.

Probabilité d'échappement

Si maintenant on se place en dehors de la région étudiée et que l'on considère que l'intensité émergente du nuage peut s'exprimer par l'équation (5.16), alors on peut définir la *probabilité d'échappement* correspondant à la probabilité qu'un photon émis dans la région considérée puisse s'en échapper par :

$$\beta = \frac{S_\nu(1 - e^{-\tau_\nu})}{S_\nu\tau_\nu} = \frac{(1 - e^{-\tau_\nu})}{\tau_\nu} \quad (5.46)$$

où le terme $S_\nu(1 - e^{-\tau_\nu})$ représente le nombre de photons émis par le milieu s'en échappant, et le terme $S_\nu\tau_\nu$ le nombre total de photons émis par le milieu. Ainsi β dépend de l'opacité du milieu et a alors un impact direct sur la densité critique.

TABLE 5.1 – Propriétés radiatives de certaines molécules (adaptées de Stahler & Palla 2005)

| Molécule | Abondance | Transition | Type | λ | $T_o^{(b)}$ (K) | A_{ul} (s^{-1}) | $n_{crit}^{(c)}$ (cm^{-3}) |
|-------------------|----------------------|-----------------------------|---------------|-------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| CO | 8×10^{-5} | $J = 1 \rightarrow 0$ | rotationnelle | 2.6 mm | 5.5 | 7.5×10^{-8} | 3.0×10^3 |
| NH ₃ | 2×10^{-8} | $(J, K) = (1, 1)$ | inversion | 1.3 cm | 1.1 | 1.7×10^{-7} | 1.9×10^4 |
| H ₂ CO | 2×10^{-8} | $2_{12} \rightarrow 1_{11}$ | rotationnelle | 2.1 mm | 6.9 | 5.3×10^{-5} | 1.3×10^6 |
| CS | 1×10^{-8} | $J = 2 \rightarrow 1$ | rotationnelle | 3.1 mm | 4.6 | 1.7×10^{-5} | 4.2×10^5 |
| HCO ⁺ | 8×10^{-9} | $J = 1 \rightarrow 0$ | rotationnelle | 3.4 mm | 4.3 | 5.5×10^{-5} | 1.5×10^5 |
| H ₂ O | $< 7 \times 10^{-8}$ | $1_{10} \rightarrow 1_{11}$ | rotationnelle | 527 μm | 27.3 | 3.5×10^{-3} | 1.7×10^7 |

(a) Exemples des abondances fractionnelles des espèces considérées dans le cœur dense TMC-1 ;

(b) Température équivalente à l'énergie de la transition, soit $T_o \equiv \Delta E_{ul}/k_B$;

(c) évaluée à $T = 10$ K, excepté pour la transition de H₂O à 527 μm pour laquelle $T = 20$ K.

Taux de collision

Si les coefficients d'Einstein (qui décrivent les processus radiatifs) sont mesurés très précisément au laboratoire, les données collisionnelles expérimentales sont rares et la théorie demeure l'outil privilégié pour déterminer les coefficients de collision d'état-à-état.

Ces dernières années des avancées théoriques importantes ont été obtenues concernant le domaine des collisions moléculaires inélastiques impliquant des petites espèces polyatomiques à couche fermée comme H₂O, HCN, SO₂, ou NH₃ et des radicaux, espèces à couche ouverte, tels que NH, CN, NO *etc.* (Roueff & Lique 2013). Ces avancées sont notamment dues aux progrès de la chimie quantique *ab initio* qui permet aujourd'hui de calculer les énergies d'interaction moléculaire multidimensionnelle avec une précision quasi spectroscopique, de l'ordre du cm^{-1} . Une telle précision est nécessaire pour évaluer les coefficients de collision liés à des transferts d'énergie de l'ordre de 1-100 cm^{-1} , caractéristiques des transitions rotationnelles à basse température ($T < 100$ K). En outre, les progrès théoriques ont suscité des développements expérimentaux permettant de tester à la fois les surfaces d'énergie potentielle et les coefficients de collision (ou sections efficaces) d'état-à-état.

Pour les radicaux, une difficulté théorique supplémentaire provient de la structure fine, induite par le spin électronique non-nul, qui doit être prise en compte explicitement dans les calculs collisionnels (Lique et al. 2010). Dans le cas des radicaux azotés, une seconde difficulté provient du spin nucléaire de l'atome d'azote (¹⁴N ou ¹⁵N) qui induit une structure hyperfine (Faure & Lique 2012). Cette dernière est résolue dans un certain nombre de cas dans les spectres astrophysiques, en particulier les spectres *Herschel*/HIFI des hydrures d'azote (Hily-Blant et al. 2010a; Bacmann et al. 2010). À ce jour les taux de collisions entre les différents niveaux hyperfins ont été calculés pour une dizaine de molécules : HCN (Monteiro & Stutzki 1986; Ben Abdallah et al. 2012; Vera et al. 2014), NH₃ (Chen et al. 1998), N₂H⁺ (Daniel et al. 2005), NH et ND (Dumouchel et al. 2012), CN (Lique & Kłos 2011; Kalugina et al. 2012), HCl (Neufeld & Green 1994; Lanza & Lique 2012), OH (Offer et al. 1994), C₂H (Spielfiedel et al. 2012) et DCO⁺ (Buffa 2012).

À ce jour, les taux d'excitation collisionnelle sont connus pour une cinquantaine des 180 molécules détectées dans le milieu interstellaire (Roueff & Lique 2013), pour le reste des approximations ont été faites (Schöier et al. 2005).

5.2.3 Types d'équilibre et températures spécifiques

Le milieu interstellaire est généralement loin d'être à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, la mécanique statistique et la thermodynamique fournissent de puissants outils pour comprendre les conditions hors-équilibre qui règnent dans le milieu interstellaire.

L'équilibre thermodynamique

À l'équilibre thermodynamique, l'état d'un gaz est complètement décrit par les concentrations de ses constituants (atomes, molécules, électrons), et par deux paramètres thermodynamiques macroscopiques, comme la densité et l'énergie interne spécifique. L'énergie interne du gaz comprend l'énergie translationnelle de toutes les particules, et les énergies de rotation et de vibration des molécules. Les concentrations des constituants du gaz sont quant à eux essentiellement régies par les réactions chimiques en jeu mais aussi par les processus d'ionisation, cruciaux puisque les électrons sont les transporteurs principaux de l'énergie de translation à partir de l'énergie interne des particules ionisées. L'équilibre thermodynamique est ainsi atteint après que tous les degrés de liberté (que constituent les énergies translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle, les réactions chimiques, et les processus d'ionisation) ont atteint leur valeur d'équilibre. Chaque degré de liberté a son propre temps de relaxation, et ces temps de relaxation peuvent différer sensiblement entre les différents degrés de liberté, et également entre les différentes réactions chimiques. Il est donc possible que seuls certains des degrés de liberté atteignent l'équilibre. Les mouvements de translation ont, en général, les plus brefs temps de relaxation qui, pour des rencontres entre particules neutres, sont de l'ordre de :

$$t_{n,n} \sim \frac{\ell}{\langle v \rangle} = \frac{1}{n\sigma\langle v \rangle} \quad (5.47)$$

où ℓ est le libre parcours moyen, $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne des particules, n la densité en nombre des particules, et σ la section efficace cinétique du gaz. Les taux typiques pour les collisions avec H_2 sont $\gamma = \langle \sigma v \rangle \simeq 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, de telle sorte que :

$$t_{n,n} \simeq 10^9 [n/100 \text{cm}^{-3}]^{-1} \text{s} \sim 30 \text{ans pour } n = 100 \text{cm}^{-3} \quad (5.48)$$

Pour les collisions entre deux atomes d'hydrogène (H-H) ce temps est plus court d'environ un ordre de grandeur puisque par exemple pour les collisions H-H on a $\langle \sigma v \rangle \simeq 5 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ à 30 K. Le temps mis par le son pour parcourir une distance L constitue un temps dynamique typique $t_{dyn} \sim L/c_s$ avec $c_s = \sqrt{P/\rho} \simeq 0.1 \text{km s}^{-1}$ la vitesse du son dans le milieu interstellaire moléculaire et $\simeq 1 \text{km s}^{-1}$ dans le gaz atomique, et une distance typique dans les nuages pour les nuages moléculaires et atomiques est $L \sim 1 - 10 \text{pc}$. Par conséquent, le temps dynamique est de l'ordre de ~ 10 millions d'années. Enfin, une échelle de temps radiatif typique est $1/A_{ul} \sim 10^6 \text{s}$ pour les transitions rotationnelles dans le gaz froid, et beaucoup plus courte pour les transitions vibrationnelles.

Une conséquence importante de la comparaison des temps caractéristiques mentionnés ci-dessus est que le milieu interstellaire est un système thermodynamique hors équilibre, à la fois globalement et localement. Divers procédés (comme les collisions, la chimie, les processus radiatifs, ou encore les processus dynamiques) ont des échelles de temps nettement différentes. Il n'est, en général, pas possible de décrire l'état d'une région donnée du milieu interstellaire par une température unique. Au lieu de cela, plusieurs températures sont utilisées qui décrivent des procédés particuliers, comme les collisions ou le rayonnement, et en général, ces températures sont différentes (nous les décrivons ci-après).

Il existe un intérêt pratique à l'utilisation de ces différentes températures. Dans le milieu interstellaire froid, les températures sont dans l'intervalle 10 – 100 K, les énergies sont généralement de quelques 10^{-4}eV soit quelques Kelvins. Par exemple, le fond diffus cosmologique,

avec une température de 2.73 K dans l'Univers local, est responsable de la population de niveaux excités comme ceux de la transition rotationnelle CN (1 – 0), (Field & Hitchcock 1966; Thaddeus & Clauser 1966).

Température cinétique

La température cinétique T_{kin} décrit les mouvements thermiques aléatoires des particules, avec une énergie de $kT/2$ par degré de liberté. Les temps caractéristiques de collision (~ 1 an), montrent que l'équilibre cinétique est rapidement atteint comparativement aux temps caractéristiques des autres phénomènes physiques en jeu. Pour un système où le rayonnement est négligeable, l'équilibre cinétique amènera de manière collisionnelle les populations des niveaux de chaque particule à une distribution de Boltzmann à la température cinétique.

Température d'excitation

À l'ETL, les populations de niveau suivent une distribution de Boltzmann, permettant d'écrire l'équation 5.24. Hors équilibre, les populations de niveau ne peuvent plus être décrites par une température unique. On définit alors la *température d'excitation* T_{ex} qui décrit alors la population de deux niveaux (voire plus), telle que :

$$\frac{n_l}{n_u} = \frac{g_l}{g_u} e^{E_{ul}/kT_{ex}} \quad (5.49)$$

Lorsque la transition est dominée par les collisions ($C_{ul} \gg A_{ul}$), donc lorsque $n_c \gg n_{crit}$, les niveaux n_u et n_l sont à l'ETL et se trouvent en équilibre avec la température cinétique ambiante.

L'équation de Boltzmann est toujours valable à l'ETL puisque la distribution d'énergie des niveaux est maintenue localement par les collisions et non par le rayonnement.

Il est important de garder à l'esprit que généralement une température d'excitation n'est valable que pour une transition. Par exemple, les transitions rotationnelles (1 – 0) et (2 – 1) de la molécule CO dans les nuages moléculaires sont généralement caractérisées par différentes T_{ex} .

Température de brillance

La *température de brillance*, T_B , est la température fictive d'un corps noir qui donnerait l'intensité mesurée par un détecteur :

$$I_\nu = B_\nu(T_B) \quad (5.50)$$

Si la source de rayonnement n'est pas proche d'un corps noir, la température de brillance n'a aucune signification physique. En d'autres termes, la température de brillance n'a de signification physique que si le système observé se trouve à l'ETL.

L'équation (5.15) peut alors s'écrire comme suit :

$$B_\nu(T_B) = B_\nu(T_{bg})e^{-\tau_\nu} + \int_0^{\tau_\nu} B_\nu(T_{ex})(x)e^{(x-\tau_\nu)} dx \quad (5.51)$$

De plus, l'hypothèse d'une fonction source constante de l'équation (5.16) se traduisant ici par l'hypothèse d'une température d'excitation constante le long de la ligne de visée, permet d'écrire :

$$B_\nu(T_B) = B_\nu(T_{bg})e^{-\tau_\nu} + B_\nu(T_{ex})(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (5.52)$$

Approximation de Rayleigh-Jeans

L'approximation de Rayleigh-Jeans s'applique lorsque $h\nu \ll kT$ ou encore $\lambda T \gg 1.44$ avec λ en cm. Lorsque l'approximation de Rayleigh-Jeans est valide, la fonction de Planck s'écrit :

$$I_\nu = B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \simeq \frac{2\nu^2}{c^2} kT = \frac{2}{\lambda^2} kT \propto T \quad (5.53)$$

On peut ainsi définir la *température de radiation* T_R par :

$$T_R = \frac{I_\nu \lambda^2}{2k} \quad (5.54)$$

Donc, si on considère que $h\nu \ll kT_{\text{bg}}$ et que $h\nu \ll kT_{\text{ex}}$, alors l'équation de transfert radiatif devient simplement :

$$T_B = T_{\text{bg}} e^{-\tau_\nu} + T_{\text{ex}} (1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (5.55)$$

Cette dernière expression de l'équation de transfert radiatif est particulièrement utile dans le domaine radio où l'approximation de Rayleigh-Jeans est valable. L'équation ci-dessus indique que l'intensité, exprimée en Kelvin, est égale à la température d'arrière plan atténuée par l'opacité τ_ν plus la température d'excitation auto-atténuée.

Température de radiation effective

Les observations d'objets dans le milieu interstellaire dense et froid (par exemple les nuages moléculaires ou encore les régions de formation d'étoiles) sont souvent réalisées dans le domaine radio, où généralement $\lambda > 100 \mu\text{m}$. À 10 K, l'approximation de Rayleigh-Jeans est valable pour un rayonnement tel que $\nu \ll 200 \text{ GHz}$, il s'agit donc du domaine centimétrique. Aux longueurs d'onde millimétriques et submillimétriques, cette approximation n'est donc pas toujours valable. Cependant, l'approximation de Rayleigh-Jeans étant tellement pratique (car l'intensité est alors proportionnelle à la température de rayonnement), on définit en radioastronomie la notion de *température effective* $\tilde{T} = J_\nu(T)$ reliée à la température par l'expression suivante :

$$\tilde{T} = J_\nu(T) = \frac{\lambda^2}{2k} B_\nu(T) = \frac{h\nu}{k} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5.56)$$

Ainsi, lorsque l'approximation de Rayleigh-Jeans est valide, $J_\nu(T) = T$. La figure 5.1 représente la fonction J_ν en fonction de la fréquence pour différentes températures T , et illustre ainsi le domaine de validité de l'approximation de Rayleigh-Jeans (jusqu'à $\sim 20 \text{ GHz}$).

L'équation de transfert radiatif s'écrit donc :

$$J_\nu(T_B) = J_\nu(T_{\text{bg}}) e^{-\tau_\nu} + J_\nu(T_{\text{ex}}) (1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (5.57)$$

L'intérêt de cette température effective est qu'elle permet d'exprimer les intensités en termes de températures. Ces températures ne sont, en général, pas physiques, mais dès que l'approximation d'ETL devient applicable, certaines de ces températures sont physiques et fournissent directement un aperçu des conditions physiques du gaz.

5.3 Applications du transfert radiatif à la radioastronomie

Après avoir présenté de manière générale les notions de bases de transfert radiatif, nous abordons, dans cette section, l'application du transfert radiatif à la radioastronomie.

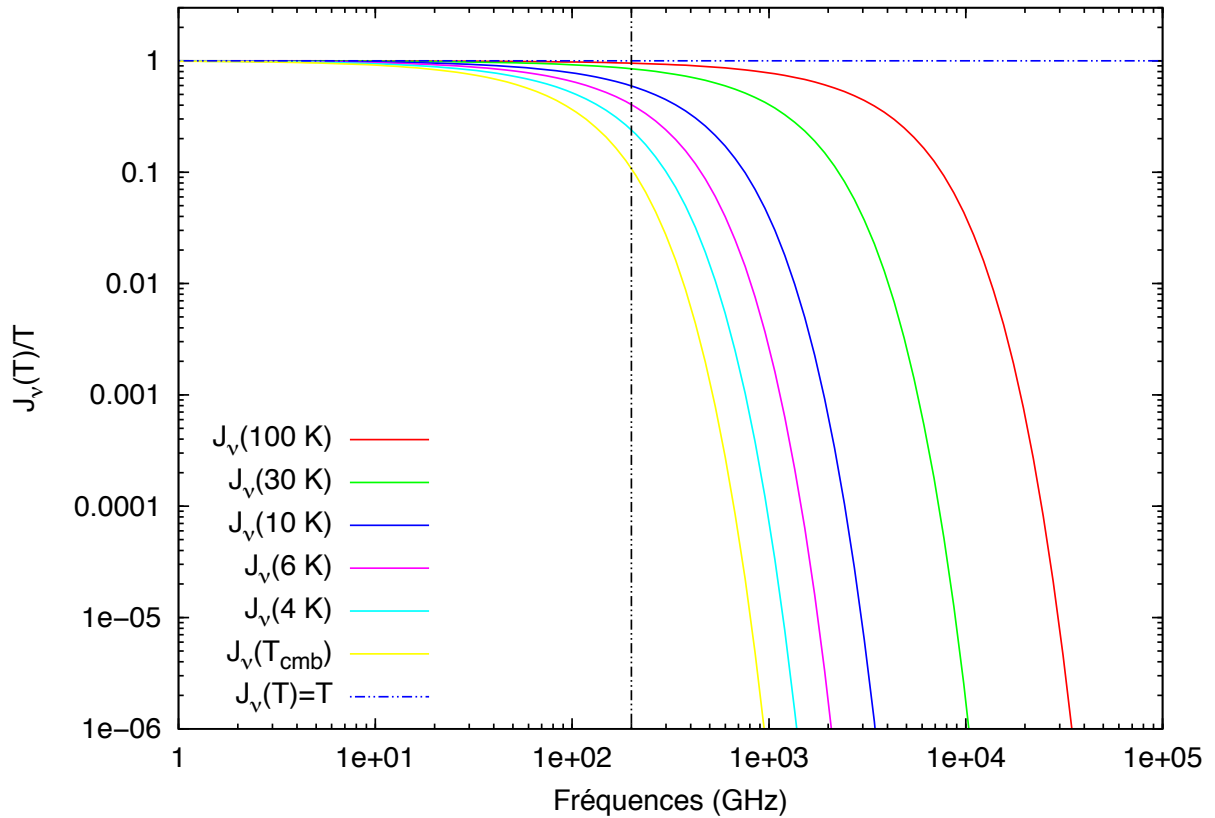


FIGURE 5.1 – Représentation de la fonction $J_\nu(T)/T$ en fonction de la fréquence pour différentes températures comprises entre 2.73 K et 20 K. La ligne verticale correspond à la fréquence 200 GHz pour souligner le fait qu’au delà de cette fréquence l’approximation de Rayleigh-Jeans n’est plus valide pour toutes les températures.

5.3.1 Considérations générales

Considérons un nuage à une température uniforme notée T . D’après les équations (5.11), (5.30), et (5.32), on voit que la fonction source S_ν dépend des populations des niveaux dans les différents états d’énergie des espèces émettrices (ou absorbantes). Si les niveaux sont thermalisés (c’est-à-dire si le système est à l’ETL), alors on peut écrire $S_\nu = B_\nu(T)$, avec $B_\nu(T)$ l’intensité spécifique d’un corps noir à la température T . Le nuage observé avec un radiotélescope à la fréquence ν , a une profondeur optique totale τ_ν à la fréquence ν . On note $I_\nu(\tau_\nu) = I_{\text{cloud},\nu}$ l’intensité émergente du nuage, et $I_\nu(0) = I_{\text{bg},\nu}$ le rayonnement d’arrière-plan.

Ainsi à partir de l’équation (5.15) on a :

$$I_{\text{cloud},\nu} = I_{\text{bg},\nu} e^{-\tau_\nu} + \int_0^{\tau_\nu} B_\nu(T)(x) e^{(x-\tau_\nu)} dx \quad (5.58)$$

Techniques d’observation

Comme vu section 4.1.4, les mesures de radioastronomie consistent presque toujours en une différence entre deux positions adjacentes : la position ON qui pointe en direction de la

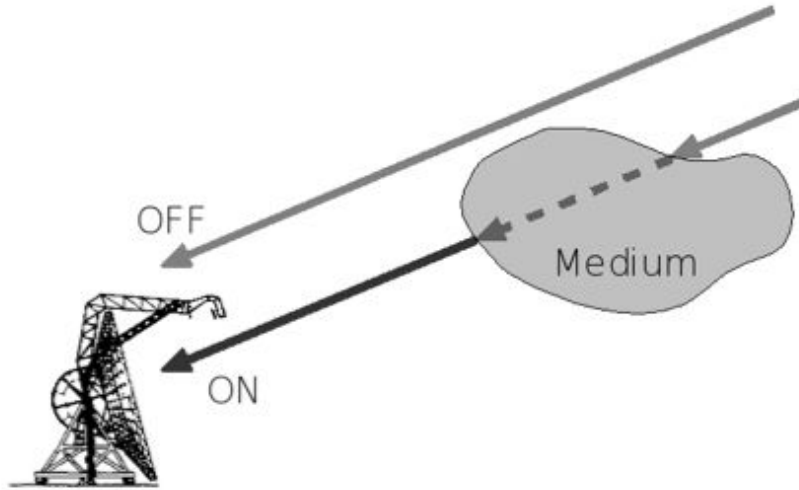


FIGURE 5.2 – Principe d'un radiotélescope en fonctionnement ON-OFF.

source observée, et la position OFF qui pointe en direction d'une position sans émission, comme représenté sur la figure 5.2. Ainsi l'intensité observée, $I_{\text{obs},\nu}$, correspondant à la différence ON-OFF vaut :

$$I_{\text{obs},\nu} = I_{\text{ON}} - I_{\text{OFF}} = I_{\text{cloud},\nu} - I_{\text{bg},\nu} = [B_{\nu}(T_{\text{ex}}) - B_{\nu}(T_{\text{bg}})](1 - e^{-\tau_{\nu}}) \quad (5.59)$$

et donc lorsque l'approximation de Rayleigh-Jeans est valable, l'équation (5.59) devient :

$$I_{\text{obs},\nu} = (T_{\text{ex}} - T_{\text{bg}})(1 - e^{-\tau_{\nu}}) \quad (5.60)$$

Emission d'arrière plan

En l'absence de source brillante d'émission, on peut faire l'hypothèse que $I_{\text{bg},\nu}$, qui représente l'émission d'arrière plan, est égale à l'émission du fond diffus cosmologique, donc à l'émission d'un corps noir à la température du rayonnement du fond diffus cosmologique $T_{\text{cmb}} = 2.73$ K dont l'intensité spécifique est donnée par la loi de Planck :

$$I_{\text{bg},\nu} = B_{\nu}(T_{\text{cmb}}) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT_{\text{cmb}}} - 1} \quad (5.61)$$

Dans la suite on notera $I_{\text{cmb},\nu} \equiv I_{\text{bg},\nu}$.

Continuum

Considérons maintenant le cas d'une source de continuum située à l'arrière plan d'un nuage. On note T_C la température de brillance de ce continuum. On a donc :

$$I_{\text{ON}} = (I_{\text{cmb},\nu} + I_{C,\nu})e^{-\tau_{\nu}} + B_{\nu}(T)(1 - e^{-\tau_{\nu}}) \quad (5.62)$$

et

$$I_{\text{OFF}} = I_{\text{bg},\nu} \quad (5.63)$$

En considérant la loi de Planck pour T_{bg} et T_C , on obtient :

$$I_{\text{obs},\nu} \equiv B_{\nu}(T_B) = I_{\text{ON}} - I_{\text{OFF}} = [B_{\nu}(T) - B_{\nu}(T_{\text{cmb}})](1 - e^{-\tau_{\nu}}) + B_{\nu}(T_C)e^{-\tau_{\nu}} \quad (5.64)$$

Enfin, en considérant la température de brillance, T_B (définie section 5.2.3), on obtient :

$$T_B = [J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{cmb}})](1 - e^{-\tau_\nu}) + T_C e^{-\tau_\nu} \quad (5.65)$$

La contribution de l'arrière-plan, ici $J_\nu(T_{\text{cmb}})$, peut être négligée lorsque la température de continuum, T_C , dans l'environnement du nuage étudié est $\gg 2.73$ K (voir figure 5.1).

5.3.2 Raies en émission et en absorption

Une raie est en émission si et seulement si $I_{\text{obs},\nu} > 0$, soit, d'après l'équation (5.60), lorsque $T_{\text{ex}} > T_{\text{bg}}$, ce qui signifie qu'une source plus chaude que son arrière-plan est vue en émission. De manière similaire lorsque $I_{\text{obs},\nu} < 0$, soit $T_{\text{ex}} < T_{\text{bg}}$, l'intensité observée correspond alors au cas d'une raie en absorption, c'est-à-dire qu'une source plus froide que son fond d'arrière plan produit des raies en absorption.

Dans le cas de la présence d'un continuum en arrière-plan, l'intensité d'une raie s'exprime alors par :

$$T_B - T_C = [J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{cmb}}) - T_C](1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (5.66)$$

avec $T_B - T_C > 0$ dans le cas d'une raie en émission et $T_B - T_C < 0$ dans le cas d'une raie en absorption, soit $J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{cmb}}) - T_C < 0$. Dans ce dernier cas de figure, il est fréquent que $J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{cmb}}) \ll T_C$ (comme détaillé section B.2), simplifiant l'équation (5.66) en :

$$T_B - T_C = -T_C(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (5.67)$$

soit

$$T_B = T_C e^{-\tau_\nu} \quad (5.68)$$

On peut alors aisément déterminer l'opacité de la raie par :

$$\tau_\nu = \ln\left(\frac{T_C}{T_B}\right) \quad (5.69)$$

On constate ainsi que le continuum joue un rôle important pour la détermination de l'opacité dans le cas de raies en absorption, alors que son importance est moindre dans le cas de raies en émission. C'est pourquoi la détermination du continuum doit être précisément faite avant la soustraction de la ligne de base nécessaire à l'analyse des données que nous verrons ultérieurement.

5.3.3 Calcul de la densité de colonne

On va maintenant montrer que lorsque l'on peut se placer dans l'approximation de l'ETL à une température T_{ex} , l'opacité de la transition $u \rightarrow l$ à la fréquence ν est proportionnelle à la densité de colonne totale N de la molécule.

D'après la définition de la profondeur optique, section 5.2, et les équations (5.10) et (5.32) on peut écrire :

$$\tau_\nu = \int_0^L \kappa_\nu(s) ds = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) \int_0^L n_u(s) B_{ul} \left(\frac{n_l(s) B_{lu}}{n_u(s) B_{ul}} - 1 \right) ds \quad (5.70)$$

en rappelant que $\phi(\nu)$ représente le profil de raie et que $\phi_{\text{abs}}(\nu) = \phi_{\text{emi}}(\nu)$ (cf. section 5.2.2). À l'ETL et à T_{ex} , en utilisant la relation (5.28) entre les coefficients d'Einstein et l'équation (5.24) de population des niveaux thermalisés, l'équation (5.70) peut également s'écrire comme suit :

$$\tau_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) \int_0^L n_u B_{ul} (e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1) ds = \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) B_{ul} (e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1) \int_0^L n_u(s) ds \quad (5.71)$$

$$= \frac{h\nu}{4\pi} \phi(\nu) B_{ul} (e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1) N_u \quad (5.72)$$

Avec N_u la densité de colonne du niveau supérieur u .

Fonction de partition

Afin de comparer la densité de particules dans le niveau supérieur d'une transition par rapport au nombre total de particules, on peut écrire :

$$\frac{n_u}{n_{\text{tot}}} = \frac{g_u}{Q(T_{\text{ex}})} e^{-E_u/kT_{\text{ex}}} \quad (5.73)$$

où $Q(T_{\text{ex}})$ est la fonction de partition qui correspond à la somme pondérée de tous les poids statistiques, g_i , de tous les états possibles :

$$Q(T_{\text{ex}}) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT_{\text{ex}}} \quad (5.74)$$

avec E_i l'énergie de l'état i . La fonction de partition dépend de la température d'excitation et des propriétés moléculaires. On voit que plus la T_{ex} est grande plus la fonction de partition augmente et donc plus le nombre de niveaux d'énergie impliqués augmente.

Dans le cas de molécules linéaires, la fonction de partition rotationnelle se calcule en utilisant les relations $E_J = hBJ(J+1)$ et $g_J = 2J+1$, et si $\beta = hB/kT_{\text{ex}} \ll 1$, la somme discrète peut alors se calculer comme une intégrale continue :

$$Q(T_{\text{ex}}) \approx \int_0^\infty (2x+1) e^{-\beta x(x+1)} dx = \beta^{-1} = kT_{\text{ex}}/hB \quad (5.75)$$

Pour les molécules linéaires, une meilleure approximation est McDowell (1988) :

$$Q(T_{\text{ex}}) \approx \beta^{-1} + \frac{1}{3} + \frac{\beta}{15} + \dots \quad (5.76)$$

Densité de colonne

D'après l'équation (5.73), on a :

$$\frac{N_u}{N_{\text{tot}}} = \frac{g_u}{Q(T_{\text{ex}})} e^{-E_u/kT_{\text{ex}}} \quad (5.77)$$

et donc l'opacité devient, en utilisant la relation (5.27) :

$$\tau_\nu = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} A_{ul} (e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1) \frac{g_u N_{\text{tot}}}{Q(T_{\text{ex}})} e^{-E_u/kT_{\text{ex}}} \phi(\nu) \quad (5.78)$$

Ainsi dans le cas de l'approximation d'ETL, l'opacité de la raie considérée est proportionnelle à la densité de colonne totale. À partir de la condition de normalisation pour la fonction du profil on a $\int \phi(\nu) d\nu = 1$. D'après l'effet Doppler on a aussi $d\nu = d\nu \frac{v}{c}$ d'où :

$$\int \tau_\nu d\nu = \frac{c^3 A_{ul}}{8\pi\nu^3} \frac{(e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1)}{e^{E_u/kT_{\text{ex}}}} \frac{g_u N_{\text{tot}}}{Q(T_{\text{ex}})} \quad (5.79)$$

Ce qui revient à exprimer la densité de colonne totale de la molécule comme suit :

$$N_{\text{tot}} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{Q(T_{\text{ex}})}{g_u A_{ul}} \frac{e^{E_u/kT_{\text{ex}}}}{(e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1)} \int \tau_\nu d\nu \quad (5.80)$$

5.4 Des observations à la réduction des données

De manière générale, afin de pouvoir analyser des observations radioastronomiques, il faut d'abord passer par une étape de réduction de ces données. Cela consiste globalement à « nettoyer » les données en éliminant les spectres contenant peu d'information et/ou difficiles à traiter, ainsi que les bruits instrumentaux tels que les pics étroits et intenses dus par exemple à la source de l'oscillateur local.

5.4.1 Observations HIFI

Les observations HIFI couvrent les transitions énumérées dans la Table 5.2, en utilisant les bandes HIFI 1a, 3b, 4a, 5a, 6a et 7a. La Table 5.2 donne la liste de toutes les transitions moléculaires observées dans le cadre du programme OT1 qui sont pour la plupart soit les transitions fondamentales, soit les transitions les plus probables d'avoir lieu dans les environnements observés. Les observations ont été effectuées entre l'été 2011 et l'automne 2012, en mode *Single Pointed Observation*, en *Double Beam Switch* (DBS), optimisé pour la stabilité du continuum. Ce dernier mode semblait en effet approprié puisque les positions OFF du mode DBS (à 180° de la position centrale) étaient supposées exempt d'émission. Les objectifs de bruit pour chaque transition sont répertoriés dans la Table 5.2 pour une résolution de 1.1 MHz ainsi que le temps d'intégration nécessaire pour chacune des source pour atteindre ce niveau de bruit (estimé à l'aide de HSPOT v.5.0.5). Les exigences de sensibilité ont été choisies en fonction des observations HIFI déjà effectuées en direction de IRAS16293-2422 avec le programme clé CHESS. Les backends HRS ont été utilisés dans leur résolution nominale et placés pour couvrir les raies les plus importantes où l'utilisation d'une résolution plus élevée s'avère ainsi utile. Le mode *Fast-Chop* a également été sélectionné pour toutes les bandes permettant d'assurer une meilleure qualité des lignes de base. Il est aussi plus efficace que le mode *Slow-Chop*, possédant une plus grande contribution du bruit de dérive.

5.4.2 Techniques de réduction des données

Nous allons ici décrire les méthodes de traitement et d'analyse des données que nous avons employées pour extraire l'information recherchée dans les données.

Une fois les spectres calibrés en fréquence et en amplitude, des effets résiduels doivent être pris en compte. Toutes les vitesses sont exprimées dans le LSR, ce qui nécessite dans un premier temps de corriger la vitesse de la source par sa vitesse systémique (v_{LSR}), trouvée pour ce qui est des sources *Herschel*/HIFI/OT1 dans la littérature (cf. Table 4.3). Cette dernière se calcule à partir de la fréquence comme suit :

$$v_{\text{LSR}} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \times c = -\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times c \quad (5.81)$$

avec c la vitesse de la lumière, ν_0 la fréquence de la molécule au repos et $\Delta\nu$ la différence entre la fréquence observée à la vitesse de la source et la fréquence au repos.

Deuxièmement, il faut soustraire les résidus du ON-OFF en ajustant le spectre avec un polynôme (du premier ordre dans la plupart des cas), ce procédé élimine les effets résiduels et le continuum de la source (qui diffèrent d'un spectre à l'autre). L'ajustement d'une ligne de base permet de déterminer le RMS du spectre. Celui-ci peut être réduit en lissant les données, ce

TABLE 5.2 – Molécules observées avec le programme HSO/OT1/Hily-Blant

| Espèce | Frequence (GHz) | Bande HIFI | RMS (mK/1.1 MHz) | temps d'intégration (s) |
|-----------------------------------|-----------------|------------|------------------|-------------------------|
| ND | 522.080 | 1a | 15 | 472 |
| ND ₂ (p) | 531.026 | 1a | 15 | avec ND |
| ¹³ CH | 532.104 | 1a | 15 | avec ND |
| CH | 532.724 | 1a | 15 | with ND |
| ¹³ CH | 536.113 | 1a | 5 | 2813 |
| CH | 536.761 | 1a | 5 | with ¹³ CH |
| ND ₂ (p) | 527.179 | 1a | 5 | with ¹³ CH |
| ND | 546.129 | 1a | 15 | 510 |
| NH ₃ (o) | 572.498 | 1b | 15 | 666 |
| ¹⁵ NH ₃ (o) | 572.113 | 1b | 15 | with o-NH ₃ |
| NH | 946.476 | 3b | 40 | 1350 |
| NH ₂ (p) | 947.726 | 3b | 40 | with NH |
| CH ₂ (o) | 945.813 | 3b | 40 | with NH |
| CH ₂ (o) | 946.732 | 3b | 40 | with NH |
| NH ₂ (o) | 952.578 | 3b | 40 | 717 |
| NH | 974.471 | 4a | 40 | 2555 |
| NH ₂ (o) | 959.511 | 3b | 40 | with NH (LSB) |
| NH | 999.973 | 4a | 40 | 1205 |
| NH ₃ (p) | 1168.452 | 5a | 100 | 1172 |
| NH ₃ (o) | 1214.853 | 5a | 100 | 1536 |
| NH ₃ (p) | 1215.246 | 5a | 100 | with o-NH ₃ |
| N ⁺ | 1461.088 | 6a | 150 | 2548 |
| NH ₃ (p) | 1763.823 | 7a | 150 | 1603 |
| Total/source | | | | 4.8 hrs |

qui consiste en pratique à réduire la résolution des données. En effet, d'après l'équation (4.24) on voit que le RMS est inversement proportionnel à la résolution.

5.4.3 Les logiciels de réduction

Plusieurs logiciels de réduction de données publics sont disponibles. Nous décrivons ci-dessous ceux que nous avons utilisés durant cette thèse.

HIPE

HIPE (pour *Herschel Interactive Processing Environment*) est un logiciel développé spécifiquement pour la réduction des données *Herschel* par l'ESA Ott (2010). Nous l'avons ainsi utilisé uniquement pour calibrer en fréquence et amplitude (soit jusqu'au niveau 2, avec la version v10.0.0 de HIPE) les données HIFI/*Herschel*/OT1 précédemment présentées. Puis nous avons fait le choix de continuer la réduction des données avec le logiciel CLASS90/GILDAS (CLASS pour *Continuum and Line Analysis Single-dish Software*) décrit dans la section suivante.

GILDAS

L'Institut de Radioastronomie Millimétrique (l'IRAM) met à disposition de la communauté internationale un ensemble de logiciels publics répertoriés sous le nom de GILDAS (pour *Gre-*

noble Image and Line Data Analysis System) permettant la réduction et l'analyse des données radioastronomiques. Je décris ici succinctement plusieurs de ces logiciels que j'ai été amenée à utiliser durant cette thèse et renvoie le lecteur vers le site web de l'IRAM pour de plus amples détails (<http://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS>).

Lors des observations au télescope de 30 mètres, j'ai utilisé les logiciels PAKO et MIRA. PAKO permet de commander le télescope et MIRA (pour *Multichannel Imaging and calibration software for Receiver Arrays*) calibre les données grâce aux calibrations effectuées à intervalles réguliers au cours des observations et exporte les données brutes au format .30m.

À partir d'un spectre brut issu des fichiers .30m, contenant toutes les données calibrées, plusieurs corrections doivent être apportées afin de moyenniser les différentes observations et d'augmenter le rapport signal sur bruit (S/N). Pour traiter ces données brutes, j'ai utilisé le logiciel public CLASS pour soustraire des lignes de bases aux spectres, modifier les caractéristiques spectrales des observations (comme la résolution) et effectuer l'ajustement de structures hyperfines. J'ai également utilisé le logiciel WEEDS (Maret et al. 2011) qui m'a été utile pour identifier les différentes raies.

5.5 Analyses des données *Herschel*/HIFI/OT1

Plusieurs molécules (CH, CH₂, NH, NH₂ et leurs isotopologues deutérés), détectées dans le cadre du programme HSO/OT1/Hily-Blant, présentent une structure hyperfine (HFS). Un ajustement de la structure HFS permet de déduire simultanément les opacités et les températures d'excitation de la transition étudiée, et ainsi d'en déduire sa densité de colonne. Leur conversion en abondance nécessite la connaissance de la densité de colonne totale d'hydrogène, qui peut être estimée à partir des cartes d'émissions de poussières, ou à partir de la littérature.

5.5.1 Techniques d'analyse des données

En radioastronomie (cf. section 4.1.3) les observations sont habituellement rapportées en termes de température d'antenne calibrée et corrigée, le cas échéant, de l'absorption atmosphérique, T_A^* , mesurée en Kelvin. D'après l'équation (4.18) on a donc, en mode ON-OFF :

$$T_A^* = T_{\text{mb}} \eta_{\text{bf}} \frac{B_{\text{eff}}}{F_{\text{eff}}} = (J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}}))(1 - e^{-\tau}) \eta_{\text{bf}} \frac{B_{\text{eff}}}{F_{\text{eff}}} \quad (5.82)$$

avec η_{bf} le facteur de dilution défini équation (4.21). L'équation de transfert radiatif ainsi exprimée relie la quantité observée T_A^* avec les propriétés de l'objet observé dans l'espace. L'intensité du spectre étudié est ainsi souvent représenté en fonction soit de la vitesse, de la fréquence ou encore du nombre de canaux.

Les paramètres que l'on cherche à déterminer sont d'une part l'opacité τ de la transition observée et d'autre part sa température d'excitation, T_{ex} . Pour ce faire différentes méthodes d'ajustement de spectres sont fournies par CLASS. Je décris ci-dessous celles que j'ai utilisées durant ma thèse.

5.5.2 Méthode « HFS/CLASS »

La méthode HFS/CLASS permet d'ajuster la structure hyperfine d'un spectre et d'en déduire l'opacité et la température d'excitation de la transition. Cela implique de considérer des contraintes pour l'ajustement :

- la température d'excitation est supposée la même pour toutes les composantes du multiplet hyperfin ajusté,
- les profils de raies sont supposés gaussiens pour l'opacité en fonction de la fréquence,

- les raies sont supposées avoir toutes la même largeur, l'opacité totale (sommé sur toutes les composantes) pouvant alors s'exprimer comme suit :

$$\tau(v) = \tau_{\text{main group}} \sum_i r_i e^{-\left(\frac{v-v_i-v_{ref}}{\alpha w}\right)} \quad (5.83)$$

avec $\tau_{\text{main group}}$ l'opacité du multiplet hyperfin ajusté, notée **p4**; r_i et v_i respectivement l'intensité et la vitesse relatives pour la composante i , v_{ref} la vitesse de la composante choisie comme référence, notée **p2**; w la largeur de raie commune à toutes les composantes, notée **p3**; et enfin α le facteur de normalisation de profil de raie gaussien : $\alpha = 1/(2\sqrt{\ln 2})$.

Ainsi lorsque l'on choisit cette méthode il faut donner en paramètre d'entrée un fichier contenant les positions et les intensités relatives de chacune des composantes du multiplet à ajuster. Les intensités relatives peuvent être normalisées.

Les paramètres de sortie de la méthode HFS/CLASS sont notés **p1**, **p2**, **p3**, et **p4**, comme décrit dans le manuel CLASS.

Le paramètre **p1** permet de retrouver l'intensité du signal d'entrée pour une opacité trouvée, comme par exemple la température d'antenne calibrée (la température d'antenne corrigée de l'absorption atmosphérique) si le signal d'entrée s'exprime ainsi. On a donc :

$$T_A^*(v) = \frac{B_{\text{eff}}}{F_{\text{eff}}} T_{\text{mb}} = \frac{B_{\text{eff}}}{F_{\text{eff}}} [J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}})] (1 - e^{-\tau(v)}) = \frac{\text{p1}}{\text{p4}} (1 - e^{-\tau(v)}) \quad (5.84)$$

Dans le cas d'une source de continuum en arrière plan du nuage observé on a donc pour la température de faisceau principal :

$$T_{\text{mb}}(v) = [J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}})] (1 - e^{-\tau(v)}) + T_C e^{-\tau(v)} = \frac{\text{p1}}{\text{p4}} (1 - e^{-\tau(v)}) \quad (5.85)$$

Ainsi pour avoir uniquement le signal qui nous intéresse on soustrait une ligne de base ce qui permet d'exprimer l'intensité du spectre directement par :

$$T_{\text{mb (signal)}}(v) = T_{\text{mb}}(v) - T_C = [J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}}) - T_C] (1 - e^{-\tau(v)}) = \frac{\text{p1}}{\text{p4}} (1 - e^{-\tau(v)}) \quad (5.86)$$

Température d'excitation

D'après l'équation (5.86) on a donc :

$$J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}}) - T_C = \frac{\text{p1}}{\text{p4}} \quad (5.87)$$

d'où

$$J_\nu(T_{\text{ex}}) = \frac{\text{p1}}{\text{p4}} + J_\nu(T_{\text{bg}}) + T_C \quad (5.88)$$

Opacité

Si l'on se place au centre des raies, soit à la position $v = v_i + v_{ref}$ alors l'équation (5.83) se réduit à la simple somme des r_i . Et donc on a :

$$\sum_i \tau_i = \tau_{\text{main group}} \sum_i r_i = \tau_{\text{main group}} \quad (5.89)$$

On notera que la dernière égalité n'est évidemment valable que si les intensités relatives sont normalisées à l'unité, $\sum_i r_i = 1$.

Ainsi dans le cas de non superposition des composantes du multiplet hyperfin, l'opacité au centre d'une seule des composante s'obtient comme suit :

$$\tau_i = \tau_{\text{main group}} r_i = \mathbf{p4} r_i \quad (5.90)$$

Cas optiquement mince

Supposons que la composante i soit optiquement mince, on a alors :

$$T_A^*(v_i) = [J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}}) - T_C] \tau(v_i) \quad (5.91)$$

$$= \frac{\mathbf{p1}}{\mathbf{p4}} \tau(v_i) \quad (5.92)$$

$$= \mathbf{p1} r_i \quad (5.93)$$

5.5.3 Méthode « ABS/CLASS »

La méthode ABS/CLASS est une méthode consacrée à l'ajustement des spectres hyperfins en absorption, lorsque l'approximation $J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{bg}}) \ll T_C$ est valable, d'après l'équation (5.68) on a donc :

$$T_B = -T_C(1 - e^{-\tau\nu}) + T_C = T_C e^{-\tau\nu} \quad (5.94)$$

L'équation (5.94) constitue l'équation ajusté par la méthode ABS. Contrairement à la méthode HFS/CLASS, cette méthode ajuste également le *continuum* du spectre (paramètre de l'ajustement avec l'opacité), il ne faut donc pas soustraire de ligne de base avant d'appliquer cette méthode. Comme pour la méthode HFS/CLASS, la méthode ABS/CLASS nécessite en paramètre d'entrée un fichier contenant les positions et les intensités relatives (pouvant être normalisées) de chacune des composantes du multiplet à ajuster. Les paramètres de sortie de cette méthode sont donc l'intensité du *continuum*, l'opacité, la v_{LSR} et la largeur à mi-hauteur (supposée identique pour toutes les composantes de la structure hyperfine).

Exemple d'application

Prenons le cas de la transition $N = 0 - 1$ à 952 GHz de la molécule $\text{NH}_2(\text{o})$ détectée en direction de la source Serpens SMM1 avec *Herschel/HIFI* dans le cadre du programme HSO/OT1/Hily-Blant. Avec la méthode ABS/CLASS on obtient l'ajustement, plutôt bon, représenté en rouge sur la figure 5.3 (les résultats de l'ajustement sont donnés en rouge au-dessus de la figure). La méthode ABS/CLASS permet ainsi de déterminer la valeur de l'opacité de la transition considérée avec l'équation 5.69.

À 952 GHz on a :

$$J_\nu(T_{\text{cmb}}) = J_\nu(2.73) = 2.4 \times 10^{-6} \text{ K} \quad (5.95)$$

Or à cette fréquence on a déjà $J_\nu(4 \text{ K}) = 5 \times 10^{-4} \text{ K}$ signifiant que $J_\nu(T_{\text{cmb}})$ est déjà négligeable devant $J_\nu(T_{\text{ex}})$ à cette fréquence pour une température d'excitation de 4 K. Ainsi, l'approximation $J_\nu(T_{\text{ex}}) - J_\nu(T_{\text{cmb}}) \ll T_C$ se réduit alors à

$$J_\nu(T_{\text{ex}}) \ll T_C \quad (5.96)$$

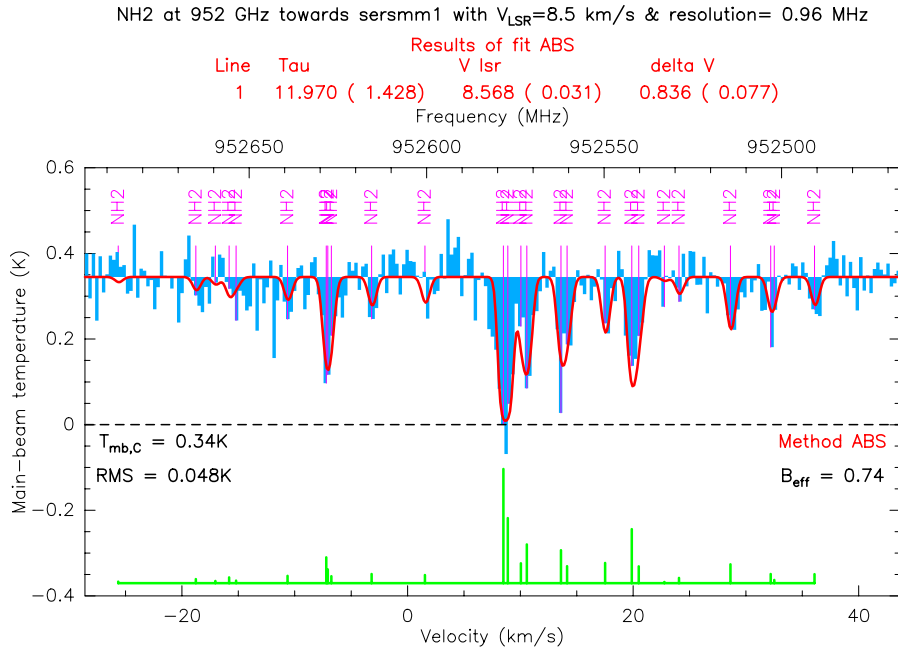


FIGURE 5.3 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de $\text{NH}_2(\text{o})$ à 952 GHz obtenues en direction de SerSMM1 avec *Herschel*/HIFI dans le cadre du programme HSO/OT1/Hily-Blant. L’ajustement obtenu avec la méthode ABS/CLASS est représenté ici en rouge. Le peigne vert représente les intensités relatives théoriques de chacune des composantes hyperfines. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency* à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

Donc avant d’utiliser la méthode ABS/CLASS, il faut déjà vérifier la validité de l’équation (5.96) pour le cas étudié.

Le fait que la transition soit en absorption implique :

$$T_{\text{mb(abs)}}(v) = T_{\text{mb}}(v) - T_{\text{C}} = [J_{\nu}(T_{\text{ex}}) - J_{\nu}(T_{\text{cmb}}) - T_{\text{C}}] (1 - e^{-\tau(v)}) < 0 \quad (5.97)$$

soit :

$$J_{\nu}(T_{\text{ex}}) - J_{\nu}(T_{\text{bg}}) - T_{\text{C}} < 0 \quad (5.98)$$

Et donc puisqu’ici $J_{\nu}(T_{\text{cmb}}) \ll T_{\text{C}}$ on obtient la condition suivante :

$$J_{\nu}(T_{\text{ex}}) - T_{\text{C}} < 0 \quad (5.99)$$

soit

$$J_{\nu}(T_{\text{ex}}) < T_{\text{C}} \quad (5.100)$$

Cette limite supérieure peut être réduite si l’on prend en considération qu’un certain seuil de bruit doit être dépassé pour avoir une détection d’absorption, c’est-à-dire qu’il faut que :

$$|T_{\text{mb(abs)}}(v)| = |T_{\text{mb}}(v) - T_{\text{C}}| = |[J_{\nu}(T_{\text{ex}}) - T_{\text{C}}] (1 - e^{-\tau(v)})| > 3 \times \text{RMS} \quad (5.101)$$

soit

$$J_{\nu}(T_{\text{ex}}) < T_{\text{C}} - 3 \times \text{RMS} \quad (5.102)$$

car $(1 - e^{-\tau(v)}) \in [0; 1]$

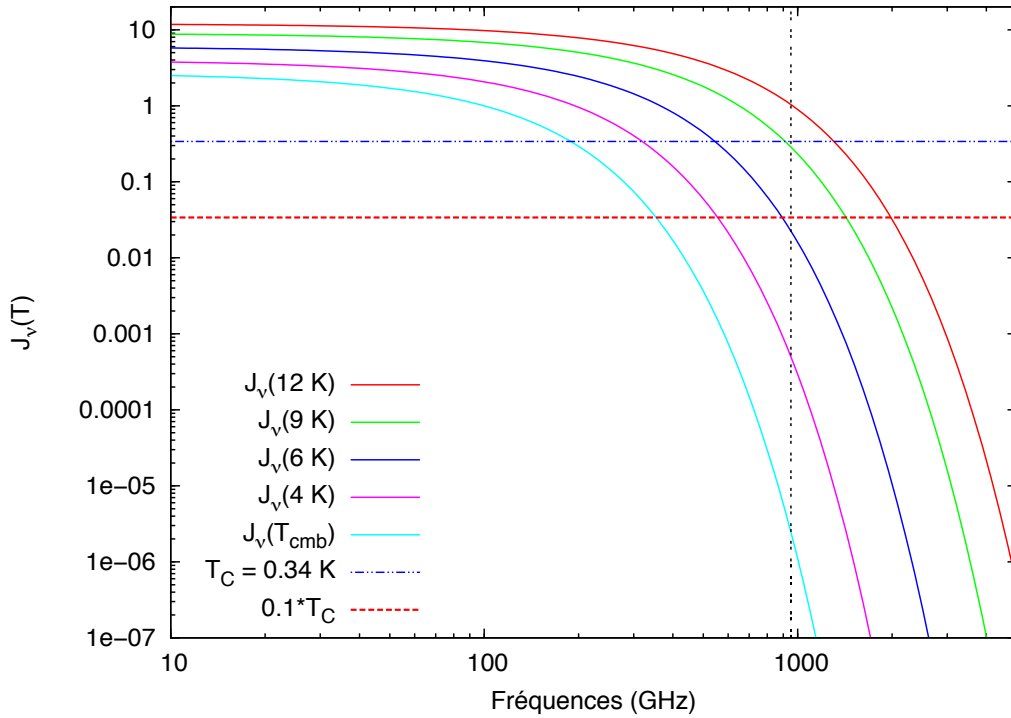


FIGURE 5.4 – Représentation de la fonction J_ν pour différentes températures comprises entre 2.73 K et 12 K en fonction de la fréquence. La ligne verticale pointillée correspond à la fréquence 952 GHz ici étudiée pour mettre en évidence qu'à cette fréquence $J_\nu(T_{\text{bg}})$ est négligeable devant $J_\nu(T)$.

ce qui dans le cas de l'exemple considéré ici donne approximativement :

$$J_\nu(T_{\text{ex}}) < \frac{T_C}{2} \quad (5.103)$$

Ce qui pour l'instant ne confirme pas que $J_\nu(T_{\text{ex}}) \ll T_C$.

Cependant dans l'exemple traité ici, on voit figure 5.3 que la composante principale absorbe tout le *continuum* donc que $|T_{\text{mb(abs)}}(\nu)| = T_C$ ce qui signifie que $J_\nu(T_{\text{ex}}) \ll T_C$ pour cette composante. On peut alors utiliser la méthode d'ajustement ABS/CLASS.

Ainsi, la méthode d'ajustement ABS/CLASS ne permet donc pas de déterminer directement la température d'excitation de la transition considérée. On peut cependant, à la manière de Neufeld et al. (2010), définir un critère respectant l'hypothèse (5.96), permettant de définir une limite supérieure pour la température d'excitation, telle que par exemple :

$$J_\nu(T_{\text{ex}}) < 0.1 \times T_C \quad (5.104)$$

La figure 5.4 représente la fonction J_ν pour différentes températures en fonction de la fréquence. On voit ainsi que dans le cas d'observations dans les domaines millimétrique et submillimétrique (soit pour $\nu \geq 300$ GHz) pour une température d'excitation supérieure à seulement 4 K, $J_\nu(T_{\text{bg}})$ est plus d'un ordre de grandeur inférieur $J_\nu(T_{\text{ex}})$ à 952 GHz, donc on peut négliger $J_\nu(T_{\text{bg}})$ devant $J_\nu(T_{\text{ex}})$ aux fréquences proches du THz.

Troisième partie

Modélisation de la chimie interstellaire

Chapitre 6

Les modèles chimiques

Contents

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | Les précurseurs | 115 |
| 6.2 | Conception des modèles chimiques | 116 |
| 6.2.1 | Description et résolution des modèles chimiques | 116 |
| 6.2.2 | Bases de données des réactions chimiques | 117 |
| 6.2.3 | Élaboration de réseaux chimiques réduits | 119 |
| 6.3 | Incertitudes sur les taux de réactions | 120 |
| 6.4 | Différentes catégories de modèles et leurs limitations | 121 |
| 6.4.1 | Du modèle de Herbst et Klemperer aux modèles actuels | 121 |
| 6.4.2 | Temps caractéristiques | 123 |
| 6.4.3 | Les modèles dépendants du temps | 123 |
| 6.4.4 | Conclusion | 127 |

6.1 Les précurseurs

Les premiers modèles astrochimiques fondés essentiellement sur une chimie en phase gazeuse ont été développés dans le but d'expliquer les abondances des premières molécules diatomiques observées (Swings 1942), restées pendant plus de vingt ans les seules molécules interstellaires connues (cf. section 2.1.1). C'est à la fois leur existence mais aussi, et surtout, le fait qu'elles soient largement répandues¹ qui ont stimulé le développement des premiers modèles chimiques. Kramers & Ter Haar (1946) furent les premiers à considérer explicitement les processus de formation et de destruction possibles dans le MIS. Ils réalisèrent ainsi la rapidité de la photodissociation de CH par le champ UV interstellaire et en déduisirent que, de manière plus générale, en présence de ce dernier les abondances moléculaires sont limitées. Bates & Spitzer (1951) discutèrent de manière quantitative les densités des molécules interstellaires. Ils mirent ainsi en exergue différents types de processus chimiques : les recombinaisons dissociatives, les associations radiatives, (processus décrits respectivement sections 2.2.2 et 2.2.2), la photodissociation, et la photoionisation, ce qui permit d'expliquer la présence de CH⁺ dans le MIS (bien qu'aujourd'hui cette explication soit incorrecte), et fit émerger des questions concernant la formation de CH. Pour expliquer l'abondance de cette dernière il faudrait qu'elle se soit formée dans des nuages de densité de l'ordre de 10³ cm⁻³. La formation de molécules à la surface des grains interstellaires fut alors envisagée pour expliquer l'abondance de CH. Environ 10 ans plus

1. Adams (1949) les détecta en direction d'environ 25% des quelques 300 étoiles brillantes qu'il observa sous différentes directions.

tard, McCrea & McNally (1960) étudièrent la possibilité de former des molécules par réactions à la surface des grains de poussière interstellaire, en se concentrant sur H_2 (non encore détecté à cette époque) et CH .

La détection de OH (Weinreb et al. 1963; Robinson et al. 1964) dans le centre galactique, suivie de la détection de NH_3 dans le centimétrique (Cheung et al. 1968), et des preuves observationnelles de la présence de H_2 en direction de ϵ Per et ξ Per, obtenues grâce à des observations faites à l'aide d'une fusée² (Carruthers 1970), ont également contribué à l'intérêt pour le contenu moléculaire du milieu interstellaire et pour les processus physico-chimiques impliqués dans la formation des molécules observées. Dans les années 1970, l'avènement de la radioastronomie millimétrique et la découverte subséquente de nombreuses espèces polyatomiques, y compris des ions moléculaires, contribua à assoir la chimie interstellaire sur une base plus solide. Non seulement les astronomes, mais aussi les chimistes et les physiciens ont réalisé combien la recherche de nouvelles molécules, souvent exotiques, était prometteuse et ainsi l'intérêt qu'il pouvait y avoir à construire des réseaux chimiques avec divers processus de formation et de destruction.

6.2 Conception des modèles chimiques

6.2.1 Description et résolution des modèles chimiques

Les modèles de chimie, outils nécessaires à la compréhension de la chimie interstellaire, consistent en la simulation numérique des abondances des espèces observées à partir d'une composition initiale du gaz et d'un jeu de paramètres d'entrée, dont :

- la température cinétique du gaz, T (les taux de réactions dépendent généralement de ce paramètre),
- la densité totale du gaz, n_{H} (il s'agit usuellement de la densité de l'élément hydrogène soit $n_{\text{H}} \simeq n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$),
- le taux d'ionisation par les rayons cosmiques, ζ (cf. section 2.2.2)
- les abondances élémentaires (c'est-à-dire les abondances totales d'hélium, d'oxygène, de carbone, etc.) discutées dans la section 7.3.3,
- les taux des réactions de formation et de destruction considérées.

L'ensemble des réactions de formation et de destruction considérées dans les modèles astrochimiques constituent ce qu'on appelle un *réseau de réactions chimiques*. Les taux de formation et de destruction (cf. sec. 2.2.2) de chacune des espèces du réseau chimique permettent d'écrire les équations différentielles suivantes (aussi appelées *équations cinétiques*) :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \sum_k k_{j,k} n_j n_k - n_i \sum_l k_{i,l} n_l \quad (6.1)$$

où n_i , n_j , n_k et n_l représentent les quantités par unité de volume – soit les abondances – respectives des espèces i , j , k , et l , en cm^{-3} ; $k_{j,k}$ et $k_{i,l}$ les taux de réaction (cf. sec. 2.2.2) en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, qui représentent la probabilité pour que la réaction entre les espèces j et k , d'une part, et i et l , d'autre part, se produisent. Le membre de droite de l'Eq. 6.1 se divise en deux parties : le premier terme correspond à la somme des réactions qui produisent l'espèce i tandis que le second désigne la somme des réactions qui la détruisent. Dans les modèles chimiques une équation cinétique est écrite pour chacune des espèces considérées. Elles sont ainsi couplées les unes aux autres par les réactions. Elles forment alors un système d'équations différentielles couplées non linéaires qui peut être résolu par différentes méthodes (Euler, Runge-Kutta, etc.). Cependant, la résolution de ces systèmes d'équations différentielles dits raides

2. Il s'agit de la fusée Aerobee qui était une petite fusée-sonde (8 m) suborbitale non-guidée utilisée pour la recherche sur la haute atmosphère et les radiations cosmiques aux États-Unis dans les années 1950.

(*stiff* en anglais, du fait de leur sensibilité aux paramètres rendant difficile leur résolution par des méthodes numériques explicites) nécessite souvent l'emploi de solveurs numériques spécifiques, comme DVODE (Hindmarsh 1983). La difficulté, que représente la résolution de ces systèmes, est notamment due aux différentes échelles de temps considérées, par exemple les constantes de vitesse des réactions neutre-neutre sont typiquement entre 1 et 4 ordres de grandeurs plus lentes que les réactions ion-neutre (cf. les valeurs données dans la section 2.2.2) et les abondances des espèces varient également sur plusieurs ordres de grandeurs. Une fois les paramètres d'entrée du modèle définis, la résolution de ce système à chaque pas de temps permet d'obtenir l'évolution temporelle de chacune des abondances des différentes espèces chimiques considérées. Ces abondances possèdent alors des dépendances temporelles très différentes en fonction des réactions à l'origine de leur formation ou de leur destruction. Pour illustrer ce point, nous avons représenté, figure 6.1, les abondances fractionnelles en phase gazeuse de différentes molécules en fonction du temps, obtenues avec notre modèle chimique (présenté dans le chapitre suivant) pour une température et une densité n_{H} fixées (respectivement 10 K et 10^4 cm^{-3}). Sur cette figure on voit, par exemple, que les « pics d'abondances » (soit les maximums des abondances) de CN et CH ont lieu quasiment 3 ordres de grandeurs plus tôt que celui de HCN, qui lui-même a lieu presque 1 ordre de grandeur avant celui de NH_3 . Nous continuerons de détailler cette figure lors de la discussion sur les temps caractéristiques, section 6.4.2.

6.2.2 Bases de données des réactions chimiques

Suite à la spectaculaire augmentation du nombre de molécules interstellaires détectées grâce à leurs spectres de rotation dans le domaine des ondes (sub)millimétriques, plusieurs modèles chimiques actuels impliquent jusqu'à presque 500 espèces reliées par plus de 6000 réactions. Dans les années 1980, la nécessité de bases de données chimiques est alors devenue impérative, et Millar et al. (1991) furent les premiers à publier une telle base de données, UMIST³. D'autres bases de données sont maintenant également disponibles comme la base de données OSU⁴ dont la version la plus récente, appelée `kida.uva.2011` (Wakelam et al. 2012), contient 470⁵ espèces différentes reliées par 6072 réactions, dont les taux sont pour la majorité très semblables aux valeurs de la base de données UMIST, qui quant à elle contient 468 espèces reliées par 6173 réactions (Agúndez & Wakelam 2013). Les différences qui demeurent entre ces deux bases de données proviennent essentiellement de choix différents pour certaines des réactions incluses. Par exemple, la base de donnée UMIST comprend plus de réactions étudiées expérimentalement ou théoriquement que la base de données OSU, qui repose davantage sur des réactions radical-neutre non étudiées (Wakelam et al. 2012). En outre, les deux réseaux diffèrent en partie en raison de : (i) différentes approches pour estimer les constantes de vitesse des réactions non étudiées en laboratoire, (ii) choix différents de taux de réactions expérimentaux (extraits par exemple de base de données plus spécifiques comme la base de données NIST⁶ qui recense tous les taux de réactions neutre-neutre publiés), et (iii) différentes approximations concernant la dépendance en température des réactions entre ion et molécule neutre polaire. Avant sa version la plus récente, utilisable jusqu'à 800 K (Harada et al. 2010), la base de données OSU était surtout adaptée aux sources froides (~ 10 K), tandis que UMIST comprend de nombreuses réactions avec des barrières d'énergie pour des conditions plus chaudes (> 100 K). Des bases de données plus spécifiques ont également vu le jour, comme la base de donnée NIST (mentionnée

3. UMIST est disponible sur le site web UDFa <http://www.udfa.net/>, avec des mises à jour régulières publiées dans la littérature (Woodall et al. 2007; McElroy et al. 2013)

4. Ohio State University, <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html>

5. Les 470 espèces comprennent 188 atomes et molécules neutres, 260 cations atomiques et moléculaires, et 22 anions atomiques et moléculaires. En outre, il faut rajouter à cela les électrons, et les grains neutres et chargés.

6. NIST Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>

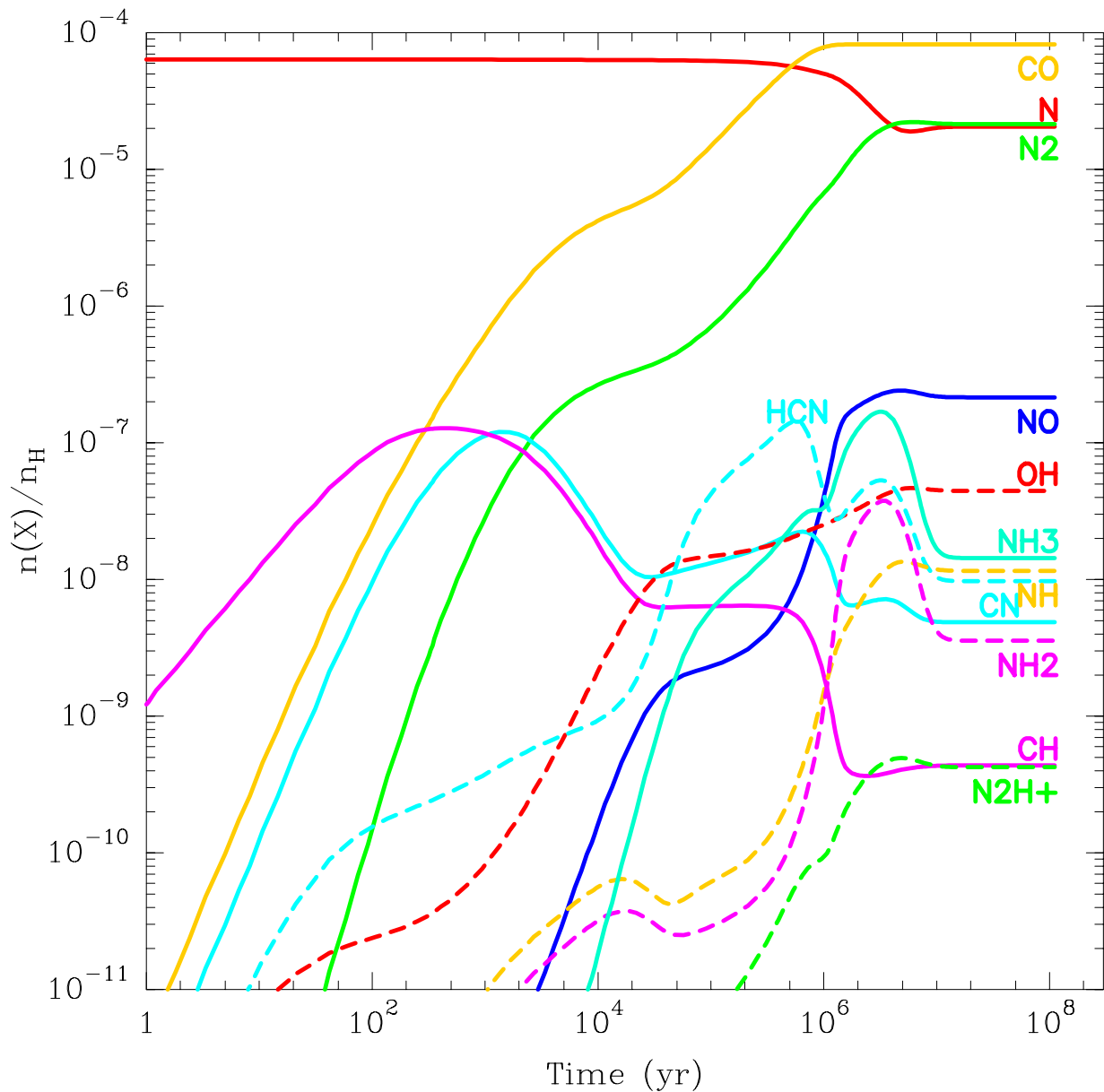


FIGURE 6.1 – Évolution temporelle des abondances fractionnelles en phase gazeuse des principales espèces azotées et des espèces impliquées dans la conversion de l'azote atomique en azote moléculaire, obtenues avec notre modèle chimique (détaillé au chapitre suivant) pour une température, une densité, n_{H} , et un taux d'ionisation, ζ , fixés respectivement à 10 K, 10^4 cm^{-3} , et $1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$.

précédemment) ou encore celle de Anicich (2003) qui compile les taux de réaction ion-neutre. La plus récente des bases de données est KIDA⁷ dans laquelle l'accent est mis non seulement sur l'importance d'identifier les réactions astrochimiques clés, en essayant d'obtenir les meilleures estimations possibles pour les taux de réactions *via* un groupe d'experts, mais aussi sur la quantification des incertitudes associées à ces estimations. Bien que les estimations des incertitudes aient été faites dans des bases de données antérieures (par exemple, dans la base de données UMIST³), KIDA va plus loin en cela que, pour certaines réactions clés, l'entrée comprend une « feuille de données » (*data sheet*, en anglais) justifiant le choix de la valeur recommandée par KIDA pour la constante de vitesse et son incertitude en fonction de l'intervalle de température,

7. Kinetic Database for Astrochemistry, <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>

ainsi que les références aux travaux expérimentaux et théoriques faits pour une réaction donnée.

Le développement et la mise à jour de ces bases de données sont essentiels pour améliorer les données cinétiques utilisées dans les modèles astrochimiques. Les réseaux de réactions chimiques sont ainsi créés et mis à jour à partir de ces bases de données. Il existe deux principaux réseaux astrochimiques disponibles publiquement issus respectivement des bases de données astrochimiques UMIST³ et OSU⁴ mentionnées précédemment. Ces deux réseaux sont développés depuis plus de 20 ans maintenant et sont régulièrement mis à jour en fonction des nouvelles données disponibles. Cependant la détermination, théorique ou expérimentale, des taux cinétiques de ces réactions (cf. la description faite des évaluations des taux des différents types de réactions au chapitre 2 section 2.2.2) aux basses températures régnant dans le MIS diffus, translucide, et dense (5-80 K) demande beaucoup de temps (de l'ordre de l'année pour une réaction, voir *e.g.* Jorfi 2010; Daranlot 2012). Cette tâche est tout simplement hors de portée pour les quelques milliers de réactions impliquées dans les réseaux chimiques actuels. Il est donc crucial d'identifier les principales réactions dont les taux ont un effet majeur sur la chimie.

La résolution numérique d'un système d'équations cinétiques en phase gazeuse n'est plus aujourd'hui un problème de taille. La véritable valeur d'un réseau de chimie interstellaire repose sur le choix des réactions constituant le réseau, ainsi que sur les taux de ces réactions. La mise au point d'un tel réseau de réactions représente un réel défi.

6.2.3 Élaboration de réseaux chimiques réduits

On en vient alors à se demander si ces bases de données contiennent l'essentiel des informations sur les processus nécessaires à la reproduction des abondances moléculaires observées et, à l'inverse, si toutes ces informations sont toujours indispensables. Dans de nombreuses situations astrophysiques, la réduction du nombre de réactions est nécessaire. Par exemple, certains modèles physiques, comme ceux d'effondrement de nuages ou encore ceux de formation des étoiles prennent en compte le refroidissement et le chauffage *via* les molécules et les atomes. De ce fait, ces modèles sont généralement très chronophages, rendant, à ce jour, impossible l'utilisation de grands réseaux chimiques pour coupler le calcul des abondances chimiques au modèle physique (Glover et al. 2010; Glover & Clark 2014). Plusieurs méthodes existent pour réduire le nombre de réactions et d'espèces. La méthode la plus simple est d'ignorer certaines familles d'espèces chimiques et de limiter la complexité des molécules. Oppenheimer & Dalgarno (1974) et plus récemment Nelson & Langer (1999) ont par exemple étudié la formation de monoxyde de carbone au cours de l'évolution de nuages de faible masse isolés et la fraction d'ionisation dans les nuages interstellaires denses, respectivement. Le réseau chimique était uniquement composé de dix réactions, combinées avec des simulations hydrodynamiques 3D. La réduction du nombre de réactions peut alors suffire pour suivre l'évolution d'un nombre limité d'espèces ou d'une catégorie d'espèces, cependant l'aspect quantitatif des prédictions obtenues avec ces réseaux doit être considéré avec précaution, en cela que des réactions au rôle significatif peuvent être manquantes. À titre d'exemple, pour modéliser la chimie interstellaire de l'azote dans du gaz dense ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$) et froid ($10 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$), nous avons fait le choix de travailler avec un réseau chimique réduit élaboré par Flower et al. dans les années 1990 (dont un schéma réduit est représenté Fig. 3.2) n'impliquant que des espèces chimiques constituées de peu d'atomes et ayant toutes un impact plus ou moins direct sur la chimie de l'azote dans ces conditions physiques. Pour élaborer un tel réseau l'abondance de chaque espèce moléculaire est comparée aux observations, puis chacune des réactions est testée. Cela consiste à mettre à jour les taux de réactions, et à ajouter ou retirer des réactions. À l'issue de ce processus itératif, il est possible de mettre en évidence de nouvelles espèces ignorées précédemment. Si un accord est trouvé pour l'ensemble des abondances des espèces observées, le modèle de chimie interstellaire en phase gazeuse est validé. Si aucun accord ne peut être trouvé, d'autres types de processus peuvent,

par exemple, être ajoutés au modèle, comme l'hypothèse selon laquelle les processus chimiques à la surface des grains de poussières peuvent jouer un rôle dans la production des molécules observées. Ainsi, nous avons montré l'influence significative, bien qu'indirecte, de réactions oxygénées comme la réaction $O + H_3^+$ dans la chimie de l'azote des nuages sombres, comme nous le verrons au chapitre suivant (cf. section 8.2.3).

Par ailleurs, en partant de réseaux chimiques conséquents et en utilisant des techniques de réduction de réseau chimique développées en chimie de combustion (Tomlin et al. 1992, 1997), Ruffle et al. (2002) ont publié plusieurs réseaux chimiques minimaux pour calculer l'abondance en phase gazeuse de CO dans les régions translucides. Ces réseaux ne contiennent que quelques dizaines d'espèces, et entre 100 et 250 réactions selon les conditions physiques. Ces méthodes de réduction impliquent de tenir compte de la sensibilité des abondances calculées par rapport aux espèces et aux réactions considérées dans le réseau. Seules les réactions de production et de destruction les plus significatives pour l'évolution des espèces importantes sont conservées et classées par importance relative à chaque pas de temps. Les espèces les plus importantes sont déterminées par un algorithme itératif qui calcule un poids d'importance de chaque espèce pour déterminer si les réactions sont importantes ou non (Rae et al. 2002; Wiebe et al. 2003). Une méthode plus efficace a ensuite été proposée par Grassi et al. (2012) utilisant une technique développée par Tupper (2002) qui a l'avantage d'être intégrée dans le calcul du modèle lui-même : l'hypothèse principale est de ne considérer que les flux⁸ de production et de destruction des espèces les plus importants (plus grands qu'une valeur donnée, ϵ) qui sont alors testés à différents pas de temps, au lieu de le faire une fois pour toute au début de la simulation.

On notera également que les réseaux chimiques en phase gazeuse sont souvent vus comme manquant d'exhaustivité : (i) des réactions importantes peuvent être manquantes, et (ii) par définition, ils n'incluent pas les interactions gaz-grain (comme les processus d'adsorption, de désorption, ou encore les réactions chimiques à la surface des grains), susceptibles de changer le temps auquel modèles et observations sont en accord (Garrod et al. 2007). Cependant, des analyses de sensibilité peuvent permettre de quantifier les incertitudes sur les abondances prédites dues aux incertitudes sur les taux de réaction (cf. section 6.3).

Ainsi, de nombreuses méthodes sont développées afin de pouvoir travailler avec des réseaux réduits pertinents. L'intérêt de travailler avec de tels réseaux contenant un nombre limité de réactions, est de :

- réduire le degré d'incertitude lié aux taux de réactions par rapport à un réseau chimique plus complet (comme le réseau OSU). En effet, les taux de nombreuses réactions dans les bases de données manquent de mesures et ne sont pour beaucoup que des estimations, avec des incertitudes allant, par exemple pour la base de données UMIST (McElroy et al. 2013), de $\leq 25\text{-}100\%$ à « hautement incertain » (*highly uncertain*, dans l'article), introduisant par conséquent de fortes incertitudes sur les abondances des espèces modélisées ;
- mieux comprendre la chimie modélisée du fait du moindre nombre d'espèces et donc de réactions.

6.3 Incertitudes sur les taux de réactions

Après avoir décrit au chapitre 2 la manière dont sont estimées les constantes de vitesse pour les principales classes de réactions considérées dans la plupart des modèles astrochimiques (ion-neutre, neutre-neutre, associations radiatives – produisant à la fois des produits ioniques et neutres – et les recombinaisons dissociatives) à partir de la disponibilité de résultats expérimentaux et théoriques, nous rapportons ici brièvement comment les incertitudes sur les taux

8. Le flux de production ou de destruction d'une espèce ici est le produit du taux de la réaction en jeu avec les densités des réactifs : $kn_A n_B$ (avec A et B les réactifs).

de réactions sont estimées.

Comme souligné dans la conclusion du chapitre 2, seule une faible fraction, en particulier à basse température, des constantes de vitesse et des rapports de branchement des réactions en phase gazeuse incluses dans les réseaux chimiques actuels s'appuie sur des expériences ou des calculs théoriques. La plupart sont issues de simples suppositions guidées par la similarité de certaines réactions avec des réactions étudiées en laboratoire ou encore par l'intuition chimique.

D'une manière générale, deux facteurs sont susceptibles d'entraîner un désaccord entre modèles et observations : d'une part, le modèle peut être incomplet ou erroné (cf. section 6.2.3), ou les hypothèses faites invalides ; d'autre part, les incertitudes concernant à la fois les abondances prédites et observées peuvent être à l'origine de ce désaccord. Herbst & van Dishoeck (2009) suggèrent que la plupart des abondances observées devraient être précises à un facteur 2 – 3 près, du fait notamment de l'incertitude sur la densité de colonne de l'hydrogène moléculaire, non observable dans les régions froides, issue de mesures indirectes. L'évaluation des incertitudes liées à la chimie sur les abondances a été entreprise par différents auteurs (*e.g.* Vasyunin et al. 2004, 2008; Wakelam et al. 2005b, 2006, 2010). L'approche générale consiste à utiliser comme paramètres d'entrée dans les calculs de modèles, non seulement la meilleure valeur pour la constante de vitesse de chacune des réactions incluses dans le modèle, mais aussi les estimations des incertitudes pour ces valeurs. Typiquement, pour chacun des taux de réaction quelques milliers de calculs sont effectués par méthode Monte Carlo suivant une distribution en général log-normale de l'incertitude. De plus certains récents calculs de modèles (cf. section 6.2.3, Wiebe et al. (2003); Grassi et al. (2012)) intègrent des analyses de sensibilité, de sorte qu'ils sont en mesure d'identifier les réactions qui ont des effets particulièrement forts sur les abondances prédites de ces espèces dont les abondances observées sont connues avec précision (Wakelam et al. (2010)). Ces informations peuvent aider à concentrer les efforts expérimentaux et théoriques sur les réactions qui jouent un rôle clé dans la détermination des abondances moléculaires dans le milieu interstellaire.

Pour résumer, pour que les modèles astrochimiques puissent reproduire avec succès les abondances observées plusieurs exigences sont donc requises : (*i*) le modèle doit inclure tous les processus importants dans la détermination des abondances moléculaires, (*ii*) les valeurs des taux de réaction inclus dans les modèles doivent être le plus proches possible des valeurs réelles (cf. section 2.2.2), et (*iii*) les abondances élémentaires initiales choisies doivent être les plus représentatives possibles du gaz étudié.

6.4 Différentes catégories de modèles et leurs limitations

6.4.1 Du modèle de Herbst et Klemperer aux modèles actuels

Lorsque la modélisation des nuages interstellaires commença au début des années 1970, la puissance des ordinateurs était considérablement limitée par rapport à aujourd'hui et les modélisateurs avaient ainsi plutôt tendance à utiliser l'hypothèse de *l'état stationnaire* (*e.g.* Herbst & Klemperer 1973), pour laquelle la dérivée par rapport au temps de toutes les concentrations est nulle (autrement dit les abondances ne varient plus dans le temps). Ainsi les équations différentielles sont réduites à de simples équations algébriques et de plus le calcul est alors indépendant des conditions initiales (au sens de la répartition des éléments dans les différentes espèces).

Considérons par exemple la formation et la destruction d'un ion quelconque que l'on notera C^+ (Herbst 1988) :



avec k_1 et k_2 représentant respectivement les taux de réactions (cf. section 2.2.2) de formation (Eq. 6.2) et de destruction (Eq. 6.3).

L'équation différentielle cinétique gouvernant l'évolution temporelle de $[C^+]$ (avec les crochets référant à la concentration de l'espèce) s'écrit :

$$\frac{d[C^+]}{dt} = k_1[A^+][B] - k_2[C^+][E], \quad (6.4)$$

En général, les équations cinétiques sont plus compliquées que l'équation 6.4 car il y a souvent plusieurs voies de formation et de destruction possibles pour une espèce donnée (cf. Eq. 6.1, section 6.2.1). À l'état stationnaire l'équation 6.4 se réduit à :

$$[C^+] = \frac{k_1[A^+][B]}{k_2[E]} \quad (6.5)$$

Initialement deux grandes catégories de régions ont été envisagées pour les modèles chimiques : les régions diffuses, avec une densité totale $n_H \approx 10^2 \text{ cm}^{-3}$ et une température de 50 à 100 K ; et les régions denses, avec une densité $n \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$ et une température de 10 à 20 K. La chimie des nuages denses et froids fut analysée pour la première fois en détails par Herbst & Klemperer (1973) donnant naissance au premier modèle stationnaire. Dans cet article fondateur, les auteurs se proposent d'expliquer les abondances des molécules détectées dans les nuages sombres à l'aide d'un réseau constitué de cent réactions chimiques impliquant trente-cinq espèces différentes contenant jusqu'à quatre atomes. Leurs hypothèses sur ces nuages sont :

- Une extinction visuelle suffisamment forte pour que les rayonnements stellaires ne puissent pas pénétrer.
- L'hydrogène est entièrement sous forme moléculaire.
- Le carbone est principalement piégé dans le monoxyde de carbone, CO.

De plus, compte tenu des conditions physiques des nuages sombres, les réactions qu'ils considèrent pour la modélisation chimique sont :

- des réactions à deux corps uniquement (du fait des faibles densités, cf. section 2.2.2),
- nécessairement exothermiques (en raison des faibles températures cinétiques de ces milieux, cf. section 2.2.2),
- sans barrières d'activation (afin que leur taux de réaction ne soient pas négligeables, cf. section 2.2.2).

Les réactions ion-molécule exothermiques correspondent ainsi (cf. section 2.2.2) à l'essentiel de leur réseau chimique. Excepté la formation de H_2 sur les grains, toutes les autres espèces chimiques sont formées et détruites dans le gaz. La forte opacité des nuages sombres permettant la préservation des molécules en phase gazeuse rend la photoionisation des espèces neutres inopérante et pose la question de l'origine des ions dans de tels environnements. Herbst & Klemperer (1973) ont ainsi montré, à la suite de Solomon & Werner (1971) (cf. section 2.2.2), que la chimie est contrôlée par les rayons cosmiques, qui initient les réseaux de réactions ion-molécule. Les rayons cosmiques ionisent les espèces dominantes H_2 , H et He en H_2^+ , H^+ et He^+ , H_2^+ réagissant immédiatement avec H_2 pour créer H_3^+ (cf. section 2.2.2). Ces ions dits *primaires*, réagissent ensuite avec les espèces neutres telles que CO, O, N, O_2 et N_2 pour former les ions dits *secondaires* C^+ , N^+ , O^+ , HCO^+ , N_2H^+ etc. Ainsi s'enclenche la chimie ion-neutre des nuages sombres. Les résultats qu'ils obtinrent en bon accord avec les observations en direction des nuages TMC-1 et L134N (Herbst & Klemperer 1973), incitèrent, grâce à l'amélioration fulgurante de la puissance des ordinateurs dans les années 1980, au développement de nombreux modèles de plus en plus complexes dont plusieurs sont cités dans la Table 6.1. Un succès majeur a été la contribution de la modélisation chimique à l'identification de l'ion moléculaire HCO^+ (voir Herbst & Klemperer (1974), et les références sec. 2.2.2).

L'état des lieux à la fin des années 1970 fut admirablement décrit par deux articles de revue (Dalgarno & Black 1976; Watson 1976) décrivant les différents processus physiques et chimiques à la surface des grains interstellaires et dans la phase gazeuse qui sont aujourd'hui toujours d'actualité. Quelques années plus tard, Prasad & Huntress (1980a) publièrent le premier modèle dépendant du temps pour la chimie en phase gazeuse, constitué de 137 espèces chimiques reliées par 1423 réactions, dont environ un quart des 1060 réactions ion-molécule utilisées ont été étudiées en laboratoire. Les constantes de vitesse et les rapports de branchement du reste des réactions incluses dans leur modèle furent estimés à partir des prescriptions décrites par Huntress (1977), les taux de Langevin étant utilisés pour les réactions ion-molécule en l'absence d'expériences de laboratoire. Prasad & Huntress (1980a) ont ainsi fourni une longue liste des constantes de vitesse des réactions chimiques impliquant des composés carbonés, azotés et oxygénés. Les effets hors-équilibre, l'influence de la température cinétique du gaz sur les abondances *via* les associations radiatives, et l'effet des énergies d'activation sur les taux des réactions neutre-neutre impliquant notamment des radicaux, furent spécifiquement abordés dans un article ultérieur (Prasad & Huntress 1980b). La chimie des régions diffuses, quant à elle, a été étudiée en détails par Black & Dalgarno (1977), qui incluent une discussion développée sur la formation et l'excitation de l'hydrogène moléculaire, et le traitement quantitatif des processus de photodissociation dirigeant la chimie.

6.4.2 Temps caractéristiques

Dans les modèles concentrant l'analyse chimique sur l'état stationnaire, ce dernier est atteint, par exemple pour notre modèle chimique (où la densité n_{H} est fixée à 10^4 cm^{-3}), après ~ 1 million d'années pour les espèces carbonées et oxygénées, après ~ 3 à 5 millions d'années pour les espèces azotées telles que NO, N_2H^+ et NH, et après ~ 10 millions d'années pour les hydrures d'azote NH_2 et NH_3 (cf. Fig. 6.1). Il faut souligner que ces délais sont probablement des limites supérieures puisqu'ils correspondent à des conditions initiales où tous les éléments (à l'exception de l'hydrogène) sont sous forme atomique. Comme indiqué au chapitre précédent, les hydrures d'azote sont des espèces tardives, du fait du processus lent que constitue la succession de réactions neutre-neutre nécessaires à la production de l'azote moléculaire, N_2 . L'échelle de temps de ~ 10 millions d'années nécessaire à l'état stationnaire des molécules azotées les plus tardives est plus longue que le temps d'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire de $\sim 5 \times 10^5$ années (Flower et al. 2006a; Langer & Glassgold 1976) mais comparable aux échelles de temps de diffusion ambipolaire (définie au chapitre 1 section 1.3.3) de ~ 10 millions d'années à une densité de 10^4 cm^{-3} (Tassis & Mouschovias 2004; Bergin & Tafalla 2007). Dans leurs modèles chimiques de cœurs préstellaires en effondrement, Tassis et al. (2012) ont également considéré des délais allant jusqu'à 10 millions d'années avant que l'effondrement ne commence. Ces dernières échelles de temps sont comparables à la durée de vie supposée des nuages moléculaires ($\sim 10^7$ ans, Tassis & Mouschovias 2004; Mouschovias et al. 2006), mais supérieures aux âges des nuages dans le voisinage solaire, de l'ordre de 3 à 5×10^6 ans (Hartmann et al. 2001). Il semble ainsi possible que ces espèces à la chimie lente atteignent leur état stationnaire avant que l'effondrement protostellaire ne commence. La figure 6.2, adaptée de Bergin & Tafalla (2007), permet de représenter les différentes échelles de temps caractéristiques en fonction de la densité volumique de gaz du milieu.

6.4.3 Les modèles dépendants du temps

Les modèles pseudo-dépendants du temps

L'avancée décisive des capacités des ordinateurs et le développement de méthodes numériques (comme celles développées par Gear 1971; Hindmarsh 1983; Byrne & Hindmarsh 1987)

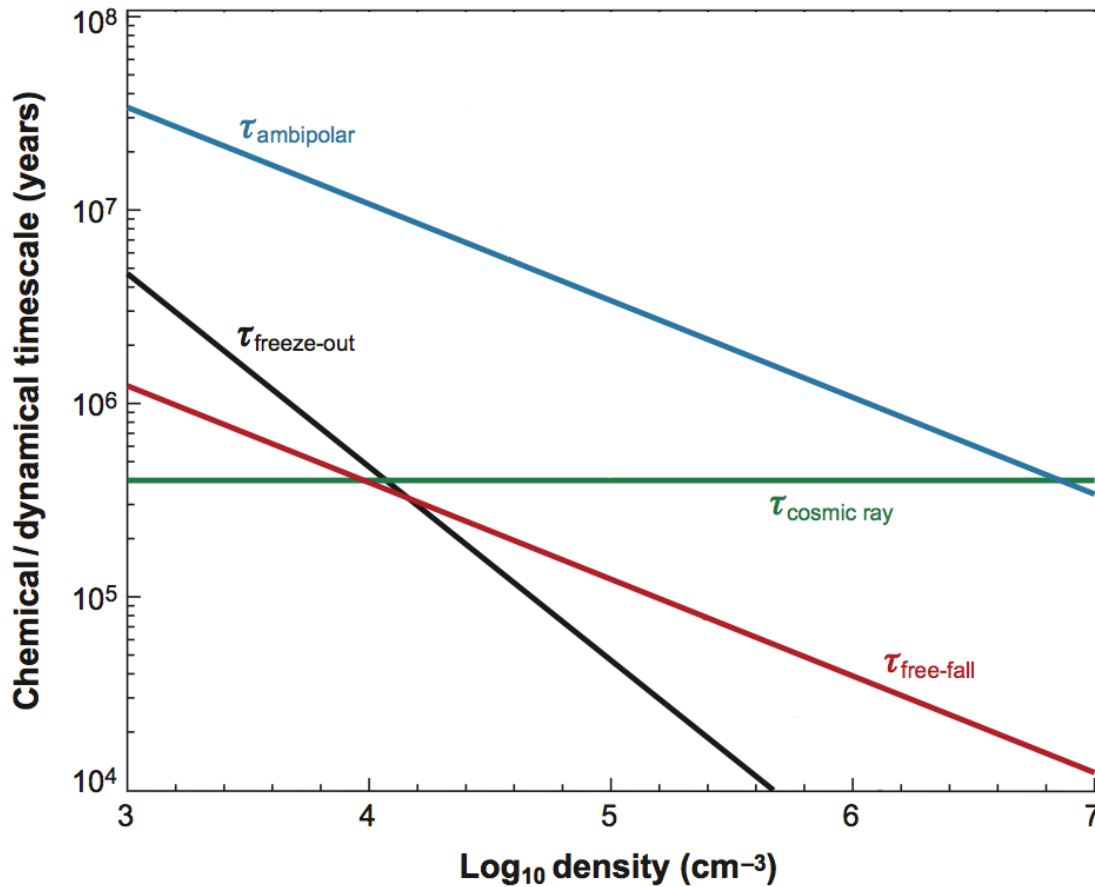


FIGURE 6.2 – Figure adaptée de Bergin & Tafalla (2007) représentant les différentes échelles de temps chimiques et dynamiques en fonction de la densité volumique d’hydrogène moléculaire. L’échelle de temps des rayons cosmiques est définie par le temps nécessaire de retour à l’état d’équilibre pour une chimie contrôlée par les rayons cosmiques. Le terme de diffusion ambipolaire repose sur la fraction d’ionisation, $x_e = 2 \times 10^{-8} (n_{\text{H}_2} / 10^5 \text{ cm}^{-3})^{-0.5}$.

ont rendu possible la résolution numérique de systèmes constitués d’un grand nombre d’équations cinétiques couplées, en fonction du temps pour des conditions initiales données (cf. section 6.2.1). Ces techniques ont été capitales pour le développement de modèles chimiques pseudo-dépendants du temps, dont les premiers furent développés par Prasad & Huntress (1980a,b), Graedel et al. (1982), et Leung et al. (1984). Dans cette approche, dite « pseudo » dépendante du temps, l’évolution chimique est résolue indépendamment des conditions physiques qui sont maintenues constantes (soit typiquement pour des conditions de nuages moléculaires : une densité totale de gaz de 10^4 cm^{-3} et une température de 10 K). Les abondances initiales choisies (que nous discuterons dans la section 7.3.3) sont de nature atomique excepté pour l’hydrogène qui lui est majoritairement sous forme moléculaire. Ce choix a par exemple un fort impact sur les « pics » d’abondance (soit les maxima atteints par les abondances au cours de leur évolution temporelle). Une fois les constantes physiques et les abondances initiales fixées, le système d’équations cinétiques, que constitue le réseau chimique, est résolu en fonction du temps générant les abondances moléculaires à chaque pas de temps.

« Horloges chimiques »

En se servant de la chimie comme traceur pour l'âge de nuages moléculaires, Pagani et al. (2011) ont estimé à partir de la non-détection de DCO^+ dans les nuages sombres du type TMC-1 ou encore L183, une limite supérieure pour l'âge des nuages de l'ordre de 6 millions d'années. Il peut ainsi être tentant d'utiliser comme « horloge chimique » l'évolution temporelle des abondances calculées avec un modèle pseudo-dépendant du temps en phase gazeuse pour déterminer l'âge des nuages denses et froids, bien qu'une telle procédure ne puisse être réellement significative pour diverses raisons. La première est liée aux incertitudes dans le réseau chimique lui-même, ce qui constitue probablement le principal obstacle pour rendre les modèles plus fiables. Une seconde raison est l'approximation liée à l'approche pseudo-dépendante du temps elle-même, qui néglige l'évolution physique du nuage et repose sur un choix délicat des conditions chimiques initiales : généralement un gaz constitué d'atomes (neutres ou ionisés) et d'hydrogène moléculaire. Plusieurs études se sont intéressées à cette dernière question en étudiant l'évolution simultanée des conditions physico-chimiques des nuages interstellaires, bien qu'il existe des incertitudes importantes quant au scénario de formation des cœurs denses et froids (Prasad et al. 1991; Hassel et al. 2010; Clark et al. 2012) ou encore celui d'environnements spécifiques comme les chocs magnétohydrodynamiques (Flower et al. 1985) ou les régions dominées par les photons (PDR) (Hollenbach & Tielens 1997; Le Petit et al. 2006; M. Röllig et al. 2007).

Les modèles entièrement dépendants du temps

Pour une étude réaliste, des régions de formation d'étoiles par exemple, il semble plus approprié de coupler des modèles chimiques avec des codes magnéto-hydrodynamiques multi-dimensionnels pour les différentes phases du processus de formation stellaire, incluant la phase d'effondrement gravitationnel, l'étape de formation du disque, le développement des jets bipolaires, et la dispersion de l'enveloppe (*e.g.* Boss & Myhill 1995; Yorke et al. 1995; Kuiper et al. 2011; Glover et al. 2010; Glover & Clark 2012). Le couplage des processus physico-chimiques en chacun des points de l'écoulement hydrodynamique est important, étant donné que la composition chimique détermine les taux de refroidissement et puisque les échelles de temps dynamique et chimique sont comparables. Cependant le calcul de modèles aussi complets, couplant magnéto-hydrodynamique et chimie, ne sont, à l'heure actuelle, qu'à l'état de balbutiements. C'est pourquoi les modèles actuels font des simplifications soit sur la partie chimique soit sur la partie physique.

Ainsi, des modèles d'évolution dynamique couplée à une chimie limitée sont apparus sous le nom de modèles « complètement dépendants du temps » (*full-time-dependent*, en anglais) (cf. table 6.1). Les détails sur le processus d'effondrement des nuages n'étant toujours pas bien compris (plusieurs scénarios sont plausibles), cela ajoute une incertitude supplémentaire sur les résultats des modèles complètement dépendants du temps. L'un des scénarios proposés est de considérer l'effondrement hydrodynamique d'un nuage d'un état diffus jusqu'à la formation d'un cœur dense. Cette approche fut adoptée dans l'étude pionnière de Gerola & Glassgold (1978) et les travaux ultérieurs et plus vastes de Tarafdar et al. (1985). Cette dernière étude a révélé, entre autres, que les nuages passent la plupart du temps de leur vie dans un état diffus ($A_V \leq 2$) et qu'une fois le cœur devenu dense ($10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-3}$) son effondrement se produit très rapidement. La chimie utilisée par Tarafdar et al. (1985) est plutôt simple, mais dans un tel scénario, il est probable que pendant l'état diffus de longue durée ($\sim 10^6$ ans) la faible densité et une forte exposition aux rayonnements UV empêchent une synthèse efficace de molécules complexes, qui seraient formées au cours d'une deuxième phase plus dense d'une durée comprise entre $\sim 10^6$ et $\sim 10^7$ ans. Ainsi pour pouvoir modéliser une chimie plus complexe, il faut que cette seconde phase plus dense soit suffisamment longue. On notera que le modèle de Tarafdar et al. (1985) néglige les effets de champ magnétique et de rotation, connus pour retarder l'effondrement des

nuages (McKee & Ostriker 2007).

Les résultats de modèles chimiques pseudo-dépendants du temps pour lesquels les abondances, dites « précoces » (pour *early-time* en anglais) ($\sim 10^5$ ans), sont en meilleur accord avec les valeurs observées que les abondances calculées à des temps plus tardifs (notamment dans le cas des espèces complexes telles que les chaînes de molécules carbonées dans des sources telles que TMC-1), ont suscité l'intérêt de plusieurs auteurs. Ainsi, Williams & Hartquist (1984, 1991) ont également fait valoir que les nuages interstellaires seraient soumis à des cycles dynamiques entre une phase dense (formée par effondrement gravitationnel) et un état diffus (entraîné par les vents stellaires dissipant les amas denses). Cette idée a été développée à l'aide de modèles couplant dynamique et chimie (Nejad et al. 1990; Garrod et al. 2005b,a, 2006b). Dans le même ordre d'idées, Prasad et al. (1991) ont proposé un scénario dans lequel les nuages denses évoluent en régions de formation d'étoiles seulement si certaines conditions sont remplies, et sinon reviennent à un état diffus. Le temps passé par un nuage en évolution dynamique dans une phase donnée diminuant à mesure que la densité des régions des cœurs augmente, la chimie aurait un temps très limité pour opérer au cours d'une phase dense. Un scénario alternatif a été proposé par Chièze et al. (1991); Lesaffre et al. (2007) dans lequel le mélange de matière entre les régions diffuses et les régions plus denses des nuages interstellaires permettrait la préservation des abondances calculées dites précoces pour des périodes beaucoup plus longues.

Intérêt des modèles pseudo-dépendants du temps

L'objectif principal de la modélisation pseudo-dépendante du temps est d'expliquer la présence et, plus précisément, les abondances des molécules observées dans les régions modélisées du MIS. En effet, comme mentionné section 6.4.3, les modèles couplant dynamique et chimie utilisent des réseaux de réactions chimiques extrêmement réduits, du fait des limites numériques. Ces modèles contiennent au maximum une trentaine d'espèces et une centaine de réactions, négligeant ainsi un certain nombre de réactions clés essentielles à la chimie. Ils ne permettent donc pas une modélisation réaliste de la chimie, contrairement aux modèles pseudo-dépendants du temps qui permettent de traiter plus d'espèces chimiques reliées par un nombre de réactions bien supérieures.

Les modèles pseudo-dépendants du temps peuvent aussi fournir des informations utiles concernant les échelles de temps, comme nous l'avons discuté sections 6.4.2 et 6.4.3. L'un des résultats intéressants de ces modèles est celui lié à la formation de molécules complexes, et en particulier à celle des chaînes carbonées, prédite comme étant un phénomène relativement précoce et transitoire qui a lieu à quelques 10^5 années. Par exemple, Agúndez & Wakelam (2013) comparent les abondances de différentes catégories de molécules (oxygénées, carbonées, azotées) avec les observations faites en direction de TMC-1 et L134N (deux nuages sombres chimiquement riche), illustré figure 6.3. Le meilleur accord est obtenu pour des abondances calculées à des temps précoces plutôt que celles calculées à l'état stationnaire. Un âge de quelques 10^5 ans est probablement trop court par rapport à la durée de vie estimée des nuages denses et froids, entre $10^6 - 10^7$ ans (Hartmann et al. 2001; Mouschovias et al. 2006). Par conséquent, de nombreux débats existent sur la signification de temps aussi courts. Aujourd'hui, on ne sait toujours pas si la présence de longues chaînes carbonées dans un nuage sombre peut être clairement interprétée comme un signe de « jeunesse » ou bien si cela peut par exemple juste être une preuve de la richesse du gaz en élément carbone. Dans le même ordre d'idées, Suzuki et al. (1992) (et plus récemment Suzuki et al. 2014) ont proposé que le rapport d'abondance C_2S/NH_3 pourrait être un bon indicateur de l'âge des nuages, C_2S et NH_3 étant respectivement abondantes dans les stades précoces et tardifs de l'évolution des nuages. En effectuant des observations en direction d'un échantillon de nuages sombres, ils ont constaté une corrélation

entre C_2S et les nitriles HC_3N et HC_5N , alors qu'il n'y a pas de corrélation entre C_2S et l'ammoniac (Marka et al. 2012). Ces résultats interprétés en termes d'évolution des nuages, peuvent s'expliquer par le fait que les nitriles et les hydrures d'azote proviennent de voies de formation distinctes comme nous l'avons montré au cours de cette thèse, cf. Fig. 3.2.

La plupart des modèles chimiques de nuages sombres fondent leur fiabilité sur une comparaison avec les abondances observées dans un très petit échantillon de sources, principalement dans TMC-1. Il serait donc souhaitable de s'intéresser à un plus grand nombre de nuages sombres chimiquement riches. En ce sens, Hirota et al. (2009) et Sakai et al. (2010) ont entrepris la recherche de nuages riches en chaînes carbonées donnant lieu à des candidats intéressants, tel que Lupus-1A, où les intensités des raies de chaînes carbonées et leurs homologues anioniques sont encore plus brillantes que celles de TMC-1. Il serait ainsi intéressant de caractériser en détail la composition chimique de tels objets afin de mieux comprendre le lien possible entre la composition chimique et l'état d'évolution des nuages denses et froids (Agúndez & Wakelam 2013).

6.4.4 Conclusion

En conclusion, bien que l'état stationnaire soit peu probable (en particulier il est fort probable qu'il ne soit pas atteint pour toutes les espèces), les deux hypothèses d'état stationnaire, d'une part, et de modélisation en fonction du temps d'autre part, ont chacune leurs propres limites. Les modèles (pseudo ou entièrement) dépendants du temps dépendent de façon critique des conditions initiales considérées (au sens de la répartition des éléments dans les atomes et les molécules), qui sont mal connues (cf. section 7.3.3), tandis que les modèles à l'état stationnaire n'en dépendent pas. De plus, le fait de se placer à l'état stationnaire n'empêche pas l'identification des réactions clés, ni celle des tendances générales, tout en permettant d'éviter les incertitudes liées aux modèles dépendants du temps, discutées précédemment. Ainsi durant cette thèse nous avons privilégié l'analyse de l'état stationnaire, afin en particulier de nous affranchir du problème des conditions initiales.

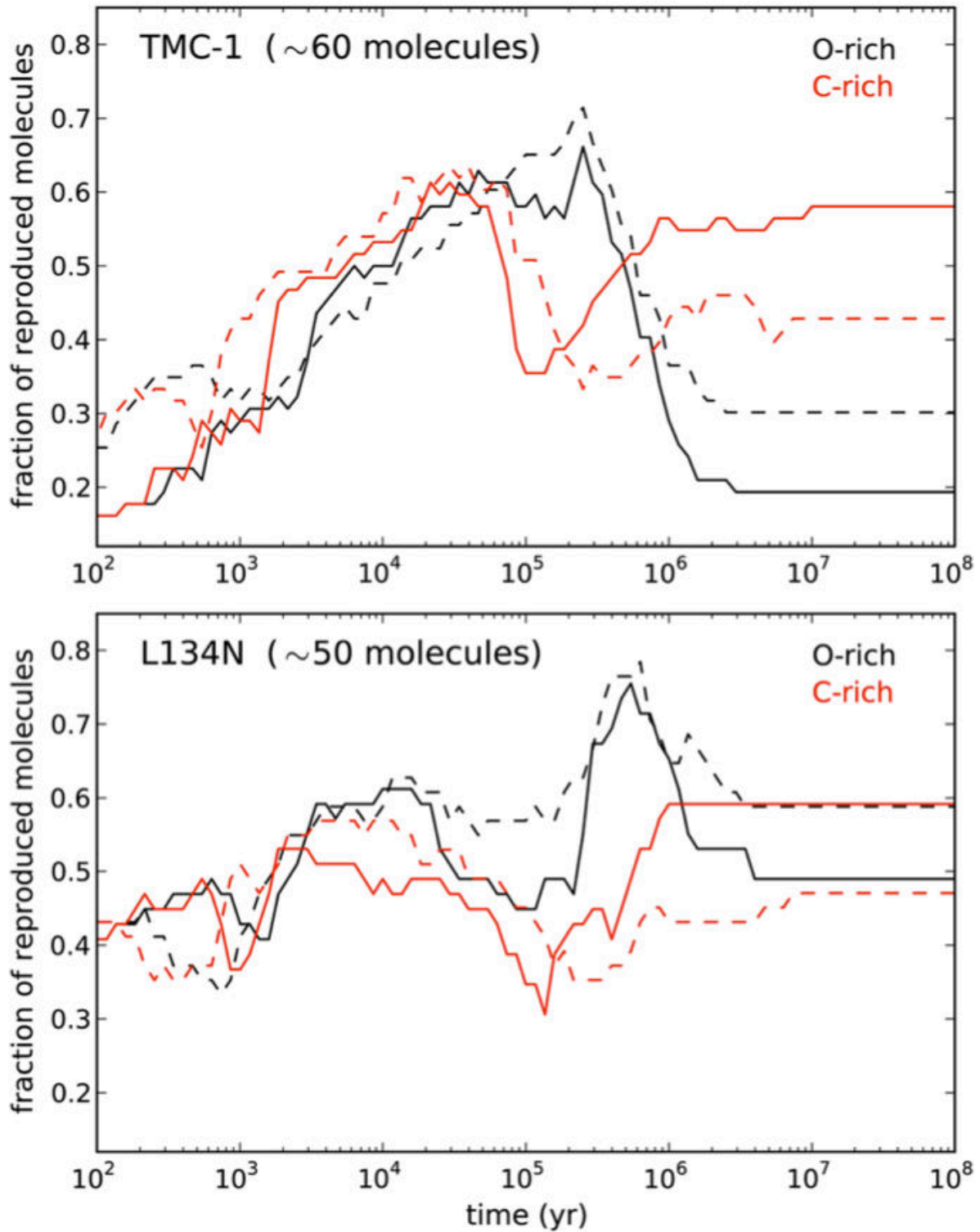


FIGURE 6.3 – Figure extraite de Agúndez & Wakelam (2013) représentant la fraction, en fonction du temps, des molécules pour lesquelles les modèles reproduisent les abondances observées (à moins d'un facteur 10) en direction des nuages TMC-1 (panneau supérieur) et L134N (panneau inférieur). Les lignes pleines et pointillées désignent respectivement les réseaux chimiques KIDA et UMIST. Les lignes noires correspondent au cas d'une chimie riche en oxygène, $C/O < 1$, tandis que les lignes rouges correspondent au cas riche en carbone, $C/O > 1$.

TABLE 6.1 – Sélections de premiers modèles en phase gazeuse de nuages interstellaires denses[†] (de 1973 à 1989)

| Modèles | Type [†] | caractéristiques |
|-----------------------------|---------------------------|---|
| (Herbst & Klemperer 1973) | état stationnaire | chimie de base des nuages denses |
| (Mitchell et al. 1978) | état stationnaire | chimie de base des nuages denses |
| (Gerola & Glassgold 1978) | dépendant du temps | évolution d'un nuage en contraction |
| (Iglesias & Silk 1978) | choc dépendant du temps | chimie de base des régions de chocs |
| (Hartquist et al. 1980) | choc dépendant du temps | chimie de base des régions de chocs |
| (Prasad & Huntress 1980a,b) | pseudo dépendant du temps | chimie dépendante du temps |
| (Graedel et al. 1982) | pseudo dépendant du temps | chimie dépendante du temps |
| (Herbst et al. 1983) | état stationnaire | formation de molécules complexes |
| (Leung et al. 1984) | pseudo dépendant du temps | formation de molécules complexes |
| (Millar & Freeman 1984a,b) | état stationnaire | formation de molécules complexes |
| (Langer et al. 1984) | pseudo dépendant du temps | fractionnement isotopique ; dépendance des abondances élémentaires |
| (Flower et al. 1985) | choc dépendant du temps | chimie de base des régions de chocs |
| (Millar & Nejad 1985) | pseudo dépendant du temps | formation de molécules complexes ; rôle de l'adsorption sur les grains |
| (Tarafdar et al. 1985) | dépendant du temps | chimie complexe et évolution d'un nuage en contraction |
| (D'Hendecourt et al. 1985) | état stationnaire | chimie sur les grains incluse |
| (Herbst & Leung 1986) | pseudo dépendant du temps | effets des rayonnements externes, de la température et du rapport C/O |
| (Herbst & Leung 1986) | pseudo dépendant du temps | effet de constantes de vitesse élevées pour interactions ion-neutres polaires |
| (Brown & Rice 1986) | pseudo dépendant du temps | conditions initiales et fractionnement |
| (Millar et al. 1987) | pseudo dépendant du temps | résolution des différences entre modèles |
| (Millar et al. 1988) | pseudo dépendant du temps | sensibilité des résultats aux rapports de branchement des recombinaisons dissociatives |
| (Lepp & Dalgarno 1988) | pseudo dépendant du temps | rôle des PAHs |
| (Herbst & Leung 1989) | pseudo dépendant du temps | formation de la plupart des molécules complexes détectées |
| (Millar et al. 1988) | pseudo dépendant du temps | fractionnement du deutérium |
| (Gredel et al. 1989) | pseudo dépendant du temps | rôle des rayons cosmiques induits et photodestruction |
| (Charnley et al. 1988) | dépendant du temps | évolution des vents autour des étoiles T-Tauri |
| (Brown et al. 1988) | dépendant du temps | cœurs moléculaires chauds |

[†] Les différents types de modèles sont décrits dans la section 6.4.3.

Chapitre 7

Le modèle développé au cours de cette thèse

Contents

| | | |
|------------|--|------------|
| 7.1 | Description générale du modèle | 131 |
| 7.2 | Le code | 132 |
| 7.2.1 | Traitement des réactions en phase gazeuse | 132 |
| 7.2.2 | L'ionisation par les rayons cosmiques | 133 |
| 7.2.3 | Formation de H ₂ | 134 |
| 7.3 | Description et choix des conditions initiales | 135 |
| 7.3.1 | Phénomène de déplétion | 135 |
| 7.3.2 | Impact de la déplétion sur les abondances élémentaires | 136 |
| 7.3.3 | Influence des abondances initiales | 138 |
| 7.4 | Le réseau chimique | 141 |
| 7.5 | Conclusion | 143 |

Dans ce chapitre je présente le modèle développé au cours de ma thèse. Je commence par décrire le modèle de façon générale section 7.1, puis, section 7.2, je présente brièvement le code numérique que nous avons utilisé et le traitement des différents types de réactions. Nous nous intéressons ensuite au rôle des conditions initiales, section 7.3, et en particulier à celui des abondances initiales en introduisant la notion de déplétion.

7.1 Description générale du modèle

Le réseau chimique développé au cours de cette thèse contient 97 espèces (voir la Table 7.1) et 914 réactions (cf. Appendice A). Les conditions physiques, qui sont fixées, sont typiques des nuages sombres : le gaz a une densité constante $n_{\text{H}} = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2) = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, il est protégé des photons UV par une extinction visuelle de 10 magnitudes, et est à une température cinétique maintenue constante à 10 K. L'ionisation du gaz se fait *via* les rayons cosmiques, incluant les photons secondaires, avec un taux d'ionisation $\zeta = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$, qui correspond à la valeur standard généralement attribué aux régions denses (Prasad & Huntress 1980a; Caselli et al. 1998; Wakelam et al. 2005b; Padovani et al. 2011). La table 7.2 énumère les différentes réactions et processus chimiques impliqués dans notre réseau chimique. Le nombre de chacun des types de réactions y est indiqué donnant un aperçu de la tendance chimique dominante. Les sept premiers types de réactions concernent les interactions gaz-grain considérées dans notre réseau de réactions chimiques, la première se référant à la formation de H₂ dans nos modèles (détaillée section 2.2.1 et 7.2.3) et, les autres aux différents processus de neutralisation, d'échanges de

TABLE 7.1 – Les 97 espèces en phase gazeuse considérées dans notre réseau chimique[†]

| | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|--|--|----------------------------------|-------------------------------|--|--|
| H | H ₂ (p) | H ₂ (o) | He | C | CH | CH ₂ | CH ₃ |
| CH ₄ | O | O ₂ | OH | H ₂ O | CO | CO ₂ | C ₂ |
| C ₂ H | C ₂ H ₂ | C ₃ | C ₃ H | C ₃ H ₂ | N | NH | NH ₂ (p) |
| NH ₂ (o) | NH ₃ (p) | NH ₃ (o) | CN | HCN | HNC | N ₂ | NO |
| S | SH | H ₂ S | CS | SO | SO ₂ | OCS | Fe |
| H ⁺ | H ₂ ⁺ (p) | H ₂ ⁺ (o) | H ₃ ⁺ (p) | H ₃ ⁺ (o) | He ⁺ | C ⁺ | CH ⁺ |
| CH ₂ ⁺ | CH ₃ ⁺ | CH ₄ ⁺ | CH ₅ ⁺ | O ⁺ | O ₂ ⁺ | OH ⁺ | H ₂ O ⁺ |
| H ₃ O ⁺ | CO ⁺ | HCO ⁺ | HCO ₂ ⁺ | C ₂ ⁺ | C ₂ H ⁺ | C ₂ H ₂ ⁺ | C ₂ H ₃ ⁺ |
| C ₃ ⁺ | C ₃ H ⁺ | C ₃ H ₂ ⁺ | C ₃ H ₃ ⁺ | N ⁺ | NH ⁺ | NH ₂ ⁺ (p) | NH ₂ ⁺ (o) |
| NH ₃ ⁺ (p) | NH ₃ ⁺ (o) | NH ₄ ⁺ (p) | NH ₄ ⁺ (m) | NH ₄ ⁺ (o) | CN ⁺ | C ₂ N ⁺ | HCN ⁺ |
| H ₂ CN ⁺ | H ₂ NC ⁺ | N ₂ ⁺ | N ₂ H ⁺ | NO ⁺ | HNO ⁺ | S ⁺ | SH ⁺ |
| H ₂ S ⁺ | H ₃ S ⁺ | CS ⁺ | HCS ⁺ | ceSO ⁺ | HSO ⁺ | HSO ₂ ⁺ | HOCS ⁺ |
| Fe ⁺ | | | | | | | |

[†] (o), (p), et (m) correspondent respectivement aux formes *ortho*, *para*, et *meta* des espèces concernées.

charge et de recombinaisons entre les cations en phase gazeuse et les grains neutres ou chargés. Sont incluses également dans notre réseau chimiques les interactions avec les particules issues des rayons cosmiques (CRP, pour *Cosmic Ray Particules*), les réactions ion-neutre, réactions les plus abondantes (au nombre de 597 sur 914 pour ce qui est de notre réseau, cf. table 7.2) rendant la chimie ionique domiante, mais aussi les réactions neutre-neutre, les recombinaisons électroniques, les associations radiatives et les interactions avec les photons secondaires. Bien que le nombre des différents types de processus varie largement, il ne faut pas en déduire que ces chiffres reflètent l'importance des différents types de processus (cf. chapitre 2).

7.2 Le code

Le code chimique que nous avons utilisé pour modéliser la chimie de l'azote dans les nuages sombres durant cette thèse est la partie chimique du code *Collapse* écrit en Fortran et développé par Guillaume Pineau des Forêts et David Flower fin des années 1980. Le code lit un réseau de réaction chimiques et une liste d'espèces chimiques à partir de deux fichiers d'entrée distincts, et construit ainsi un système d'équations cinétiques (cf. section 6.2.1). Ce système est ensuite résolu à l'aide d'un solveur d'équations différentielles ordinaires DVODE (Hindmarsh 1983). Les abondances en phase gazeuse sont ainsi calculées en fonction du temps par résolution du réseau chimique présenté section 7.4 jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint. Un résultat typique illustratif est représenté figure 6.1.

7.2.1 Traitement des réactions en phase gazeuse

Comme exprimé section 2.2.2 la plupart des réactions en phase gazeuse ont des taux qui peuvent être décrits par la *loi d'Arrhénius-Kooij* :

TABLE 7.2 – Nombre des différents types de réactions incluses dans notre réseau chimique

| Type de réaction | Exemple | Nombre |
|--|--|----------------|
| gaz-grain | $\text{H} + \text{H} + \text{grain} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{grain}$ | 2 [†] |
| neutralisations gaz-grain | $\text{grain}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{grain} + \text{H}$ | 5 |
| échanges de charge gaz-grain | $\text{grain} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{grain}^+ + \text{H}$ | 5 |
| recombinaisons dissociatives gaz-grain | $\text{grain}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{grain} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ | 14 |
| échanges de charge gaz-grain avec dissociation | $\text{grain} + \text{H}_3^+ \longrightarrow \text{grain}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$ | 14 |
| recombinaison radiative des grains | $\text{grain}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{grain} + \text{h}\nu$ | 1 |
| attachement électronique | $\text{grain} + \text{e}^- \longrightarrow \text{grain}^- + \text{h}\nu$ | 1 |
| interactions avec les rayons cosmiques | $\text{He} + \text{CRP}^\ddagger \longrightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$ | 11 |
| cation-neutre | $\text{N}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$ | 597 |
| neutre-neutre | $\text{N} + \text{CH} \longrightarrow \text{CN} + \text{N}$ | 94 |
| recombinaisons dissociatives électroniques | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NH} + \text{N}$ | 103 |
| recombinaisons radiatives | $\text{H}_2^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{h}\nu$ | 10 |
| associations radiatives (neutres) | $\text{C} + \text{H} \longrightarrow \text{CH} + \text{h}\nu$ | 1 |
| associations radiatives (ioniques) | $\text{C}^+ + \text{H} \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{h}\nu$ | 5 |
| ionisations par les photons secondaires | $\text{C} + \text{SECPHO}^\S \longrightarrow \text{C}^+ + \text{e}^-$ | 16 |
| photodissociations par les photons secondaires | $\text{CH} + \text{SECPHO}^\S \longrightarrow \text{C} + \text{H}$ | 35 |
| total | | 914 |

[†] Il y en a deux car dans notre réseau on distingue les formes *ortho* et *para* de H_2 .

[‡] CRP correspond à *Cosmic Ray Particules*, soit les particules de rayons cosmiques (les protons et les particules alpha).

[§]SECPHO pour *Secondary photons*, photons secondaires (définis section 2.2.2).

$$k(T) = \alpha \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \exp \left(\frac{-\gamma}{T} \right) \quad (7.1)$$

où T est la température du gaz, et α , β et γ sont les paramètres de constantes de vitesse, avec γ l'énergie d'activation, exprimée en Kelvins (voir la section 2.2.2 pour plus de détails). γ est généralement nulle pour des réactions ion-neutre (cf. section 2.2.2), et égale ou supérieure à zéro pour les réactions neutre-neutre (cf. section 2.2.2). Le code *Collapse* lit les constantes α , β , γ à partir du fichier contenant le réseau chimique. Les taux de formation et destruction de chacune des espèces considérées sont calculés par multiplication du taux de réaction $k(T)$ avec les densités des réactifs ou produits impliquées dans la réaction considérée.

7.2.2 L'ionisation par les rayons cosmiques

Comme vu section 2.2.2, les particules de rayons cosmiques peuvent ioniser les molécules et les atomes. Cela peut se produire d'une manière directe ou indirecte. Dans le premier cas, la molécule (en général H_2) est ionisée par une interaction directe avec les particules de rayons cosmiques. Dans le second cas, la particule ionise en premier H_2 formant ainsi l'ion H_2^+ et un électron. L'électron excite ensuite H_2 qui émet alors un photon UV. Ce photon UV secondaire peut alors ioniser d'autres molécules ou atomes. Le code *Collapse* suppose que le taux pour

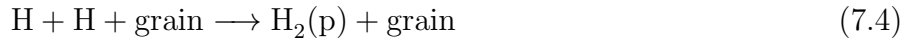
ces réactions d'ionisation par les rayons cosmiques, directes ou indirectes, dépendent du taux d'ionisation ζ (défini section 2.2.2) de la façon suivante :

$$k(T) = \zeta \alpha \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \quad (7.2)$$

avec ζ en s^{-1} . Dans le cas du processus d'ionisation par les photons secondaires ce taux est multiplié par la fraction d'hydrogène moléculaire.

7.2.3 Formation de H₂

Comme vu section 2.2.1, l'hydrogène moléculaire, H₂, se forme, dans le milieu interstellaire principalement à la surface des grains au cours d'une réaction exoénergétique, $\Delta E = -4.5$ eV, sous ses deux configurations de spin possibles (cf. section 3.3.4) suivant les réactions :



Le rapport entre les différentes configurations de spin de H₂ dépend du mécanisme de formation de cette molécule à la surface des grains (recombinaison d'atomes H). Néanmoins, en raison de la forte exoénergicité de cette réaction, les molécules sont éjectées dans la phase gazeuse avec une énergie interne importante (Creighan et al. 2006), et les populations se distribuent sur de très nombreux niveaux ro-vibrationnels, donnant lieu à des ROP mesurés proches de la limite statistique 3 :1 (Morisset et al. 2009; Fukutani & Sugimoto 2013). De plus la température du grain, T_{grain} est présumée égale à la température du gaz, T_{gaz} . Le code *Collapse* considère un traitement simple de ce processus. Le taux de collage, S (pour *sticking coefficient*), sur les grains est supposé égal à 1 (c'est-à-dire que chaque atome d'hydrogène qui entre en collision avec un grain se physisorbe à sa surface et est alors susceptible de migrer de site en site pour former une molécule H₂) (Leung et al. 1984; Jura 1974). Sous cette hypothèse, le taux de formation de H₂ *via* la catalyse sur les grains s'écrit alors :

$$\left(\frac{dn(\text{H}_2)}{dt} \right)_{\text{gr}} = R_{\text{gr}} n_{\text{H}} n(\text{H}) S, \quad (7.5)$$

avec R_{gr} le taux effectif de réaction donné par :

$$R_{\text{gr}} = \frac{n_{\text{gr}}}{n_{\text{H}}} \times k \quad (7.6)$$

où $n_{\text{H}} \equiv n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$ représente le nombre total de noyaux d'hydrogène par unité de volume, n_{gr} le nombre de grains par unité de volume, et k la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire décrite par l'une des réactions (7.3) et (7.4).

En posant σ_{gr} la section efficace moyenne des grains par unité de volume de gaz interstellaire, la constante de vitesse k en fonction de la température cinétique du gaz s'écrit :

$$k = \frac{1}{2} v_{\text{H}}(T) \sigma_{\text{gr}} \quad (7.7)$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ correspond au fait que deux atomes H sont nécessaires à la formation d'une molécule d'hydrogène H₂, et $v_{\text{H}}(T) = \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m_{\text{H}}} \right)^{1/2}$ correspond à la vitesse relative moyenne des atomes H par rapport aux grains, en considérant une distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann pour un gaz à une température de gaz T . On peut donc déduire l'expression de R_{gr} en fonction de la température cinétique du gaz et de n_{H} :

$$R_{\text{gr}} = \frac{1}{2} \left(\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{H}}} \right)^{1/2} \sigma_{\text{gr}} \frac{n_{\text{gr}}}{n_{\text{H}}} \quad (7.8)$$

Avec $m_{\text{H}} = 1.67 \times 10^{-24}$ g, $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg, K⁻¹, et en considérant que $S = 1$ et que le grain est sphérique donc que $\sigma_{\text{gr}} = \pi r_{\text{gr}}^2$ (avec $r_{\text{gr}} = 0.1 \mu\text{m}$ le rayon du grain) on obtient pour $\frac{n_{\text{gr}}}{n_{\text{H}}} \sim 1.33 \times 10^{-12}$ (Garrod et al. 2006a) :

$$R_{\text{gr}} \approx 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (7.9)$$

Ce qui est cohérent avec la valeur $R_{\text{gr}} \simeq 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ déterminée observationnellement dans un gaz à $\sim 70\text{K}$ à partir d'observation du spectre d'absorption de H₂ (Jura 1975).

Bien que la formation de H₂ soit une réaction à deux corps – si l'on considère le grain seulement comme un catalyseur – cette réaction est traitée avec une cinétique de premier ordre : la vitesse de formation de H₂ dépend de $n(\text{H})$ et non de $n(\text{H})^2$. Pour cette raison, dans le code *Collapse* une équation spécifique est dédiée à cette réaction pour le calcul de son taux. C'est la seule réaction à la surface des grains que nous avons considéré dans le réseau chimique publié dans Le Gal et al. (2014).

7.3 Description et choix des conditions initiales

7.3.1 Phénomène de déplétion

La condensation sur les grains de poussières de molécules initialement dans le gaz a un impact non négligeable sur la chimie interstellaire. On parle de *déplétion* d'un élément (ou d'une espèce) chimique lorsque son abondance dans la phase gazeuse est inférieure à son abondance cosmique. Comme nous le verrons section 7.3.3, dans les modèles chimiques, et en particulier dans ceux de Flower et al., les abondances initiales utilisées sont généralement celles observées en direction du nuage diffus ζ Oph et compilées par exemple par Savage & Sembach (1996)¹. La déplétion a un impact direct sur la chimie en phase gazeuse. Dans les cœurs denses, notamment, où la température peut être inférieure à 10 K, certaines observations rendent également compte d'une diminution de l'abondance d'espèces moléculaires comme le monoxyde de carbone CO (*e.g.* Caselli et al. 1999; Bacmann et al. 2002, 2003; Lippok et al. 2013), interprétée comme une conséquence de la condensation sur les grains. D'autres effets de la déplétion sur la chimie du milieu interstellaire s'observent dans les modèles astrochimiques. Par exemple, le rapport élémentaire C/O en phase gazeuse ou encore l'abondance élémentaire du soufre sont des paramètres ayant un fort impact sur la chimie de l'azote comme nous le verrons dans l'article Le Gal et al. (2014) section 8.2.2. De plus la déplétion des métaux, dont l'affinité électronique est importante, joue quant à elle sur le degré d'ionisation du gaz.

Pour le modèle chimique développé au cours de cette thèse, nous avons fait l'hypothèse de ne pas considérer la déplétion des espèces à la surface des grains (*freeze-out*, en anglais) au cours de l'évolution temporelle du gaz dense qui se produit sur une échelle de temps typique de $\sim 10^{10}/n_{\text{H}}$ années (Bergin & Tafalla 2007). Pourtant, comme nous l'avons dit plus haut, les observations montrent la disparition de plusieurs espèces dans les cœurs pré-stellaires (*e.g.* Tafalla et al. 2004). Mais, les observations montrent également qu'une fraction importante d'espèces moléculaires reste dans la phase gazeuse, de telle sorte que des mécanismes de désorption sont nécessaires (Hasegawa et Herbst 1993). Ces derniers, comme la déplétion, sont très incertains

1. Ces mesures d'abondances dans le gaz diffus de notre voisinage galactique (ζ Oph se situe à environ 112 pc de la Terre (van Leeuwen 2007)) montrent déjà une déplétion des éléments par rapports aux abondances cosmiques - soit celles observées dans le Soleil et les étoiles proches -, constituant la référence en matière d'abondances.

TABLE 7.3 – Abondances élémentaires cosmiques (/H)

| Element | Savage & Sembach (1996) | Nieva & Przybilla (2012) | Asplund et al. (2009) |
|---------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | ζ Oph | B Stars | Photosphère du Soleil |
| He | – | 9.77(-2) | 8.51(-2) |
| C | 1.38(-4) | 2.14(-4) | 2.69(-4) |
| O | 3.02(-4) | 5.75(-4) | 4.90(-4) |
| N | 7.94(-5) | 6.17(-5) | 6.76(-5) |
| S | 2.82(-5) | – | 1.32(-5) |
| Fe | 1.74(-7) | 3.31(-5) | 3.16(-5) |

et dépendent en particulier des énergies de liaison à la surface des grains des espèces adsorbées. Les manteaux moléculaires sont aussi observés dans le cœur des nuages denses et sombres (Whittet et al. 1983; Boogert et al. 2011), indiquant que la condensation des molécules à la surface des grains se produit efficacement. Cet effet est grossièrement pris en compte dans notre modèle en adoptant des abondances élémentaires en phase gazeuse initialement appauvries par rapport aux abondances cosmiques. Nous tenons ainsi compte implicitement de la déplétion. On notera également que les objets étudiés (les enveloppes de proto-étoiles) sont moins sensibles à la déplétion que les cœurs préstellaires (car leurs densités sont de l'ordre de 10^4 cm^{-3}).

7.3.2 Impact de la déplétion sur les abondances élémentaires

Les abondances élémentaires constituent un paramètre très mal contraint dans les nuages sombres, à cause de la forte déplétion des manteaux, contrairement au nuage diffus où la majorité du gaz se trouve sous forme atomique (cf. *e.g.* Jenkins 2009, et les références citées dans cet article). Ces études ont mis en évidence des facteurs de déplétion fortement entachés d'incertitude pour les éléments les plus lourds laissant les modélisateurs libres d'utiliser d'importants facteurs de déplétion pour les éléments tels que S, Si, Mg, Na et Fe (Graedel et al. 1982).

Mis à part les différences existantes concernant le facteur de déplétion d'un élément à l'autre, il a été noté que les forces globales de déplétion de nombreux éléments observés ensemble sur différentes lignes de visée montrent des changements importants. Les tentatives de compréhension de ces variations ont été un succès modéré, non sans une certaine ambiguïté. Par exemple, Savage & Sembach (1996) (référence utilisée par Flower et al. 2005), résumant la déplétion des éléments en termes de moyennes dans du gaz chaud (probablement à faible densité) et dans du gaz froid (plus dense), avec une distinction entre le gaz dans le disque de la galaxie et le gaz dans la partie du halo galactique.

Jenkins (2009) définit la déplétion d'un élément X du milieu interstellaire en fonction des valeurs solaires $(X/H)_\odot$ (cf. Table 7.3)

$$[X_{\text{gas}}/H] = \log\{N(X)/N(H)\} - \log(X/H)_\odot, \quad (7.10)$$

basé sur l'hypothèse que les abondances solaires $(X/H)_\odot$ sont des valeurs de référence (cf. Table 7.3) reflétant réellement les abondances totales sous-jacentes. Dans cette formule, $N(X)$ est la densité de colonne de l'élément X et $N(H)$ celle de l'hydrogène à la fois sous forme atomique et moléculaire, *i.e.* $N(HI) + 2N(H_2)$. La quantité manquante de l'élément X est supposée être piégée sous forme solide dans les grains de poussière ou au sein de grosses molécules difficiles à identifier par spectroscopie, avec des abondances fractionnelles données par :

$$(X_{\text{dust}}/H) = (X/H)_\odot(1-10^{[X_{\text{gas}}/H]}) \quad (7.11)$$

Un problème persistant lors de la dérivation des abondances élémentaires réside dans le fait qu'il faut prendre en compte et corriger l'effet de la déplétion sur la densité de colonne résultante.

Les premiers travaux sur les abondances se sont concentrés sur deux éléments dont les raies étaient facilement accessibles dans le visible, celles du zinc et du chrome (Meyer & Roth 1990; Pettini et al. 1990), et dont la déplétion est généralement faible pour l'un de ces deux éléments (le zinc) et grande pour l'autre (le chrome). Des approximations de facteur de déplétion ont ainsi pu être faites en comparant les abondances de ces éléments à leurs abondances solaires.

Il est maintenant admis que le phénomène de déplétion varie d'une région à l'autre. Cependant Jenkins (2009) a remarqué que ce phénomène de déplétion varie suffisamment uniformément pour pouvoir relier les logarithmes des facteurs de déplétion des différents éléments $[X_{\text{gas}}/\text{H}]$ les uns aux autres de manière linéaire comme suit :

$$[X_{\text{gas}}/\text{H}]_{\text{fit}} = B_X + A_X(F_* - z_X), \quad (7.12)$$

où B_X et A_X sont des constantes déterminées empiriquement dépendant de chaque élément X , et F_* est un paramètre de la force de déplétion généralisé qui s'applique à la ligne de visée interstellaire étudiée. F_* représente ainsi dans quelle mesure les processus de déplétion ont évolué collectivement, *i.e.* pour l'ensemble des éléments, pour une ligne de visée donnée. Pour tout élément, le point zero d'offset z_X qui s'applique à F_* est ajouté à l'équation pour simplement rendre compte des erreurs de mesures relatives à B_X et A_X indépendamment l'une de l'autre (et la valeur de z_X est régie par la distribution des valeurs de F_* et leurs erreurs sur l'échantillon observé). Ainsi, pour la suite, nous noterons :

$$[X_{\text{gas}}/\text{H}]_{\text{fit}} = \delta(X) = \delta_0(X) + \delta_1(X), \quad (7.13)$$

avec

$$\delta_0(X) = B_X - A_X z_X, \quad (7.14)$$

correspondant aux logarithmes des facteurs de déplétion qui s'appliquent pour chaque élément X pour former les coeurs des grains et :

$$\delta_1(X) = A_X F_*,$$

le logarithme des facteurs de déplétion qui s'appliquent à chaque élément X pour former le manteau des grains et les autres molécules non identifiées contenant l'élément X . Donc, avec l'équation (7.11) nous pouvons définir l'abondance en phase gazeuse pour un élément X :

$$X_{\text{obs}} = N(X)/N(\text{H}) = (X/\text{H})_{\odot} 10^{\delta(X)} = (X/\text{H})_{\odot} - (X_{\text{dust}}/\text{H})$$

On note $\bar{X}_{\text{obs}} = \log\{N(X)/N(\text{H})\}$, $\bar{X}_{\odot} = \log(X/\text{H})_{\odot}$, et donc l'équation (7.10) peut s'écrire :

$$\bar{X}_{\text{obs}} = \bar{X}_{\odot} + \delta(X),$$

avec $\delta(X) < 0$, ainsi on peut définir l'abondance en phase gazeuse, incluant la quantité susceptible de former des manteaux et tout autre molécule incluant l'élément X :

$$\bar{X}_{\text{all-except-grain}} = \bar{X}_{\text{obs}} - \delta_1(X) = \bar{X}_{\odot} + \delta_0(X),$$

Donc on a

$$X_{\text{all-except-grain}} = X_{\text{obs}} 10^{-\delta_1(X)} = X_{\odot} 10^{\delta_0(X)}$$

Appliquons par exemple ce qui précède au cas de l'élément carbone en utilisant les données de Jenkins (2009) en direction de ζ Oph (HD149757) :

D'après la Table 7 de Jenkins (2009) on a :

$$\log N(\text{C}_{\text{II}}) = 17.36$$

Et d'après la Table 5 du même article :

$$\log N(\text{H}) = 21.15$$

Ainsi on obtient :

$$X_{\text{obs}} = 10^{17.36-21.15} = 1.62 \times 10^{-4}$$

Ainsi, en utilisant la Table 4 de Jenkins (2009) pour les valeurs de A_X et celles de la Table 7 pour les valeurs de F_* on obtient :

$$X_{\text{all-except-grain}} = X_{\text{obs}} 10^{-\delta_1(X)} = 1.62 \times 10^{-4} 10^{0.101 \times 1.05} = 2.06 \times 10^{-4},$$

Et en utilisant la valeur $X_{\text{obs(fit)}} = X_{\odot} 10^{[X_{\text{gas/H}}]_{\text{fit}}}$, correspondant au meilleur ajustement aux données observationnelles pour différentes valeurs de ce paramètre de déplétion

$$X_{\text{all-except-grain}} = X_{\text{obs(fit)}} 10^{-\delta_1(X)} = 1.74 \times 10^{-4} 10^{0.101 \times 1.05} = 2.22 \times 10^{-4},$$

$$X_{\text{all-except-grain}} = X_{\odot} 10^{\delta_0(X)} = 10^{(8.46-12)} 10^{0.101 \times 1.05} = 2.23 \times 10^{-4}$$

7.3.3 Influence des abondances initiales

Le choix des abondances élémentaires en phase gazeuse n'est donc pas une tâche facile et, de plus, les abondances élémentaires influencent fortement l'état chimique du gaz. Un exemple est la quantité relative de carbone et d'oxygène, qui est connu pour affecter fortement la chimie (van Dishoeck & Blake 1998; Le Bourlot et al. 1995). Pour la plupart des éléments, y compris l'azote, nous avons dans nos modèles suivi les recommandations de Flower et al. (2005), qui ont estimé les abondances élémentaires en phase gazeuse en combinant des contraintes observationnelles du milieu interstellaire diffus avec des signatures infrarouges de glaces (Gibb et al. 2000), et en supposant la composition des grains de poussière. Néanmoins, les abondances de carbone, d'oxygène, et de soufre méritent une attention particulière.

L'abondance élémentaire en phase gazeuse de soufre, notée $[S]_{\text{tot}}$, est très mal connue. Elle peut varier sur près de trois ordres de grandeur si l'on considère la fourchette délimitée par les abondances en phase gazeuse dites *low metal* (bas soufre) et *high metal* (haut soufre) définies par Graedel et al. (1982). La première catégorie est suggérée par la faible abondance d'électrons dans les nuages denses et doit par conséquent être plus représentative de la chimie de tels environnements, tandis que la seconde catégorie reflète la ligne de visée standard ζ Oph. D'autres études de nuages sombres ont corroboré l'abondance *low metal* du soufre en phase gazeuse, même dans les régions où les éléments carbone, oxygène et azote sont appauvris par de faibles facteurs (Ruffle et al. 1999). Dans les nuages sombres bien connus TMC-1 et L183, Tieftrunk et al. (1994) ont constaté que la somme de toutes les molécules comportant l'élément soufre ne représente que 0.1% de l'abondance élémentaire solaire du soufre $[S]_{\text{tot}} \approx 1.32 \times 10^{-5}$ (cf. Table 7.3 Asplund et al. 2009). Ainsi dans nos modèles publié dans Le Gal et al. (2014) nous avons appliqué les facteurs de déplétion en phase gazeuse de 200, 20 et 2, soit les abondances fractionnelles 8.0×10^{-8} , 8.0×10^{-7} , et 8.0×10^{-6} , respectivement.

L'abondance fractionnelle cosmique de référence pour l'oxygène est de 5.75×10^{-4} (Nieva & Przybilla 2012). À partir d'observations faites sur 56 lignes de visée diffuses, Cartledge et al. (2004) ont montré que l'abondance en phase gazeuse de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la densité moyenne le long de la ligne de visée, reflétant ainsi le piégeage de l'oxygène dans les manteaux des grains. Ces auteurs ont trouvé une abondance moyenne de l'oxygène atomique en phase gazeuse de 2.80×10^{-4} pour des densités supérieures à 1.5 cm^{-3} , suggérant ainsi que jusqu'à 3.0×10^{-4} d'oxygène ont été retiré de la phase gazeuse. Cette idée a été développée par

Whittet (2010), qui a effectué une étude globale de la quantité d'oxygène jusqu'à des densités de gaz de $\sim 1000 \text{ cm}^{-3}$, et a montré que $\sim 1 \times 10^{-4}$ et $\sim 1.2 \times 10^{-4}$ de la quantité totale d'oxygène sont enfermés respectivement dans les glaces et dans les silicates/oxydes. Tenant compte du fait que $\sim 5.0 \times 10^{-5}$ de l'oxygène se trouve sous forme de CO gazeux, cela signifie que quasiment $\sim 3.0 \times 10^{-4}$ d'oxygène sont alors encore sous formes inconnues. La déplétion de l'oxygène sous formes inconnues a également été rapportée par Nieva & Przybilla (2012) qui a comparé les abondances obtenues par Cartledge et al. avec les abondances cosmiques qu'ils préconisent, extraites de l'étude d'étoiles de type B.

La déplétion du carbone est quant à elle contrainte à un facteur deux près environ (cf. e.g. Fig. 5 de Jenkins 2009), ce qui est essentiellement dû à des limites observationnelles (cf. valeurs données dans la Table 7.4 pour les colonnes Daranlot et al. (2012) et « Ce travail »). En outre, les densités de colonne dérivées jusqu'à présent dans la littérature pourraient surestimer la quantité de carbone en phase gazeuse, en raison de la sous-estimation d'une des force d'oscillateur pour la transition de CII à 2325Å (Sofia et al. 2011).

Pour rendre compte des fortes incertitudes concernant les abondances élémentaires en phase gazeuse du carbone et de l'oxygène, nous avons décidé de faire varier le rapport élémentaire C/O en phase gazeuse. Pour ce faire, nous avons fixé l'abondance élémentaire en phase gazeuse du carbone à la valeur préconisée par Flower et al. (2005), soit $[\text{C}]_{\text{tot}} = 8.3 \times 10^{-5}$, puis nous avons fait varier l'oxygène de 5.0×10^{-5} à 2.8×10^{-4} . La limite inférieure est imposée par le monoxyde de carbone, CO, gazeux, et la limite supérieure est extraite de Cartledge et al. (2004). Le rapport C/O varie ainsi entre 0.3 et 1.5. La valeur supérieure de 2.8×10^{-4} exige implicitement que 2.3×10^{-4} d'oxygène aient été extrait des différents types de réservoirs solides (glaces, silicates, oxydes, *etc.*), ou encore sous d'autres formes non encore déterminées pour être replacé dans la phase gazeuse. Ainsi de manière analogues aux études faites précédemment par Terzieva & Herbst (1998) ou Tassis et al. (2012) qui considéraient des intervalles de C/O similaires au notre, nous avons étudié l'influence de ce rapport sur la chimie qui nous intéresse ici : celle de l'azote. Cependant, la principale différence avec notre modèle est que nous ne considérons pas de processus gaz-grain autres que les échanges de charge avec les grains et la formation de H_2 (cf. Table 7.2), de sorte que les quantités totales de carbone et d'oxygène en phase gazeuse restent constantes durant l'évolution temporelle de nos modèles. Pour chaque valeur du rapport C/O, trois modèles, qui correspondent aux trois abondances de soufre énumérées précédemment, ont été réalisés. Nous comparons dans la Table 7.4 les abondances initiales considérées par Flower et al. (2005) dans les différentes phases solide et gazeuse, ainsi que celles considérées pour le travail de modélisation fait dans Daranlot et al. (2012) à celles que nous avons utilisées dans nos modèles (cf. Le Gal et al. (2014) section 8.2.2).

La déplétion de l'azote, quant à elle, semble quasi inexistante (Jenkins 2009) comparative-ment à celle des autres métaux.

TABLE 7.4 – Abondances élémentaires ($/H$) dans le gaz dense

| | Flower et al. (2005) | | Daranlot et al. (2012) | | Ce travail ^(a) | |
|----|----------------------|-----------|----------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------------|
| | Fractional abundance | Gas phase | Solid phase ^(b) | Gas phase | Gas phase | Solid phase ^(b) |
| He | 0.10 | 0.10 | – | 9.0(-2) | 0.10 | – |
| C | 3.6(-4) | 8.3(-5) | 2.7(-4) | 1.7(-4) | 8.3(-5) | 2.7(-4) |
| N | 7.9(-5) | 6.4(-5) | 1.5(-5) | 6.2(-5) | 6.4(-5) | 1.5(-5) |
| O | 4.4(-4) | 1.2(-4) | 3.2(-4) | (1.4,2.4)(-4) | 5.5(-5) to 2.8(-4) | 3.2(-4) |
| S | 1.9(-5) | 6.0(-7) | 1.8(-5) | 8.0(-8) | 8.0(-8) ^e to 8.0(-6) | 1.9(-5) |
| Fe | 3.2(-5) | 1.5(-9) | 3.2(-5) | 3.0(-9) | 1.5(-9) | 3.2(-5) |
| Mg | 3.7(-5) | – | 3.7(-5) | 7.0(-9) | – | – |
| Si | 3.4(-5) | – | 3.4(-5) | 8.0(-9) | – | – |
| Na | – | – | – | 2.0(-9) | – | – |
| Cl | – | – | – | 1.0(-9) | – | – |
| P | – | – | – | 2.0(-10) | – | – |

Notes : ^(a) Les abondances élémentaires des éléments azote, carbone, et fer sont extraits de Flower et al. (2005). ^(b) Il s'agit de la composition des manteaux des grains (*i.e.* des glaces) et de celles des cœurs des grains. ^(c) from Graedel et al. (1982).

7.4 Le réseau chimique

TABLE 7.5: Nouveaux taux et/ou rapports de branchement des réactions mise à jour

| Réactions chimiques | | | | α | β | γ | $k^{(a)}$ | BR | Références | | |
|---|----------------|---|------------------------------|-----------------------------|---|---|-----------------------------|----------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | | |
| Chimie de l'hydrogène | | | | | | | | | | | |
| H ⁺ | H ₂ | → | H ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | Honvault et al. (2011) | | |
| H ₃ ⁺ | e ⁻ | → | H ₂ | H | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | McCall et al. (2004), (1) | | |
| H ₃ ⁺ | e ⁻ | → | H | H | H | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | McCall et al. (2004), (1) | | |
| H ₂ ⁺ | H ₂ | → | H ₃ ⁺ | H | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | Taux de Langevin | | |
| H ₃ ⁺ | H ₂ | → | H ₃ ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | Hugo et al. (2009) | | |
| HCO ⁺ | H ₂ | → | HCO ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | Taux de Langevin | | |
| Conversion de N en N₂ | | | | | | | | | | | |
| N | OH | → | NO | H | 8.9(-11) | 0.20 | 0.0 | 4.5(-11) | – | Bergeat (2010) ^(c) | |
| N | NO | → | N ₂ | O | 7.3(-11) | 0.44 | 12.7 | 4.6(-12) | – | (2) | |
| N | CH | → | CN | H | 1.7(-10) | 0.18 | 0.0 | 9.0(-11) | – | Smith & Loison (2011) ^(c) | |
| N | CN | → | C | N ₂ | 8.8(-11) | 0.42 | 0.0 | 2.1(-11) | – | Daranlot et al. (2012) | |
| Réaction clé de la synthèse des hydrures d'azote | | | | | | | | | | | |
| N ⁺ | H ₂ | → | NH ⁺ | H | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | Dislaire et al. (2012) | | |
| Hydrogénation des hydrures et de H₂ | | | | | | | | BR | (3) | | |
| NH ⁺ | H ₂ | → | NH ₂ ⁺ | H | 1.3(-9) | 0.0 | 0.0 | 1.3(-9) | 85% | | |
| NH ⁺ | H ₂ | → | H ₃ ⁺ | N | 2.2(-10) | 0.0 | 0.0 | 2.2(-10) | 15% | | |
| NH ₂ ⁺ | H ₂ | → | NH ₃ ⁺ | H | 2.7(-10) | 0.0 | 0.0 | 2.7(-10) | – | | |
| NH ₃ ⁺ | H ₂ | → | NH ₄ ⁺ | H | 2.4(-12) | 0.0 | 0.0 | 2.4(-12) | – | | |
| Recombinaison dissociative des hydrures d'azote | | | | | | | | | | | |
| N ₂ H ⁺ | e ⁻ | → | N ₂ | H | 2.8(-7) | -0.50 | 0.0 | 3.4(-6) | 93% | Vigren et al. (2012) | |
| N ₂ H ⁺ | e ⁻ | → | NH | N | 2.1(-8) | -0.50 | 0.0 | 2.6(-7) | 7% | Vigren et al. (2012) | |
| NH ₂ ⁺ | e ⁻ | → | NH | H | 2.3(-7) | -0.50 | 0.0 | 1.3(-6) | 39% | Mitchell (1990), (4) | |
| NH ₂ ⁺ | e ⁻ | → | N | H | H | 3.4(-7) | -0.50 | 0.0 | 1.9(-6) | 57% | Mitchell (1990), (4) |
| NH ₂ ⁺ | e ⁻ | → | N | H ₂ | | 2.4(-8) | -0.50 | 0.0 | 6.6(-8) | 4% | Mitchell (1990), (4) |
| NH ₃ ⁺ | e ⁻ | → | NH ₂ | H | 1.6(-7) | -0.50 | 0.0 | 8.5(-7) | 50% | Jensen et al. (2000) | |
| NH ₃ ⁺ | e ⁻ | → | NH | H | H | 1.6(-7) | -0.50 | 0.0 | 8.5(-7) | 50% | Jensen et al. (2000) |
| NH ₄ ⁺ | e ⁻ | → | NH ₂ | H ₂ | | 1.9(-8) | -0.60 | 0.0 | 1.5(-7) | 2% | Öjekull et al. (2004) |
| NH ₄ ⁺ | e ⁻ | → | NH ₂ | H | H | 1.2(-7) | -0.60 | 0.0 | 9.4(-7) | 13% | Öjekull et al. (2004) |
| NH ₄ ⁺ | e ⁻ | → | NH ₃ | H | | 8.0(-7) | -0.60 | 0.0 | 6.2(-6) | 85% | Öjekull et al. (2004) |
| Recombinaison dissociative de H₃O⁺ | | | | | | | | | Jensen et al. (2000) | | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | OH | H ₂ | 6.0(-8) | -0.50 | 0.0 | 3.3(-7) | – | | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | OH | H | H | 2.6(-7) | -0.50 | 0.0 | 1.4(-6) | – | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | H ₂ O | H | | 1.1(-7) | -0.50 | 0.0 | 6.0(-7) | – | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | H ₂ | H | O | 5.6(-9) | -0.50 | 0.0 | 3.1(-7) | – | |

TABLE 7.5: continued.

| Réactions chimiques | | | | α | β | γ | $k^{(a)}$ | BR | Références | |
|--|-----------------|---|-------------------------------|-----------------------------|---|----------|-----------------------------|----------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | |
| Conversion de O en O₂ | | | | | | | | | | |
| O | OH | → | O ₂ | H | 4.0(-11) | 0.0 | 0.0 | 4.0(-11) | – | Loison <i>et al.</i> ^(c) |
| Destruction des hydrures d'azote par H₃⁺, HCO⁺ et N₂H⁺ | | | | | | | | | | |
| H ₃ ⁺ | NH | → | NH ₂ ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (5) | |
| H ₃ ⁺ | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (5) | |
| H ₃ ⁺ | NH ₃ | → | NH ₄ ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (6) | |
| HCO ⁺ | NH | → | NH ₂ ⁺ | CO | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (5) | |
| HCO ⁺ | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ | CO | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (5) | |
| HCO ⁺ | NH ₃ | → | NH ₄ ⁺ | CO | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (3) | |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ | → | N ₂ | CO | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | (3) | |
| Réaction H₃⁺ + O | | | | | | | | | Smith <i>et al.</i> ^(c) | |
| H ₃ ⁺ | O | → | OH ⁺ | H ₂ | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | | |
| H ₃ ⁺ | O | → | H ₂ O ⁺ | H | cf. détails Table B.1 Le Gal et al. (2014) ^(b) | | | | | |

^(a) Les nombres entre parenthèses représentent les puissances de 10 ; Le taux de réaction $k = \alpha(T/300)^\beta \exp(-\gamma/T)$ est calculé pour une température de 10 K ; ^(b) cf. section 8.2.2 ; ^(c) datasheet KIDA (Wakelam et al. 2012). (1) Dos Santos et al. (2007) ; (2) ajustement des calculs de Jorfi & Honvault (2009b) ; (3) Anicich & Huntress (1986) ; (4) Thomas et al. (2005) ; (5) Prasad & Huntress (1980a) ; (6) Marquette et al. (1989).

Afin de revisiter la chimie des hydrures d'azote, nous avons développé un réseau de la chimie de l'azote en phase gazeuse à partir du travail de Flower et al. (2006a) (cf. Appendice A). Nous avons choisi de travailler avec ce réseau car il permet de modéliser la formation en phase gazeuse des principales molécules des nuages sombres, dont l'hydrogène et les hydrures d'azote multi-hydrogénés dans leurs formes *ortho* et *para*. Un autre avantage de ce réseau est qu'il ne contient qu'un petit nombre de réactions (1755) et d'espèces (146) comparativement aux réseaux actuels les plus communément utilisés (à savoir les réseaux OSU et UMIST contenant chacun environ 6000 réactions et 600 espèces, sans inclure les formes *ortho* et *para* des espèces multi-hydrogénées).

Mon travail de thèse a ainsi consisté, en grande partie, au développement et à la mise à jour de ce réseau chimique. Le ROP de H₂ étant connu pour jouer un rôle central dans la chimie de l'ammoniac (cf. section 3.3 et Dislaire et al. 2012), nous avons, dans un premier temps, révisé la chimie de l'hydrogène. Nous avons adopté les résultats théoriques les plus récents pour la conversion *ortho-para* de H₂ par échange de protons avec les ions protonés majoritaires H⁺ (Honvault et al. 2011, 2012), H₃⁺ (Hugo et al. 2009) et HCO⁺ (cf. section 3.3.2 et Table B.1 de Le Gal et al. (2014) section 8.2.2). La formation et la destruction de l'ion H₃⁺ ayant un rôle crucial pour le ROP H₂, nous avons donc aussi mis à jour les taux de réactions et rapports de branchement pour la réaction H₂⁺ + H₂ (cf. chapitre 2 réaction (2.10)) ainsi que la recombinaison dissociative H₃⁺ + e⁻ (cf. réaction (2.15)). Pour cela, nous avons combiné les valeurs théoriques et expérimentales les plus récentes des taux globaux de réaction (Dos Santos et al. 2007; McCall et al. 2004) avec le formalisme de Oka (2004) pour calculer les rapport de branchement de spin nucléaire (cf. section 3.4).

Puis, comme expliqué section 3.4, nous avons introduits à notre réseau chimique les différents rapports de branchement des hydrogénations successives menant à la synthèses des ions hydrures d'azote, et ceux des réactions de recombinaisons dissociatives de ces ions hydrures

d'azote, menant aux différentes formes *ortho* et *para* des hydrures d'azote. Tous les calculs de ces rapports de banchement prennent en compte les règles de sélection de spins nucléaires (cf. Appendice C Rist et al. 2013).

De plus, nous avons également mis à jour d'autres réactions impliquées plus ou moins directement dans la synthèse des hydrures d'azote, en intégrant : (cf. Table 7.5 pour le détail des taux) :

- les résultats théoriques et expérimentaux les plus récents pour la conversion de N en N_2 et O en O_2 (cf. Table 7.5 et Table 3.3) par réactions radical-radical (cf. section 3.2.2) ;
- les rapports de banchements des recombinaisons dissociatives des ions hydrures d'azote NH_n^+ ($n = 2 - 4$) ;
- le taux et les rapports de banchement de la recombinaison dissociative de N_2H^+ (Vigren et al. 2012) (avec un rapport de banchement de 7% pour la voie donnant NH)

Nous avons également mis à jour la recombinaison dissociative de l'ion H_3O^+ (Jensen et al. 2000) ainsi que la réaction $H_3^+ + O$ (en suivant la recommandation KIDA (Smith datasheet), Wakelam et al. 2012) qui jouent des rôle important sur la chimie de l'oxygène et notamment sur la formation de OH molécule clé dans la conversion de l'azote atomique en azote moléculaire.

7.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le modèle développé au cours de cette thèse ainsi que les paramètres ayant un impact important sur la modélisation de la chimie dans le gaz froid tels que les conditions chimiques initiales, à savoir en particulier les abondances élémentaires en phase gazeuse, et le ROP de H_2 . Ce dernier a un impact important pour nos modèles car il influe sur la chimie *ortho-para* des hydrures d'azotes.

Ainsi dans le chapitre suivant nous présentons les résultats obtenus avec ce nouveau réseau chimique pour modéliser la chimie *ortho-para* en phase gazeuse des hydrures d'azote dans le milieu interstellaire froid.

Chapitre 8

Résultats : Modélisation des hydrures d'azote

Contents

| | | |
|------------|--|------------|
| 8.1 | Influence du rapport <i>ortho</i> / <i>para</i> de H_2 sur la formation de l'ammoniac dans le gaz froid | 145 |
| 8.1.1 | Article Faure et al. (2013) : Règles de sélection <i>ortho-para</i> de la chimie en phase gazeuse de l'ammoniac | 146 |
| 8.2 | Chimie interstellaire des hydrures d'azote et influence des abondances initiales | 152 |
| 8.2.1 | Présentation des observations étudiées | 152 |
| 8.2.2 | Article Le Gal et al. (2014) : Chimie interstellaire des hydrures d'azote dans les nuages sombres | 154 |
| 8.2.3 | Plus de détails sur le modèle chimique | 175 |
| 8.2.4 | Influence de C/O sur les porteurs de proton | 177 |
| 8.2.5 | Compléments sur les nouveaux taux de réactions | 177 |

Dans ce chapitre nous décrivons les deux articles de modélisation publiés grâce au travail effectué durant cette thèse. La section 8.1 est constituée de l'article Faure et al. (2013) qui est brièvement introduit. La section 8.2 se concentre sur l'article Le Gal et al. (2014) également introduit avec la description des effets des principales mises à jours et quelques résultats supplémentaires.

8.1 Influence du rapport *ortho* / *para* de H_2 sur la formation de l'ammoniac dans le gaz froid

Dans cette section, nous présentons les résultats de l'étude de la chimie *ortho-para* de l'ammoniac dans le milieu interstellaire froid, que nous avons effectuée grâce au réseau chimique en phase gazeuse développé au cours de cette thèse et présenté dans l'article Le Gal et al. (2014) (cf. section 8.2.2). Pour ce faire, les rapports de branchement des chaînes de réactions à l'origine de la formation et de la destruction des formes *ortho* et *para* de l'ammoniac ont été calculés en utilisant les règles de moment cinétique fondées sur la conservation du spin nucléaire (cf. section 3.4). Dans cette étude nous montrons que le ROP « anormal » de l'ammoniac (~ 0.7) observé dans diverses régions interstellaires froides est en fait compatible avec les règles de sélection de spin nucléaire dans un gaz enrichi en $\text{H}_2(\text{p})$. Ce rapport se trouve être indépendant de la température dans un intervalle compris entre 5 et 30 K. Nous avons également prédit un

ROP de ~ 2.3 pour l'amidogène, NH₂. En conclusion, c'est le faible ROP de H₂ qui conduit naturellement à des ROP d'hydrures d'azote au-dessous des valeurs statistiques attendues.

8.1.1 Article Faure et al. (2013) : Règles de sélection *ortho-para* de la chimie en phase gazeuse de l'ammoniac

ORTHO-PARA SELECTION RULES IN THE GAS-PHASE CHEMISTRY OF INTERSTELLAR AMMONIA

A. FAURE¹, P. HILY-BLANT¹, R. LE GAL¹, C. RIST¹, AND G. PINEAU DES FORÊTS²
¹ UJF-Grenoble 1/CNRS-INSU, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274,
Grenoble F-38041, France; afaure@obs.ujf-grenoble.fr

² Institut d'Astrophysique Spatiale, Université Paris-Orsay and CNRS, Orsay, France
Received 2013 March 12; accepted 2013 April 25; published 2013 May 21

ABSTRACT

The ortho-para chemistry of ammonia in the cold interstellar medium is investigated using a gas-phase chemical network. Branching ratios for the primary reaction chain involved in the formation and destruction of ortho- and para-NH₃ were derived using angular momentum rules based on the conservation of the nuclear spin. We show that the “anomalous” ortho-to-para ratio of ammonia (~ 0.7) observed in various interstellar regions is in fact consistent with nuclear spin selection rules in a para-enriched H₂ gas. This ratio is found to be independent of temperature in the range 5–30 K. We also predict an ortho-to-para ratio of ~ 2.3 for NH₂. We conclude that a low ortho-to-para ratio of H₂ naturally drives the ortho-to-para ratios of nitrogen hydrides below the statistical values.

Key words: astrochemistry – ISM: molecules – molecular processes

Online-only material: color figures

1. INTRODUCTION

Gas-phase ammonia (NH₃) was the first polyatomic molecule identified in the interstellar medium (Cheung et al. 1968). Since its discovery, it has been detected in a great variety of astrophysical environments including comets, solar system giant planets, cool stars, external galaxies, etc. (Shinnaka et al. 2011; Orton et al. 2011; Delorme et al. 2008; Ao et al. 2011). In molecular clouds, ammonia has proven to be a sensitive probe of the physical conditions due to its spectroscopic properties. NH₃ is a pyramidal symmetric top with inversion motion, metastable levels, and hyperfine structures (Ho & Townes 1983). In addition, owing to the possible orientations of the three identical hydrogen nuclear spins, two distinct species or nuclear spin “modifications” exist: ortho-NH₃ with total nuclear spin $I = 3/2$ and para-NH₃ with $I = 1/2$. In the gas phase, radiative and non-reactive collisional transitions do not normally change the spin orientations so that transitions between ortho- and para-NH₃ are highly forbidden. Only reactive collisions with protons and protonated species and involving scrambling of protons in the reaction complex can possibly mix ortho and para species. These interconversion processes (ortho \leftrightarrow para) are, however, almost thermoneutral and are thus expected to be slow with respect to the (exothermic) reactive pathways. As a result, whereas the rotational temperature within the same-spin species should reflect the kinetic temperature (Maret et al. 2009), the excitation temperature between ortho and para species, the so-called spin temperature, is believed to reflect the “formation” temperature. Thus, if ammonia is synthesized *via* gas-phase processes, the ortho-to-para ratio (OPR) is generally assumed to be equal to the (high temperature) statistical value of 1.0, because the energy release in the formation process is much larger than the energy difference between the lowest para and ortho states (22 K). In contrast, if ammonia is formed or condensed on a cold surface (< 30 K) such as water ice, the OPR of the released molecules may be larger than 1.0 and may reflect the temperature of the surface. Nuclear spin conversion in solid state has indeed been observed experimentally, but its role in astrophysics is still controversial (Hama et al. 2011).

The OPR of ammonia has been derived toward several warm regions of the interstellar medium, e.g., in the L 1557 outflow

where the ammonia rotational temperature is 130–140 K while the spin temperature was found to be 18–25 K, corresponding to an OPR of 1.3–1.7 (Umamoto et al. 1999). This result was interpreted as evidence that NH₃ molecules have formed on the surface of cold dust grains and have been released into the gas phase, where the primordial OPR was conserved. This scenario is supported by the fact that the ammonia abundance in the shocked regions is enhanced with respect to the quiescent gas. Ammonia OPRs ranging from 1.1 to 15 were measured toward other star-forming regions (Nagayama et al. 2009; Nishitani et al. 2012) including starburst galaxies (Takano et al. 2002) corresponding to spin temperatures in the range 6–30 K. In comets, spin temperatures in the range ~ 25 –30 K are derived (Shinnaka et al. 2011).

Ammonia OPRs lower than unity have also been derived in the interstellar medium: in Orion KL, Hermsen et al. (1985, 1988) determined an OPR ~ 0.7 for ¹⁵NH₃ and ~ 0.5 for NH₃. It should be noted that a value below unity cannot be reached in thermal equilibrium as it does not reflect any physical temperature. Evidence for an OPR lower than 1.0 was deduced by modeling inversion transitions seen in absorption toward Sgr B2 (Flower et al. 1995). An upper limit of ~ 0.9 was also derived by Ao et al. (2011) toward the prototypical Seyfert 2 galaxy NGC 1068. Finally, very recently, Persson et al. (2012) reported the first measurement of the OPR of ammonia in the cold and diffuse interstellar gas ($T \sim 30$ K) with the Herschel telescope: they detected ortho- and para-NH₃ along the sight lines toward the high-mass star-forming regions W49N and G10.6-0.4 and deduced an OPR of ~ 0.5 –0.7. It has been speculated that competition between the excitation and chemistry of NH₃ could produce these anomalous OPR, although no particular mechanism was suggested.

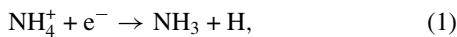
It is now well accepted, both theoretically and experimentally, that the total nuclear spin angular momentum is conserved nearly rigorously in chemical reactions (Oka 2004). This conservation reflects the weakness of the nuclear magnetic interaction. As a result, the nuclear spin branching ratios between reactants and products in a chemical reaction reflect neither the kinetic temperature nor the exothermicity of the reaction but the conservation of the total nuclear spin along the reaction pathway. This result has been largely ignored in the astronomical literature,

with a few exceptions. Thus, nuclear spin exchanges in $\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ collisions were the subject of recent theoretical, experimental, and observational studies (Grussie et al. 2012). The OPR of cyclic C_3H_2 in dark cloud cores has also deserved particular attention: Takakuwa et al. (2001) were the first to our knowledge to conclude that the observed low OPR (<3) of $\text{c-C}_3\text{H}_2$ is consistent with nuclear spin selection rules in a para-enriched H_2 gas (see also Morisawa et al. 2006; Park et al. 2006). In this Letter, we explore the nuclear spin conservation in the chemistry of nitrogen hydrides to account for the anomalously low OPR (<1) of ammonia in the cold interstellar medium.

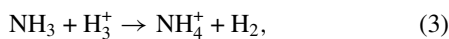
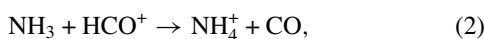
2. NUCLEAR SPIN SELECTION RULES AND AMMONIA SYNTHESIS

The existence of selection rules and branching ratios for chemical reactions involving species with identical nuclei was first formalized by Quack (1977). These rules result from the conservation of the nuclear spin of identical nuclei and permutation symmetry. Experimental supports are rare, but a few have been reported, e.g., for the photodissociation of H_2CO (Schramm et al. 1983), ion–molecule reactions involving H_3^+ (Uy et al. 1997; Grussie et al. 2012), and the photochemical reaction of CH_3 in solid para- H_2 (Fushitani & Momose 2002). More recently, Oka (2004) developed an approach based on angular momentum algebra for chemical reactions involving three or more protons. The derived “high-temperature” statistical weights correspond to nuclear spin branching ratios for processes in which many rotational states of the products are populated. These processes include exothermic reactions where exchange or full scrambling of the identical nuclei occurs. For near thermoneutral processes at low temperature, on the other hand, only a small amount of energy is available for the products and the role of the individual rotational states is crucial. A state-to-state analysis is required in this case to derive the nuclear spin branching ratios.

In the context of nitrogen interstellar chemistry, the nuclear spin statistics of protonated and deuterated species was first considered by Flower et al. (2006b). In this pioneering study, where the conservation of the total nuclear spin angular momentum was included, the branching ratios were derived from simple considerations without recourse to the angular momentum rules of Oka (2004). Very recently, we have revisited the primary reaction chain involved in the gas-phase synthesis of ammonia (Rist et al. 2013). The method of Oka (2004) was employed to derive consistent branching ratios within the full scrambling hypothesis. Nitrogen hydrides are formed from a series of successive hydrogen abstraction reactions with H_2 , $\text{NH}_n^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_{n+1}^+ + \text{H}$ ($n = 0-3$), followed by the dissociative recombination of the NH_{n+1}^+ ions ($n = 1-3$; see Equations (1–11) in Rist et al. 2013). The principal formation reaction of ammonia is therefore *via* the ammonium ion (NH_4^+):

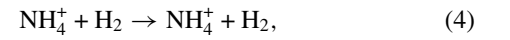


while the principal destruction mechanisms are



Since reactions (2–3) are not expected to depend on the nuclear spin state of NH_3 , the actual OPR of ammonia stems from the distribution of the nuclear spin states of NH_4^+ , its direct precursor.

As a spherical top with four identical protons, the ammonium ion exists in three nuclear spin states: para ($I = 0$), meta ($I = 2$), and ortho ($I = 1$).³ Their statistical weights are, respectively, 2:5:9 (Rist et al. 2013). These weights combined with the branching ratios for dissociative recombination (Table 2 in Rist et al. 2013) lead to the statistical OPR of 1.0 for NH_3 . However, any deviation from the 2:5:9 distribution will drive the ammonia OPR to a non-statistical value, either higher or lower than 1.0. In particular, if ammonium is para- or ortho-enriched, the OPR of ammonia will drop below 1. A non-statistical value for NH_3 is also expected if the rate coefficient for reaction (1) depends on the nuclear spin states of NH_4^+ , as observed in H_3^+ (Varju et al. 2011). This possibility is, however, ignored in the present work. Any interconversion processes between the nuclear spin states of the NH_4^+ ions have also a potential important impact. Among these, the thermoneutral proton scrambling reaction with H_2 ,



is expected to be crucial (Rist et al. 2013), as discussed below. The other proton scrambling reactions $\text{NH}_n^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_n^+ + \text{H}_2$ ($n = 2, 3$) might also play a role. These were, however, assumed to be inefficient with respect to the hydrogen abstraction channels. Indeed, even for the “slow” reaction $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$, which proceeds at a rate of $\sim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 11 K (Luine & Dunn 1985), isotopic H–D exchange was not observed at 12 K and an upper limit for the exchange rate was set by Barlow & Dunn (1987) at $8.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

In order to test the influence of the nuclear spin selection rules on the ammonia chemistry, we have employed an updated version of the gas-phase network of Flower et al. (2006b). Full details will be given in a forthcoming article. First, the nitrogen chemistry was revised using the most recent experimental results, in particular for the conversion of N to N_2 through radical–radical reactions (Daranlot et al. 2012) and for the dissociative recombination of the NH_n^+ ($n = 2-4$) ions (Hily-Blant et al. 2010). Second, we adopted recent theoretical results for the ortho-to-para conversion of H_2 by H^+ and H_3^+ (Honvault et al. 2012; Hugo et al. 2009). The OPR of H_2 is known to play a pivotal role in the ammonia chemistry (Dislaire et al. 2012). Third, as explained above, we employed the branching ratios determined by Rist et al. (2013) for the reactions involved in the ammonia formation. For the ammonia destruction, reactions (2–3) above, branching ratios were derived from the statistical rules of Oka (2004). For the NH_4^+ nuclear spin thermalization,⁴ reaction (4) above, we adopted a theoretical Langevin rate coefficient ($1.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) combined with the statistical branching ratios presented in Rist et al. (2013). We note that this reaction was ignored in our reference network (model (a)) but it was included in a second set of calculations (model (b)), as discussed below. The gas-phase elemental abundances were taken from Table 1 of Flower et al. (2005), except for sulfur which was assumed to be further depleted from the gas phase.⁵ The total number of species and reactions are 107 and 917, respectively. Ionization by cosmic rays, both direct and indirect (by the electrons released), was included. The rate of cosmic-ray ionization of

³ Note that the meta and ortho species are inverted in Rist et al. (2013).

⁴ Thermalization refers here to the process of nitrogen hydrides reaching a nuclear spin equilibrium through proton scrambling reactions, which is not necessarily complete thermal equilibrium.

⁵ The gas-phase elemental abundance of S^+ with respect to total hydrogen was taken at 8.0×10^{-8} ; see Wakelam & Herbst (2008).

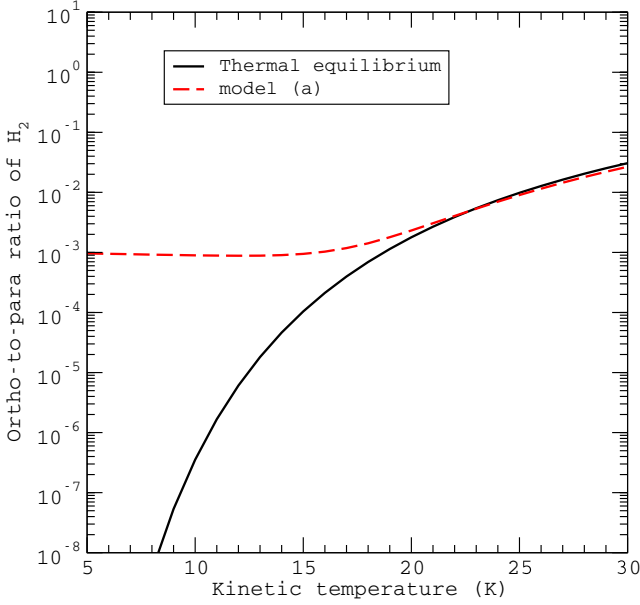


Figure 1. OPR of H_2 as function of temperature. The solid black line gives the thermalized OPR. The dashed red line corresponds to our reference calculation (model (a)).

(A color version of this figure is available in the online journal.)

hydrogen was taken to be $\zeta = 1.3 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$. The chemical composition of the gas was determined by running a time-dependent calculation, at a constant density $n_{\text{H}} = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2) = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, at a visual extinction (A_v) of 20 mag (so that external UV photons are negligible) and for kinetic temperatures in the range $T = 5\text{--}30 \text{ K}$, neglecting any freezeout onto the grains, until steady state was attained.

3. RESULTS

As ammonia is formed through a series of hydrogen abstractions with H_2 , the OPR of H_2 is expected to play a crucial role in the OPR of all multi-protonated nitrogen hydrides. It is very difficult to estimate the OPR of H_2 in the cold interstellar gas and only indirect measurements are available (see, e.g., Troscompt et al. 2009 and references therein). Most studies point toward a small OPR of H_2 , i.e., lower (and possibly much lower) than 1.

The thermalized OPR of H_2 is plotted in Figure 1 as a function of temperature. Below $\sim 10 \text{ K}$, this OPR is given by the well-known formula $\text{OPR}(\text{H}_2) = 9 \exp(-170.5/T)$, where 170.5 K is the energy difference between the ground-state para and ortho levels. At 10 K, the thermal value is 3.5×10^{-7} . It is noted that our reference model predicts a steady-state value higher by about four orders of magnitude and roughly constant in the range 5–15 K. This result was previously observed by Flower et al. (2006a). Figure 1 also shows that the computed OPR increases with temperature above $\sim 15 \text{ K}$ and rapidly converges toward thermal equilibrium. This behavior can be understood as the competition between the formation of H_2 on the grains and its thermalization in the gas through reactive collisions with the dominant protonated ions H^+ , H_3^+ , and HCO^+ . Indeed, the OPR of H_2 upon formation on the grains is assumed to be equal to 3 in our model. If the reactions which convert para- H_2 to ortho- H_2 in the gas phase are faster than the formation of ortho- H_2 on the grain, then the OPR of H_2 will be at thermal equilibrium. In the opposite case, deviation from the thermal value is expected. A critical temperature T_{crit} can thus be defined, which corresponds

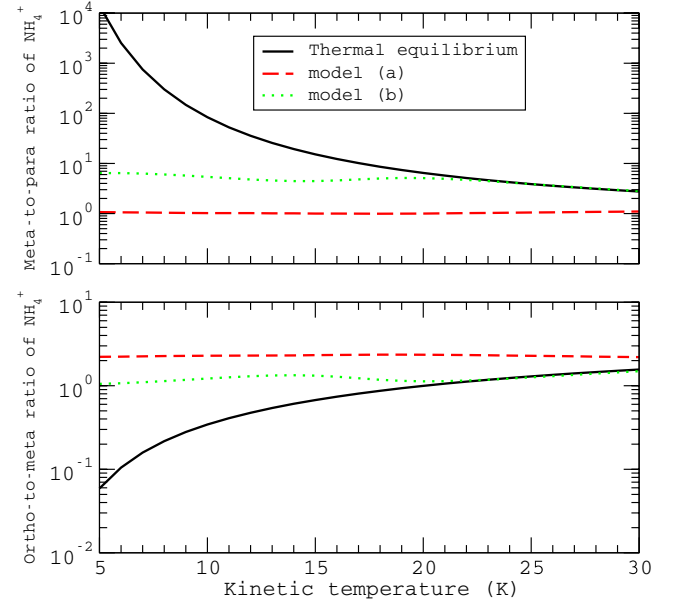


Figure 2. MPR (top) and OMR (bottom) of NH_4^+ as function of temperature. The solid black line gives the thermalized ratios. The dashed red line (model (a)) corresponds to our reference model, while the dotted green line (model (b)) denotes our model including the thermalization reaction $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$.

(A color version of this figure is available in the online journal.)

to equal conversion and formation rates. If we consider a generic species XH^+ representing the three dominant ions H^+ , H_3^+ , and HCO^+ , we can write at steady state:

$$k_{p \rightarrow o}(T_{\text{crit}})n(p\text{H}_2)n(\text{XH}^+) = \frac{3}{4}R_{\text{H}}n(\text{H})n_{\text{H}}, \quad (5)$$

where $k_{p \rightarrow o}(T) \sim 1.0 \times 10^{-9} \exp(-170.5/T)$ (Hugo et al. 2009; Honvault et al. 2012) and $R_{\text{H}} \sim 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Jura 1975). Since $n(p\text{H}_2) \sim 0.5n_{\text{H}}$, we obtain the simple formula:

$$T_{\text{crit}} \sim \frac{170.5}{\ln(2 \times 10^7 n(\text{XH}^+)/n(\text{H}))}. \quad (6)$$

In practice, the ratio $n(\text{XH}^+)/n(\text{H})$ does only weakly depend on temperature and is approximately equal to 3×10^{-4} in our model, leading to $T_{\text{crit}} \sim 20 \text{ K}$ as observed in Figure 1. It should be noted that this value can (slowly) vary with the density. This point will be discussed elsewhere.

Since NH_4^+ is the direct precursor of NH_3 and NH_2 , we first consider the nuclear spin states of this ion. The thermalized meta-to-para ratio (MPR) and ortho-to-meta ratio (OMR) of ammonium are plotted as function of temperature in Figure 2. We note that at 30 K (and above) these ratios correspond to the statistical distribution 2:5:9 for para, meta, and ortho, respectively. At lower temperatures, the thermalized ratios increase or decrease exponentially. In contrast, our reference model predicts roughly constant values corresponding to a para-enriched NH_4^+ with a nuclear spin distribution $\sim 5:5:10$. If the thermalization of NH_4^+ by H_2 is included, model (b) predicts that the MPR and OMR of ammonium follow thermal equilibrium down to about 20 K where these values become almost independent of temperature with a distribution $\sim 9:5:6$ corresponding both to a para-enrichment and to an ortho-depletion. As for H_2 , the transition regime occurs at T_{crit} . Proton scrambling reactions with H_2 are thus found to drive the

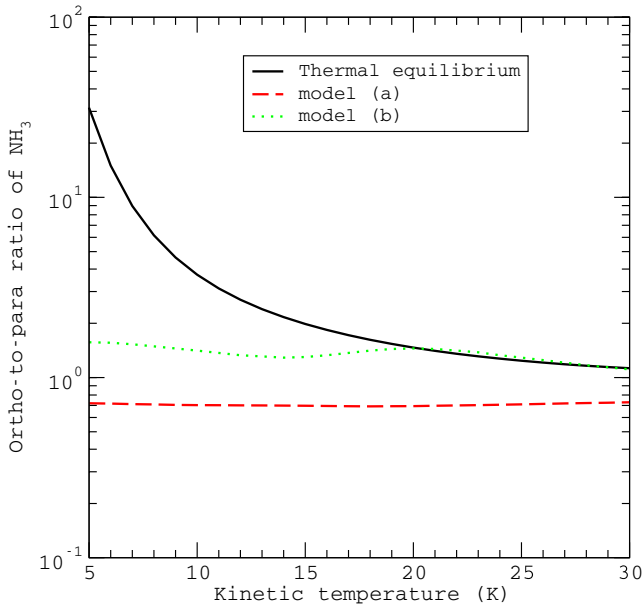


Figure 3. Same as Figure 2 for the OPR of NH_3 .

(A color version of this figure is available in the online journal.)

nuclear spin ratios toward thermal equilibrium down to 20 K, as expected.

The thermalized OPR of ammonia as a function of temperature is presented in Figure 3. Above 30 K, the OPR ratio is equal to 1.0 (the statistical value), while at lower temperatures it increases exponentially. As expected from the above nuclear spin distribution of NH_4^+ (5:5:10), our reference model predicts a constant OPR lower than unity, at ~ 0.7 . We note that a close value of 5/7 is obtained by combining the distribution 5:5:10 with the branching ratios of Rist et al. (2013) for $\text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$. When the thermalization of ammonium is included, a thermal equilibrium is again predicted down to ~ 20 K, where the OPR of ammonia becomes “frozen” at ~ 1.5 . Thus, an OPR of ammonia lower than 1 is predicted by our reference model (a) over a range of temperature (below 0.9 up to 80 K) provided that the nuclear spin thermalization of NH_4^+ through H_2 collisions is inefficient.

Experimental isotopic studies have actually explored the proton exchange mechanism in $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$ (Barlow & Dunn 1987; Kim et al. 1975). Isotopic H–D exchange was not observed down to 12 K, with an upper limit for the rate of $\sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, in disfavor of an efficient proton scrambling in the complex $(\text{NH}_6^+)^*$. The comparison between the observed OPR of ammonia (below unity) and the present results also supports a negligible rate for the thermalization of NH_4^+ . We conclude that an OPR of $\text{NH}_3 \sim 0.7$, as measured recently with Herschel (Persson et al. 2012), is not anomalous but fully consistent with the chemical selection rules in a para-enriched H_2 gas. It should also be noted that the OPR of NH_3 is predicted to be almost independent of temperature in the range 5–30 K, where the OPR of H_2 is found to vary by a factor of ~ 30 (see Figure 1). This clearly indicates that in this temperature regime the OPR of NH_3 is independent of the OPR of H_2 , provided that para- H_2 is the dominant form of molecular hydrogen. Thus, if the OPR of H_2 exceeds 1.0 at steady state, the OPR of NH_3 will exceed 0.9 and will converge to 1.0 for an H_2 OPR of 3.

The thermalized OPR of amidogen is plotted in Figure 4. Above 30 K, the OPR ratio is equal to 3.0 (the statistical

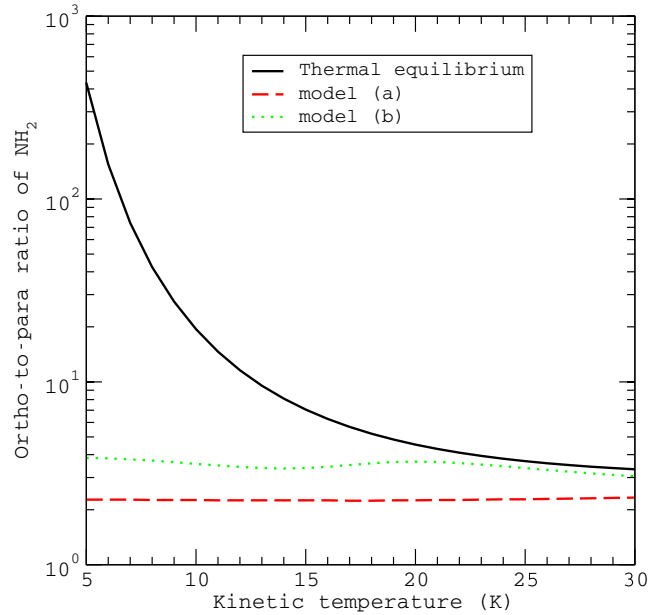


Figure 4. Same as Figure 2 for the OPR of NH_2 .

(A color version of this figure is available in the online journal.)

value) while at lower temperature it increases exponentially. As expected from the nuclear spin distribution of NH_4^+ (5:5:10), our reference model predicts a constant OPR lower than 3, at ~ 2.3 . We note that a value of 17/7 is obtained by combining the distribution 5:5:10 with the branching ratios of Rist et al. (2013) for $\text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_2 + 2\text{H}$. If the thermalization of ammonium is included, a thermal equilibrium is again predicted down to ~ 20 K where the OPR of NH_2 becomes frozen at ~ 3.5 . Thus, an OPR of NH_2 lower than 3 is predicted by our reference model (a). As a result, in contrast to the standard assumption that the OPR of NH_2 is equal to 3 or larger (see Hily-Blant et al. 2010 and references therein), our results suggest that para- NH_2 may be only a factor of ~ 2 less abundant than ortho- NH_2 in the cold interstellar gas.

4. CONCLUSION

We have investigated in this Letter the ortho–para chemistry of ammonia in the cold interstellar gas ($T < 30$ K). We employed the gas-phase chemical network of Flower et al. (2006b) where several modifications were added. In particular, branching ratios for the primary reactions involved in the chemistry of ammonia were derived using nuclear spin statistical rules. We have shown that the observed “anomalous” OPR of ammonia (~ 0.5 – 0.9) is in fact consistent with nuclear spin selection rules in a para-enriched H_2 gas, provided that the ammonia precursor (NH_4^+) is not thermalized by proton scrambling with H_2 . Our model has also shown that the predicted OPR of NH_3 , ~ 0.7 , does not depend on temperature, provided that para- H_2 is the dominant form of molecular hydrogen. Finally, we have predicted an NH_2 OPR of ~ 2.3 , which is consistent with preliminary Herschel measurements, indicating values in the range 1.5–3.5 in the line of sight toward G10.6-0.4 (C. M. Persson et al. 2013, in preparation).

Of course, the OPR of ammonia can be higher than 1, as observed in star-forming regions and comets. Our reference model being unable to predict a value above unity, the present work supports the scenario that an OPR larger than 1 reflects

a synthesis or a condensation on a cold (<30 K) surface. We note in this context that the formation of NH₃ by successive hydrogenation of N atoms on a cold surface was observed experimentally at temperatures lower than 20 K (Hidaka et al. 2011).

To conclude, it should be noted that experimental evidence of nuclear spin selection rules in chemical reactions is scarce. The spectroscopy of ortho and para molecules in space therefore provides an invaluable tool to study the spin memory of identical nuclei in chemical reactions.

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), contract ANR-12-BS05-0011-01, by the “Région Rhône-Alpes” (Cible program), and by the CNRS national program “Physico-Chimie du Milieu Interstellaire.”

REFERENCES

- Ao, Y., Henkel, C., Braatz, J. A., et al. 2011, *A&A*, **529**, A154
 Barlow, S. E., & Dunn, G. H. 1987, *IJMSI*, **80**, 227
 Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. 1968, *PhRvL*, **21**, 1701
 Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., et al. 2012, *PNAS*, **109**, 10233
 Delorme, P., Delfosse, X., Albert, L., et al. 2008, *A&A*, **482**, 961
 Dislaire, V., Hily-Blant, P., Faure, A., et al. 2012, *A&A*, **537**, A20
 Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 1995, *A&A*, **294**, 815
 Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2005, *A&A*, **436**, 933
 Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006a, *A&A*, **449**, 621
 Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006b, *A&A*, **456**, 215
 Fushitani, M., & Momose, T. 2002, *JChPh*, **116**, 10739
 Grussie, F., Berg, M. H., Crabtree, K. N., et al. 2012, *ApJ*, **759**, 21
 Hama, T., Watanabe, N., Kouchi, A., & Yokoyama, M. 2011, *ApJL*, **738**, L15
 Hermsen, W., Wilson, T. L., Walmsley, C. M., & Batrla, W. 1985, *A&A*, **146**, 134
 Hermsen, W., Wilson, T. L., Walmsley, C. M., & Henkel, C. 1988, *A&A*, **201**, 285
 Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A., & Watanabe, N. 2011, *PCCP*, **13**, 15798
 Hily-Blant, P., Maret, S., Bacmann, A., et al. 2010, *A&A*, **521**, L52
 Ho, P. T. P., & Townes, C. H. 1983, *ARA&A*, **21**, 239
 Honvault, P., Jorfi, M., González-Lezana, T., Faure, A., & Pagani, L. 2012, *PhRvL*, **108**, 109903
 Hugo, E., Asvany, O., & Schlemmer, S. 2009, *JChPh*, **130**, 164302
 Jura, M. 1975, *ApJ*, **197**, 575
 Kim, J. K., Theard, L. P., & Huntress, W. T., Jr. 1975, *JChPh*, **62**, 45
 Luine, J. A., & Dunn, G. H. 1985, *ApJL*, **299**, L67
 Maret, S., Faure, A., Scifoni, E., & Wiesenfeld, L. 2009, *MNRAS*, **399**, 425
 Morisawa, Y., Fushitani, M., Kato, Y., et al. 2006, *ApJ*, **642**, 954
 Nagayama, T., Omodaka, T., Handa, T., et al. 2009, *PASJ*, **61**, 1023
 Nishitani, H., Sorai, K., Habe, A., et al. 2012, *PASJ*, **64**, 30
 Oka, T. 2004, *JMoSp*, **228**, 635
 Orton, G. S., Fletcher, L. N., Lisse, C. M., et al. 2011, *Icar*, **211**, 587
 Park, I. H., Wakelam, V., & Herbst, E. 2006, *A&A*, **449**, 631
 Persson, C. M., Greathouse, T. K., Roe, H., et al. 2012, *A&A*, **543**, A145
 Quack, M. 1977, *MolPh*, **34**, 477
 Rist, C., Faure, A., Hily-Blant, P., & Le Gal, R. 2013, *JPCA*, in press
 Schramm, B., Bamford, D. J., & Moore, C. B. 1983, *CPL*, **98**, 305
 Shinnaka, Y., Kawakita, H., Kobayashi, H., et al. 2011, *ApJ*, **729**, 81
 Takakuwa, S., Kawaguchi, K., Mikami, H., & Saito, M. 2001, *PASJ*, **53**, 251
 Takano, S., Nakai, N., & Kawaguchi, K. 2002, *PASJ*, **54**, 195
 Troscompt, N., Faure, A., Maret, S., et al. 2009, *A&A*, **506**, 1243
 Umemoto, T., Mikami, H., Yamamoto, S., & Hirano, N. 1999, *ApJL*, **525**, L105
 Uy, D., Cordonnier, M., & Oka, T. 1997, *PhRvL*, **78**, 3844
 Varju, J., Hejduk, M., Dohnal, P., et al. 2011, *PhRvL*, **106**, 203201
 Wakelam, V., & Herbst, E. 2008, *ApJ*, **680**, 371

8.2 Chimie interstellaire des hydrures d'azote et influence des abondances initiales

L'objectif du travail présenté ici est d'analyser de manière approfondie la chimie interstellaire de l'azote, en mettant l'accent sur la formation en phase gazeuse des plus petites espèces polyatomiques et, en particulier, sur les hydrures d'azote. Nous présentons un nouveau réseau chimique dans lequel les taux cinétiques et les rapports de branchement de réactions critiques ont été mis à jour grâce aux dernières études expérimentales et théoriques menées (cf. sections 3.2.1 et 3.4). Notre réseau traite de manière auto-cohérente les différentes symétries de spin des hydrures d'azote ainsi que les formes *ortho* et *para* de l'hydrogène moléculaire. Ce nouveau réseau est utilisé pour modéliser l'évolution temporelle des abondances chimiques dans des conditions de nuages sombres. Les résultats sont analysés à l'état stationnaire, en se concentrant en particulier sur l'influence des quantités totales de carbone, d'oxygène et de soufre disponibles pour la chimie en phase gazeuse. De plus, nous comparons nos modèles à l'état stationnaire avec les observations de NH, NH₂ et NH₃ effectuées en direction de l'enveloppe externe de la proto-étoile IRAS 16293-2422 grâce à l'instrument HIFI du satellite *Herschel* dans le cadre du programme de temps garanti clé CHESS (Ceccarelli et al. 2010) et publiées dans (Hily-Blant et al. 2010a; Bacmann et al. 2010). Les abondances observées et les rapports d'abondances sont reproduits pour un rapport élémentaire C/O en phase gazeuse de ~ 0.8 , à condition que l'abondance de soufre totale soit déplétée d'au moins un facteur 2. Dans ces modèles le ROP de H₂ vaut $\sim 10^{-3}$. Nos modèles prédisent des ROP de NH₂ et NH₃ de ~ 2.3 et ~ 0.7 , respectivement. Nous en concluons que les abondances des hydrures d'azote dans les conditions de nuages sombres sont compatibles avec la synthèse en phase gazeuse prédite avec notre nouveau réseau chimique.

Le travail présenté dans l'article Le Gal et al. (2014) (qui suit) met donc particulièrement l'accent sur les trois hydrures d'azote NH, NH₂ et NH₃, traitées de façon auto-cohérente dans leurs formes *ortho* et *para*, avec également celles de H₂. Le nouveau réseau chimique de la chimie de l'azote que nous proposons est présenté section 2 de l'article. La section 3 décrit nos modèles, avec en particulier, une discussion sur les abondances initiales reprenant ce qui a été discuté section 7.3.3 dans cette thèse. Nous invitons en particulier le lecteur à lire la section 4 qui présente et décrit les résultats obtenus avec nos modèles et les compare à des observations *Herschel*/HIFI/CHESS en direction de gaz dense et froid : l'enveloppe externe de la proto-étoile IRAS 16293-2422. Enfin, dans la dernière section de l'article, nous résumons nos résultats et proposons de nouvelles pistes de recherche que nous reprendrons et détaillerons dans la partie conclusions et perspectives de cette thèse.

8.2.1 Présentation des observations étudiées

Les observations CHESS/*Herschel*/HIFI (Ceccarelli et al. 2010) utilisées comme référence dans Le Gal et al. (2014) (cf. section 8.2.2) sont celles publiées dans Hily-Blant et al. (2010a) et Bacmann et al. (2010). Elles ont été effectuées en direction de l'enveloppe externe de la proto-étoile de faible masse IRAS 16293-2422, présentée section 4.3.2. Les données observationnelles présentées sont issues d'un relevé spectral complet des bandes 1a (480-560 GHz), 3b (858-961 GHz), et 4a (949-1061 GHz) effectué en mars 2010 (respectivement le 1, le 3 et le 19 mars), en utilisant le mode de scan spectral *Double Beam Switch* (DBS) optimisé pour la stabilité du continuum. Dans ce mode, le spectromètre à large bande (WBS) a été utilisé en temps que *backend*, fournissant une résolution spectrale de 1.1 MHz ($\sim 0.6 \text{ km s}^{-1}$ à 520 GHz et $\sim 0.3 \text{ km s}^{-1}$ à 1 THz) simultanément pour quatre bandes de largeur 1 GHz chacune. Les coordonnées ciblées sont celles données Table 4.3 pour IRAS 16293-2422. Les positions de référence pour le mode DBS se situaient approximativement à 3' à l'Est et à l'Ouest de la

source. La taille du lobe de l'instrument (soit la largeur à mi-hauteur de la taille du lobe principal, HPBW) peut être assez bien estimée par l'approximation $HPBW = 21.5''/\nu_{\text{THz}}$. Pour ce qui est de l'analyse, les intensités des données ont été converties d'échelle de température d'antenne en échelle de température du faisceau principal en utilisant une *forward efficiency* $F_{\text{eff}} = 0.96$ et une *main beam efficiency* $B_{\text{eff}} = 0.74$.

Les données ont été traitées en utilisant la pipeline standard de HIFI jusqu'à l'obtention des données calibrées en fréquences et en amplitude (niveau 2) avec le logiciel de réduction développé par l'ESA : **HIPE version 2.8** (Ott 2010). Pour les bandes SIS 1 à 5, un seul oscillateur local est composé, pour chaque polarisation, de 4 sous-bandes de ~ 1 GHz. Les scans de 1 GHz sont ensuite exportés en fichier FITS dans le format CLASS/GILDAS avant la réduction et l'analyse des données à l'aide d'outils développés par Bacmann et al. (2010) et Hily-Blant et al. (2010a) en format CLASS pour les relevés spectraux génériques.

Après avoir éliminé les éléments parasites du spectre dans chaque scan de 1 GHz, une ligne de base d'ordre polynomial bas (typiquement 3) a été ajustée sur les régions du spectre ne comportant pas de raies afin de corriger les effets de bande passante résiduelle. Ces polynômes ont été soustraits et utilisés pour déterminer un niveau de continuum précis par calcul de leurs médianes. Des oscillations d'ordre supérieur pour la ligne de base étaient également possibles, mais leurs amplitudes restaient faibles pour les spectres considérés dans Bacmann et al. (2010) et Hily-Blant et al. (2010a). Les valeurs de continuum obtenues ainsi sont bien ajustées par un polynôme de degré 1 pour la gamme de fréquences $\sim 500 - 1200$ GHz. La déconvolution des bandes latérales a été calculée avec l'algorithme de minimisation de Comito & Schilke (2002), implémenté dans CLASS, en utilisant les spectres ayant subi une soustraction de ligne de base. Le continuum dérivé après l'ajustement d'un polynôme à la fréquence considérée a été éventuellement ajoutée aux spectres. L'identification des raies spectrales a été faite en utilisant le logiciels WEEDS/CLASS développé par Maret et al. (2011) qui fournit une interface efficace pour les bases de données publiques spectroscopiques CDMS et JPL (Müller et al. 2001; Pickett et al. 1998).

Les trois groupes de composantes hyperfines des transitions rotationnelles fondamentales de NH ont ainsi été détectés à 946.5, 974.5 GHz et 1 THz (voir Klaus et al. 1997, pour un diagramme d'énergie de la transition $N = 0 - 1$ NH), en absorption du continuum de la proto-étoile. Les structures hyperfines sont partiellement résolues. Pour NH_2 , les structures hyperfines des transitions $N = 0 - 1$, $J = \frac{1}{2} - \frac{3}{2}$ et $J = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ de $\text{NH}_2(\text{o})$, aux fréquences 952.5 et 959.5 GHz, sont également presque entièrement résolues. Plusieurs transitions de NH_3 ont également été détectées en absorption à 1168.5, 1214.9, 1215.2 et 1763.8 GHz. La transition rotationnelle fondamentale de NH_3 à 572.5 GHz a aussi été détectée en émission et en absorption. De ce fait, elle n'a pas été prise en compte par Hily-Blant et al. (2010a) pour déterminer la densité de colonne de NH_3 . Cette dernière est donc fortement entachée d'incertitudes, car contrairement aux cas des transitions de NH et NH_2 , la structure hyperfine de l'ammoniac n'est pas résolue. Ainsi, dans Hily-Blant et al. (2010a), des températures d'excitations ont été supposées et utilisées avec un calcul à l'ETL pour calculer les densités de colonne de NH_3 . Dans Le Gal et al. (2014), des calculs de transfert radiatif non-ETL ont été effectués pour déterminer les densités de colonne de NH et NH_3 , comme détaillé dans l'appendice A de l'article (cf. section 8.2.2). Pour NH la densité de colonne ainsi trouvée est en parfait accord avec celle publiée dans Bacmann et al. (2010), obtenue *via* la « méthode HFS » du logiciel CLASS. Pour l'ammoniac, un ensemble de solutions a été obtenu avec un meilleur ajustement des données trouvé pour une densité de colonne $N(\text{NH}_3) = 1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (soit un facteur 2.5 en dessous de la limite inférieure proposée dans Hily-Blant et al. 2010a) et une température $T = 11$ K, tout à fait cohérente avec des conditions standards de nuages sombres. Par conséquent le simple modèle à deux couches développé par Sébastien Maret pour les calculs de transfert radiatif non-ETL présentés dans Le Gal et al. (2014) reproduit avec succès à la fois les spectres de

NH et ceux de NH₃. La détermination de la densité de colonne de NH₂(o) n'a en revanche pas pu être réalisée du fait du manque de données concernant les taux de collisions avec NH₂. Quoiqu'il en soit la détermination de la densité de colonne de NH₂(o) faite par Hily-Blant et al. (2010a) utilise exactement la même méthode et les mêmes hypothèses que celles faites par Bacmann et al. (2010) pour NH et doit donc être tout autant fiable. Cependant, dans Le Gal et al. (2014), nous avons également révisé cette valeur, puisque Hily-Blant et al. (2010a) ont supposé que l'abondance de NH₂(p) était négligeable à basse température (cf. La figure A.2 de Hily-Blant et al. 2010a). En effet, nos modèles chimiques (voir aussi Faure et al. 2013) ont montré que ce n'était pas le cas et que le rapport *ortho/para* de NH₂ était plutôt de l'ordre de ~ 2 . Par conséquent, la densité de colonne totale de NH₂ a augmenté d'un facteur 1.5, soit de 5.0×10^{13} à $7.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Finalement, les densités de colonnes pour NH, NH₂, et NH₃, utilisées pour la comparaison aux observations de nos modèles, sont respectivement $2.2 \pm 0.8 \times 10^{14}$, $7.5 \pm 3.0 \times 10^{13}$, et $1.4 \pm 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, soit des rapports d'abondances NH :NH₂ :NH₃ $\sim 3 : 1 : 19$, différents des rapports initialement dérivés, NH :NH₂ :NH₃ $\sim 5 : 1 : 300$, par Hily-Blant et al. (2010a). Les abondances fractionnelles (relatives à l'hydrogène nucléaire) sont alors obtenues en utilisant $N_{\text{H}} = 2 \times N(\text{H}_2) = 3.0 \pm 1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$.

8.2.2 Article Le Gal et al. (2014) : Chimie interstellaire des hydrures d'azote dans les nuages sombres

Interstellar chemistry of nitrogen hydrides in dark clouds^{*}

R. Le Gal¹, P. Hily-Blant^{1,2}, A. Faure¹, G. Pineau des Forêts^{3,4}, C. Rist¹, and S. Maret¹

¹ Université Joseph Fourier/CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) UMR 5274, 38041 Grenoble, France

e-mail: [romane.legal;pierre.hily-blant;alexandre.faure]@obs.ujf-grenoble.fr

² Institut Universitaire de France, France

³ Université de Paris-Sud/CNRS, IAS (UMR 8617), 91405 Orsay Cedex, France

⁴ LERMA/CNRS (UMR 8112)/Observatoire de Paris, 75014 Paris, France

Received 29 July 2013 / Accepted 18 November 2013

ABSTRACT

Nitrogen, amongst the most abundant metals in the interstellar medium, has a peculiar chemistry that differs from those of carbon and oxygen. Recent observations of several nitrogen-bearing species in the interstellar medium suggest abundances in sharp disagreement with current chemical models. Although some of these observations show that some gas-grain processes are at work, gas-phase chemistry needs first to be revisited. Strong constraints are provided by recent *Herschel* observations of nitrogen hydrides in cold gas. The aim of the present work is to comprehensively analyse the interstellar chemistry of nitrogen, focussing on the gas-phase formation of the smallest polyatomic species and, in particular, on nitrogen hydrides. We present a new chemical network in which the kinetic rates of critical reactions have been updated based on recent experimental and theoretical studies, including nuclear spin branching ratios. Our network thus treats the different spin symmetries of the nitrogen hydrides self-consistently, together with the ortho and para forms of molecular hydrogen. This new network is used to model the time evolution of the chemical abundances in dark cloud conditions. The steady-state results are analysed, with special emphasis on the influence of the overall amounts of carbon, oxygen, and sulphur. Our calculations are also compared with *Herschel*/HIFI observations of NH, NH₂, and NH₃ detected towards the external envelope of the protostar IRAS 16293-2422. The observed abundances and abundance ratios are reproduced for a C/O gas-phase elemental abundance ratio of ~ 0.8 , provided that the sulphur abundance be depleted by a factor greater than 2. The ortho-to-para ratio of H₂ in these models is $\sim 10^{-3}$. Our models also provide predictions for the ortho-to-para ratios of NH₂ and NH₃ of ~ 2.3 and ~ 0.7 , respectively. We conclude that the abundances of nitrogen hydrides in dark cloud conditions are consistent with the gas-phase synthesis predicted with our new chemical network.

Key words. astrochemistry – ISM: abundances – ISM: molecules

1. Introduction

Nitrogen-bearing species have commonly been observed in the interstellar medium (ISM) ever since the discovery of ammonia, the first polyatomic interstellar species, by Cheung et al. (1968). Nitrogenated species are useful probes of the physics and chemistry of the ISM over a broad range of conditions. Inversion lines of ammonia serve as temperature probes in molecular clouds (Ho & Townes 1983; Maret et al. 2009) and rotational lines of diazenylium (N₂H⁺) and its deuterated isotopologue, N₂D⁺, may be used at much higher densities ($n \sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Pagani et al. 2007; Crapsi et al. 2007). In the diffuse ISM, CN absorption lines allowed the first estimate of the CMB temperature (Thaddeus 1972). Owing to its sensitivity to Zeeman splitting and to its hyperfine structure, CN is also a powerful tool for measuring the line-of-sight magnetic field intensity in dense regions (Crutcher 2012).

The reservoir of nitrogen in molecular clouds is still controversial, but is expected to be gaseous, either in atomic or molecular forms. Atomic nitrogen in the diffuse ISM is observed through absorption lines in the UV (Nieva & Przybilla 2012). Searches for the N₂ molecule in interstellar space have been unfruitful until its first detection in the far-ultraviolet

by Knauth et al. (2004), in absorption against the background star HD 124314. The derived column density of N₂, $4.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, is several orders of magnitude lower than that of atomic nitrogen ($2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), indicating that nitrogen is mainly atomic. The total visual extinction is 1.5 mag or $N_{\text{H}} = 2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (assuming standard grain properties), leading to abundances, with respect to hydrogen nuclei, of 7.2×10^{-5} and 1.6×10^{-8} for atomic and molecular nitrogen, respectively. The column density of N₂ is also about one order of magnitude higher than the predictions of Li et al. (2013) for translucent clouds, which take the photo-dissociation of N₂ into account. Strong discrepancy between observations and model predictions suggests that nitrogen chemistry in such diffuse-to-translucent environments remains poorly understood.

In dense molecular clouds, where hydrogen is molecular, the situation is even worse, because NI and N₂ are not observable directly. Constraints on their abundances are thus only indirect. In dense clouds, N₂H⁺, a direct chemical product of N₂, has been observed by Womack et al. (1992) and Maret et al. (2006), who concluded that atomic N is most likely the dominant reservoir of nitrogen. In addition, in prestellar cores with gas densities $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$, Hily-Blant et al. (2010b) derived an upper limit on the gas-phase abundance of atomic nitrogen which suggested that nitrogen may be predominantly hidden in ices coating dust grains. More recently, Daranlot et al. (2012) have found that

^{*} Appendices are available in electronic form at <http://www.aanda.org>

gaseous nitrogen is mostly atomic in dense clouds, but that the dominant reservoir of nitrogen is indeed in the form of ammonia ices at the surface of dust grains. Nevertheless, as stressed by these authors, the predicted amount of icy ammonia is larger than what is observed in dark clouds and much larger than what is observed in comets. From the above, one can safely consider that the question of the reservoir of gaseous (and solid) nitrogen in dark clouds still remains an open issue.

In recent years, additional observations have challenged our understanding of the first steps of the chemistry of nitrogen (e.g. Hily-Blant et al. 2010b; Persson et al. 2012). By first steps we here refer to the synthesis of the smallest N-bearing molecules. One such discrepancy between observations and models is shown by the CN:HCN abundance ratio towards several starless dark clouds, the value of which is underpredicted in the models of Hily-Blant et al. (2010b). Another concern is the HCN:HNC abundance ratio. These two isomers are the products of the dissociative recombination (hereafter denoted DR) of HCNH^+ , with equally measured branching ratio (Mendes et al. 2012). The predicted abundance ratio HCN:HNC is thus expected to be close to unity (Herbst et al. 2000). Observed ratios, however, show a large scatter around unity (Hirota et al. 1998) that may reflect different chemical routes to these molecules.

Another fundamental question is how ammonia is formed in dense clouds. Le Boulrot (1991) suggested that the gas-phase synthesis through the $\text{N}^+ + \text{H}_2$ reaction, followed by hydrogen abstractions and DR reactions, was efficient enough to reproduce the observed amounts. Very recently, however, Dislaire et al. (2012) have revisited the experimental data available for the $\text{N}^+ + \text{H}_2$ reaction. The new rate is significantly lower, and it falls below the critical value inferred by Herbst et al. (1987) to explain the observed abundances of ammonia. The efficiency of the gas-phase synthesis of ammonia versus the hydrogenation of atomic nitrogen on the surfaces of dust grains remains an open question (e.g. Tielens & Hagen 1982; D'Hendecourt et al. 1985; Charnley & Rodgers 2002; Hidaka et al. 2011). Observational constraints on the amount of ammonia locked into ices coating dust grains are rare, because the N-H vibrational feature at $2.95 \mu\text{m}$ is heavily obscured by the $3 \mu\text{m}$ deep water-ice bands. However, observations of NH_3 ices in young star formation regions indicate that an abundance of 5% relative to water seems to be a reasonable value (Bottinelli et al. 2010). Up to now, N_2 ices have not been detected in dense regions (Sandford et al. 2001). Perhaps related to the ammonia issue is a new constraint based on the abundance ratios of nitrogen hydrides $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3$ towards the Class 0 protostar IRAS 16293-2422, obtained with the HIFI (Heterodyne Instrument for the Far-Infrared) instrument onboard the *Herschel* satellite in the framework of the CHES key programme (Ceccarelli et al. 2010). The absorption lines arising from the low-lying rotational levels of these hydrides lead to abundance ratios $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3 = 5:1:300$. These abundance ratios could not be reproduced by model calculations in dark gas at a temperature of 10 K and a gas density of 10^4cm^{-3} (Hily-Blant et al. 2010a). Last, in diffuse-to-translucent environments, *Herschel*/HIFI observations of the ortho and para forms of ammonia indicate an ortho-to-para ratio of ~ 0.7 that could not be explained with the standard nitrogen chemistry (Persson et al. 2012).

The present paper is devoted to the chemistry of nitrogen in dense regions of the ISM that are efficiently shielded from ultraviolet photons by the dust and molecular hydrogen. One major difficulty for progress on the issue of nitrogen chemistry in the dense ISM is that neither N nor N_2 are observable. Determination of their abundances thus relies on observations of

trace nitrogen-containing molecules. Chemical models are then essential. Such carriers usually include NH_3 , CN, HCN, HNC, and N_2H^+ , together with ^{13}C , D, and ^{15}N isotopologues, and to a lesser extent NO. For the major isotopologues, the typical abundances with respect to the total H nuclei are $\approx 10^{-10}$ – 10^{-9} , except for NO, whose abundance may be as high as 10^{-8} (Suzuki et al. 1992; Gerin et al. 1992; Akyilmaz et al. 2007; Hily-Blant et al. 2010b; Padovani et al. 2011).

Chemical models allow predictions to be made for the abundances of chemical species under specified physical conditions (for a review, see Wakelam et al. 2010). Time-dependent models follow the abundances with time, until the steady state is eventually reached. In the ISM, however, the steady state does not coincide with the thermodynamical equilibrium, and models should thus solve the time-dependent chemical and physical equations in a self-consistent fashion (e.g. Tassis et al. 2012). However, a full coupling, e.g. including the impact of the chemical abundances on the thermodynamical state of the gas through radiative transfer, remains beyond current numerical capabilities. Simplifications must be made, such as adopting analytical prescriptions for the time evolution of the gas physical conditions (Bergin & Langer 1997; Flower et al. 2005). Regarding the chemical processes, the cornerstone of any chemical model is really the network of chemical reactions that describe the formation and destruction of the chemical species. The determination, either theoretically or experimentally, of the kinetic rates of these reactions at the low temperatures prevailing in the diffuse, translucent, and dense ISM (5–80 K) is extremely time-demanding. This task is simply out of reach for the few thousand reactions involved in current chemical networks. It is thus crucial to identify the key reactions whose rates have a major effect on the chemistry (Wakelam et al. 2010, 2012).

In recent years, to meet the above challenges, rate constants for several key reactions involved in the chemistry of interstellar nitrogen have been computed (e.g. Jorfi et al. 2009; Jorfi & Honvault 2009) and measured (e.g. Bergeat et al. 2009; Daranlot et al. 2011, 2012) down to ~ 10 and ~ 50 K, respectively. These challenges also triggered theoretical investigations. Separate collisional rates were computed for HCN and HNC with H_2 by Sarrasin et al. (2010). They show, in particular, very different rates for the (1–0) rotational transition. Using those new rates, Padovani et al. (2011) derived an abundance ratio $\text{HCN}:\text{HNC} \approx 1$ in three starless cores, in agreement with model predictions, suggesting that the current chemical route to HCN and HNC is consistent with observations. Further observations are, however, needed to put this result on a firmer basis.

A theoretical investigation of the ortho-para chemistry of ammonia in the cold ISM was done by Rist et al. (2013). They calculated separate branching ratios for the hydrogen abstractions and DR reactions leading to the ortho and para forms of nitrogen hydrides, taking nuclear spin selection rules into account. With these new rates and the new chemical network fully described in this paper, Faure et al. (2013) showed that the ortho-to-para ratio of ~ 0.7 for ammonia, observed by Persson et al. (2012), is in fact consistent with gas-phase chemistry in a para-enriched H_2 gas. In this model the anomalous values of the ortho-to-para ratios of nitrogen hydrides are a consequence of the low ortho-to-para ratio of H_2 , and result from the conservation of nuclear spin in chemical reactions. In a similar fashion, Dislaire et al. (2012) show that the $\text{NH}:\text{NH}_2$ abundance ratio in the envelope of IRAS 16923-2422 can be reproduced only for an ortho-to-para ratio of $\text{H}_2 \approx 10^{-3}$.

These recent experimental and theoretical results motivated the present work aimed at presenting a new network

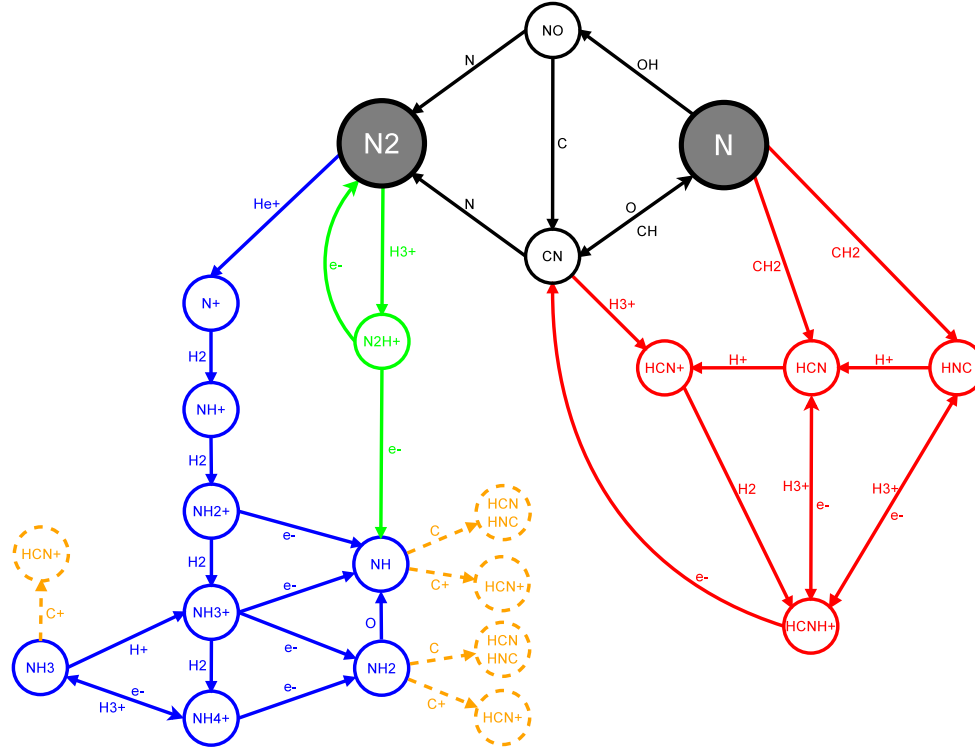


Fig. 1. Principal gas-phase reactions involved in the first stages of nitrogen interstellar chemistry in dark clouds. Nitrogen hydrides (blue, left) and nitriles (red, right) have been clearly separated. The main formation route of NH is highlighted (green). Chemical pathways from nitrogen hydrides to nitriles, which are efficient at specific C/O ratio ranges, are also represented (dashed yellow). Adapted from Hily-Blant et al. (2013a).

of the nitrogen chemistry in dense clouds, thus superseding the classical networks of Herbst & Klemperer (1973) and Pineau des Forêts et al. (1990). This work puts special emphasis on nitrogen hydrides for which the ortho and para forms are treated self-consistently along with the ortho and para forms of H_2 . The outline of the paper is as follows. In Sect. 2, we present our new nitrogen network. Section 3 describes our model calculations, with in particular, a discussion of initial abundances. Results and comparisons with *Herschel* observations of nitrogen hydrides are the subject of Sect. 4. Section 5 summarises our new findings and suggests further lines of investigation.

2. Chemical network

2.1. General considerations

The formation of nitrogen hydrides (NH , NH_2 , and NH_3) is similar to that of carbon and oxygen hydrides, but has a different origin. First, unlike carbon, N^+ is not available directly because the ionisation potential of N (14.53 eV) is greater than that of H. In addition, the reaction $N + H_3^+ \rightarrow NH^+ + H_2$ – whose analogue is responsible for the production of CH^+ and OH^+ in dark gas – is endothermic because the proton affinity of N (3.55 eV) is lower than that of H_2 (4.38 eV). The alternative exothermic pathway, $N + H_3^+ \rightarrow NH_2^+ + H$, shows a high activation energy (Herbst et al. 1987). As a result, in the current understanding of nitrogen chemistry, the production of N^+ results from molecular nitrogen reacting with He^+ . This reaction is found to be more efficient than the direct cosmic-ray ionisation of atomic nitrogen. Once N^+ is formed, rapid hydrogen-abstraction reactions initiated with



lead to the NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , and NH_4^+ ions that, by dissociative recombinations, generate the formation of neutral nitrogen hydrides (see Fig. 1).

In addition, because the proton affinity of molecular nitrogen is 5.12 eV, the reaction of N_2 with H_3^+ yielding N_2H^+ is exothermic and proceeds at a significant rate. The DR of N_2H^+ then leads to NH . The formation of nitrogen hydrides has accordingly its origin in N_2 . On the other hand, nitriles (such as HCN) derive from atomic nitrogen, through ion-neutral reactions with CH_2^+ and CH_3^+ . The formation of nitrogen hydrides is therefore a relatively slow process compared to carbon and oxygen hydrides, precisely because the first step involves the synthesis of molecular nitrogen, which is thought to proceed through neutral-neutral reactions (Pineau des Forêts et al. 1990; Hily-Blant et al. 2010b):



and



We anticipate that in those instances where the C/O gas-phase elemental abundance ratio is lower than unity, reaction (5) is expected to dominate the formation of CN over reaction (4).

Reaction (1) consequently appears to be a key reaction for the synthesis of nitrogen hydrides. In fact, it was studied in detail by Le Bourlot (1991), who derived separate rates for the reaction with ortho- and para- H_2 (denoted $H_2(o)$ and $H_2(p)$, respectively, in the remainder of the text). The reaction with $H_2(p)$ was assumed to occur with a 170 K activation energy, while being barrierless with $H_2(o)$, which makes the rate of reaction (1)

strongly dependent on the ortho-to-para ratio of H_2 (denoted o/p (H_2) hereafter). More recently, Dislaire et al. (2012) have revised those rates (see Table B.1) using available experimental data (Marquette et al. 1988; Gerlich 1993) for $\text{H}_2(\text{p})$, normal- H_2 (i.e. o/p (H_2) = 3:1), and $\text{H}_2(\text{p})$ containing admixtures of $\text{H}_2(\text{o})$, leading to a rate at 10 K typically two orders of magnitude lower than in Le Bourlot (1991). In particular, for o/p (H_2) $\lesssim 10^{-2}$, the new rate is below the critical value of $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ required to account for the observed amounts of gas-phase ammonia (Herbst et al. 1987). Nevertheless, Dislaire et al. (2012) could reproduce the abundance of ammonia observed towards IRAS 16293-2422, provided the total C/O gas-phase abundance ratio was lower than 0.4. Recent measurements by Zymak et al. (2013) have confirmed the rate used by Dislaire et al. (2012), although issues related to the fine-structure relaxation of N^+ deserve further experimental and theoretical studies. Dislaire et al. (2012) also show that a branching ratio $< 10\%$ for the channel of $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{e}^-$ leading to NH is sufficient to reproduce the observed amount of NH. The abundance of NH is thus independent of the o/p (H_2), unlike NH_2 and NH_3 , which proceed from reaction (1). One consequence is that the $\text{NH}:\text{NH}_2$ abundance ratio depends on the o/p (H_2). Using the $\text{NH}:\text{NH}_2$ abundance ratio, Dislaire et al. (2012) could finally determine an o/p (H_2) of $\approx 10^{-3}$. However, these authors did not explicitly treat the formation of $\text{H}_2(\text{o})$ and $\text{H}_2(\text{p})$.

In the following, we discuss the new reaction rates that have been implemented to self-consistently model the formation of nitrogen hydrides of $\text{H}_2(\text{o})$ and $\text{H}_2(\text{p})$. This new network is an updated version of the gas-phase network of Flower et al. (2006a), as detailed below.

2.2. The ortho-to-para ratio of H_2

The o/p (H_2) plays a significant role in the chemistry of nitrogen hydrides, making it important to understand the processes that may affect its value, in order to self-consistently model the chemistry. As H_2 is not directly observable in the cold gas, its o/p (H_2) ratio derives from indirect measurements (e.g. Troscompt et al. 2009, and references therein). An upper limit of 0.01 has been proposed by Pagani et al. (2009) to explain the large deuteration fraction of N_2D^+ in cold cores. Values consistent with this upper limit were predicted by the models of Flower et al. (2006b), with o/p (H_2) $\approx 10^{-3}$. Molecular hydrogen is assumed to form on dust grain surfaces (Hollenbach & Salpeter 1971), in a strongly exothermic reaction ($\approx 4.5 \text{ eV}$) such that the outgoing $\text{H}_2(\text{o})$ and $\text{H}_2(\text{p})$ should be in the ratio 3:1, imposed by their nuclear spin statistical weights. This corresponds to the maximum value permitted under thermal equilibrium. At temperatures lower than 100 K, only the first rotational levels of $\text{H}_2(\text{p})$ and $\text{H}_2(\text{o})$ (lying 170.5 K above $\text{H}_2(\text{p})$) are populated significantly, and the equilibrium value of o/p (H_2) is given by the usual *low-temperature* approximation

$$\text{o/p}(\text{H}_2) = 9 \exp(-170.5/T). \quad (7)$$

In the ISM, the characteristic timescale for radiative spontaneous spin flip from $J = 1$ of $\text{H}_2(\text{o})$ to $J = 0$ of $\text{H}_2(\text{p})$ is $\approx 10^{13} \text{ yr}$ (Raich & Good 1964; Pachucki & Komasa 2008), much longer than the lifetime of molecular clouds. As a consequence, the ortho and para forms may be viewed as two different chemical species, and gas-phase conversion from one form to the other is expected to take place only through ion-neutral reactions between H_2 and protonated ions (Dalgarno et al. 1973; Crabtree et al. 2011). In a

general fashion, these reactions can be written as



where XH^+ stands primarily for H^+ , H_3^+ , and HCO^+ . If both exchange reactions proceed much more rapidly than the formation of H_2 on grains, the o/p (H_2) is expected to tend towards a value imposed by the detailed balance relation between the rates of reactions (8)–(9) that is the thermal value of Eq. (7). In contrast, if the formation rate on dust grains is much faster than any of the two exchange reactions, the o/p (H_2) value will stay equal to 3:1. As said previously, there is some evidence that the o/p of H_2 significantly deviates from both 3:1 and the thermodynamical value of $\approx 3 \times 10^{-7}$ at 10 K. This indicates that certain conversion processes do take place on timescales comparable to or even shorter than the formation process on dust grains.

The gas-phase conversion between $\text{H}_2(\text{o})$ and $\text{H}_2(\text{p})$ has received particular attention in the past few years. We have therefore adopted the most recent theoretical results summarised in Table B.1. In particular, the conversion through reactions with protons has been computed by Honvault et al. (2011, 2012) using state-to-state quantum time-independent calculations. Exchange reactions with H_3^+ have been studied using a state-to-state micro-canonical statistical method by Hugo et al. (2009). The $\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ reaction was also studied experimentally below 100 K by Grussie et al. (2012), confirming the micro-canonical model. The rates of Hugo et al. (2009) are available for temperatures below 50 K, restricting the validity of our network to this low-temperature range.

In addition to the formation of H_2 on grains and to the ortho-to-para exchange reactions between H_2 and protonated ions, the formation and destruction of the H_3^+ ion also play an important role in setting the o/p(H_2) value. We have therefore updated the rate coefficients and branching ratios for the reaction $\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ and the dissociative recombination $\text{H}_3^+ + \text{e}^-$. To this aim, we have combined the most recent theoretical and experimental values of the overall rate coefficients with the Oka's formalism (Oka 2004) to derive the nuclear spin branching ratios. Briefly, this formalism accounts for the selection rules that result from conserving the nuclear spin of identical nuclei. The approach of Oka (2004) is based on angular momentum algebra applied to the total nuclear spins of the reactants. For each allowed nuclear spin of the intermediate complex, the distribution of product states is deduced from the nuclear-spin conservation for the reverse reaction. Full details can be found in Oka (2004). It should be noted that these pure nuclear spin branching ratios are applicable to processes in which many rotational states of the products are populated, in particular exothermic reactions. In this work, these branching ratios were used for strongly exothermic ion-molecule and DR reactions where the products are expected to form rotationally hot, along with full proton scrambling. The corresponding new rate coefficients are listed in Tables B.1 and B.2. We note that most measurements have no temperature dependence since they were only performed at room temperature.

Very recently, Faure et al. (2013) have shown that these new rates do not significantly change the o/p (H_2) at steady state with respect to the results of Flower et al. (2006b). A constant o/p (H_2) of $\sim 10^{-3}$ was thus found below 15 K. Above this temperature, the o/p (H_2) was shown to converge towards the thermal value, as expected from the competition between the H_2 formation on grains and the exchange reactions with protonated ions. This point will be further discussed elsewhere.

2.3. Atomic to molecular nitrogen conversion

As previously mentioned in Sect. 2.1, the atomic-to-molecular conversion is the first step towards synthesis of nitrogen hydrides in dark clouds. The rates of reactions (2)–(6) have been uncertain at low temperatures, and in particular the existence of low activation energy (≈ 20 K) has been suggested by the CN:NO abundance ratio (Akyilmaz et al. 2007). The rates for the NO+N and CN+N reactions have been revisited experimentally by Daranlot et al. (2011, 2012) using the CRESU technique down to temperatures of ≈ 50 K and further extrapolated down to 10 K. The new rates implemented in our network are summarised in Table B.3. We note that these rates present positive and negative temperature dependences (see Table B.3) and that they all lie between $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 10 K. These radical-neutral reactions are therefore moderately fast, but they provide the main routes in converting N to N_2 . The typical chemical timescales of nitrogen chemistry are discussed below.

2.4. Nitrogen hydrides synthesis

As previously emphasised, the o/p (H_2) has a strong effect on the chemistry of nitrogen hydrides. To take the o/p (H_2) into account self-consistently, some care must be taken in the dissociative recombinations of ionic nitrogen hydrides, $\text{NH}_n^+ + e^-$ ($n = 3, 4$), since these reactions produce $\text{H}_2(\text{o})$ and $\text{H}_2(\text{p})$, in amounts that depend on the nuclear spin branching ratios. The associated hydrogen abstractions $\text{NH}_n^+ + \text{H}_2$ ($n = 0-3$) are also crucial in driving the nuclear spin distributions. The corresponding branching ratios were determined by Rist et al. (2013) using Oka's formalism discussed above and assuming full scrambling. These branching ratios were found to be significantly different from those derived by Flower et al. (2006a). In this pioneering study, where the conservation of the total nuclear spin angular momentum was included, the branching ratios were indeed derived from simple statistical considerations without recourse to the angular momentum rules of Oka (2004; see also Sipilä et al. 2013, for a recent similar work). The new branching ratios derived by Rist et al. (2013) were employed very recently by Faure et al. (2013) in their work on the o/p of ammonia in the cold interstellar gas.

It should be noted that interconversion processes between the nuclear states of ionic hydrides, of the form $\text{NH}_n^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_n^+ + \text{H}_2$ ($n = 2-4$), are ignored in this work. Indeed, these proton scrambling reactions were studied experimentally using deuterated analogues, and H-D exchanges were not observed, setting small upper limits for the rate coefficients (see the discussion in Faure et al. 2013). In addition, Faure et al. (2013) explicitly studied the $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$ thermalisation reaction and showed that this reaction must be negligible in order to explain the observed non-thermal o/p of NH_3 (~ 0.7). Crucial, too, is the branching ratio of the DR of N_2H^+ . As emphasised by Dislaire et al. (2012), the channel leading to NH was pivotal in explaining the observed NH:NH₂ ratio that is greater than unity. These authors show that a branching ratio lower than 10% is sufficient, and recent storage ring measurements by Vigren et al. (2012) confirm this value, with a branching ratio of $7^{+2}_-4\%$. Branching ratios for the DR of the NH_n^+ ($n = 2-4$) ions are taken from Mitchell (1990), Thomas et al. (2005), Jensen et al. (2000), and Öjekull et al. (2004) (see Table B.2), following Hily-Blant et al. (2010a).

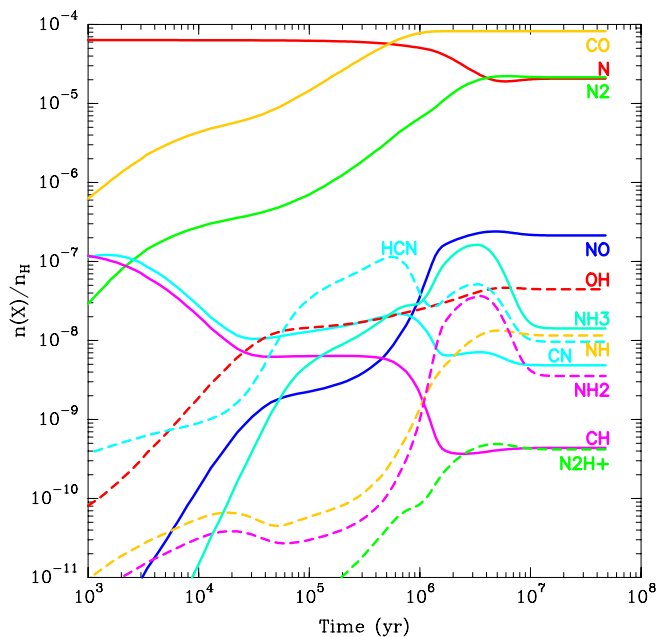


Fig. 2. Time evolution of the abundances of the main nitrogenated species and species involved in the N-to- N_2 conversion. For this particular model (our best model), the total gas-phase abundance ratio C/O is 0.8 and the total gas-phase abundance of sulphur is 8.0×10^{-8} .

We summarise, in Tables B.1–B.3, all the updates and improvements from the Flower et al. network, including the ortho- and para-forms of hydrogen and nitrogen species¹.

3. Modelling

3.1. General description

The complete network contains 104 species (see Table 1) and 917 reactions. The physical conditions, which are fixed, are typical of dark clouds: the gas has a constant number density of hydrogen nuclei $n_{\text{H}} = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$ of 10^4 cm^{-3} , shielded from the UV photons by ten magnitudes of visual extinction, and the kinetic temperature is kept constant at 10 K. Ionisation is driven by cosmic rays, with secondary photons included, and the ionisation rate of hydrogen is $\zeta = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$, a standard value usually attributed to dense regions (Prasad & Huntress 1980; Caselli et al. 1998; Wakelam et al. 2005). The processes involving dust grains are charge exchange, DR reactions, and the formation of H_2 . We adopt a single dust grain radius of $0.1 \mu\text{m}$, following Walmsley et al. (2004), satisfying a dust-to-gas mass ratio of 1%. The abundances of all species are followed with time, until a steady state is reached. A typical illustrative result is shown in Fig. 2.

Even though we compute the time evolution of all the abundances, we focus our analysis on the steady state, which is reached typically after ~ 1 Myr for carbon- and oxygen-bearing species, $\sim 3-5$ Myr for NO, N_2H^+ , and NH, and after ~ 10 Myr for nitrogen-bearing species (see Fig. 2). We note that these timescales are probably upper limits since they correspond to initial conditions where all elements (except hydrogen) are in atomic form. As mentioned earlier, nitrogen hydrides are late-time species, a consequence of the slow neutral-neutral reactions needed to build N_2 . The timescale of 10 Myr is longer than

¹ The full chemical network is available on request to pierre.hily-blant@obs.ujf-grenoble.fr

Table 1. The 104 gas-phase chemical species considered in our network.

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--|-------------------------------|
| H | H ₂ (p) | H ₂ (o) | He | C | CH | CH ₂ | CH ₃ | CH ₄ | O | O ₂ | OH | H ₂ O | CO |
| CO ₂ | C ₂ | C ₂ H | C ₂ H ₂ | C ₃ | C ₃ H | C ₃ H ₂ | CH ₃ OH | H ₂ CO | HCO ₂ H | N | NH | NH ₂ (p) | NH ₂ (o) |
| NH ₃ (p) | NH ₃ (o) | CN | HCN | HNC | N ₂ | NO | S | SH | H ₂ S | CS | SO | SO ₂ | OCS |
| Mg | Fe | H ⁺ | H ₂ ⁺ (p) | H ₂ ⁺ (o) | H ₃ ⁺ (p) | H ₃ ⁺ (o) | He ⁺ | C ⁺ | CH ⁺ | CH ₂ ⁺ | CH ₃ ⁺ | CH ₄ ⁺ | CH ₅ ⁺ |
| O ⁺ | O ₂ ⁺ | OH ⁺ | OD ⁺ | H ₂ O ⁺ | H ₃ O ⁺ | CO ⁺ | HCO ⁺ | HCO ₂ ⁺ | C ₂ ⁺ | C ₂ H ⁺ | C ₂ H ₂ ⁺ | C ₂ H ₃ ⁺ | C ₃ ⁺ |
| C ₃ H ⁺ | C ₃ H ₂ ⁺ | C ₃ H ₃ ⁺ | N ⁺ | NH ⁺ | NH ₂ ⁺ (p) | NH ₂ ⁺ (o) | NH ₃ ⁺ (p) | NH ₃ ⁺ (o) | NH ₄ ⁺ (p) | NH ₄ ⁺ (m) | NH ₄ ⁺ (o) | CN ⁺ | C ₂ N ⁺ |
| HCN ⁺ | H ₂ CN ⁺ | H ₂ NC ⁺ | N ₂ ⁺ | N ₂ H ⁺ | NO ⁺ | HNO ⁺ | S ⁺ | SH ⁺ | H ₂ S ⁺ | H ₃ S ⁺ | CS ⁺ | HCS ⁺ | SO ⁺ |
| HSO ⁺ | HSO ₂ ⁺ | HOCS ⁺ | Fe ⁺ | C ₄ H ⁺ | C ₆ H ⁺ | | | | | | | | |

Notes. (o), (p), and (m) stand for ortho, para, and meta states respectively.

the gravitational free-fall timescale of ~ 0.5 Myr but comparable to the ambipolar diffusion timescale of ~ 10 Myr at a density of 10^4 cm^{-3} (Tassis & Mouschovias 2004; Bergin & Tafalla 2007). Indeed, in their chemical models of collapsing cores, Tassis et al. (2012) also considered delay times (before collapse starts) up to 10 Myr.

Another assumption of our model is that freeze-out, which occurs on a typical timescale of $\sim 10^{10}/n_{\text{H}}$ yr (Bergin & Tafalla 2007), is not considered during the time evolution of the gas, although observations show depletion of several species in pre-stellar cores (e.g. Tafalla et al. 2004). However, observations also show that an important fraction of molecular species remains in the gas phase, such that desorption mechanisms are required (Hasegawa & Herbst 1993). Those are highly uncertain and depend critically on binding energies of the adsorbed species. Nevertheless, molecular mantles are observed in the core of dense dark clouds (Whittet et al. 1983; Boogert et al. 2011), indicating that molecular condensation on grains occurs efficiently. This effect is crudely accounted for in our model by adopting initially depleted elemental abundances in the gas phase. We also note that although steady state is rather unlikely, both steady-state and time-dependent modelling have their own limitations. Time-dependent calculations depend critically on the assumed initial abundances, which are poorly known, whilst steady-state models do not. In addition, focussing on the steady state does not prevent identifying key reactions and general trends, while avoiding the uncertainties described above.

3.2. Elemental abundances

The choice of the gas-phase elemental abundances is not a trivial task, nonetheless, and the abundances of the elements strongly influence the chemical state of the gas. One example is the relative amount of carbon and oxygen, which is known to strongly affect the chemistry (van Dishoeck & Blake 1998; Le Bourlot et al. 1995). For most of the elements, including nitrogen, we follow Flower et al. (2005), who have estimated gas-phase elemental abundances by combining observational constraints from the diffuse ISM and infrared signatures of ices (Gibb et al. 2000), and assuming the composition for the refractory core of dust grains. Nevertheless, the abundances of carbon, oxygen, and sulphur deserve special attention.

The elemental gas-phase abundance of sulphur, noted $[S]_{\text{tot}}$, is very poorly constrained. It can vary by almost three orders of magnitude if we consider the range delimited by the so-called *low metal abundance* and *high metal abundance* cases defined originally by Graedel et al. (1982). The first category is suggested by the low electron abundance in dense clouds and

may be more representative of the chemistry in such environments, whilst the second category reflects the standard ζ Oph sightline. Further studies of dense dark clouds have corroborated the *low metal* sulphur gas-phase abundance, even where elemental carbon, oxygen, and nitrogen are depleted by only factors of a few (Ruffle et al. 1999). In the well studied TMC-1 and L183 dark clouds, Tieftrunk et al. (1994) found that the sum of all detected S-bearing molecules represents only 0.1% of the elemental sulphur solar abundance $[S]_{\text{tot}} \approx 1.5 \times 10^{-5}$ (Przybilla et al. 2008; Asplund et al. 2009). In the following, we have applied depletion factors from the gas phase of 200, 20, and 2, or abundances with respect to H nuclei of 8.0×10^{-8} , 8.0×10^{-7} , and 8.0×10^{-6} , respectively.

The reference cosmic abundance for oxygen is 575 ppm (Przybilla et al. 2008). Based on 56 diffuse sightlines, Cartledge et al. (2004) have shown that the gas-phase abundance of oxygen decreases with increasing sightline mean density, reflecting the uptake of oxygen in silicate and oxides into grain cores. They found an average gas-phase atomic oxygen abundance of 280 ppm for densities greater than 1.5 cm^{-3} , suggesting that up to 300 ppm of oxygen have been removed from the gas phase. This idea has been further developed by Whittet (2010), who performed a comprehensive oxygen budget up to densities $\sim 1000 \text{ cm}^{-3}$, and shows that ~ 100 ppm and ~ 120 ppm are locked into ices and silicates or oxides, respectively. Taking into account that ~ 50 ppm is in gaseous CO, it must be recognised that up to ~ 300 ppm of oxygen are in unknown carriers. The depletion of oxygen not accounted for by known carriers is also demonstrated by Nieva & Przybilla (2012) who compared the abundances derived by Cartledge et al. with their *Cosmic Abundance Standard* based on B-stars.

Depletion of carbon is surprisingly not well constrained (see e.g. Fig. 5 of Jenkins 2009), essentially for observational limitations. In addition, the column densities derived so far in the literature may overestimate the amount of gas-phase carbon, because of an underestimated oscillator strength for the CII transition at 2325 \AA (Sofia et al. 2011). The error could be up to a factor of two.

To reflect the large uncertainties in the gas-phase elemental abundances of carbon and oxygen, we decided to vary the carbon-to-oxygen gas-phase elemental abundance ratio, $[C]_{\text{tot}}/[O]_{\text{tot}}$, simply noted C/O hereafter. To do so, we have assumed a constant elemental abundance of carbon, $[C]_{\text{tot}} = 8.3 \times 10^{-5}$, and varied that of oxygen from 50 ppm to 280 ppm. The lower limit is imposed by gaseous CO, and the upper limit is taken from Cartledge et al. (2004). The corresponding range in C/O is 0.3 to 1.5. The upper value of 280 ppm implicitly requires that ~ 230 ppm of oxygen have been taken from the

Table 2. Gas-phase elemental abundances^a adopted in our model.

| Element | This work | Flower et al. (2005) |
|-----------------|--------------------|----------------------|
| He | 0.10 | 0.10 |
| C ^b | 8.3(−5) | 8.3(−5) |
| N ^b | 6.4(−5) | 6.4(−5) |
| O | 5.5(−5) to 2.8(−4) | 1.2(−4) |
| S ^c | 8.0(−8) to 8.0(−6) | 6.0(−7) |
| Fe ^b | 1.5(−9) | 1.5(−9) |

Notes. ^(a) Fractional abundances relative to total H nuclei. Numbers in parentheses are powers of 10. ^(b) The elemental abundances of gas-phase nitrogen, carbon, and iron are taken from Flower et al. (2005). ^(c) The lower value of the total gas-phase elemental abundance of S is taken from the “low metal” case of Graedel et al. (1982).

various reservoirs (solid, ices, unknown carriers) and released in the gas phase by some unspecified processes. Our strategy is therefore analogous in some respects to the one adopted by Terzieva & Herbst (1998) and Tassis et al. (2012), who considered a similar range of elemental C/O ratios. However, the main difference with our model is that we do not consider gas-grain processes apart from charge exchange with grains and H₂ formation, such that the total amount of gas-phase carbon and oxygen remain constant during the time evolution. For each value of C/O, three models, corresponding to the three sulphur abundances discussed above, were performed. The initial gas-phase elemental abundances are summarised in Table 2.

4. Results

4.1. Influence of the C/O ratio

The steady-state abundances of several nitrogenated species, together with chemically related species, are shown in Fig. 3, as a function of the elemental C/O gas-phase abundance ratio, for three sulphur abundances. We first focus on the *low metal* sulphur abundance (left panel). For all values of C/O, atomic and molecular nitrogen are the most abundant species, except at high C/O, where CN becomes more abundant than N. Our model predicts that, at low and high C/O, molecular nitrogen is the dominant carrier of nitrogen. Oxygen-bearing species such as NO and OH see their abundance decreasing with increasing C/O, by 2 to 5 orders of magnitude. This is a consequence of the decreasing total amount of oxygen available in the gas-phase. In contrast, the abundances of CN and CH increase by the same amount. Nevertheless, for the latter species, this is not due to an increase in the total amount of carbon, but to an increase in the amount of carbon available in the gas phase, since less carbon is locked into the very stable CO molecule. The turning point between the low- and high-C/O regimes occurs around 0.9. In this intermediate regime ($0.8 \leq C/O \leq 1.0$), molecular nitrogen is no longer the main reservoir of nitrogen because OH and CH, which ensure the conversion from N to N₂, are two orders of magnitude less abundant. The above reasoning remains true for a total gas-phase sulphur abundance of 8.0×10^{-7} , although the mid-C/O regime now extends up to 1.1. At an even higher total gas-phase abundance of sulphur, the high-C/O regime in which $N:N_2 < 1$ is not recovered.

The evolution of nitrogen hydrides with C/O is not uniform. For sulphur abundances up to 8.0×10^{-7} , the NH abundance varies by less than an order of magnitude over the whole range of the C/O ratio, in sharp contrast with NH₂ whose abundance

decreases from 10^{-8} in the low-C/O regime to 10^{-10} in the high-C/O regime. The abundance of ammonia is a few 10^{-8} in both the low- and high-C/O regimes, but drops to 10^{-9} in the mid-C/O regime. When $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-6}$, the behaviour of [NH] is similar to that of [NH₂], and drops by more than an order of magnitude from the low- to high-C/O regimes. For ammonia, the same trend holds, but unlike [NH] or [NH₂], [NH₃] manages to increase with C/O, although not recovering its value of the low-C/O regime.

We here provide explanations for the observed abundance behaviours, focussing on the *low metal* sulphur abundance case. The evolution with C/O of the balance between N and N₂ is explained by the fact that as C/O increases, more oxygen and less carbon – relative to the total – are locked into CO. Therefore, there is less oxygen available in the gas phase, and the abundances of NO and OH drop. The contrary holds true for carbon: there is more CH and CN. Since the N-to-N₂ conversion proceeds through NO and/or CN, this explains the peak of N:N₂ ratio for C/O ~ 1. As a consequence, the modelled abundances of all nitrogen hydrides, which strongly depend on the conversion of N into N₂, decrease at C/O ~ 1. However, that ammonia recovers its low-C/O abundance at high C/O, when NH and NH₂ do not, stems from the fact that these two radicals are primarily destroyed by reactions with atomic carbon, while ammonia is not. Reaction of NH with neutral carbon forms CN, and NH₂ + C produces HCN and HNC. On the other hand, NH₃ is not destroyed by neutral carbon but by H₃⁺ (whose abundance does not strongly depend on C/O), HCO⁺, and C⁺. As a consequence, in the high-C/O regime, the large amount of carbon not locked into CO enhances mostly the destruction of NH and NH₂. At the same time, the N-to-N₂ conversion restarts through CN, and the formation of ammonia increases.

4.2. Influence of the sulphur abundance

We now further analyse the influence of the total sulphur abundance on the steady-state abundances of nitrogen hydrides. As shown in the top panels of Fig. 3, models with $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$ and 8.0×10^{-7} are very similar, and the only change is the broadening of the mid-C/O regime mentioned above. For $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-6}$, CN and CH abundances drop by more than an order of magnitude at high C/O, whereas those of NO and OH increase.

The broadening of the mid-C/O regime as $[S]_{\text{tot}}$ increases results from a combination of several chemical effects. As already mentioned, in this regime, characterised by $N:N_2 > 1$, the conversion from N to N₂ is weak, because of the low abundances of CH and OH. Comparing models with $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-7}$ and 8.0×10^{-6} , [CH] drops by about two orders of magnitude at high C/O, while [OH] is only marginally affected. Although [NO] increases by more than a factor 10, it remains 100 times less abundant than CN and does not compensate for the drop of [CN]. The net effect is a global decrease of the conversion partners. As a result, N remains more abundant than N₂ up to C/O = 1.5. Thus, the effect of $[S]_{\text{tot}}$ must be traced back to CH, through the reaction



which removes CH. A similar reaction holds for OH, but its abundance decreases only slightly. To understand this behaviour, we notice that OH is formed through the DR of H₃O⁺, the abundance of which decreases with $[S]_{\text{tot}}$. Indeed the ionisation potential of S (10.36 eV) is lower than that of H, and increasing

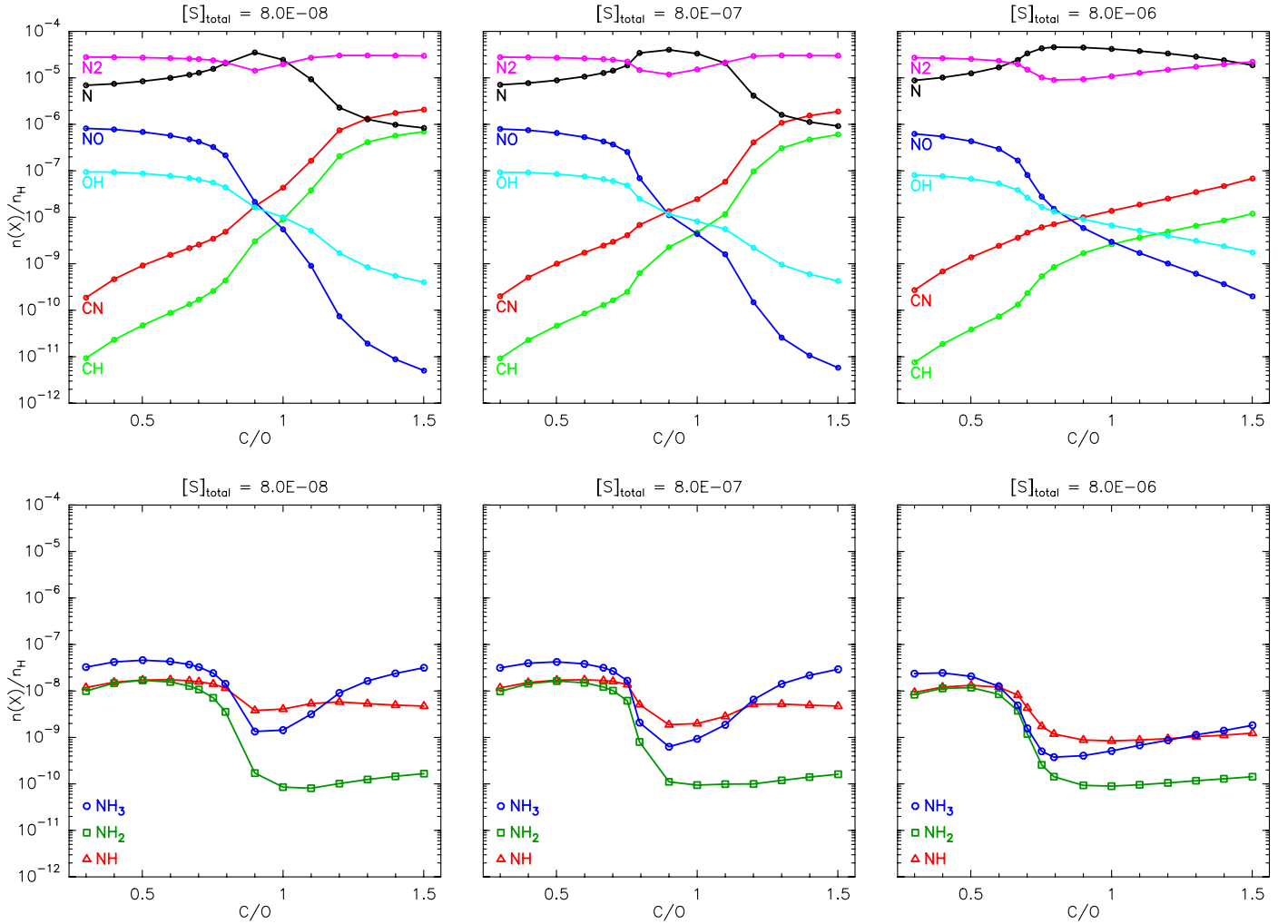


Fig. 3. Steady-state abundances of several nitrogen-bearing and nitrogen-chemistry related species, as a function of the gas-phase elemental abundance ratio of C/O, for three different values of gas-phase elemental abundance of sulphur (from left to right: $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$, 8.0×10^{-7} , 8.0×10^{-6}). C/O values include 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, and 0.67, which was the ratio employed in the previous studies of Flower et al. 2006. *Top panels:* molecules involved in the atomic-to-molecular conversion of nitrogen. *Bottom panels:* nitrogen hydrides.

$[S]_{\text{tot}}$ drives up the ionisation fraction. The resulting enhanced DR destruction of H_3O^+ thus compensates for the destruction of OH by S^+ . In the mid-C/O regime at low-to-intermediate sulphur abundances, there is such a combination of effects that both OH and CH remain too rare to ensure an efficient conversion of N into N_2 , leading to a well-defined C/O range in which $\text{N}:\text{N}_2 > 1$. In this parameter space, the enhanced destruction of CH by S^+ dominates the increase of atomic carbon in the gas phase, and the increase of H_3O^+ does not compensate for the destruction of OH by S^+ .

Regarding nitrogen hydrides, a variation from low-to-intermediate sulphur abundance does not change the abundances dramatically. This is not true when going from intermediate to high $[S]_{\text{tot}}$. At high C/O, [NH] drops by a factor of 5, while NH_2 is unaffected and remains at a very low abundance. The most dramatic change is that of $[\text{NH}_3]$, which drops by a factor of 20. This is due to the combination of the two reactions $\text{NH}_3 + \text{S}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{S}$ and $\text{NH}_3^+ + e^- \rightarrow \text{NH} + \text{H} + \text{H}$, which get greatly enhanced at high $[S]_{\text{tot}}$. Their net effect is to transfer nitrogen from ammonia to NH. Nevertheless, the latter sees its amount divided by a factor 5 because the destruction path $\text{NH} + \text{N}$ becomes important in the $\text{N}:\text{N}_2 > 1$ regime.

4.3. Comparison with observations

Before the launch of the *Herschel* space telescope, the only astronomical source where the three hydrides NH, NH_2 , and NH_3 were detected was Sgr B2, with the ratios $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3 \sim 1:10:100$ (Goicoechea et al. 2004). However, this line of sight encompasses a variety of physical conditions (e.g. shocks), and the $\text{NH}:\text{NH}_2:\text{NH}_3$ ratios measured in Sgr B2 may therefore not be representative of cold dense clouds. Recent *Herschel*/HIFI observations towards the solar-type protostar IRAS 16293-2422, however, allowed putting strong constraints on the nitrogen hydride chemistry in dark gas (Hily-Blant et al. 2010a; Bacmann et al. 2010).

IRAS 16293-2422 is situated deep within a high column density core in a filament of the ρOph cloud complex. From the results of extensive interferometric and single dish-mapping at centimetre, millimetre, and far-infrared wavelengths, detailed models of the physical structure of the source have been constructed (e.g. Crimier et al. 2010, and references therein). The region can be divided into four components: the ambient molecular cloud, the circumbinary envelope, the three protostellar sources A1, A2, and B, and the outflow components (see Loinard et al. 2013, and references therein). The total column density of

H₂ towards IRAS 16293-2422 is $\sim 2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}$ (van Dishoeck et al. 1995). In the most external part of the source where nitrogen hydrides are seen in absorption, the column density is necessarily much lower. Radiative transfer computations where we have coupled non-local thermodynamic equilibrium (non-LTE) calculations with a simple physical model of the source (see Appendix A) have shown that the absorbing region must have an H₂ density $\lesssim 10^4 \text{ cm}^{-3}$ (i.e. $n_{\text{H}} \lesssim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$), which corresponds not to the circumbinary envelope but to the ambient cloud (although the distinction is artificial since the density profile is continuous). For this component, the H₂ column density is rather uncertain but we adopted the value derived from C¹⁸O observations by van Dishoeck et al. (1995), $N(\text{H}_2) = 1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$. We note that Hily-Blant et al. (2010a) employed a different value, $N(\text{H}_2) = (5.5 \pm 2.5) \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$, based on an extrapolation of the Crimier et al. profile. The NH₃ column density derived by Hily-Blant et al. (2010a) was highly uncertain because, in contrast to NH and NH₂, the hyperfine structure was not resolved. Guessed excitation temperatures of 8–10 K were therefore employed within an LTE treatment. In the present work, non-LTE radiative transfer calculations for NH and NH₃ were performed, as described in Appendix A. The best agreement with the observations (see Fig. A.1) is obtained for a total ammonia column density of $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. The associated gas temperature is 11 K, which is fully consistent with standard dark cloud conditions. The spectrum of NH is also reproduced well (see Fig. A.2). The column density of NH₂ has also been revised, since it had been estimated by Hily-Blant et al. (2010a) based on the NH₂(o) alone and assuming that the NH₂(p) abundance was negligible. However, our models, as well as Faure et al. (2013), show that this should not be the case and that the o/p ratio of NH₂ is more likely ~ 2.3 . We have therefore increased the total column density of NH₂ from 5.0×10^{13} to $7.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Finally, the column densities of NH, NH₂, and NH₃ used in this work are $(2.2 \pm 0.8) \times 10^{14}$, $(7.5 \pm 3.0) \times 10^{13}$, and $(1.4 \pm 1.0) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, respectively, or abundance ratios NH:NH₂:NH₃ $\sim 3:1:19$. The corresponding abundances relative to the total H nuclei are then obtained using $N_{\text{H}} = 2 \times N(\text{H}_2) = (3.0 \pm 1.5) \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$.

The abundances of NH, NH₂, and NH₃ towards IRAS 16293-2422 are compared in Fig. 4 to the set of models described previously. Overall, the predicted abundances match the observations only within a narrow range of C/O ratios, which is found to be 0.7–0.8. However, as discussed above, the uncertainties on the abundances are rather large due to the difficulty to estimate the H₂ column density in the absorbing layers. In contrast, abundance (or column density) ratios circumvent this caveat, and are thus more robust. The ratios NH₂:NH and NH₃:NH are plotted in Fig. 5. At low and intermediate sulphur abundance, the NH₂:NH ratio delineates a narrow range of C/O values of 0.75–0.80 consistent with the above constraints. At intermediate sulphur abundance, the NH₃:NH ratio further constrains the C/O ratio to 0.75. For a high sulphur abundance, however, there is no C/O that allows both abundance ratios to be reproduced simultaneously. From Fig. 2, which shows the evolution with time of the abundances, we note that the observed abundance ratios NH:NH₂:NH₃ are also well reproduced at very early times $\approx 4 \times 10^4$ yr. However, at such early times, the fractional abundances of the N-hydrides are more than an order of magnitude smaller than observed. Although there was no minimisation attempt, the best agreement with the observations is found for the set of parameters $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$ and C/O = 0.8, which will be referred to as our best model.

We conclude that the steady-state abundances predicted by our gas-phase chemical model are consistent with the observational constraints on the abundances and abundance ratios of NH, NH₂, and NH₃, provided that the C/O ratio is ~ 0.8 . The elemental abundance of sulphur is less constrained, but must be depleted by more than a factor of 2.

4.4. Impact of the new rates

To show the influence of the new rates adopted in our network, we performed a calculation using the Flower network combined with our best model parameters. The abundances of NH₂ and NH₃ are similar to those found with our updated network, with differences less than 30%. However, this is not true for NH abundance, which is one order of magnitude lower with the old network. This large increase in our model is due to the dissociative recombination channel of N₂H⁺ forming NH, as already noted in Dislaire et al. (2012). When looking into more detail, the relatively small change of the abundances of NH₂ and NH₃ in fact results from a combination of three effects. First, the updated rate of the reaction N⁺ + H₂ lowers the abundances of NH₂ and NH₃ by more than a factor of 10. For ammonia, this effect is partially compensated for by the updated branching ratios of the NH_n⁺ + e⁻ dissociative recombinations. The abundance of NH₂ and that of ammonia are finally recovered when updating the rate and branching ratios of the reaction H₃⁺ + O. This reaction produces more OH⁺ and H₂O⁺, thus enhancing the amount of OH, hence the N to N₂ conversion. This demonstrates that updating all those reaction rates is essential for reproducing the abundances of nitrogen hydrides. We note that the Dislaire et al. (2012) model, based on the osu.09.2008 chemical network², predicts abundances that are too small for all three species, which may result from the large sulphur abundance assumed by these authors, although the comparison is not direct because the two chemical networks may contain different rate coefficients for non-negligible reactions.

The impact of the new rates is further proven by the o/p of NH₂ and NH₃ predicted by our models, which are 2.3 and 0.7, respectively (see Table 3). These values are significantly higher than those obtained with the Flower et al. (2006a) network (1 and 0.3, respectively, see Table 3). It should be noted that both o/p ratios are below the statistical values of 3 and 1, respectively, which are lower limits under thermal equilibrium. In addition, these o/p ratios were found to depend only very weakly on the C/O value, as expected since the o/p of nitrogen hydrides are driven by the o/p ratio of H₂ (see Sect. 2.4 and Fig. 4).

5. Discussion and conclusions

We have presented a new gas-phase, ortho/para, chemical network devoted to the interstellar chemistry of nitrogen under typical dark cloud physical conditions. More specifically, this work focussed on nitrogen hydrides because these species, which are linked by a small number of chemical reactions, have been observed with high accuracy with the *Herschel*/HIFI instrument. The absorption lines of NH, NH₂, and NH₃ trace the cold, UV-shielded, and moderately dense envelope of the IRAS 16293-2422 protostar, and therefore provide direct observational tests of the chemistry of nitrogen in such environments. Although the comparison deals with a single object, the present work aims at understanding general processes of nitrogen chemistry in dark cloud conditions.

² <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html>

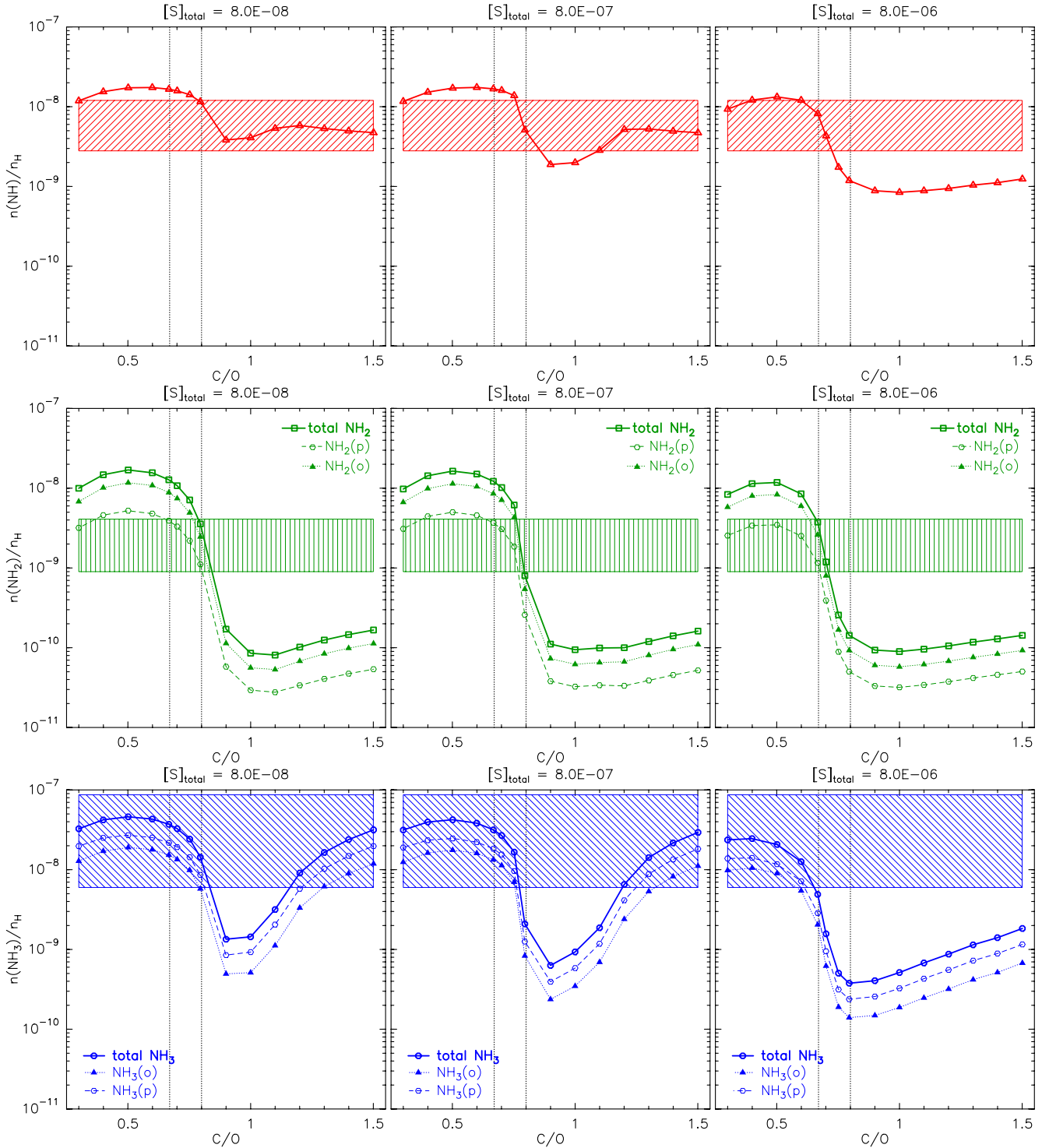


Fig. 4. Steady-state abundances of NH, NH₂, and NH₃ as a function of the C/O gas-phase elemental abundance ratio for three different values of gas-phase elemental abundance of sulphur (from left to right: $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$, 8.0×10^{-7} , 8.0×10^{-6}). C/O values include 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.67, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5. In each panel, the solid line refers to the model predictions and the vertical dashed lines locate C/O = 0.67 (Flower et al. 2006 value) and 0.8 (our best model value). For NH₂ and NH₃, the ortho and para abundances are shown separately (dashed and dotted lines respectively). The observed abundances towards IRAS 16293-2422 are represented by the hatched boxes, considering an o/p ratio of NH₂ ~ 2 , as predicted by our model.

Our network is based on the gas-phase network of Flower et al. (2006a) where the following major improvements have been implemented: i) the nitrogen chemistry was revised using the most recent experimental results, in particular for the conversion of N to N₂ through radical-radical reactions and for the dissociative recombinations of the NH_n⁺ ($n = 2-4$) ions; ii) we

adopted recent theoretical results for the ortho-to-para conversion of H₂ by H⁺ and H₃⁺; iii) we employed the formalism of Oka (2004), as detailed in Rist et al. (2013) and Faure et al. (2013), to derive the nuclear spin branching ratios for all primary reactions involved in the formation and destruction of H₂(p), H₂(o), NH, NH₂(p), NH₂(o), NH₃(p), and NH₃(o).

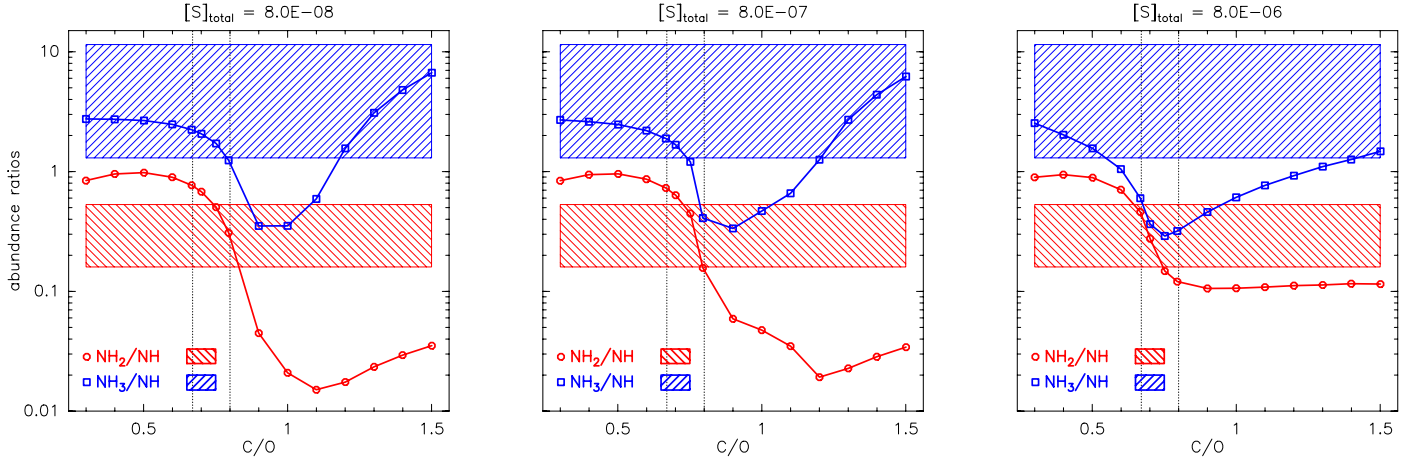


Fig. 5. Steady-state abundance ratios of the N-hydrides as a function of the gas-phase elemental abundance ratio of C/O for three different values of the gas-phase elemental abundance of sulphur (from left to right: $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$, 8.0×10^{-7} , 8.0×10^{-6}). C/O values include 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.67, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5. In all panels, the vertical dashed lines locate C/O = 0.67 (Flower et al. 2006 value) and 0.8 (our best model value). The abundances derived from *Herschel*/HIFI observations towards IRAS 16293-2422 are represented by the hatched boxes, considering an o/p ratio of $\text{NH}_2 \sim 2$, as predicted by our model.

Table 3. Abundances and abundance ratios of nitrogen hydrides at steady state predicted using several chemical networks.

| | Observations ^a | | Models | | |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| | N (cm^{-2}) | N/N_{H} | Dislaire et al. (2012) ^b | This work ^c | Flower et al. (2006a) ^d |
| NH | $2.2 \pm 0.8(14)$ | $7.3 \pm 4.5(-9)$ | 4.3(-10) | 1.2(-8) | 1.3(-9) |
| NH ₂ (o) | $5.0 \pm 0.9(13)$ | $1.7 \pm 0.9(-9)$ | – | 2.5(-9) | 2.0(-9) |
| NH ₂ (p) | – | – | – | 1.1(-9) | 2.0(-9) |
| NH ₂ | $7.5 \pm 3.0(13)$ | $2.5 \pm 1.6(-9)$ | 8.2(-11) | 3.6(-9) | 4.0(-9) |
| NH ₃ (o) | – | – | – | 5.8(-9) | 2.5(-9) |
| NH ₃ (p) | – | – | – | 8.6(-9) | 7.3(-9) |
| NH ₃ | $1.4 \pm 1.0(15)$ | $4.7 \pm 4.1(-8)$ | 7.5(-10) | 1.4(-8) | 9.8(-9) |
| NH ₂ :NH | | 0.34 ± 0.18 | 0.2 | 0.3 | 3.1 |
| NH ₃ :NH | | 6.4 ± 5.2 | 1.7 | 1.2 | 7.5 |
| NH:NH ₂ :NH ₃ | | 3:1:19 | 5:1:9 | 3:1:3 | 0.3:1:2.5 |

Notes. Constant physical conditions were adopted: $T_{\text{kin}}=10$ K, $n_{\text{H}}=10^4$ cm^{-3} , $\zeta = 1.3 \times 10^{-17}$ s^{-1} . Numbers in parentheses are powers of ten. ^(a) Based on Hily-Blant et al. (2010a) and revised as described in Appendix A. For each species, N is the total column density. The adopted value of $N_{\text{H}} = 3.0 \pm 1.5 \times 10^{22}$ cm^{-2} . ^(b) Updated version of the osu.09.2008 network used in Dislaire et al. (2012), who adopted C/O = 0.67 and $[S]_{\text{tot}} = 1.5 \times 10^{-5}$. ^(c) Our network with the parameters of our best model: C/O = 0.8 (or $[O]_{\text{tot}}=1.04 \times 10^{-4}$) and $[S]_{\text{tot}}=8 \times 10^{-8}$. ^(d) Network from Flower et al. (2006a) adopting the parameters of our best model.

Our findings may be summarised as follows. First, we found that the abundances of the nitrogen hydrides strongly depend on the gas-phase elemental C/O ratio adopted in the model. A similar result was noted in earlier works (e.g. Terzieva & Herbst 1998, Hily-Blant et al. 2010b, Tassis et al. 2012), although we here provided a detailed analysis of the influence of the C/O ratio, by focussing on a smaller set of species. The influence of the C/O ratio stems from the fact that nitrogen hydrides derive from N_2 that is formed *via* either $\text{N} + \text{CH}$ or $\text{N} + \text{OH}$. Two regimes corresponding to $\text{C/O} < 0.8$ and $\text{C/O} > 1$ are clearly identified where the N_2/N ratio is greater than 1 and the abundance of ammonia is a few 10^{-8} . In contrast, the abundances of NH and NH_2 are much lower at high C/O because these radicals are efficiently destroyed by atomic carbon. Second, we have shown that increasing the elemental gas-phase abundance of sulphur $[S]_{\text{tot}}$ significantly reduces the efficiency of the N to N_2 conversion. Thus a high abundance of sulphur (i.e. 8.0×10^{-6}) was found to reduce the abundance of several N-bearing species by up to two orders of magnitude.

The steady-state abundances predicted by our model were compared to the *Herschel*/HIFI observations of NH, NH_2 , and NH_3 , towards the low-mass protostar IRAS 16293-2422. Our chemical model reproduces both the observed abundances and abundance ratios of the three hydrides well. A key point is that our network produces more NH than NH_2 , as observed. Our best model, which leads to NH: NH_2 : NH_3 abundance ratios of 3:1:3 (see Table 3), is obtained for a C/O ratio of 0.8 and a low sulphur abundance $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$. Although it is consistent with the 3:1:19 observed ratios, the predicted abundance of ammonia is at the lower end of the allowed range. Higher values for $[S]_{\text{tot}}$ are also possible, but a high abundance of 8.0×10^{-6} is clearly excluded by our models, as well as C/O ratios outside the range 0.7–0.8. We note that at earlier times (~ 2 – 5 Myr), the observations can be reproduced with a similar $[S]_{\text{tot}}$ (i.e. $< 8.0 \times 10^{-6}$) and slightly higher C/O ratios, in the range 0.9 to 1.1.

Our model calculations thus show that chemical reactive processes on dust grains are not needed to explain the gas-phase

abundances of nitrogen hydrides in typical dark cloud conditions. This of course does not preclude the possibility that a fraction of atomic nitrogen can also form ammonia ices by hydrogenation on the grain mantles. This process is in fact certainly necessary to account for the high abundance of ammonia ($\sim 10^{-6}$) detected in e.g. shock regions, where grain mantles are released in the gas phase (Umamoto et al. 1999). We note that our best model corresponds to a regime where $N/N_2 \approx 1$. The exact amount of gaseous N_2 , however, depends on the competition between its formation in the gas and the depletion of atomic nitrogen onto grains, which was neglected in the present work. Several nitrogenated species were shown observationally to resist depletion in cold prestellar cores, in contrast to CO and many other species. This is the case for NH_3 , N_2H^+ , and CN (Tafalla et al. 2004; Crapsi et al. 2007; Hily-Blant et al. 2008), and also for HCN (and HNC), although for the last there seems to exist some variability amongst sources (Hily-Blant et al. 2010b; Padovani et al. 2011; Pagani et al. 2012). This observational result indicates that enough atomic N is always available in the gas phase, which is also slowly converted into N_2 . However, in similar objects, Akyilmaz et al. (2007) observes that NO disappears from the gas phase at high densities where CN does not, which was interpreted as freeze-out onto grains. The different behaviours among N-bearing species with respect to depletion could result from a combination of several factors, such as different molecular properties (e.g. the binding energy) and/or the timescales of the gas-phase chemical reactions. Further attempts to reproduce, in a comprehensive fashion, the behaviours of the observed species, may need to consider all these aspects taking the time-dependent competition between gas-phase and gas-grain processes into account.

Gas-phase synthesis of N-hydrides is further supported by the ortho-to-para ratios of NH_3 and NH_2 predicted by our model. Persson et al. (2012) measured the ortho- and para-ammonia column densities in diffuse molecular clouds along the sight lines towards the high-mass star-forming regions W49N and G10.6-0.4, and found $o/p(NH_3) \approx 0.5-0.7$. This ratio is in excellent agreement with our prediction. For NH_2 , preliminary *Herschel* measurements indicate ortho-to-para values in the range 1.5–3.5 in diffuse gas along the line of sight towards G10.6-0.4 (C.M. Persson et al., priv. comm.), again in very good agreement with our prediction. The NH , NH_2 , and NH_3 abundances (relative to total hydrogen) derived by Persson et al. (2010) are 5.6×10^{-9} , 3.0×10^{-9} , and 3.2×10^{-9} , respectively, or abundance ratios $NH:NH_2:NH_3 = 2:1:1$. The NH and NH_2 abundances are thus similar to those in the envelope surrounding IRAS 16293-2422 (see Table 3), although that of ammonia is one order of magnitude lower. Their abundance ratios are in fact similar to the prediction of our best model (see Table 3). However, our calculations are not likely to apply to a warmer and more tenuous diffuse gas, which requires dedicated models (gas density of $\sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ and temperature of $\sim 30 \text{ K}$). In particular, the C/O ratio and $[S]_{\text{tot}}$ abundance may take different values in the diffuse ISM. Photodissociation of ammonia may also play a role, as discussed by Persson et al. (2010), although we do not expect the UV to significantly alter the o/p of NH_2 and NH_3 which are driven by proton exchange reactions.

The present work gives rise to several questions. First, additional observations of NH , NH_2 , and NH_3 in various objects are needed to confirm the gas-phase chemical processes mentioned above. The determination of the ortho-to-para ratio towards others Class 0 protostars would also be extremely useful. Another critical issue is related to the abundances of other N-bearing species such as N_2H^+ , CN, and nitriles (e.g. HCN)

in dark clouds. Observations in dark clouds are already available for these species, but were not discussed in this paper. The reason is that we believe that such a comprehensive comparison with all the observations first requires assessing the completeness of the current chemical network with respect to all those simple nitrogen-bearing species.

Here, we have focussed on nitrogen hydrides, and this allowed us to understand several effects and explain various observational facts. Of course, chemistry is highly non-linear (e.g. Le Bourlot et al. 1995), and we cannot exclude that in some peculiar range of parameters, new rates, e.g. in the formation of HCN, could affect the above results. However, by exploring such a broad range of initial abundances, we have been able to emphasise robust trends and processes. Our approach is complementary to other strategies that quantify the sensitivity of chemical networks to rate uncertainties (e.g. Wakelam et al. 2010). Time-dependent aspects must also be explored, taking gas-grain processes into account and/or including the effect of gas dynamics (e.g. Brown & Charnley 1990; Flower et al. 2006a; Tassis et al. 2012).

Concerning future improvements of our network, we are currently implementing new reaction rates and nuclear spin branching ratios for the deuterated isotopologues of several nitrogen-bearing species. Both deuterated and ^{15}N isotopologues were not considered in the present work. However, both are detected in the cold ISM with significant abundances. The molecular D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios are sensitive probes of the chemistry, and future works will explore gas-phase fractionation processes and the possible link with the D and ^{15}N -enrichments observed in solar system objects (see e.g. Wirström et al. 2012; Hily-Blant et al. 2013a, and references therein). We note in this context the recent detection of $C^{15}N$ and NH_3D^+ in cold prestellar cores by Hily-Blant et al. (2013b) and Cernicharo et al. (2013), respectively.

Acknowledgements. We thank our anonymous referee for a careful reading and useful comments that improved the manuscript. This work has been supported by “Région Rhône-Alpes” (CIBLÉ programme), the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), contract ANR-12-BS05-0011-01, and by the CNRS national programme “Physico-Chimie du Milieu Interstellaire”.

References

- Akyilmaz, M., Flower, D. R., Hily-Blant, P., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2007, *A&A*, 462, 221
- Anicich, V. G., & Huntress, Jr., W. T. 1986, *ApJS*, 62, 553
- Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. 2009, *ARA&A*, 47, 481
- Bacmann, A., Caux, E., Hily-Blant, P., et al. 2010, *A&A*, 521, L42
- Bergeat, A. 1999, *Chem. Phys. Lett.*, 308, 7
- Bergeat, A., Hickson, K. M., Daugey, N., Caubet, P., & Costes, M. 2009, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 8149
- Bergin, E. A., & Langer, W. D. 1997, *ApJ*, 486, 316
- Bergin, E. A., & Tafalla, M. 2007, *ARA&A*, 45, 339
- Boogert, A. C. A., Huard, T. L., Cook, A. M., et al. 2011, *ApJ*, 729, 92
- Bottinelli, S., Boogert, A. C. A., Bouwman, J., et al. 2010, *ApJ*, 718, 1100
- Brinch, C., & Hogerheijde, M. R. 2010, *A&A*, 523, A25
- Brown, P. D., & Charnley, S. B. 1990, *MNRAS*, 244, 432
- Cartledge, S. I. B., Lauroesch, J. T., Meyer, D. M., & Sofia, U. J. 2004, *ApJ*, 613, 1037
- Caselli, P., Walmsley, C. M., Terzieva, R., & Herbst, E. 1998, *ApJ*, 499, 234
- Ceccarelli, C., Bacmann, A., Boogert, A., et al. 2010, *A&A*, 521, L22
- Cernicharo, J., Tercero, B., Fuente, A., et al. 2013, *ApJ*, 771, L10
- Charnley, S. B., & Rodgers, S. D. 2002, *ApJ*, 569, L133
- Chastaing, D., Le Picard, S. D., & Sims, I. R. 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 8466
- Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. 1968, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1701
- Crabtree, K. N., Indriolo, N., Kreckel, H., Tom, B. A., & McCall, B. J. 2011, *ApJ*, 729, 15
- Crapsi, A., Caselli, P., Walmsley, M. C., & Tafalla, M. 2007, *A&A*, 470, 221
- Crimier, N., Ceccarelli, C., Maret, S., et al. 2010, *A&A*, 519, A65

- Crutcher, R. M. 2012, *ARA&A*, 50, 29
- Dalgarno, A., Black, J. H., & Weisheit, J. C. 1973, *Astrophys. Lett.*, 14, 77
- Daranlot, J., Jorfi, M., Xie, C., et al. 2011, *Science*, 334, 1538
- Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., et al. 2012, *Proc. National Academy of Science*, 109, 10233
- D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. 1985, *A&A*, 152, 130
- Dislaire, V., Hily-Blant, P., Faure, A., et al. 2012, *A&A*, 537, A20
- Dos Santos, S. F., Kokouline, V., & Greene, C. H. 2007, *J. Chem. Phys.*, 127, 124309
- Dumouchel, F., Klos, J., Toboła, R., et al. 2012, *J. Chem. Phys.*, 137, 114306
- Faure, A., Hily-Blant, P., Le Gal, R., Rist, C., & Pineau des Forêts, G. 2013, *ApJ*, 770, L2
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2005, *A&A*, 436, 933
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006a, *A&A*, 456, 215
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006b, *A&A*, 449, 621
- Gerin, M., Viala, Y., Pauzat, F., & Ellinger, Y. 1992, *A&A*, 266, 463
- Gerlich, D. 1993, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 2199
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., et al. 2000, *ApJ*, 536, 347
- Goicoechea, J. R., Rodríguez-Fernández, N. J., & Cernicharo, J. 2004, *ApJ*, 600, 214
- Graedel, T. E., Langer, W. D., & Frerking, M. A. 1982, *ApJS*, 48, 321
- Grussie, F., Berg, M. H., Crabtree, K. N., et al. 2012, *ApJ*, 759, 21
- Hasegawa, T. I., & Herbst, E. 1993, *MNRAS*, 261, 83
- Herbst, E., & Klemperer, W. 1973, *ApJ*, 185, 505
- Herbst, E., Defrees, D. J., & McLean, A. D. 1987, *ApJ*, 321, 898
- Herbst, E., Terzieva, R., & Talbi, D. 2000, *MNRAS*, 311, 869
- Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A., & Watanabe, N. 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 15798
- Hily-Blant, P., Walmsley, M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. 2008, *A&A*, 480, L5
- Hily-Blant, P., Maret, S., Bacmann, A., et al. 2010a, *A&A*, 521, L52
- Hily-Blant, P., Walmsley, M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. 2010b, *A&A*, 513, A41
- Hily-Blant, P., Bonal, L., Faure, A., & Quirico, E. 2013a, *Icarus*, 223, 582
- Hily-Blant, P., Pineau des Forêts, G., Faure, A., Le Gal, R., & Padovani, M. 2013b, *A&A*, 557, A65
- Hirota, T., Yamamoto, S., Mikami, H., & Ohishi, M. 1998, *ApJ*, 503, 717
- Ho, P. T. P., & Townes, C. H. 1983, *ARA&A*, 21, 239
- Hogerheijde, M. R., & van der Tak, F. F. S. 2000, *A&A*, 362, 697
- Hollenbach, D., & Salpeter, E. E. 1971, *ApJ*, 163, 155
- Honvault, P., Jorfi, M., González-Lezana, T., Faure, A., & Pagani, L. 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 19089
- Honvault, P., Jorfi, M., González-Lezana, T., Faure, A., & Pagani, L. 2012, *Phys. Rev. Lett.*, 108, 109903
- Hugo, E., Asvany, O., & Schlemmer, S. 2009, *J. Chem. Phys.*, 130, 164302
- Jenkins, E. B. 2009, *ApJ*, 700, 1299
- Jensen, M. J., Bilodeau, R. C., Safvan, C. P., et al. 2000, *ApJ*, 543, 764
- Jorfi, M., & Honvault, P. 2009, *J. Phys. Chem. A*, 113, 10648
- Jorfi, M., Honvault, P., & Halvick, P. 2009, *Chem. Phys. Lett.*, 471, 65
- Knauth, D. C., Andersson, B.-G., McCandliss, S. R., & Warren Moos, H. 2004, *Nature*, 429, 636
- Le Bourlot, J. 1991, *A&A*, 242, 235
- Le Bourlot, J., Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Flower, D. R. 1995, *A&A*, 302, 870
- Li, X., Heays, A. N., Visser, R., et al. 2013, *A&A*, 555, A14
- Loinard, L., Zapata, L. A., Rodríguez, L. F., et al. 2013, *MNRAS*, 430, L10
- Maret, S., Bergin, E. A., & Lada, C. J. 2006, *Nature*, 442, 425
- Maret, S., Faure, A., Scifoni, E., & Wiesenfeld, L. 2009, *MNRAS*, 399, 425
- Marquette, J. B., Rebrion, C., & Rowe, B. R. 1988, *J. Chem. Phys.*, 89, 2041
- Marquette, J. B., Rebrion, C., & Rowe, B. R. 1989, *A&A*, 213, L29
- McCall, B. J., Huneycutt, A. J., Saykally, R. J., et al. 2004, *Phys. Rev. A*, 70, 052716
- Mendes, M. B., Buhr, H., Berg, M. H., et al. 2012, *ApJ*, 746, L8
- Mitchell, B. 1990, *Phys. Rep.*, 186, 215
- Nieva, M.-F., & Przybilla, N. 2012, *A&A*, 539, A143
- Öjekull, J., Andersson, P. U., Någård, M. B., et al. 2004, *J. Chem. Phys.*, 120, 7391
- Oka, T. 2004, *J. Mol. Spectr.*, 228, 635
- Pachucki, K., & Komasa, J. 2008, *Phys. Rev. A*, 77, 030501
- Padovani, M., Walmsley, C. M., Tafalla, M., Hily-Blant, P., & Pineau des Forêts, G. 2011, *A&A*, 534, A77
- Pagani, L., Bacmann, A., Cabrit, S., & Vastel, C. 2007, *A&A*, 467, 179
- Pagani, L., Vastel, C., Hugo, E., et al. 2009, *A&A*, 494, 623
- Pagani, L., Bourgoïn, A., & Lique, F. 2012, *A&A*, 548, L4
- Persson, C. M., Black, J. H., Cernicharo, J., et al. 2010, *A&A*, 521, L45
- Persson, C. M., De Luca, M., Mookerjee, B., et al. 2012, *A&A*, 543, A145
- Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Flower, D. R. 1990, *MNRAS*, 244, 668
- Prasad, S. S., & Huntress, Jr., W. T. 1980, *ApJS*, 43, 1
- Przybilla, N., Nieva, M.-F., & Butler, K. 2008, *ApJ*, 688, L103
- Raich, J. C., & Good, Jr., R. H. 1964, *ApJ*, 139, 1004
- Rist, C., Faure, A., Hily-Blant, P., & Le Gal, R. 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 9800
- Ruffle, D. P., Hartquist, T. W., Caselli, P., & Williams, D. A. 1999, *MNRAS*, 306, 691
- Sandford, S. A., Bernstein, M. P., Allamandola, L. J., Goorvitch, D., & Teixeira, T. C. V. S. 2001, *ApJ*, 548, 836
- Sarrasin, E., Abdallah, D. B., Wernli, M., et al. 2010, *MNRAS*, 404, 518
- Sipilä, O., Caselli, P., & Harju, J. 2013, *A&A*, 554, A92
- Sofia, U. J., Parvathi, V. S., Babu, B. R. S., & Murthy, J. 2011, *AJ*, 141, 22
- Suzuki, H., Yamamoto, S., Ohishi, M., et al. 1992, *ApJ*, 392, 551
- Tafalla, M., Myers, P. C., Caselli, P., & Walmsley, C. M. 2004, *A&A*, 416, 191
- Tassis, K., & Mouschovias, T. C. 2004, *ApJ*, 616, 283
- Tassis, K., Willacy, K., Yorke, H. W., & Turner, N. J. 2012, *ApJ*, 753, 29
- Terzieva, R., & Herbst, E. 1998, *ApJ*, 501, 207
- Thaddeus, P. 1972, *ARA&A*, 10, 305
- Thomas, R. D., Hellberg, F., Neau, A., et al. 2005, *Phys. Rev. A*, 71, 032711
- Tieftrunk, A., Pineau des Forêts, G., Schilke, P., & Walmsley, C. M. 1994, *A&A*, 289, 579
- Tielens, A. G. G. M., & Hagen, W. 1982, *A&A*, 114, 245
- Troscopmt, N., Faure, A., Maret, S., et al. 2009, *A&A*, 506, 1243
- Umemoto, T., Mikami, H., Yamamoto, S., & Hirano, N. 1999, *ApJ*, 525, L105
- van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. 1998, *ARA&A*, 36, 317
- van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Jansen, D. J., & Groesbeck, T. D. 1995, *ApJ*, 447, 760
- Vigren, E., Zhaunerchyk, V., Hamberg, M., et al. 2012, *ApJ*, 757, 34
- Wakelam, V., Selsis, F., Herbst, E., & Caselli, P. 2005, *A&A*, 444, 883
- Wakelam, V., Smith, I. W. M., Herbst, E., et al. 2010, *Space Sci. Rev.*, 156, 13
- Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, *ApJS*, 199, 21
- Walmsley, C. M., Flower, D. R., & Pineau des Forêts, G. 2004, *A&A*, 418, 1035
- Whittet, D. C. B. 2010, *ApJ*, 710, 1009
- Whittet, D. C. B., Bode, M. F., Baines, D. W. T., Longmore, A. J., & Evans, A. 1983, *Nature*, 303, 218
- Wirström, E. S., Charnley, S. B., Cordiner, M. A., & Milam, S. N. 2012, *ApJ*, 757, L11
- Womack, M., Ziurys, L. M., & Wyckoff, S. 1992, *ApJ*, 393, 188
- Zymak, I., Hejduk, M., Mulin, D., et al. 2013, *ApJ*, 768, 86

Appendix A: Radiative transfer modelling

Our one-dimensional spherical source model consists in two-layers with uniform density and kinetic temperature. The inner layer, close to the protostar, has a radius of 10^4 AU, a dust temperature of 30 K, and a total (front + back) column density $N(\text{H}_2) = 6.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ – hence, a density $n(\text{H}_2) = 4.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ – and we assume this layer does not contain gas-phase nitrogen hydrides. Furthermore, the dust opacity is assumed to vary as a power-law of the wavelength, with a spectral index (β) of 2.8 and a dust opacity at 250 GHz of 1 g cm^{-2} . The values of $N(\text{H}_2)$ and β were adjusted so that the continuum observed with HIFI towards that source is reproduced well by our model.

The external layer has the same H_2 column density, so that the total column density is $1.3 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}$ or 140 mag of visual extinction. We modelled the emergent telescope-convolved spectrum of all the observed transitions of ammonia, by solving the radiative transfer with the Monte-Carlo code RATRAN (Hogerheijde & van der Tak 2000). The collisional rates for $\text{NH}_3\text{-H}_2(\text{p})$ are taken from Maret et al. (2009). The o/p of NH_3 was fixed at 0.7, as predicted by our chemistry model. The free parameters are the density, the gas temperature, and the NH_3 column density in the external, absorbing, layer. The radii are set by the H_2 column density and the density of that layer. The emergent spectra were then fitted simultaneously to match the observed ones, and a χ^2 used to select the best-fit model. We found that the self-absorbed profile of the 1–0 transition tightly constrains the H_2 density in the outer layer to less than 10^4 cm^{-3} ,

since for higher densities the predicted profile no longer shows absorption. As a result, the absorbing ammonia molecules reside in the most external layer of the circumbinary envelope of IRAS 16293-2422.

An ensemble of solutions is then found for the ammonia column density and the kinetic temperature, with the best agreement corresponding to $N(\text{NH}_3) = 1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $T = 11 \text{ K}$, respectively (see Fig. A.1). This column density is a factor of 2.5 below the lower limit of Hily-Blant et al. (2010a). A cross-check of the best agreement was performed by computing the emergent hyperfine spectra of NH. To this aim, we used the LIME radiative transfer code (Brinch & Hogerheijde 2010), which takes line blending into account. The collisional rates for $\text{NH-H}_2(\text{p})$ are scaled from the NH-He rates of Dumouchel et al. (2012) by applying the standard reduced mass ratio of 1.33. The model that best reproduces the three hyperfine multiplets of NH (see Fig. A.2) has a column density of NH in the foreground layer of $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, in excellent agreement with the determination of Bacmann et al. (2010) based on the “HFS” method of the CLASS software. Therefore this simple 2-layers model successfully reproduces both the NH and NH_3 spectra. The $\text{NH}_2(\text{o})$ column density was not re-analysed owing to the lack of collisional rates. However, the column density of $\text{NH}_2(\text{o})$ was derived by Hily-Blant et al. (2010a) using the same method and under the same assumptions as those for NH by Bacmann et al. (2010), and is thus expected to be reliable as well. In addition, here, we assumed an o/p(NH_2) of 2 to estimate the total column density of NH_2 .

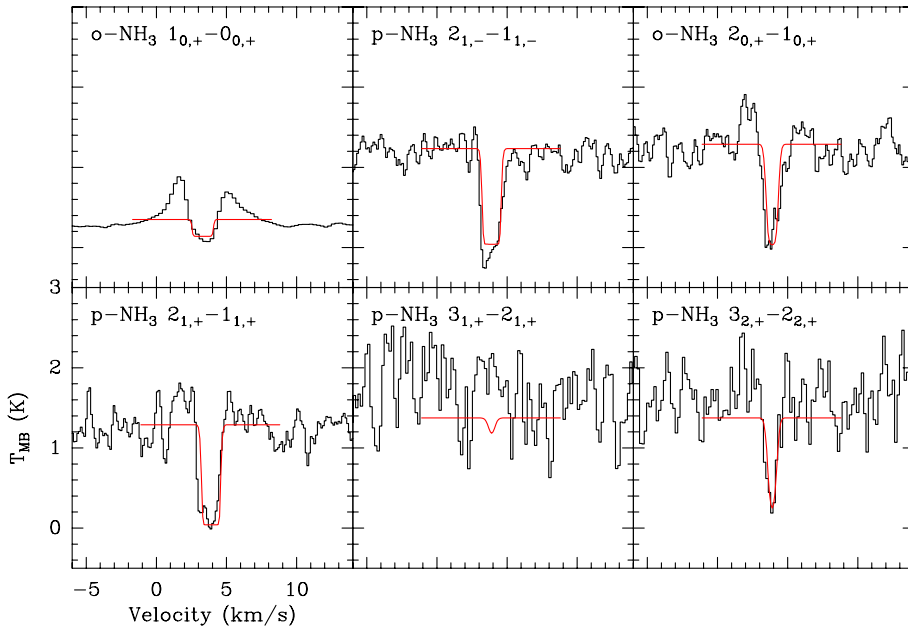


Fig. A.1. Comparison between the observed NH_3 spectrum (black) from Hily-Blant et al. (2010a) and the best-fit model (red). The + and - signs in the transition labelling are the same as in Maret et al. (2009).

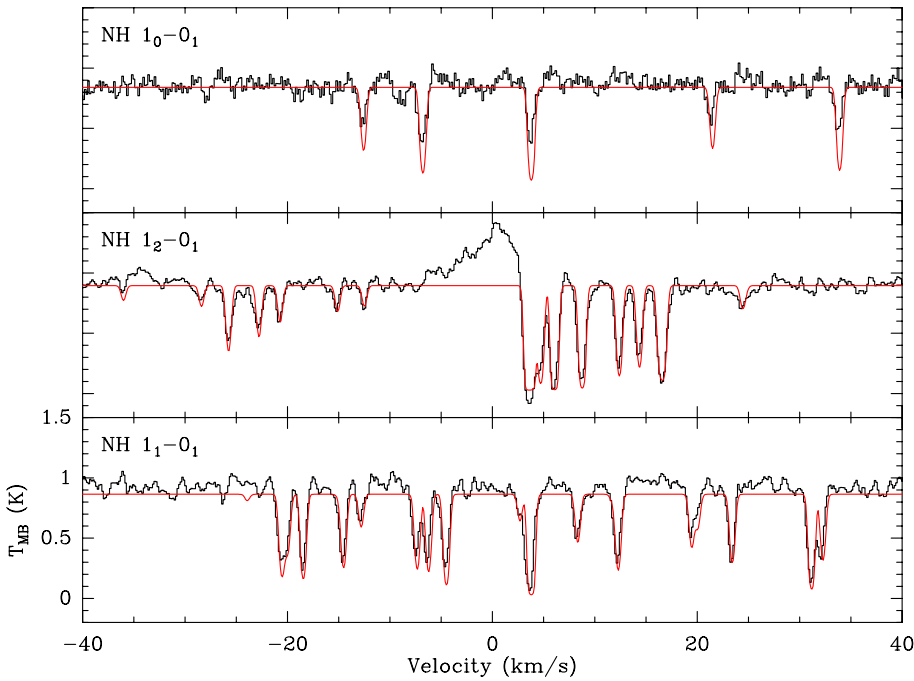


Fig. A.2. Same as in Fig. A.1 for the NH multiplets, using the same physical model as for NH_3 and adopting a single NH column density of $2.2 \pm 0.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Appendix B: Chemical updates

Table B.1. New ion-neutral chemical reaction rates and ortho-para branching ratios.

| Chemical reactions ^a | | | | α cm ³ s ⁻¹ | β | γ | k^b cm ³ s ⁻¹ | References | NSBR ^c | |
|---|--------------------|---|--------------------------------------|---|-----------|----------|--|------------|-------------------|-------|
| Formation of H ₃ ⁺ | | | | | | | | | | |
| H ₂ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H | 1.40(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.40(-9) | 1 | 2/3 |
| H ₂ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 7.00(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.00(-10) | 1 | 1/3 |
| H ₂ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (o) | H | 7.00(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.00(-10) | 1 | 1/3 |
| H ₂ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 1.40(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.40(-9) | 1 | 2/3 |
| H ₂ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H | 7.00(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.00(-10) | 1 | 1/3 |
| H ₂ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 1.40(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.40(-9) | 1 | 2/3 |
| H ₂ ⁺ (p) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 2.10(-9) | 0.00 | 0.00 | 2.10(-9) | 1 | 1 |
| Main ortho-to-para conversion reactions of H ₂ | | | | | | | | | | |
| H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | 9.67(-11) | 0.00 | -0.14 | 9.81(-11) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (o) | 4.00(-10) | 0.00 | -0.19 | 4.08(-10) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (p) | 1.04(-10) | 0.00 | -0.14 | 1.04(-10) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | 8.84(-10) | 0.00 | 170 | 3.66(-17) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (o) | 1.50(-9) | 0.00 | 136.2 | 1.82(-15) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | 8.03(-10) | 0.00 | 32.6 | 3.08(-11) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | 3.46(-10) | 0.00 | -0.69 | 3.71(-10) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (p) | 2.98(-10) | 0.00 | -0.69 | 3.19(-10) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (p) | 5.88(-10) | 0.00 | 198.2 | 1.45(-18) | 2 | |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H ₂ (p) | 8.16(-10) | 0.00 | 164.9 | 5.63(-17) | 2 | |
| H ⁺ | H ₂ (o) | → | H ⁺ | H ₂ (p) | 1.82(-10) | 0.13 | -0.02 | 1.17(-10) | 3 | |
| H ⁺ | H ₂ (p) | → | H ⁺ | H ₂ (o) | 1.64(-9) | 0.13 | 170.5 | 4.15(-17) | 3 | |
| HCO ⁺ | H ₂ (o) | → | HCO ⁺ | H ₂ (p) | 1.27(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.27(-10) | 4 | |
| HCO ⁺ | H ₂ (p) | → | HCO ⁺ | H ₂ (o) | 1.14(-9) | 0.00 | 170.5 | 4.49(-17) | 4 | |
| Nitrogen hydrides formation | | | | | | | | | | |
| N ⁺ | H ₂ (o) | → | NH ⁺ | H | 4.20(-10) | -0.15 | 44.1 | 8.50(-12) | 5 | |
| N ⁺ | H ₂ (p) | → | NH ⁺ | H | 8.35(-10) | 0.00 | 168.5 | 4.02(-17) | 5 | |
| NH ⁺ | H ₂ (o) | → | NH ₂ ⁺ (o) | H | 1.06(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.06(-9) | 6 | 5/6 |
| NH ⁺ | H ₂ (o) | → | NH ₂ ⁺ (p) | H | 2.13(-10) | 0.00 | 0.00 | 2.13(-10) | 6 | 1/6 |
| NH ⁺ | H ₂ (p) | → | NH ₂ ⁺ (o) | H | 6.38(-10) | 0.00 | 0.00 | 6.38(-10) | 6 | 1/2 |
| NH ⁺ | H ₂ (p) | → | NH ₂ ⁺ (p) | H | 6.38(-10) | 0.00 | 0.00 | 6.38(-10) | 6 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H | 1.80(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.80(-10) | 6 | 2/3 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 9.00(-11) | 0.00 | 0.00 | 9.00(-11) | 6 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H | 9.00(-11) | 0.00 | 0.00 | 9.00(-11) | 6 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 1.80(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.80(-10) | 6 | 2/3 |
| NH ₂ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H | 9.00(-11) | 0.00 | 0.00 | 9.00(-11) | 6 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 1.80(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.80(-10) | 6 | 2/3 |
| NH ₂ ⁺ (p) | H ₂ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 2.70(-10) | 0.00 | 0.00 | 2.70(-10) | 6 | 1 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I = 2) | H | 1.40(-12) | 0.00 | 0.00 | 1.40(-12) | 6 | 7/12 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I = 1) | H | 8.40(-13) | 0.00 | 0.00 | 8.40(-13) | 6 | 21/60 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I = 0) | H | 1.60(-13) | 0.00 | 0.00 | 1.60(-13) | 6 | 1/15 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I = 2) | H | 1.80(-12) | 0.00 | 0.00 | 1.80(-12) | 6 | 1/4 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I = 1) | H | 6.00(-13) | 0.00 | 0.00 | 6.00(-13) | 6 | 3/4 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I = 0) | H | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6 | 0 |
| NH ₃ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I = 2) | H | 4.00(-13) | 0.00 | 0.00 | 4.00(-13) | 6 | 1/6 |

Notes. Numbers in parentheses are power of 10.^(a) o and p stand for ortho and para states respectively. As a spherical top with four identical protons, the ammonium ion exists in three nuclear spin states noted as in [Faure et al. \(2013\)](#): para ($I = 0$), meta ($I = 2$), and ortho ($I = 1$). We note that the meta and ortho species are inverted in [Rist et al. \(2013\)](#). ^(b) Rates $k = \alpha (T/300)^\beta \exp(-\gamma/T)$ have been computed for a 10 K temperature. ^(c) NSBR stands for nuclear-spin branching ratio. These were combined with the overall rate coefficients taken from the cited references, e.g. [Prasad & Huntress \(1980\)](#). The integer ratios like e.g. 28/5/12 are normalized NSBR and stand for (28/5)/12 i.e. 28/60.

References. (1) Langevin rate: 2.10×10^{-9} cm³ s⁻¹; (2) [Hugo et al. \(2009\)](#); (3) [Honvault et al. \(2011\)](#); (4) Langevin rate: 1.52×10^{-9} cm³ s⁻¹; (5) [Dislaire et al. \(2012\)](#); (6) [Anicich & Huntress \(1986\)](#); (7) [Prasad & Huntress \(1980\)](#); (8) [Marquette et al. \(1989\)](#); (9) datasheet by Ian Smith from KIDA ([Wakelam et al. 2012](#)).

Table B.1. continued.

| Chemical reactions ^a | | | | α | β | γ | k^b | References | $NSBR^c$ | |
|--|-------------------------|---------------|---------------------------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|------------|----------|---------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | |
| $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | H | 1.68(-12) | 0.00 | 0.00 | 1.68(-12) | 6 | 21/30 |
| $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | H | 3.20(-13) | 0.00 | 0.00 | 3.20(-13) | 6 | 2/15 |
| $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | H | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6 | 0 |
| $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | H | 1.44(-12) | 0.00 | 0.00 | 1.44(-12) | 6 | 3/5 |
| $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | H | 9.60(-13) | 0.00 | 0.00 | 9.60(-13) | 6 | 2/5 |
| Destruction of nitrogen hydrides by H_3^+ , HCO^+ , and N_2H^+ | | | | | | | | | | |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.63(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.63(-10) | 7 | 1/8 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 3.25(-10) | 0.00 | 0.00 | 3.25(-10) | 7 | 1/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 3.25(-10) | 0.00 | 0.00 | 3.25(-10) | 7 | 1/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.88(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.88(-10) | 7 | 3/8 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 7.20(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.20(-10) | 7 | 8/5/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 7.20(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.20(-10) | 7 | 8/5/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 3.60(-10) | 0.00 | 0.00 | 3.60(-10) | 7 | 4/5/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 8.40(-10) | 0.00 | 0.00 | 8.40(-10) | 7 | 28/5/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.20(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.20(-10) | 7 | 14/5/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 2.40(-10) | 0.00 | 0.00 | 2.40(-10) | 7 | 8/5/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 3.00(-10) | 0.00 | 0.00 | 3.00(-10) | 7 | 2/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 9.10(-10) | 0.00 | 0.00 | 9.10(-10) | 8 | 8/5/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 2.28(-9) | 0.00 | 0.00 | 2.28(-9) | 8 | 4/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.52(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.52(-9) | 8 | 8/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 3.64(-9) | 0.00 | 0.00 | 3.64(-9) | 8 | 32/5/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 7.58(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.58(-10) | 8 | 4/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 7.58(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.58(-10) | 8 | 4/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.55(-9) | 0.00 | 0.00 | 4.55(-9) | 8 | 8/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.52(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.52(-9) | 8 | 8/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.14(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.14(-9) | 8 | 2/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.14(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.14(-9) | 8 | 2/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.63(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.63(-10) | 7 | 1/8 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 9.75(-10) | 0.00 | 0.00 | 9.75(-10) | 7 | 6/8 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.63(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.63(-10) | 7 | 1/8 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 4.50(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.50(-10) | 7 | 1/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 9.00(-10) | 0.00 | 0.00 | 9.00(-10) | 7 | 2/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.50(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.50(-10) | 7 | 1/4 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.20(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.20(-10) | 7 | 4/5/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.20(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.20(-10) | 7 | 14/5/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.50(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.50(-10) | 7 | 1/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.11(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.11(-9) | 7 | 37/5/12 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.14(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.14(-9) | 8 | 2/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.14(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.14(-9) | 8 | 2/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 7.58(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.58(-10) | 8 | 4/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.55(-9) | 0.00 | 0.00 | 4.55(-9) | 8 | 8/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.52(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.52(-9) | 8 | 8/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 2.28(-10) | 0.00 | 0.00 | 2.28(-10) | 8 | 2/5/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 5.69(-10) | 0.00 | 0.00 | 5.69(-10) | 8 | 1/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{p})$ | 5.69(-10) | 0.00 | 0.00 | 5.69(-10) | 8 | 1/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 3.79(-10) | 0.00 | 0.00 | 3.79(-10) | 8 | 2/3/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 2.62(-9) | 0.00 | 0.00 | 2.62(-9) | 8 | 23/5/16 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | $\text{NH}_3(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ | $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.74(-9) | 0.00 | 0.00 | 4.74(-9) | 8 | 25/3/16 |
| HCO^+ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{p})$ | CO | 1.60(-10) | 0.00 | 0.00 | 1.60(-10) | 7 | 1/4 |
| HCO^+ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(\text{o})$ | CO | 4.80(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.80(-10) | 7 | 3/4 |
| HCO^+ | $\text{NH}_2(\text{p})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | CO | 8.90(-10) | 0.00 | 0.00 | 8.90(-10) | 7 | 1/1 |
| HCO^+ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{p})$ | CO | 3.00(-10) | 0.00 | 0.00 | 3.00(-10) | 7 | 1/3 |
| HCO^+ | $\text{NH}_2(\text{o})$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(\text{o})$ | CO | 5.90(-10) | 0.00 | 0.00 | 5.90(-10) | 7 | 2/3 |

Table B.1. continued.

| Chemical reactions ^a | | | | α | β | γ | k^b | References | $NSBR^c$ | |
|---------------------------------|---------------------|---|--|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|------------|----------|-----|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | |
| HCO ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 0$) | CO | 4.80(-10) | 0.00 | 0.00 | 4.80(-10) | 6 | 1/4 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 1$) | CO | 1.40(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.40(-9) | 6 | 3/4 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 1$) | CO | 7.10(-10) | 0.00 | 0.00 | 7.10(-10) | 6 | 3/8 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 2$) | CO | 1.20(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.20(-9) | 6 | 5/8 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 0$) | N ₂ | 5.75(-10) | 0.00 | 0.00 | 5.75(-10) | 6 | 1/4 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 1$) | N ₂ | 1.73(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.73(-9) | 6 | 3/4 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 2$) | N ₂ | 8.63(-10) | 0.00 | 0.00 | 8.63(-10) | 6 | 3/8 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ ($I = 1$) | N ₂ | 1.43(-9) | 0.00 | 0.00 | 1.43(-9) | 6 | 5/8 |
| $\text{H}_3^+ + \text{O}$ | | | | | | | | | | |
| H ₃ ⁺ (o) | O | → | OH ⁺ | H ₂ (o) | 7.98(-10) | -0.156 | 1.41 | 1.18(-9) | 9 | 1 |
| H ₃ ⁺ (o) | O | → | H ₂ O ⁺ | H | 3.42(-10) | -0.156 | 1.41 | 5.05(-10) | 9 | |
| H ₃ ⁺ (p) | O | → | OH ⁺ | H ₂ (o) | 3.99(-10) | -0.156 | 1.41 | 5.89(-10) | 9 | 1/2 |
| H ₃ ⁺ (p) | O | → | OH ⁺ | H ₂ (p) | 3.99(-10) | -0.156 | 1.41 | 5.89(-10) | 9 | 1/2 |
| H ₃ ⁺ (p) | O | → | H ₂ O ⁺ | H | 3.42(-10) | -0.156 | 1.41 | 5.05(-10) | 9 | |

Table B.2. New dissociative recombination (DR) reaction rates and branching ratios.

| Chemical reactions ^a | | | | α cm ³ s ⁻¹ | β | γ | k^b cm ³ s ⁻¹ | References | NSBR ^c |
|--------------------------------------|----------------|---|--|---|---------|----------|--|------------|-------------------|
| DR of H ₃ ⁺ | | | | | | | | | |
| H ₃ ⁺ (o) | e ⁻ | → | H ₂ (o) H | 2.51(-8) | 0.16 | -1.01 | 1.61(-8) | 1,2 | 1 |
| H ₃ ⁺ (o) | e ⁻ | → | H H | 4.87(-8) | 0.16 | -1.01 | 3.13(-8) | 1,2 | |
| H ₃ ⁺ (p) | e ⁻ | → | H ₂ (o) H | 0.92(-8) | -0.73 | 0.98 | 9.94(-8) | 1,2 | 1/2 |
| H ₃ ⁺ (p) | e ⁻ | → | H ₂ (p) H | 0.92(-8) | -0.73 | 0.98 | 9.94(-8) | 1,2 | 1/2 |
| H ₃ ⁺ (p) | e ⁻ | → | H H | 3.56(-8) | -0.73 | 0.98 | 3.86(-7) | 1,2 | |
| DR of nitrogen hydrides | | | | | | | | | |
| N ₂ H ⁺ | e ⁻ | → | N ₂ H | 2.77(-7) | -0.50 | 0.00 | 3.43(-6) | 3 | |
| N ₂ H ⁺ | e ⁻ | → | NH N | 2.09(-8) | -0.50 | 0.00 | 2.59(-7) | 3 | |
| NH ₂ ⁺ (o) | e ⁻ | → | NH H | 1.17(-7) | -0.50 | 0.00 | 6.41(-7) | 4,5 | |
| NH ₂ ⁺ (p) | e ⁻ | → | NH H | 1.17(-7) | -0.50 | 0.00 | 6.41(-7) | 4,5 | |
| NH ₂ ⁺ (o) | e ⁻ | → | N H | 1.71(-7) | -0.50 | 0.00 | 9.37(-7) | 4,5 | |
| NH ₂ ⁺ (p) | e ⁻ | → | N H | 1.71(-7) | -0.50 | 0.00 | 9.37(-7) | 4,5 | |
| NH ₂ ⁺ (o) | e ⁻ | → | N H ₂ (o) | 1.20(-8) | -0.50 | 0.00 | 6.57(-8) | 4,5 | |
| NH ₂ ⁺ (p) | e ⁻ | → | N H ₂ (p) | 1.20(-8) | -0.50 | 0.00 | 6.57(-8) | 4,5 | |
| NH ₂ ⁺ (p) | e ⁻ | → | NH ₂ (p) H | 7.75(-8) | -0.50 | 0.00 | 4.25(-7) | 6 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (p) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H | 7.75(-8) | -0.50 | 0.00 | 4.25(-7) | 6 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (o) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H | 1.55(-7) | -0.50 | 0.00 | 8.49(-7) | 6 | 1 |
| NH ₂ ⁺ (p) | e ⁻ | → | NH H | 1.55(-7) | -0.50 | 0.00 | 8.49(-7) | 6 | |
| NH ₂ ⁺ (o) | e ⁻ | → | NH H | 1.55(-7) | -0.50 | 0.00 | 8.49(-7) | 6 | |
| NH ₂ ⁺ (I = 2) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H | 1.22(-7) | -0.60 | 0.00 | 9.39(-7) | 7 | 1 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H | 8.07(-8) | -0.60 | 0.00 | 6.21(-7) | 7 | 2/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₂ (p) H | 4.03(-8) | -0.60 | 0.00 | 3.10(-7) | 7 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 0) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H | 6.11(-8) | -0.60 | 0.00 | 4.70(-7) | 7 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (I = 0) | e ⁻ | → | NH ₂ (p) H | 6.11(-8) | -0.60 | 0.00 | 4.70(-7) | 7 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (I = 2) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H ₂ (o) | 1.88(-8) | -0.60 | 0.00 | 1.45(-7) | 7 | 1 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H ₂ (o) | 6.27(-9) | -0.60 | 0.00 | 4.83(-8) | 7 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H ₂ (p) | 6.27(-9) | -0.60 | 0.00 | 4.83(-8) | 7 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₂ (p) H ₂ (o) | 6.27(-9) | -0.60 | 0.00 | 4.83(-8) | 7 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 0) | e ⁻ | → | NH ₂ (o) H ₂ (o) | 9.40(-9) | -0.60 | 0.00 | 7.23(-8) | 7 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (I = 0) | e ⁻ | → | NH ₂ (p) H ₂ (p) | 9.40(-9) | -0.60 | 0.00 | 7.23(-8) | 7 | 1/2 |
| NH ₂ ⁺ (I = 2) | e ⁻ | → | NH ₃ (o) H | 8.00(-7) | -0.60 | 0.00 | 6.16(-6) | 7 | 1 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₃ (o) H | 2.66(-7) | -0.60 | 0.00 | 2.05(-6) | 7 | 1/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 1) | e ⁻ | → | NH ₃ (p) H | 5.33(-7) | -0.60 | 0.00 | 4.10(-6) | 7 | 2/3 |
| NH ₂ ⁺ (I = 0) | e ⁻ | → | NH ₃ (p) H | 8.00(-7) | -0.60 | 0.00 | 6.16(-6) | 7 | 1 |
| DR of H ₃ O ⁺ | | | | | | | | | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | OH H ₂ (o) | 3.00(-8) | -0.50 | 0.00 | 1.64(-7) | 6 | 1/2 |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | OH H ₂ (p) | 3.00(-8) | -0.50 | 0.00 | 1.64(-7) | 6 | 1/2 |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | OH H | 2.60(-7) | -0.50 | 0.00 | 1.42(-6) | 6 | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | H ₂ O H | 1.10(-7) | -0.50 | 0.00 | 6.03(-7) | 6 | |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | H ₂ (o) H | 2.80(-9) | -0.50 | 0.00 | 1.53(-8) | 6 | 1/2 |
| H ₃ O ⁺ | e ⁻ | → | H ₂ (p) H | 2.80(-9) | -0.50 | 0.00 | 1.53(-8) | 6 | 1/2 |

Notes. Numbers in parentheses are power of 10. ^(a) o and p stand for ortho and para states respectively. As a spherical top with four identical protons, the ammonium ion exists in three nuclear spin states noted as in [Faure et al. \(2013\)](#): para ($I = 0$), meta ($I = 2$), and ortho ($I = 1$). We note that the meta and ortho species are inverted in [Rist et al. \(2013\)](#). ^(b) Rates $k = \alpha (T/300)^\beta \exp(-\gamma/T)$ have been computed for a 10 K temperature. ^(c) NSBR stands for nuclear-spin branching ratio. These were combined with the overall rate coefficients taken from the cited references, e.g. [Dos Santos et al. \(2007\)](#).

References. (1) [Dos Santos et al. \(2007\)](#); (2) [McCall et al. \(2004\)](#); (3) [Vigren et al. \(2012\)](#); (4) [Mitchell \(1990\)](#); (5) [Thomas et al. \(2005\)](#); (6) [Jensen et al. \(2000\)](#); (7) [Öjekull et al. \(2004\)](#).

Table B.3. Neutral-neutral chemical reaction rates and branching ratios considered.

| Chemical reactions | | | | α | β | γ | k^a $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | References | |
|--------------------------------|----|---|----------------|----------|----------|----------|--------------------------------------|------------|--|
| N to N ₂ conversion | | | | | | | | | |
| N | OH | → | NO | H | 8.9(-11) | 0.20 | 0.00 | 4.5(-11) | datasheet by Bergeat from KIDA ^b |
| N | NO | → | N ₂ | O | 7.2(-11) | 0.44 | 12.7 | 4.6(-12) | fit of calculations from Jorfi & Honvault (2009) |
| N | CN | → | N ₂ | C | 8.8(-11) | 0.42 | 0.00 | 2.1(-11) | Daranlot et al. (2012) |
| N | CH | → | CN | H | 1.7(-10) | 0.18 | 0.00 | 9.0(-11) | datasheet by Smith & Loison from KIDA ^b |
| C | NO | → | CN | O | 6.0(-11) | -0.16 | 0.00 | 1.0(-10) | Chastaing et al. (2000); Bergeat (1999) |
| C | NO | → | CO | N | 9.0(-11) | -0.16 | 0.00 | 1.6(-10) | Chastaing et al. (2000); Bergeat (1999) |
| O to O ₂ conversion | | | | | | | | | |
| O | OH | → | O ₂ | H | 4.0(-11) | 0.00 | 0.00 | 4.0(-11) | datasheet by Loison et al. from KIDA ^b |

Notes. Numbers in parentheses are powers of 10. ^(a) Rates of the form $k = \alpha (T/300)^\beta \exp(-\gamma/T)$ have been computed at 10 K. ^(b) Wakelam et al. (2012).

8.2.3 Plus de détails sur le modèle chimique

Notre modèle chimique en phase gazeuse est capable de reproduire les abondances des hydrures d'azote NH , NH_2 et NH_3 observés en direction de l'enveloppe froide de la proto-étoile IRAS 16293-2422, tenant compte des barres d'erreur. Ces observations sont comparées aux prédictions de différents modèles chimiques dans la Table 8.1. En particulier, le modèle de Dislaire et al. (2012) sous-estimait significativement les abondances observées (révisées) des trois hydrures d'azote. Le modèle de Flower et al. (2006a), quant à lui, est en accord avec les abondances observées de NH et NH_3 mais ne réussit pas à reproduire l'abondance de NH_2 qui est considérablement surestimée.

Toujours Table 8.1, nous avons exploré l'effet des principales modifications apportées entre le réseau chimique de Flower et al. (2006a) (decrit colonne « F06^c » de la Table 8.1) et notre *best model* ($[\text{S}]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$ et $\text{C/O} = 0.8$, dans la colonne « Best »). Nous avons commencé par étudier l'effet des paramètres de notre *best model* (dans les colonnes « F06^d » et « F06^f ») : on voit que l'effet dû à la variation de $[\text{S}]_{\text{tot}}$ entre les deux modèles « F06^c » « F06^d » est négligeable comparé à l'effet dû à la variation du rapport C/O qui diminue les abondances des hydrures d'azote jusqu'à plus de deux ordres de grandeur ($[\text{NH}_2]$ décroît d'un facteur 25). Ensuite, nous avons étudié l'impact des principaux rapports de branchement (des produits de réactions mais également de spins grâce au travail effectué par Rist et al. (2013)) et des principaux taux de réaction mis à jour dans notre nouveau réseau chimique. Nous voyons que les grands changements sont principalement dus à :

- la mise à jour de la recombinaison dissociative de N_2H^+ menant au produit NH ,
- la mise à jour du taux de la réaction $\text{N}^+ + \text{H}_2(\text{o})$, qui a une influence primordiale sur la synthèse de NH_2 et NH_3 ,
- la mise à jour de la réaction $\text{H}_3^+ + \text{O}$, et en particulier la considération d'un nouveau canal de réaction menant à la formation de H_2O^+ , non considéré dans le réseau chimique de Flower et al. (2006a). Ce nouveau canal de réaction a en effet une forte influence sur la synthèse des hydrures d'azote : la recombinaison dissociative de H_2O^+ étant à l'origine de la formation de OH . Celui-ci est fortement impliquée dans la conversion de l'azote atomique en azote moléculaire, qui lui-même est à l'origine de la synthèse des hydrures d'azote (cf. figure 3.2).

TABLE 8.1 – Abondances et densités de colonne des hydrures d'azote à l'état stationnaire obtenues avec différents réseaux chimiques, dans un gaz à 10 K avec $n_{\text{H}} = 10^4 \text{cm}^{-3}$ et $\zeta = 1.3 \times 10^{-17} \text{s}^{-1}$.

| Paramètres | Réseaux chimiques | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Dis12 ^b | F06 ^c | F06 ^d | Ref ^e | F06 ^f | Best ^g | F06 ^h | F06 ⁱ | F06 ^j | F06 ^k | F06 ^l |
| C/O | 0.67 | 0.67 | 0.67 | 0.67 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| [S] _{tot} | 1.5(-5) | 6.0(-7) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) | 8.0(-8) |
| Species | Observations ^a | | | | | | | | | | |
| NH | 7.3±4.5(-9) | 4.3(-10) | 5.7(-9) | 7.5(-9) | 1.7(-8) | 1.3(-9) | 1.2(-8) | 4.1(-9) | 6.8(-9) | 4.6(-9) | 1.7(-8) |
| NH ₂ (o) | 1.7±1.2(-9) | – | 3.4(-8) | 5.1(-8) | 8.8(-9) | 2.0(-9) | 2.5(-9) | 2.1(-9) | 2.2(-9) | 1.7(-10) | 3.6(-9) |
| NH ₂ (p) | – | – | 3.4(-8) | 5.1(-8) | 3.9(-9) | 2.0(-9) | 1.1(-9) | 2.1(-9) | 2.2(-9) | 1.9(-10) | 2.0(-9) |
| NH ₂ | 2.5±1.6(-9) | 8.2(-11) | 6.8(-8) | 1.0(-7) | 1.3(-8) | 4.0(-9) | 3.6(-9) | 4.2(-9) | 4.4(-9) | 3.8(-10) | 5.6(-9) |
| NH ₃ (o) | – | – | 1.9(-8) | 3.0(-8) | 1.5(-8) | 2.5(-9) | 5.8(-9) | 2.7(-9) | 2.9(-9) | 2.4(-10) | 6.9(-9) |
| NH ₃ (p) | – | – | 5.5(-8) | 8.7(-8) | 2.2(-8) | 7.3(-9) | 8.6(-9) | 7.8(-9) | 8.3(-9) | 6.9(-10) | 1.5(-8) |
| NH ₃ | 4.7±4.1(-8) | 7.5(-10) | 7.4(-8) | 1.2(-7) | 3.7(-8) | 9.8(-9) | 1.4(-8) | 1.1(-8) | 1.1(-8) | 9.3(-10) | 2.2(-8) |
| NH ₂ :NH | 3.4±1.8(-1) | 1.9(-1) | 12 | 13.3 | 7.6(-1) | 3.1 | 3.0(-1) | 1.0 | 6.5(-1) | 8.2(-2) | 3.3(-1) |
| NH ₃ :NH | 6.4±5.2 | 1.7 | 13 | 16 | 2.2 | 7.5 | 1.2 | 2.7 | 1.6 | 2.0(-1) | 1.3 |

Les nombres entre parenthèses sont des puissances de 10. ^aHily-Blant et al. (2010a); ^bRéseau chimique de Dislaire et al. (2012) qui utilise une version mise à jour du réseau chimique osu.09.2008; ^cRéseau chimique de Flower et al. (2006a) avec les abondances élémentaires en phase gazeuse de Flower et al. (2005) qui correspondent à un rapport C/O = 0.67; ^dIdem que ^c mais avec une abondance élémentaire de soufre en phase gazeuse différente : [S]_{tot} = 8×10^{-8} ; ^eIl s'agit ici du réseau chimique décrit dans l'article Le Gal et al. (2014) avec les abondances élémentaires en phase gazeuses de Flower et al. (2005) (C/O = 0.67) excepté pour l'abondance élémentaire de soufre [S]_{tot} = 8×10^{-8} ; ^fNotre *best model* : idem que ^d mais avec une valeur différente pour l'abondance élémentaire en phase gazeuse de l'oxygène : [O]_{tot} = 1.04(-4), soit C/O = 0.80; ^gIdem que ^e mais avec une valeur différente pour l'abondance élémentaire en phase gazeuse de l'oxygène : [O]_{tot} = 1.04(-4), soit C/O = 0.80; ^hIdem que ^f mais avec 7% pour le rapport de branchement de la recombinaison dissociative de N₂H⁺ menant à NH (en gardant le taux de réaction de Flower et al. (2006a)); ⁱIdem que ^f mais avec 7% pour le rapport de branchement de la recombinaison dissociative de N₂H⁺ menant à NH₂ et avec le taux de réaction de Vigren et al. (2012); ^jIdem que ⁱ mais avec le taux de réaction de Dislaire et al. (2012) pour la réaction N⁺ + H₂ → NH + H; ^kIdem que ^j mais avec les rapports de branchement mis à jour pour les recombinaisons dissociatives des ions NH_n⁺ (n = 2 – 4) ions (cf. Table B.2 de Le Gal et al. (2014)); ^lIdem que ^k mais avec la mise à jour de la réaction H₃⁺ + O (cf. Table B.1 de Le Gal et al. (2014)).

8.2.4 Influence de C/O sur les porteurs de proton

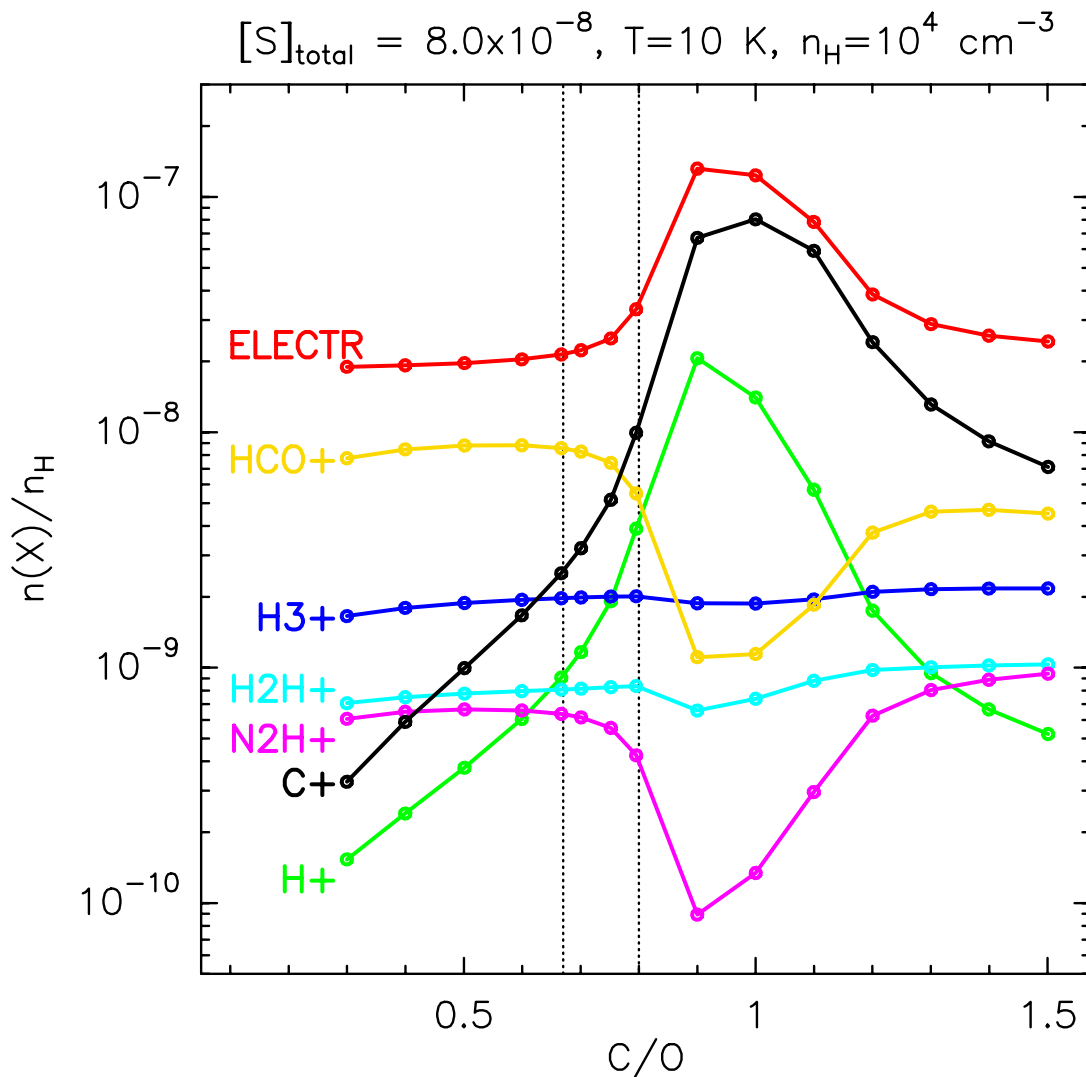


FIGURE 8.1 – Évolution des abondances à l'état stationnaire des ions majeurs permettant l'interconversion entre $\text{H}_2(\text{o})$ et $\text{H}_2(\text{p})$, de l'ion S^+ et des électrons en fonction du rapport d'abondances élémentaires C/O en phase gazeuse pour un modèle avec $\zeta = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$, $n_{\text{H}} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T = 10$ K et une abondance fractionnelle élémentaire de soufre de 8.0×10^{-8} . Les droites verticales pointillées correspondent aux valeurs de C/O de 0.67 et 0.8 préconisée respectivement par Flower et al. (2006a) et notre *best model* (Le Gal et al. 2014).

La figure 8.1, montre l'évolution des abondances à l'état stationnaires des ions majoritaires protonés en fonction du rapport élémentaire C/O pour le modèle développé au cours de cette thèse. Sur cette figure on voit que la contribution des ions H^+ et HCO^+ dépend significativement du rapport C/O. Cette figure illustre le fait que le rapport élémentaire C/O joue autant sur le plan de l'ionisation que sur le plan de la chimie. Ce dernier point est illustré ici par l'influence du rapport C/O sur les abondances des porteurs de proton majoritaires, ce qui aura donc une influence sur le ROP de H_2 . On voit, par exemple, que pour notre *best model* ($\text{C/O} = 0.8$, $[S]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$) les porteurs de protons majoritaires sont H^+ et HCO^+ .

8.2.5 Compléments sur les nouveaux taux de réactions

Dans un souci de mise à jour du réseau chimique et de l'impact que cela peut avoir sur nos résultats publiés nous présentons figure 8.2 l'impact des dernières recommandations KIDA

pour les réactions $N + CH$ et $N + OH$ (cf. Table 3.3, chapitre 3). On voit ainsi que la mise à jour de ces taux a un impact négligeable sur les résultats de notre modèle.

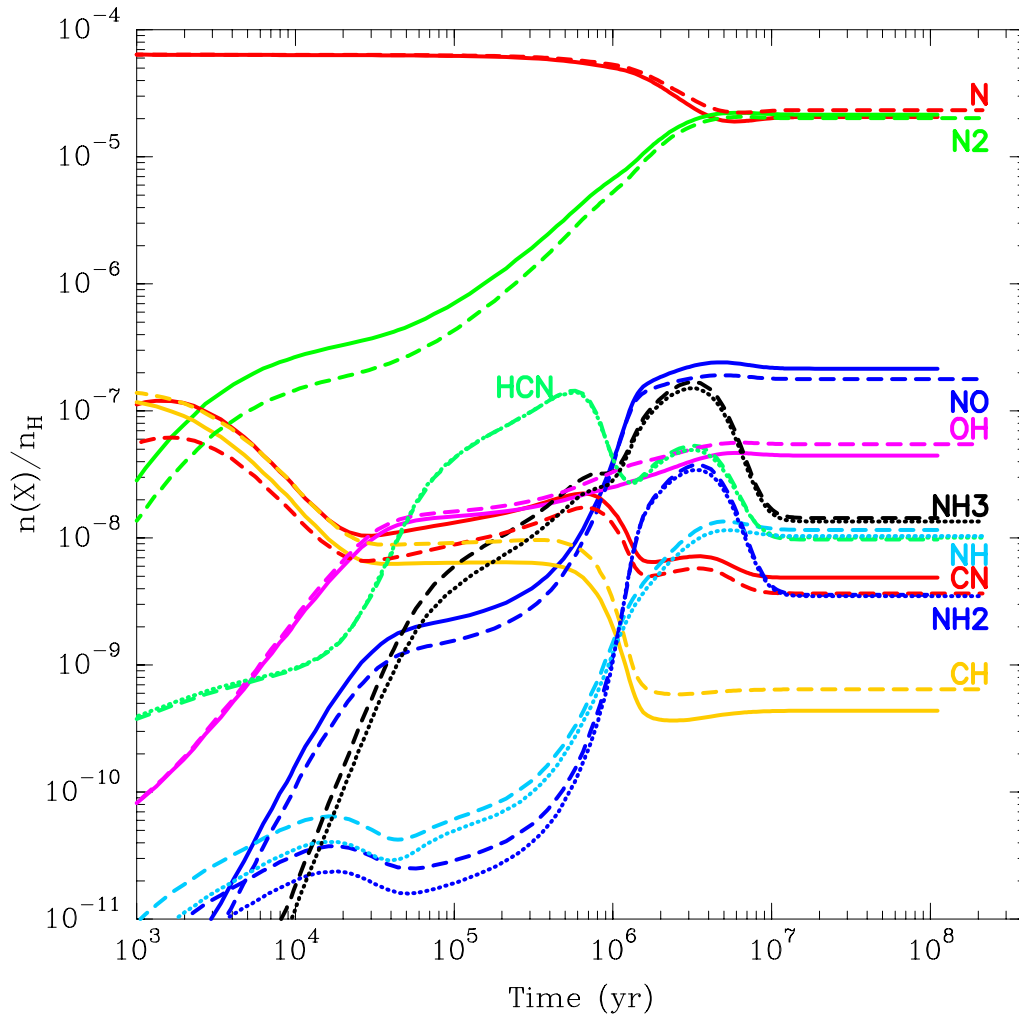


FIGURE 8.2 – Comparaison des évolutions temporelle des abondances fractionnelles en phase gazeuse des principales espèces azotées de notre réseau chimique et notamment des espèces impliquées dans la conversion de N en N_2 obtenues pour notre *best model* (soit un rapport élémentaire C/O en phase gazeuse de 0.8 et une abondance fractionnelle totale en phase gazeuse pour le soufre de 8×10^{-8}) : (i) avec le modèle chimique présenté dans Le Gal et al. (2014) en traits plein et en tiretets pour les hydures d'azote et HCN ; (ii) pour le même modèle mais avec les taux des réactions $N + CH$ et $N + OH$ mis à jour avec la nouvelle recommandation KIDA en tiretets et en pointillés pour les hydures d'azote et HCN.

Quatrième partie

Conclusions et Perspectives

Chapitre 9

Conclusions et Perspectives

Au cours de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les résultats obtenus avec l'instrument *Herschel*/HIFI (cf. chapitre 4 section 4.2.1) concernant la chimie interstellaire de l'azote. Des observations à haute résolution des hydrures d'azote NH, NH₂ et NH₃, et, dans leurs formes *ortho* et *para* pour NH₂ et NH₃ ont pu être effectuées grâce à l'instrument HIFI, en absorption à l'avant-plan du *continuum* émis par des proto-étoiles. Ces observations permettent alors de tracer les enveloppes froides de ces objets moyennement denses et protégés des rayonnements UV. Ces spectres fournissent ainsi des tests observationnels directs de la chimie interstellaire de l'azote et en particulier des hydrures d'azote dans des conditions physiques de nuages sombres. C'est pourquoi, afin de comprendre la chimie à l'œuvre dans l'établissement des rapports d'abondances des hydrures d'azote NH, NH₂ et NH₃, mais aussi des rapports *ortho/para* de NH₂ et NH₃ observés, mon travail de thèse a, pour l'essentiel, consisté en l'élaboration d'un nouveau réseau chimique consacré à la chimie interstellaire *ortho-para* de l'azote en phase gazeuse, dans des conditions physiques typiques de nuages sombres.

Modélisation

Avant cette thèse, Dislaire et al. (2012) ont montré que le taux de la réaction clé $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$, nécessaire à la formation des hydrures d'azotes dans les nuages sombres, a une influence critique sur la production de ces hydrures dans les nuages sombres. En particulier, ils ont montré que l'efficacité de cette réaction dépend de façon cruciale de la quantité relative de dihydrogène (H₂) sous chacune de ses formes *ortho* et *para*. Cependant, Dislaire et al. (2012) ne prenaient pas en compte les deux configurations possibles de spin de H₂ (*ortho* et *para*). Ils avaient simplement fait varier la valeur du rapport *ortho/para* de H₂ dans le calcul du taux de la réaction initiatrice de la synthèse des hydrures d'azote. L'étude de Dislaire et al. (2012), a ainsi constitué le socle de mon travail de thèse. Dans le but d'une compréhension et d'une mise à jour plus globale de la chimie de l'azote, nous avons donc introduit le calcul auto-cohérent du rapport *ortho/para* de H₂ et des hydrures d'azote multi-hydrogénés.

Mon travail a ainsi consisté à mettre à jour un réseau chimique global décrivant la formation des principales molécules des nuages sombres, dont les molécules azotées. Un travail de bibliographie a d'abord été nécessaire afin de bénéficier des taux de réactions et des rapports de branchements les plus récents. De plus, avec les observations inédites des hydrures d'azote dans du gaz dense et froid, rendues possibles grâce à *Herschel*/HIFI, la prise en compte des réactions de conversion entre les formes *ortho* et *para* des molécules hydrogénées et azotées s'est avérée essentielle. Pour ce faire, j'ai donc mis à jour le réseau chimique de Flower et al. (2006a) permettant de modéliser la formation en phase gazeuse des principales molécules des nuages sombres, dont l'hydrogène et les hydrures d'azote multi-hydrogénés dans leurs formes *ortho* et *para*. Un autre avantage de ce réseau est qu'il ne contient qu'un nombre modéré de réactions

(1755) et d'espèces (146) comparativement aux réseaux actuels les plus communément utilisés (à savoir les réseaux OSU et UMIST contenant chacun environ 6000 réactions et 600 espèces, sans inclure les formes *ortho* et *para* des espèces multi-hydrogénées).

Dans un premier temps, afin d'essayer de comprendre l'équilibre non-thermodynamique du rapport *ortho/para* de H_2 trouvé dans les milieux denses et froids par différents travaux (Flower et al. 2006b; Pagani et al. 2009; Dislaire et al. 2012), j'ai entrepris l'étude analytique de la thermalisation de spin nucléaire de H_2 . J'ai donc commencé par mettre à jour la chimie de l'hydrogène du réseau de Flower et al. (2006a) en considérant les travaux théoriques les plus récents pour la conversion *ortho-para* de H_2 *via* H^+ et H_3^+ (Honvault et al. 2011, 2012; Dos Santos et al. 2007; McCall et al. 2004; Oka 2004; Hugo et al. 2009).

Pour ce qui est de la chimie de l'azote, nous avons repris la détermination des rapports de branchement des réactions d'abstraction d'hydrogène et de recombinaison dissociative responsables de la synthèse des hydrures d'azote, tels que l'ammoniac. Ce travail théorique, fondé sur les formalismes de Quack (1977) et Oka (2004) et mené par Claire Rist et Alexandre Faure, a permis de propager l'impact du rapport *ortho/para* de H_2 à la synthèse des hydrures d'azote pour obtenir les rapports de branchement de spin nucléaire pour toutes les réactions primaires impliquées dans la formation et la destruction des formes *ortho* et *para* de l'hydrogène et des hydrures d'azote multi-hydrogénés (cf. appendice C, Rist et al. 2013). Puis, nous avons mis à jour les recombinaisons dissociatives des ions NH_n^+ ($n = 2 - 4$) et notamment celle de l'ion N_2H^+ pour laquelle la préconisation de Dislaire et al. (2012) (d'un rapport de branchement $\lesssim 10\%$ pour la voie menant à NH) a été corroborée par les travaux expérimentaux de Vigren et al. (2012) (cf. Table 7.5 et section 3.2.1), durant cette thèse. Enfin, nous avons mis à jour la conversion de N en N_2 grâce aux récents travaux théoriques et expérimentaux entrepris pour les différentes réactions radical-radical impliquées (cf. Table 3.3 et la discussion section 3.2.2).

Le nouveau réseau de la chimie de l'azote en phase gazeuse ainsi obtenu constitue le modèle de conversion *ortho-para* le plus à jour. Il comprend finalement 97 espèces et 914 réactions et est applicable pour des températures $T < 50$ K. Nous l'avons ensuite couplé au code de chimie de Guillaume Pineau des Forêts afin de calculer les abondances en phase gazeuse des différentes espèces du réseau et notamment celles des hydrures d'azote *ortho* et *para* dans les conditions physiques des nuages sombres. Le calcul des abondances s'effectue par résolution du réseau de réactions chimiques en fonction du temps jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint pour une température T , une densité n_{H} , et un taux d'ionisation ζ , fixés respectivement à 10 K, 10^4 cm^{-3} , et $1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$. Dans notre modèle chimique, nous n'avons pas tenu compte des potentielles réactions gaz-grain à l'exception de la formation de H_2 et des échanges de charge. En outre, nous ne considérons aucun phénomène de déplétion au cours de l'évolution temporelle de notre modèle. En ce qui concerne les abondances initiales, ces dernières ne sont pas bien contraintes dans le gaz dense et froid. En particulier, l'oxygène peut varier jusqu'à un ordre de grandeur et le soufre jusqu'à trois ordres de grandeur. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de faire varier ces deux paramètres dans nos modèles, nous permettant ainsi de faire varier le rapport C/O entre 0.3 et 1.5.

Le modèle chimique développé au cours de cette thèse nous a permis d'identifier un certain nombre de réactions clés, pour lesquelles j'ai mis à jour les taux utilisés dans notre réseau chimique. Finalement, j'ai mis au point un réseau complet de la chimie de l'azote applicable dans les conditions des nuages sombres, le plus à jour concernant la chimie des hydrures d'azote. Grâce à ce nouveau réseau, j'ai prédit les abondances des hydrures d'azote dans les conditions physiques de ces nuages, et obtenu les résultats présentés dans Faure et al. (2013) (cf. section 8.1.1) et Le Gal et al. (2014) (cf. section 8.2.2).

Grâce à ce nouveau réseau chimique, nous avons proposé une explication aux observations de Persson et al. (2012a) du rapport d'abondance « anormal » des formes *ortho* et *para* de l'ammoniac, jusqu'alors inexplicé (cf. section 8.1.1, Faure et al. 2013). Avec notre calcul auto-

cohérent des rapport *ortho/para* de l'hydrogène, de l'amidogène (NH_2) et de l'ammoniac (NH_3), nous avons montré que ces deux derniers, valant respectivement ~ 2.3 (C. Persson communication privée) et ~ 0.7 dans du gaz à 30 K (Persson et al. 2012a), sont en fait compatibles avec une chimie en phase gazeuse, respectant les règles de sélection de spin nucléaire, pour un gaz enrichi en $\text{H}_2(\text{p})$ (soit un ROP de $\text{H}_2 < 10\%$). De plus, nous obtenons avec notre modèle chimique un rapport *ortho/para* de $\text{H}_2 \approx 10^{-3}$, ce qui confirme les résultats de Dislaire et al. (2012).

De plus, les modèles chimiques obtenus avec notre nouveau réseau ont permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur la production des hydrures d'azote, tel que le rapport élémentaire C/O en phase gazeuse ou encore l'abondance totale de soufre en phase gazeuse (Le Gal et al. 2014). Des études antérieures (*e.g.* Terzieva & Herbst 1998; Hily-Blant et al. 2010b; Tassis et al. 2012), ont déjà montré la dépendance de la chimie interstellaire en fonction du rapport C/O. Cependant, notre étude fournit une analyse détaillée de l'influence de ce rapport tout en mettant l'accent sur un ensemble plus restreint d'espèces. L'influence du rapport élémentaire C/O disponible en phase gazeuse provient du fait que les hydrures d'azote sont issus de N_2 qui est formée *via* les réactions $\text{N} + \text{CH}$ ou $\text{N} + \text{OH}$ (cf. chapitre 3 section 3.2.1). Nous avons identifié deux régimes distincts correspondant à $\text{C/O} < 0.8$ et $\text{C/O} > 1$, pour lesquels le rapport $\text{N}_2 : \text{N}$ est supérieur à 1 et l'abondance fractionnelle (relative au noyaux d'hydrogène) de l'ammoniac est de quelques 10^{-8} . Toutefois, les abondances de l'imidogène et de l'amidogène sont beaucoup plus faibles à haut C/O car, dans ce régime, ces radicaux sont efficacement détruits par le carbone atomique. En ce qui concerne l'abondance élémentaire du soufre en phase gazeuse $[\text{S}]_{\text{tot}}$, nous avons montré que son augmentation diminue significativement l'efficacité de la conversion de N en N_2 . En effet, l'abondance totale du soufre a un impact non négligeable sur la chimie interstellaire de l'azote. Le soufre se trouve en effet majoritairement sous forme de S^+ du fait de son faible potentiel d'ionisation, ce qui le rend alors porteur principal de la charge positive lorsque son abondance augmente. Il constitue aussi l'un des destructeurs principaux de CH et OH qui sont essentielles à la conversion de N en N_2 . Ainsi, une forte abondance de soufre (8.0×10^{-6} dans nos modèles) diminue jusqu'à deux ordres de grandeur l'abondance de plusieurs espèces azotées.

À l'issue de cette étude nous avons donc obtenu un *best model*, pour un rapport élémentaire C/O en phase gazeuse de 0.8 et une abondance totale de soufre $[\text{S}]_{\text{tot}} = 8.0 \times 10^{-8}$, permettant de reproduire les observations de NH, NH_2 et NH_3 , effectuées par *Herschel*/HIFI dans des conditions physiques typiques de nuages sombres, en direction de la proto-étoile de faible masse IRAS 16293-2422 (Hily-Blant et al. 2010a). Ceci n'avait pas été possible avec les réseaux chimiques existant à l'époque. Notre modèle chimique reproduit ainsi à la fois les abondances observées des trois hydrures et aussi leurs rapports d'abondances, avec un rapport $\text{NH} : \text{NH}_2$ supérieur à 1 confirmant la nouvelle voie principale de formation de NH proposé par Dislaire et al. (2012) et confirmée expérimentalement par Vigren et al. (2012) : la recombinaison dissociative de N_2H^+ . Notre *best model* conduit ainsi à un rapport d'abondances de $\text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_3$ de 3 : 1 : 3, compatible avec le rapport observé (cf. Table 8.1). Des valeurs plus élevées de $[\text{S}]_{\text{tot}}$ sont également possibles, mais une abondance aussi élevée que 8.0×10^{-6} est clairement exclue par nos modèles, ainsi qu'un rapport C/O en dehors de l'intervalle 0.7 – 0.8. Nous notons que pour des temps précoces ($\sim 2 - 5$ millions d'années), les observations peuvent également être reproduites avec une abondance totale de soufre, $[\text{S}]_{\text{tot}}$, similaire (*i.e.* $< 8.0 \times 10^{-6}$) et des rapports C/O légèrement plus élevés, de l'ordre de 0.9 à 1.1.

Observations

L'étude entreprise durant cette thèse a donc visé à comprendre les processus généraux de la chimie de l'azote dans des conditions de nuages sombres, en s'appuyant sur des observations

d’enveloppes froides en avant-plan de différentes proto-étoiles de faible masse, représentatives des conditions de nuages sombres. Dans Le Gal et al. (2014), la comparaison ne portant que sur un seul objet astrophysique (IRAS 16293-2422), on est amené à s’interroger sur la validité, et le cas échéant sur la généralisation, de tels résultats dans d’autres enveloppes froides de proto-étoiles. Ainsi, l’équipe au sein de laquelle j’ai effectué ma thèse a obtenu un programme *Herschel*/OT1 (PI : Hily-Blant) afin de sonder les enveloppes froides environnant un échantillon de six autres proto-étoiles galactiques de faibles masses (cf. Table 4.3). Ces observations ont été effectuées entre l’été 2011 et l’automne 2012. Ces données ont fourni les détections, en absorption en avant-plan du *continuum* émis par les proto-étoiles profondément enfouies, de plusieurs raies rotationnelles de l’ammoniac ainsi que les structures hyperfines des transitions rotationnelles fondamentales de l’amidogène (NH_2) et de l’imidogène (NH), permettant une détermination robuste de leurs densités de colonne. Au total, le rapport d’abondance $\text{NH} : \text{NH}_2$ vaut $\sim 2 : 1$ en direction des enveloppes proto-stellaires, confirmant le résultat $\text{NH} > \text{NH}_2$ trouvé dans l’enveloppe froide de IRAS 16293-2422 (Hily-Blant et al. 2010a; Le Gal et al. 2014). L’analyse préliminaire de ces données a été présentée chapitre B et est encore en cours d’approfondissement. Elle donnera bientôt lieu à une publication. Comme proposé par Dislaire et al. (2012), NH provient principalement de la recombinaison dissociative de l’ion N_2H^+ alors que la formation de NH_2 et NH_3 est principalement due à la recombinaison dissociative de l’ion ammonium (NH_4^+), lui-même molécule fille de N^+ . Ainsi, NH_2 et NH_3 procèdent de l’échange de charge dissociatif $\text{N}_2 + \text{He}^+$ tandis que NH provient de la réaction $\text{N}_2 + \text{H}_3^+$. La détermination des rapports *ortho/para* en direction de proto-étoiles de Classe 0 permettrait également de valider nos modèles.

La chimie de l’azote peut également nous aider à comprendre l’origine de la composition des cosmomatériaux du système solaire à travers l’étude de la composition isotopique de l’azote dans les nuages sombres. La résolution de ce problème nécessite également la combinaison d’observations avec des modèles astrochimiques dans le but de reproduire les rapports isotopiques $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Dans ce contexte, j’ai eu l’occasion d’effectuer des observations des isotopologues de C^{15}N avec le radiotélescope de 30 mètres de l’IRAM, à Grenade en Espagne, qui ont complété des observations déjà existantes et abouti à une publication (Hily-Blant et al. 2013b, cf. Appendice D).

Enfin, dans le volet modélisation de cette thèse, nous avons mis en avant le fait que la chimie interstellaire (et en particulier celle de l’azote) dépend fortement du rapport d’abondances élémentaires en phase gazeuse C/O . Nous avons entrepris la mesure de ce rapport en direction d’un échantillon de nuages sombres avec le télescope de 30 mètres de l’IRAM. La sensibilité de la chimie interstellaire au rapport C/O provient essentiellement du fait que le carbone et l’oxygène font partie des éléments les plus abondants après l’hydrogène et l’hélium, et ont des abondances comparables. Ainsi, on comprend aisément que le rapport élémentaire C/O puisse prendre des valeurs inférieures ou supérieures à l’unité (cf. *e.g.* Daranlot et al. 2012), ce qui implique des conséquences non négligeables sur la chimie interstellaire. Le rapport C/O est un paramètre pouvant typiquement varier dans l’intervalle $0.3 - 1.5$. En outre, on ne sait pas précisément s’il existe une valeur de référence ou si ce rapport dépend de l’environnement. Nos modèles chimiques ont montré que le rapport CN/NO peut varier entre 6 et 10 ordres de grandeur pour l’intervalle de C/O $0.3 - 1.5$, en fonction de l’abondance de soufre considérée (cf. figure 9.2). Cette variation s’explique, assez simplement, à partir de considérations chimiques développées dans Hily-Blant et al. (2010b). Nous avons également examiné plusieurs valeurs de l’abondance de soufre, car, comme discuté précédemment, le soufre est connu pour avoir une influence potentiellement forte sur la chimie des nuages sombres (Le Bourlot et al. 1995; Boger & Sternberg 2006). Nos modèles indiquent donc que le rapport d’abondances CN/NO est un traceur robuste du rapport C/O . C’est pourquoi nous avons proposé de mesurer le rapport CN/NO en tant que mesure indirecte du rapport C/O . J’ai observé ce projet en Avril 2014. Il

reste maintenant à analyser les données qui présentent déjà des résultats probants.

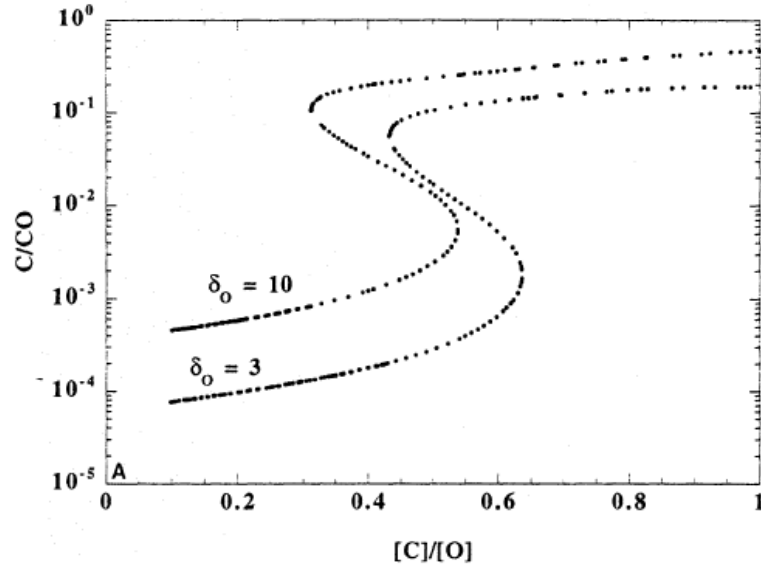


FIGURE 9.1 – Sensibilité du rapport d’abondances C/CO en fonction du rapport élémentaire en phase gazeuse C/O. Dans ce cas (calculé pour un gaz à $T_{\text{kin}} = 10$ K et avec une densité totale $n_{\text{H}} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$) l’existence de trois solutions pour une valeur donnée du rapport C/O est la signature d’un comportement bistable. Figure extraite de Le Boulrot et al. (1995).

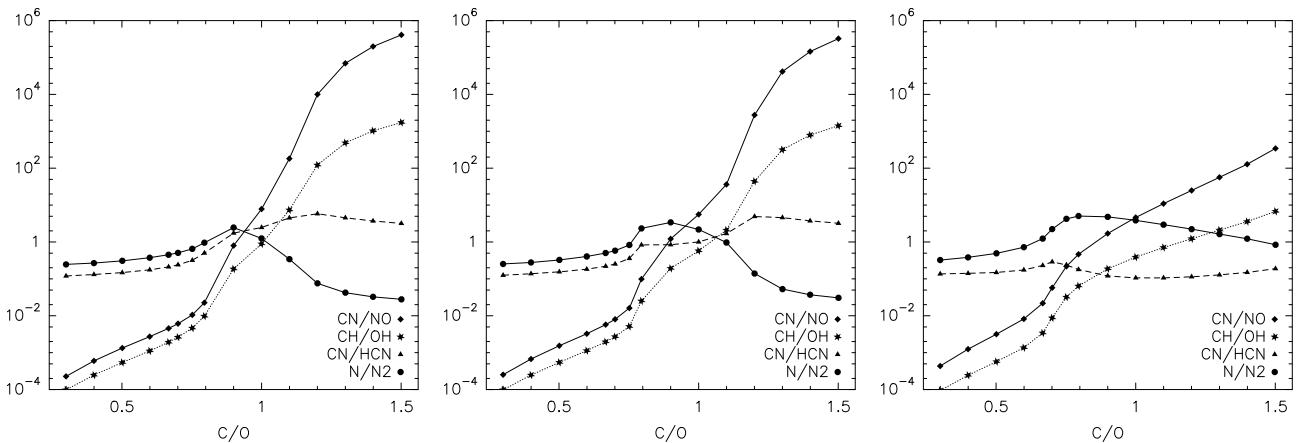


FIGURE 9.2 – Rapports d’abondances, à l’état stationnaire, de plusieurs espèces impliquées dans la chimie interstellaire de l’azote. Trois valeurs différentes sont considérées pour l’abondance totale de soufre : 8×10^{-8} , 8×10^{-7} , et 8×10^{-6} (de gauche à droite). Ces modèles ont été calculés avec le model chimique développé durant cette thèse pour une densité totale de $n_{\text{H}} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, une température de $T_{\text{kin}} = 10$ K, et un taux d’ionisation $\zeta = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$.

Perspectives

Nuages diffus

Un chimie en phase gazeuse est donc suffisante pour expliquer les abondances en phase gazeuse des hydrures d’azote dans des conditions typiques de nuages sombres et également les rapports *ortho/para* des hydrures d’azote multi-hydrogénés NH_2 et NH_3 dans des milieux plus diffus, sans recours à aucun processus de chimie réactive à la surface des grains de poussière

(exceptée la formation de H_2). Les observations de Persson et al. (2012a) ont été effectuées dans des nuages moléculaires diffus froids ($T \sim 30$ K), le long de lignes de visée pointant des régions de formation d'étoiles massives (W49N et G10.6–0.4). Les rapports d'abondances $\text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_3$ dérivés par Persson et al. (2010) valent 2 : 1 : 1 avec des abondances de NH et NH_2 semblables à celles trouvées dans des conditions de nuages sombres (dans l'enveloppe froide de IRAS 16293-2422, cf. Table 8.1, et dans l'échantillon de proto-étoiles présenté chapitre 4), bien que celle de l'ammoniac soit presque un ordre de grandeur inférieure. Leurs rapports d'abondances sont donc similaires à la prédiction de notre *best model* (cf. Table 8.1). Cependant, nos calculs ne sont pas censés s'appliquer à du gaz diffus plus chaud et moins dense. Cela nécessiterait de développer des modèles spécifiques. En particulier, dans le milieu interstellaire diffus, le rapport C/O et l'abondance élémentaire de soufre $[\text{S}]_{\text{tot}}$ peuvent prendre des valeurs complètement différentes de celles que nous avons étudiées durant cette thèse. De plus, la photodissociation de l'ammoniac pourrait jouer un rôle non négligeable, comme discuté dans Persson et al. (2010), bien qu'on ne s'attende pas à ce que les rayonnements UV modifient significativement les rapports *ortho/para* de NH_2 et NH_3 qui sont fixés par les réactions d'échange de protons des précurseurs NH_n^+ .

Déplétion et dépendance du temps

De plus, bien que nous n'ayons pas considéré les processus de chimie réactive à la surface des grains dans nos modèles, nous n'excluons cependant pas la possibilité qu'une fraction de l'azote atomique puisse former des glaces d'ammoniac par hydrogénations successives à la surface des glaces enrobant les grains. Il est d'ailleurs fort probable que ce processus soit nécessaire pour justifier l'abondance fractionnelle élevée de l'ammoniac ($\sim 10^{-6}$) détectée dans les régions de choc, où les espèces constituant les manteaux de glaces des grains sont sublimées dans la phase gazeuse (Umemoto et al. 1999). Notre *best model* correspond à un régime où $\text{N}/\text{N}_2 \approx 1$. Cependant, la quantité exacte de N_2 gazeux, dépend de la compétition entre sa formation dans le gaz et la déplétion de l'azote atomique à la surface des grains au cours du temps, qui n'est pas prise en compte dans nos modèles. Plusieurs observations d'espèces azotées ont montré leur résistance particulière au phénomène de déplétion dans les cœurs préstellaires froids, contrairement au CO ou encore à de nombreuses autres espèces chimiques. C'est le cas pour NH_3 , N_2H^+ , et CN (Tafalla et al. 2004; Crapsi et al. 2007; Hily-Blant et al. 2008b), et aussi pour HCN et HNC. Pour ces dernières molécules il semble cependant exister une certaine variabilité entre les sources (Hily-Blant et al. 2010b; Padovani et al. 2011; Pagani et al. 2012). Quoiqu'il en soit, les résultats observationnels semblent ainsi indiquer que suffisamment d'azote atomique demeure disponible en phase gazeuse, du fait de sa lente conversion en N_2 . Cependant, dans des objets similaires, Akyilmaz et al. (2007) ont observé que NO, contrairement à CN, disparaît de la phase gazeuse à forte densité, ce qui a été interprété comme étant de la déplétion de NO sur les grains. Les différences de comportement des espèces azotées vis à vis de la déplétion pourraient résulter de la combinaison de plusieurs facteurs, tels que les différences de propriétés moléculaires (par exemple, l'énergie de liaison à la surface des grains) et/ou les différentes échelles de temps des réactions chimiques en phase gazeuse. En vue d'une compréhension globale des comportements des espèces observées, il faut entreprendre d'autres observations en considérant tous ces aspects et en prenant en compte la compétition des processus en phase gazeuse avec les interactions gaz-grain en fonction du temps. Les aspects dépendant du temps nécessitent également d'être explorés, en incluant, en sus, l'effet de la dynamique du gaz (*e.g.* Brown & Charnley 1990; Flower et al. 2006a; Tassis et al. 2012).

Chimie des nitriles

Dans cette thèse nous nous sommes particulièrement intéressés aux hydrures d'azote, ce qui nous a permis de comprendre par exemple l'influence des abondances initiales, nous permettant de mettre l'accent sur des tendances et processus chimiques robustes et d'expliquer les différentes observations. Cependant, la chimie étant fortement non-linéaire (cf. *e.g.* Le Bourlot et al. 1995, pour les phénomènes de bistabilité), nous ne pouvons pas exclure que, dans certains intervalles particuliers de paramètres, des nouveaux taux, par exemple pour la formation de HCN (*e.g.* Loison et al. 2014), puissent affecter les résultats présentés au cours de cette thèse. En outre, d'autres mesures expérimentales et/ou théoriques permettraient de renforcer la chimie de l'azote. Par exemple, la formation de CN semble encore mal expliquée (comparativement à celle de NO, cf. *e.g.* la discussion dans Daranlot et al. 2013). Par exemple, avec notre modèle chimique, lorsque le rapport élémentaire en phase gazeuse C/O est plus petit que l'unité, la réaction $C + NO \rightarrow CN + O$; $CO + N$ constitue la voie principale de formation de CN. Cependant les rapports de branchement à basse température, de la réaction précédente, ne sont aujourd'hui pas connus, seuls ceux de Bergeat (1999), valables pour des températures de 300 K et plus, sont actuellement disponibles dans la littérature.

Isotopologues deutérés et nitrogénés

En ce qui concerne les améliorations futures de notre réseau, nous sommes actuellement en train d'ajouter à notre réseau chimique des nouveaux taux de réaction et des nouveaux rapports de branchement pour les isotopologues deutérés de plusieurs espèces azotés (Rist et al, en préparation). Les isotopologues deutérés et isotopologues ^{15}N n'ont pas été pris en compte dans le travail présenté dans ce manuscrit. Toutefois, les deux sont détectés dans le milieu interstellaire froid avec des abondances parfois très supérieures aux rapports isotopiques issus de la nucléosynthèse. Les rapports élémentaires D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ sont des sondes sensibles de la chimie. Il serait intéressant d'explorer les processus de fractionnement en ^{15}N et en deutérium en phase gazeuse afin d'étudier le lien possible avec l'enrichissement en deutérium et en ^{15}N observés dans les objets du système solaire (*e.g.* Wirström et al. 2012; Hily-Blant et al. 2013a, et les références citées dans ces articles). Dans ce contexte, on notera la détection récente de C^{15}N et NH_3D^+ dans des cœurs préstellaires froids par Hily-Blant et al. (2013b) et Cernicharo et al. (2013), respectivement.

Investigation sur l'influence d'autres paramètres

Il serait également intéressant d'explorer l'influence d'autres paramètres sur nos modèles comme celles du taux d'ionisation, ou encore de la densité. L'analyse d'autres hydrures dans l'enveloppe froide de IRAS 16293-2422 et celles des six autres proto-étoiles du programme *Herschel*/HIFI/OT1 permettrait également de renforcer nos modèles.

Annexe A

Réseau chimique de Le Gal et al. 2014

| Réactions chimiques ^a | | | | α $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | β | γ | | |
|----------------------------------|--------|---|--|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H | CRP | → | H ⁺ | ELECTR | 4.600E-01 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| He | CRP | → | He ⁺ | ELECTR | 5.000E-01 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| H ₂ (p) | CRP | → | H ⁺ | H | ELECTR | 2.200E-02 | 0.000E+00 | 1.000E+08 |
| H ₂ (o) | CRP | → | H ⁺ | H | ELECTR | 2.200E-02 | 0.000E+00 | 1.000E+08 |
| H ₂ (p) | CRP | → | H | H | | 5.000E-01 | 0.000E+00 | 1.000E+08 |
| H ₂ (o) | CRP | → | H | H | | 5.000E-01 | 0.000E+00 | 1.000E+08 |
| H ₂ (p) | CRP | → | H ₂ ⁺ (p) | ELECTR | 9.300E-01 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| H ₂ (o) | CRP | → | H ₂ ⁺ (o) | ELECTR | 9.300E-01 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| C | CRP | → | C ⁺ | ELECTR | 1.800E+00 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| O | CRP | → | O ⁺ | ELECTR | 2.800E+00 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| N | CRP | → | N ⁺ | ELECTR | 2.100E+00 | 0.000E+00 | 1.000E+08 | |
| Gr | SECPHO | → | Gr ⁺ | ELECTR | 1.100E+11 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| Gr ⁻ | SECPHO | → | Gr | ELECTR | 1.100E+11 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C | SECPHO | → | C ⁺ | ELECTR | 1.020E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CH | SECPHO | → | C | H | 1.460E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CH ₂ | SECPHO | → | CH ₂ ⁺ | ELECTR | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CH ₃ | SECPHO | → | CH ₂ | H | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CH ₃ | SECPHO | → | CH ₃ ⁺ | ELECTR | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CH ₄ | SECPHO | → | CH ₃ | H | 4.680E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CH ⁺ | SECPHO | → | C | H ⁺ | 3.520E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| OH | SECPHO | → | O | H | 1.020E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| H ₂ O | SECPHO | → | OH | H | 1.940E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| O ₂ | SECPHO | → | O ₂ ⁺ | ELECTR | 2.340E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| O ₂ | SECPHO | → | O | O | 1.500E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CO ₂ | SECPHO | → | CO | O | 3.420E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₂ | SECPHO | → | C | C | 4.740E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₂ H | SECPHO | → | C ₂ | H | 1.000E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₂ H ₂ | SECPHO | → | C ₂ H | H | 1.030E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₂ H ₂ | SECPHO | → | C ₂ H ₂ ⁺ | ELECTR | 2.620E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₃ | SECPHO | → | C ₂ | C | 2.240E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₃ H | SECPHO | → | C ₃ | H | 1.000E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| C ₃ H ₂ | SECPHO | → | C ₃ H | H | 1.000E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CO | SECPHO | → | C | O | 6.800E+02 | 1.200E+00 | 1.400E+05 | |
| Fe | SECPHO | → | Fe ⁺ | ELECTR | 3.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| CN | SECPHO | → | C | N | 2.120E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| HCN | SECPHO | → | CN | H | 6.230E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| HNC | SECPHO | → | CN | H | 6.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₂ (p) | SECPHO | → | NH | H | 1.600E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₂ (p) | SECPHO | → | NH ₂ ⁺ (p) | ELECTR | 1.300E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₂ (o) | SECPHO | → | NH | H | 1.600E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₂ (o) | SECPHO | → | NH ₂ ⁺ (o) | ELECTR | 1.300E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₃ (p) | SECPHO | → | NH ₂ (p) | H | 1.750E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₃ (p) | SECPHO | → | NH ₂ (o) | H | 8.800E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₃ (p) | SECPHO | → | NH | H ₂ (p) | 7.200E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₃ (p) | SECPHO | → | NH | H ₂ (o) | 3.600E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₃ (p) | SECPHO | → | NH ₃ ⁺ (p) | ELECTR | 1.150E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |
| NH ₃ (o) | SECPHO | → | NH ₂ (o) | H | 2.630E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 | |

| Réactions chimiques ^a | | | | α | β | γ | |
|----------------------------------|---------------------------------|---|----------------------------------|---------------------------------|-----------|------------|------------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | |
| NH ₃ (o) | SECPHO | → | NH | H ₂ (o) | 1.080E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| NH ₃ (o) | SECPHO | → | NH ₃ ⁺ (o) | ELECTR | 1.150E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| NO | SECPHO | → | N | O | 9.640E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| NO | SECPHO | → | NO ⁺ | ELECTR | 9.880E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| N ₂ | SECPHO | → | N | N | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| NH | SECPHO | → | N | H | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| NH | SECPHO | → | NH ⁺ | ELECTR | 5.000E+02 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| S | SECPHO | → | S ⁺ | ELECTR | 1.920E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| SO | SECPHO | → | S | O | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| CS | SECPHO | → | S | C | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| SH | SECPHO | → | S | H | 1.000E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| OCS | SECPHO | → | CO | S | 1.070E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| H ₂ S | SECPHO | → | S | H ₂ (p) | 1.030E+04 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| H ₂ S | SECPHO | → | H ₂ S ⁺ | ELECTR | 3.390E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| SO ₂ | SECPHO | → | SO | O | 3.760E+03 | 0.000E+00 | 1.400E+05 |
| H | H | → | H ₂ (p) | | 2.500E-01 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H | H | → | H ₂ (o) | | 7.500E-01 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₂ ⁺ (p) | H | 6.400E-10 | 0.000E+00 | 2.130E+04 |
| H ⁺ | H ₂ (o) | → | H ₂ ⁺ (o) | H | 6.400E-10 | 0.000E+00 | 2.130E+04 |
| H ₂ ⁺ (p) | H | → | H ⁺ | H ₂ (p) | 6.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ ⁺ (o) | H | → | H ⁺ | H ₂ (o) | 6.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | H | → | H ₂ ⁺ (p) | H ₂ (p) | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 2.000E+04 |
| H ₂ (o) | H ⁺ | → | H ₂ (p) | H ⁺ | 1.820E-10 | 1.300E-01 | -2.000E-02 |
| H ₂ (p) | H ⁺ | → | H ₂ (o) | H ⁺ | 1.640E-09 | 1.300E-01 | 1.705E+02 |
| H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (p) | → | H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (p) | 2.980E-10 | 0.000E+00 | -6.900E-01 |
| H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (p) | → | H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (o) | 3.460E-10 | 0.000E+00 | -6.900E-01 |
| H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (o) | → | H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (p) | 1.040E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (o) | → | H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (o) | 9.670E-11 | 0.000E+00 | -1.400E-01 |
| H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (p) | → | H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (o) | 5.880E-10 | 0.000E+00 | 1.982E+02 |
| H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (p) | → | H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (p) | 8.160E-10 | 0.000E+00 | 1.649E+02 |
| H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (o) | → | H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (o) | 8.840E-10 | 0.000E+00 | 1.700E+02 |
| H ₂ (p) | H ₃ ⁺ (o) | → | H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (p) | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 1.362E+02 |
| H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (o) | → | H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (p) | 4.000E-10 | 0.000E+00 | -1.900E-01 |
| H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (p) | → | H ₂ (o) | H ₃ ⁺ (o) | 8.030E-10 | 0.000E+00 | 3.260E+01 |
| H ₂ (p) | H ₂ ⁺ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (p) | H ₂ ⁺ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H | 7.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (p) | H ₂ ⁺ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (o) | H ₂ ⁺ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 7.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (o) | H ₂ ⁺ (p) | → | H ₃ ⁺ (o) | H | 7.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (o) | H ₂ ⁺ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | H | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (o) | H ₂ ⁺ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | H | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ (p) | → | H ⁺ | H | 3.300E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ (o) | → | H ⁺ | H | 3.300E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₂ ⁺ (p) | He | 9.600E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ (o) | → | H ₂ ⁺ (o) | He | 9.600E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | ELECTR | → | H ₂ (o) | H | 2.509E-08 | 1.600E-01 | -1.011E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | ELECTR | → | H ₂ (p) | H | 9.160E-09 | -7.300E-01 | 9.829E-01 |
| H ₃ ⁺ (p) | ELECTR | → | H ₂ (o) | H | 9.160E-09 | -7.300E-01 | 9.829E-01 |
| H ₃ ⁺ (p) | ELECTR | → | H | H | 3.557E-08 | -7.300E-01 | 9.829E-01 |
| H ₃ ⁺ (o) | ELECTR | → | H | H | 4.870E-08 | 1.600E-01 | -1.011E+00 |
| H ⁺ | ELECTR | → | H | PHOTON | 3.610E-12 | -7.500E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ ⁺ (p) | ELECTR | → | H | H | 2.530E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ ⁺ (o) | ELECTR | → | H | H | 2.530E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ ⁺ (p) | ELECTR | → | H ₂ (p) | PHOTON | 2.250E-07 | -4.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ ⁺ (o) | ELECTR | → | H ₂ (o) | PHOTON | 2.250E-07 | -4.000E-01 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | ELECTR | → | He | PHOTON | 4.500E-12 | -6.700E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | ELECTR | → | Gr ⁻ | PHOTON | 6.900E-05 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ⁺ | → | Gr | H | 1.600E-06 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ ⁺ (p) | → | Gr | H ₂ (p) | 3.070E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ ⁺ (p) | → | Gr | H ₂ (o) | 1.540E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ ⁺ (o) | → | Gr | H ₂ (o) | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ ⁺ (p) | → | Gr | H | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ ⁺ (o) | → | Gr | H | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | He ⁺ | → | Gr | He | 8.000E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ⁺ | → | Gr ⁺ | H | 1.600E-06 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ₃ ⁺ (p) | → | Gr ⁺ | H ₂ (p) | 3.070E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | | α | β | γ | |
|----------------------------------|---------------------------------|---|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------|------------|-----------|
| | | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | |
| Gr | H ₃ ⁺ (p) | → | Gr ⁺ | H ₂ (o) | H | 1.540E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ₃ ⁺ (o) | → | Gr ⁺ | H ₂ (o) | H | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ₃ ⁺ (p) | → | Gr ⁺ | H | H | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ₃ ⁺ (o) | → | Gr ⁺ | H | H | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | He ⁺ | → | Gr ⁺ | He | | 8.000E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁺ | ELECTR | → | Gr | PHOTON | | 6.900E-05 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ (o) | HCO ⁺ | → | H ₂ (p) | HCO ⁺ | | 1.267E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ (p) | HCO ⁺ | → | H ₂ (o) | HCO ⁺ | | 1.140E-09 | 0.000E+00 | 1.705E+02 |
| O | H ₂ (p) | → | OH | H | | 1.550E-13 | 2.800E+00 | 2.980E+03 |
| CO | H | → | OH | C | | 1.100E-10 | 5.000E-01 | 7.770E+04 |
| O ₂ | H | → | OH | O | | 1.630E-09 | -9.000E-01 | 8.750E+03 |
| OH | H | → | O | H ₂ (p) | | 7.000E-14 | 2.800E+00 | 1.950E+03 |
| OH | H ₂ (p) | → | H ₂ O | H | | 9.540E-13 | 2.000E+00 | 1.490E+03 |
| H ₂ O | H | → | OH | H ₂ (p) | | 5.240E-12 | 1.900E+00 | 9.265E+03 |
| C | H ₂ (p) | → | CH | H | | 1.160E-09 | 5.000E-01 | 1.410E+04 |
| C | H | → | CH | PHOTON | | 1.000E-17 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH | H ₂ (p) | → | CH ₂ | H | | 2.380E-10 | 0.000E+00 | 1.760E+03 |
| CH ₂ | H ₂ (p) | → | CH ₃ | H | | 5.180E-11 | 1.700E-01 | 6.400E+03 |
| CH ₃ | H ₂ (p) | → | CH ₄ | H | | 3.000E-10 | 0.000E+00 | 5.460E+03 |
| C ₂ | H ₂ (p) | → | C ₂ H | H | | 1.600E-10 | 0.000E+00 | 1.419E+03 |
| C ₂ H | H ₂ (p) | → | C ₂ H ₂ | H | | 1.140E-11 | 0.000E+00 | 9.500E+02 |
| CH | H | → | C | H ₂ (p) | | 1.160E-09 | 5.000E-01 | 2.200E+03 |
| CH ₂ | H | → | CH | H ₂ (p) | | 4.700E-10 | 0.000E+00 | 3.700E+02 |
| CH ₃ | H | → | CH ₂ | H ₂ (p) | | 5.180E-11 | 1.700E-01 | 5.600E+03 |
| CH ₄ | H | → | CH ₃ | H ₂ (p) | | 3.000E-10 | 0.000E+00 | 6.560E+03 |
| O ₂ | C | → | CO | O | | 3.300E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| OH | CO | → | CO ₂ | H | | 4.400E-13 | -1.150E+00 | 3.900E+02 |
| OH | C | → | CO | H | | 3.100E-11 | -3.600E-01 | 0.000E+00 |
| O | OH | → | O ₂ | H | | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH | O | → | HCO ⁺ | ELECTR | | 2.400E-14 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH | O | → | CO | H | | 6.600E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₂ | O | → | CO | H | H | 1.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₂ | O | → | CO | H ₂ (o) | | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₂ | O | → | CO | H ₂ (p) | | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ | O | → | CO | H ₂ (p) | H | 1.800E-10 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ₂ | O | → | CO | C | | 5.000E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ₂ H | O | → | CO | CH | | 1.000E-10 | 0.000E+00 | 2.500E+02 |
| C ₃ | O | → | CO | C ₂ | | 5.000E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ₃ H | O | → | C ₂ H | CO | | 5.000E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ₃ H ₂ | O | → | C ₂ H ₂ | CO | | 5.000E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | H | → | CH ⁺ | PHOTON | | 7.000E-17 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ₂ ⁺ | PHOTON | | 5.000E-16 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ⁺ | H | | 1.500E-10 | 0.000E+00 | 4.640E+03 |
| CH ⁺ | H | → | C ⁺ | H ₂ (p) | | 1.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ₂ ⁺ | H | | 1.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₂ ⁺ | H | → | CH ⁺ | H ₂ (p) | | 1.200E-09 | 0.000E+00 | 2.700E+03 |
| CH ₂ ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ₃ ⁺ | H | | 7.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | H | → | CH ₂ ⁺ | H ₂ (p) | | 7.000E-10 | 0.000E+00 | 1.056E+04 |
| CH ₃ ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ₅ ⁺ | PHOTON | | 6.000E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ₄ ⁺ | H | | 2.000E-10 | 0.000E+00 | 3.250E+04 |
| CH ₄ ⁺ | H | → | CH ₃ ⁺ | H ₂ (p) | | 2.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₄ ⁺ | H ₂ (p) | → | CH ₅ ⁺ | H | | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | H | → | CH ₄ ⁺ | H ₂ (p) | | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 2.200E+03 |
| C ⁺ | ELECTR | → | C | PHOTON | | 4.400E-12 | -6.100E-01 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | ELECTR | → | C | H | | 1.500E-07 | -4.200E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₂ ⁺ | ELECTR | → | C | H ₂ (p) | | 1.250E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₂ ⁺ | ELECTR | → | CH | H | | 1.250E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | ELECTR | → | C | H ₂ (p) | H | 3.000E-07 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | ELECTR | → | CH | H | H | 1.600E-07 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | ELECTR | → | CH | H ₂ (p) | | 1.400E-07 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | ELECTR | → | CH ₂ | H | | 4.000E-07 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₄ ⁺ | ELECTR | → | CH ₃ | H | | 3.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₄ ⁺ | ELECTR | → | CH ₂ | H | H | 3.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | ELECTR | → | CH | H ₂ (p) | H ₂ (p) | 8.750E-08 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | ELECTR | → | CH ₂ | H ₂ (p) | H | 8.750E-08 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | ELECTR | → | CH ₃ | H ₂ (p) | | 8.750E-08 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α | β | γ |
|----------------------------------|----------------------|---|---|-----------------------------|------------|-----------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | |
| CH_5^+ | ELECTR | → | CH_4 H | 8.750E-08 | -3.000E-01 | 0.000E+00 |
| H^+ | O | → | O^+ H | 6.000E-10 | 0.000E+00 | 2.270E+02 |
| H^+ | OH | → | OH^+ H | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | O_2 | → | O_2^+ H | 1.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | H_2O | → | H_2O^+ H | 8.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CH | → | CH^+ H | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CH_2 | → | CH^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CH_2 | → | CH_2^+ H | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CH_3 | → | CH_3^+ H | 3.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CH_4 | → | CH_3^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 2.280E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CH_4 | → | CH_4^+ H | 1.520E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CO_2 | → | HCO^+ O | 4.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | C | → | CH^+ H | 2.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | O | → | OH^+ H | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | CO | → | HCO^+ H | 2.160E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | CO | → | CO^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 6.440E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | OH | → | OH^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 7.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | H_2O | → | H_2O^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 3.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | H_2O | → | H_3O^+ H | 3.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | CH | → | CH^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 7.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | CH | → | CH_2^+ H | 7.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | CH_2 | → | CH_3^+ H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_2^+(\text{p})$ | CH_2 | → | CH_2^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | O | → | OH^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 3.990E-10 | -1.560E-01 | 1.410E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | O | → | OH^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 3.990E-10 | -1.560E-01 | 1.410E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | O | → | H_2O^+ H | 3.420E-10 | -1.560E-01 | 1.410E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | OH | → | H_2O^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 8.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CO | → | HCO^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.130E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CO_2 | → | HCO_2^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.330E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | H_2O | → | H_3O^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 2.870E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | C | → | CH^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.330E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH | → | CH_2^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH_2 | → | CH_3^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.130E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH_3 | → | CH_4^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH_4 | → | CH_5^+ $\text{H}_2(\text{p})$ | 1.270E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | OH | → | H_2O^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CO | → | HCO^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 5.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CO_2 | → | HCO_2^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 6.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | H_2O | → | H_3O^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.430E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | C | → | CH^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 6.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH | → | CH_2^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH_2 | → | CH_3^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 5.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH_3 | → | CH_4^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 7.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{p})$ | CH_4 | → | CH_5^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 6.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | O | → | OH^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 7.980E-10 | -1.560E-01 | 1.410E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | O | → | H_2O^+ H | 3.420E-10 | -1.560E-01 | 1.410E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | OH | → | H_2O^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | CO | → | HCO^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | CO_2 | → | HCO_2^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | H_2O | → | H_3O^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 4.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | C | → | CH^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | CH | → | CH_2^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | CH_2 | → | CH_3^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | CH_3 | → | CH_4^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(\text{o})$ | CH_4 | → | CH_5^+ $\text{H}_2(\text{o})$ | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | OH | → | OH^+ He | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | OH | → | O^+ H He | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | H_2O | → | OH^+ H He | 2.300E-10 | -9.400E-01 | 0.000E+00 |
| He^+ | H_2O | → | H_2O^+ He | 4.860E-11 | -9.400E-01 | 0.000E+00 |
| He^+ | H_2O | → | H^+ OH He | 1.640E-10 | -9.400E-01 | 0.000E+00 |
| He^+ | CO | → | C^+ O He | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | O_2 | → | O^+ O He | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | CO_2 | → | CO^+ O He | 7.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | CO_2 | → | O^+ CO He | 1.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | CO_2 | → | C^+ O_2 He | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | CH | → | C^+ H He | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | | α | β | γ | | |
|----------------------------------|--------------------|---|--|--------------------|-----------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| | | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | | |
| He ⁺ | CH ₂ | → | C ⁺ | H ₂ (p) | He | 7.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₂ | → | CH ⁺ | H | He | 7.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₃ | → | CH ⁺ | H ₂ (p) | He | 9.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₃ | → | CH ₂ ⁺ | H | He | 9.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₄ | → | H ⁺ | CH ₃ | He | 4.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₄ | → | CH ⁺ | H ₂ (p) | H | He | 2.560E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | CH ₄ | → | CH ₂ ⁺ | H ₂ (p) | He | 8.480E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₄ | → | CH ₃ ⁺ | H | He | 8.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | CH ₄ | → | CH ₄ ⁺ | He | | 1.600E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | OH | → | CO ⁺ | H | | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | OH | → | H ⁺ | CO | | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | H ₂ O | → | HCO ⁺ | H | | 2.430E-09 | -6.300E-01 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | O ₂ | → | O ⁺ | CO | | 5.150E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | O ₂ | → | CO ⁺ | O | | 3.150E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CO ₂ | → | CO ⁺ | CO | | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CH | → | C ₂ ⁺ | H | | 3.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CH | → | CH ⁺ | C | | 3.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CH ₂ | → | CH ₂ ⁺ | C | | 5.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CH ₂ | → | C ₂ H ⁺ | H | | 5.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CH ₄ | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ (p) | | 3.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ⁺ | CH ₄ | → | C ₂ H ₃ ⁺ | H | | 9.750E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| O ⁺ | H | → | H ⁺ | O | | 6.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| O ⁺ | H ₂ (p) | → | OH ⁺ | H | | 1.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| O ₂ ⁺ | C | → | CO ⁺ | O | | 5.200E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| O ₂ ⁺ | C | → | C ⁺ | O ₂ | | 5.200E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| OH ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₂ O ⁺ | H | | 1.010E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₂ O ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₃ O ⁺ | H | | 8.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| OH ⁺ | H ₂ (o) | → | H ₂ O ⁺ | H | | 1.010E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₂ O ⁺ | H ₂ (o) | → | H ₃ O ⁺ | H | | 8.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | H | → | H ₂ O ⁺ | H ₂ (p) | | 6.100E-10 | 0.000E+00 | 2.050E+04 | |
| H ₃ O ⁺ | C | → | HCO ⁺ | H ₂ (p) | | 1.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | CH | → | CH ₂ ⁺ | H ₂ O | | 6.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | CH ₂ | → | CH ₃ ⁺ | H ₂ O | | 9.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| O ⁺ | ELECTR | → | O | PHOTON | | 3.400E-12 | -6.400E-01 | 0.000E+00 | |
| O ₂ ⁺ | ELECTR | → | O | O | | 1.950E-07 | -7.000E-01 | 0.000E+00 | |
| OH ⁺ | ELECTR | → | O | H | | 3.750E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₂ O ⁺ | ELECTR | → | OH | H | | 3.150E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | ELECTR | → | OH | H | H | 2.600E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | ELECTR | → | H ₂ O | H | | 1.100E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | ELECTR | → | OH | H ₂ (o) | | 3.000E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | ELECTR | → | OH | H ₂ (p) | | 3.000E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | ELECTR | → | H ₂ (o) | H | O | 2.800E-09 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ₃ O ⁺ | ELECTR | → | H ₂ (p) | H | O | 2.800E-09 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| CH ₃ ⁺ | O | → | HCO ⁺ | H ₂ (p) | | 3.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CH ₃ ⁺ | O | → | H ₃ ⁺ (p) | CO | | 1.300E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CH ₅ ⁺ | O | → | H ₃ O ⁺ | CH ₂ | | 2.160E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CH ₅ ⁺ | CO | → | HCO ⁺ | CH ₄ | | 9.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CH ₅ ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | CH ₄ | | 3.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CO ⁺ | H ₂ (p) | → | HCO ⁺ | H | | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CO ⁺ | H | → | H ⁺ | CO | | 7.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | H | → | CO ⁺ | H ₂ (p) | | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 2.450E+04 | |
| HCO ⁺ | C | → | CH ⁺ | CO | | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | CH | → | CH ₂ ⁺ | CO | | 6.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | CH ₂ | → | CH ₃ ⁺ | CO | | 8.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | CH ₃ | → | CH ₄ ⁺ | CO | | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 9.060E+03 | |
| HCO ⁺ | CH ₄ | → | CH ₅ ⁺ | CO | | 9.900E-10 | 0.000E+00 | 4.920E+03 | |
| HCO ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | CO | | 2.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | O ₂ | → | HCO ₂ ⁺ | O | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 1.450E+03 | |
| HCO ₂ ⁺ | O | → | HCO ⁺ | O ₂ | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | OH | → | HCO ₂ ⁺ | H | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ₂ ⁺ | H | → | HCO ⁺ | OH | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 7.500E+03 | |
| HCO ₂ ⁺ | CO | → | HCO ⁺ | CO ₂ | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | CO ₂ | → | HCO ₂ ⁺ | CO | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 5.000E+03 | |
| HCO ₂ ⁺ | CH ₄ | → | CH ₅ ⁺ | CO ₂ | | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| CO ⁺ | ELECTR | → | C | O | | 1.000E-07 | -4.600E-01 | 0.000E+00 | |
| HCO ⁺ | ELECTR | → | CO | H | | 2.400E-07 | -6.900E-01 | 0.000E+00 | |

| Réactions chimiques ^a | | | | α | β | γ | | |
|--|-------------------------------|---|--|-----------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | | |
| HCO ₂ ⁺ | ELECTR | → | CO ₂ | H | 2.240E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| HCO ₂ ⁺ | ELECTR | → | CO | OH | 1.160E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₂ H ⁺ | H | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ₂ ⁺ | H ₂ (p) | → | H ⁺ | C ₂ H | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 1.260E+03 | |
| C ₂ H ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₂ H ₃ ⁺ | H | 5.000E-10 | 0.000E+00 | 8.000E+02 | |
| C ₂ ⁺ | ELECTR | → | C | C | 3.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ⁺ | ELECTR | → | C ₂ | H | 1.350E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ⁺ | ELECTR | → | CH | C | 1.350E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ₂ ⁺ | ELECTR | → | C ₂ H | H | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ₂ ⁺ | ELECTR | → | CH | CH | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ₃ ⁺ | ELECTR | → | C ₂ H | H ₂ (p) | 1.350E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ₃ ⁺ | ELECTR | → | CH ₂ | CH | 1.350E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₂ H ₃ ⁺ | ELECTR | → | C ₂ H ₂ | H | 3.000E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₃ H ⁺ | H | 3.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₃ H ₂ ⁺ | H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 5.000E+02 | |
| C ₃ H ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₃ H ₃ ⁺ | PHOTON | 3.000E-13 | -1.000E+00 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ₂ ⁺ | H ₂ (p) | → | C ₃ H ₃ ⁺ | H | 1.000E-10 | 0.000E+00 | 2.000E+03 | |
| C ₃ ⁺ | ELECTR | → | C ₂ | C | 3.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ⁺ | ELECTR | → | C ₂ | CH | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ⁺ | ELECTR | → | C ₂ H | C | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ₂ ⁺ | ELECTR | → | C ₃ H | H | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ₂ ⁺ | ELECTR | → | C ₂ H | CH | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ₃ ⁺ | ELECTR | → | C ₃ H ₂ | H | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| C ₃ H ₃ ⁺ | ELECTR | → | C ₂ H ₂ | CH | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₂ | → | C ₂ ⁺ | H | 3.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₂ H | → | C ₂ ⁺ | H ₂ (p) | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₂ H | → | C ₂ H ⁺ | H | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ⁺ | H ₂ (p) | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₃ H | → | C ₃ ⁺ | H ₂ (p) | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₃ H | → | C ₃ H ⁺ | H | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ⁺ | H ₂ (p) | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ⁺ | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ₂ ⁺ | H | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | C ₂ H | → | C ⁺ | CH | He | 5.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₂ H | → | CH ⁺ | C | He | 5.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₂ H | → | C ₂ ⁺ | H | He | 5.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₂ H ₂ | → | CH ⁺ | CH | He | 7.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ ⁺ | H ₂ (p) | He | 1.610E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ⁺ | H | He | 8.750E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₂ ⁺ | He | | 2.450E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₃ H | → | C ₃ ⁺ | H | He | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ⁺ | H | He | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | C ₃ H ₂ | → | C ₃ ⁺ | H ₂ (p) | He | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₂ H | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ (p) | | 1.130E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₃ ⁺ | H ₂ (p) | | 1.930E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₃ H | → | C ₃ H ₂ ⁺ | H ₂ (p) | | 1.330E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ₃ ⁺ | H ₂ (p) | | 1.330E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₂ H | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ (o) | | 5.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₃ ⁺ | H ₂ (o) | | 9.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₃ H | → | C ₃ H ₂ ⁺ | H ₂ (o) | | 6.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ₃ ⁺ | H ₂ (o) | | 6.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | C ₂ H | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ (o) | | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₃ ⁺ | H ₂ (o) | | 2.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | C ₃ H | → | C ₃ H ₂ ⁺ | H ₂ (o) | | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ₃ ⁺ | H ₂ (o) | | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | C ₂ H | → | C ₃ ⁺ | H | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₃ H ⁺ | H | | 2.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | C ₂ H | → | C ₂ H ₂ ⁺ | CO | | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₃ ⁺ | CO | | 1.360E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | C ₃ H | → | C ₃ H ₂ ⁺ | CO | | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ₃ ⁺ | CO | | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | C ₂ H | → | C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ O | | 2.200E-10 | 0.000E+00 | 4.100E+03 |
| H ₃ O ⁺ | C ₂ H ₂ | → | C ₂ H ₃ ⁺ | H ₂ O | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 7.330E+03 |
| H ₃ O ⁺ | C ₃ H | → | C ₃ H ₂ ⁺ | H ₂ O | | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | C ₃ H ₂ | → | C ₃ H ₃ ⁺ | H ₂ O | | 3.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | β | γ | |
|--|--------------------|---|--|---|-----------|------------|-----------|
| C ₂ H ₂ ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | C ₂ H | 2.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ H ₃ ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | C ₂ H ₂ | 1.110E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₃ H ⁺ | H ₂ O | → | HCO ⁺ | C ₂ H ₂ | 2.480E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₃ H ⁺ | H ₂ O | → | C ₂ H ₃ ⁺ | CO | 2.020E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | H | 7.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | Fe | → | Fe ⁺ | H ₂ (p) | 3.270E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | Fe | → | Fe ⁺ | H ₂ (o) | 1.630E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | Fe | → | Fe ⁺ | H ₂ (o) | 4.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | C | 2.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | CO | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | H ₂ O | 3.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | O ₂ | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| Fe ⁺ | ELECTR | → | Fe | PHOTON | 3.700E-12 | -6.500E-01 | 0.000E+00 |
| N | H ₂ (p) | → | NH | H | 8.660E-10 | 5.000E-01 | 1.460E+04 |
| NH | H ₂ (p) | → | NH ₂ (p) | H | 5.250E-12 | 7.900E-01 | 6.700E+03 |
| NH ₂ (p) | H ₂ (p) | → | NH ₃ (p) | H | 6.220E-11 | 5.000E-01 | 6.300E+03 |
| CN | H ₂ (p) | → | HCN | H | 3.530E-13 | 3.310E+00 | 7.560E+02 |
| NH | H | → | N | H ₂ (p) | 8.660E-10 | 5.000E-01 | 2.400E+03 |
| NH ₂ (p) | H | → | NH | H ₂ (p) | 5.250E-12 | 7.900E-01 | 2.200E+03 |
| NH ₃ (p) | H | → | NH ₂ (p) | H ₂ (p) | 6.220E-11 | 5.000E-01 | 5.700E+03 |
| NH | O | → | OH | N | 2.900E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ (p) | O | → | NH | OH | 3.500E-12 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ (o) | O | → | NH | OH | 3.500E-12 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₃ (p) | O | → | NH ₂ (p) | OH | 2.500E-12 | 0.000E+00 | 3.020E+03 |
| CN | O | → | CO | N | 4.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ (p) | OH | → | NH ₂ (p) | H ₂ O | 2.300E-12 | 0.000E+00 | 8.000E+02 |
| NH | C | → | CN | H | 1.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH | N | → | CN | H | 1.660E-10 | 1.800E-01 | 0.000E+00 |
| CN | N | → | N ₂ | C | 8.800E-11 | 4.200E-01 | 0.000E+00 |
| NH | N | → | N ₂ | H | 5.000E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ (p) | C | → | HCN | H | 3.400E-11 | -3.600E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ (p) | C | → | HNC | H | 3.400E-11 | -3.600E-01 | 0.000E+00 |
| N | OH | → | NO | H | 8.920E-11 | 2.000E-01 | 0.000E+00 |
| O ₂ | N | → | NO | O | 3.300E-12 | 1.000E+00 | 3.150E+03 |
| NO | C | → | CN | O | 6.000E-11 | -1.600E-01 | 0.000E+00 |
| NO | C | → | CO | N | 9.000E-11 | -1.600E-01 | 0.000E+00 |
| NO | CH | → | HCN | O | 1.200E-11 | -1.300E-01 | 0.000E+00 |
| NO | N | → | N ₂ | O | 7.280E-11 | 4.400E-01 | 1.270E+01 |
| NO | O | → | O ₂ | N | 7.500E-13 | 1.000E+00 | 1.600E+04 |
| HNC | H | → | HCN | H | 1.000E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNC | O | → | CO | NH | 2.000E-10 | 5.000E-01 | 2.000E+02 |
| HNC | OH | → | H ₂ O | CN | 2.000E-10 | 5.000E-01 | 2.000E+02 |
| HNC | O ₂ | → | CO ₂ | NH | 2.000E-11 | 5.000E-01 | 2.000E+03 |
| NH ₂ (o) | C | → | HCN | H | 3.400E-11 | -3.600E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ (o) | C | → | HNC | H | 3.400E-11 | -3.600E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₂ | N | → | HCN | H | 3.950E-11 | 1.700E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₂ | N | → | HNC | H | 3.950E-11 | 1.700E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₃ | N | → | HCN | H ₂ (p) | 1.300E-11 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | HNC | → | C ₂ H ₃ ⁺ | NH ₃ (p) | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | HCN | → | C ₂ H ₃ ⁺ | NH ₃ (p) | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 5.120E+03 |
| N ⁺ | H ₂ (p) | → | NH ⁺ | H | 8.350E-10 | 0.000E+00 | 1.685E+02 |
| N ⁺ | H ₂ (o) | → | NH ⁺ | H | 4.200E-10 | -1.500E-01 | 4.410E+01 |
| NH ⁺ | H ₂ (p) | → | NH ₂ ⁺ (p) | H | 6.375E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | H ₂ (p) | → | NH ₂ ⁺ (o) | H | 6.375E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | H ₂ (o) | → | NH ₂ ⁺ (p) | H | 2.125E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | H ₂ (o) | → | NH ₂ ⁺ (o) | H | 1.063E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₃ ⁺ (p) | N | 2.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (p) | N | 7.500E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | H ₂ (o) | → | H ₃ ⁺ (o) | N | 1.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (p) | H ₂ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 2.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 1.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (p) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H | 9.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 1.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (p) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H | 9.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H | 9.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | H ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H | 1.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | β | γ |
|----------------------------------|-----------------------|---------------|------------------------------------|---|-----------|-----------|
| $\text{NH}_3^+(p)$ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ H | 9.600E-13 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(p)$ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ H | 1.440E-12 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(p)$ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ H | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(p)$ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ H | 3.200E-13 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(p)$ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ H | 1.680E-12 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(p)$ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ H | 4.000E-13 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(o)$ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ H | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(o)$ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ H | 6.000E-13 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(o)$ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ H | 1.800E-12 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(o)$ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=0)$ H | 1.600E-13 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(o)$ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=1)$ H | 8.400E-13 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_3^+(o)$ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_4^+(I=2)$ H | 1.400E-12 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH^+ | H | \rightarrow | N^+ $\text{H}_2(p)$ | 6.520E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{NH}_2^+(p)$ | H | \rightarrow | NH^+ $\text{H}_2(p)$ | 1.270E-09 | 0.000E+00 | 2.400E+04 |
| $\text{NH}_3^+(p)$ | H | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(p)$ $\text{H}_2(p)$ | 2.250E-10 | 0.000E+00 | 1.280E+04 |
| $\text{NH}_4^+(I=0)$ | H | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(p)$ $\text{H}_2(p)$ | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 1.100E+04 |
| CN^+ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | HCN^+ H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CN^+ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | HCN^+ H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCN^+ | H | \rightarrow | CN^+ $\text{H}_2(p)$ | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 1.580E+04 |
| HCN^+ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | H_2CN^+ H | 9.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCN^+ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | H_2CN^+ H | 9.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H_2CN^+ | H | \rightarrow | HCN^+ $\text{H}_2(p)$ | 9.800E-10 | 0.000E+00 | 3.440E+04 |
| N_2^+ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | N_2H^+ H | 2.000E-09 | 2.400E-01 | 0.000E+00 |
| N_2^+ | $\text{H}_2(o)$ | \rightarrow | N_2H^+ H | 2.000E-09 | 2.400E-01 | 0.000E+00 |
| N_2H^+ | H | \rightarrow | N_2^+ $\text{H}_2(p)$ | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 3.030E+04 |
| N_2H^+ | $\text{H}_2(p)$ | \rightarrow | $\text{H}_3^+(p)$ N_2 | 1.800E-09 | 0.000E+00 | 8.300E+03 |
| H^+ | HNC | \rightarrow | H^+ HCN | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | HCN | \rightarrow | H^+ HNC | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 7.850E+03 |
| H^+ | NH | \rightarrow | NH^+ H | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | NH_2 | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(p)$ H | 2.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | $\text{NH}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(o)$ H | 2.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | $\text{NH}_3(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(p)$ H | 5.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | $\text{NH}_3(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(o)$ H | 5.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | CN | \rightarrow | CN^+ H | 2.100E-09 | 0.000E+00 | 6.150E+03 |
| H^+ | HCN | \rightarrow | HCN^+ H | 1.100E-08 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H^+ | NO | \rightarrow | NO^+ H | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NH | \rightarrow | N^+ H He | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NH_2 | \rightarrow | NH^+ H He | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NH_2 | \rightarrow | N^+ $\text{H}_2(p)$ He | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_2(o)$ | \rightarrow | NH^+ H He | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_2(o)$ | \rightarrow | N^+ $\text{H}_2(o)$ He | 8.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_3(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(p)$ He | 2.640E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_3(p)$ | \rightarrow | NH_2^+ H He | 1.170E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_3(p)$ | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(o)$ H He | 5.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_3(p)$ | \rightarrow | NH^+ $\text{H}_2(p)$ He | 1.170E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_3(p)$ | \rightarrow | NH^+ $\text{H}_2(o)$ He | 5.900E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | $\text{NH}_3(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(o)$ He | 2.640E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NH_2H | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(o)$ H He | 1.760E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NH_2H | \rightarrow | NH^+ $\text{H}_2(o)$ He | 1.760E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | CN | \rightarrow | C^+ N He | 8.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | CN | \rightarrow | N^+ C He | 8.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | HCN | \rightarrow | CN^+ H He | 1.460E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | HCN | \rightarrow | CH^+ N He | 6.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | HCN | \rightarrow | C^+ NH He | 7.750E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | HCN | \rightarrow | N^+ CH He | 2.480E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | HNC | \rightarrow | CN^+ H He | 1.550E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | HNC | \rightarrow | C^+ NH He | 1.550E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | N_2 | \rightarrow | N^+ N He | 7.920E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | N_2 | \rightarrow | N_2^+ He | 4.080E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NO | \rightarrow | N^+ O He | 1.380E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He^+ | NO | \rightarrow | O^+ N He | 2.240E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(p)$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(p)$ $\text{H}_2(p)$ | 1.625E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(p)$ | NH | \rightarrow | $\text{NH}_2^+(o)$ $\text{H}_2(p)$ | 3.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(p)$ | NH_2 | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(p)$ $\text{H}_2(p)$ | 7.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(p)$ | $\text{NH}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(p)$ $\text{H}_2(p)$ | 2.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| $\text{H}_3^+(p)$ | $\text{NH}_2(o)$ | \rightarrow | $\text{NH}_3^+(o)$ $\text{H}_2(p)$ | 3.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α | β | γ |
|----------------------------------|---------------------|---|---|-----------------------------|-----------|-----------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ (p) | 9.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (p) | 2.275E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (p) | 1.137E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (p) | 1.137E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH | → | NH ₂ ⁺ (p) H ₂ (o) | 3.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH | → | NH ₂ ⁺ (o) H ₂ (o) | 4.875E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (p) H ₂ (o) | 7.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (o) H ₂ (o) | 3.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) H ₂ (o) | 8.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) H ₂ (o) | 4.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ (o) | 1.516E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (o) | 3.640E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (o) | 7.584E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ (o) | 7.584E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (o) | 4.550E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (o) | 1.517E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | N | → | NH ₂ ⁺ (p) H | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | CN | → | HCN ⁺ H ₂ (p) | 6.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | CN | → | HCN ⁺ H ₂ (o) | 3.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | CN | → | H ₂ CN ⁺ H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | HCN | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ (p) | 6.330E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | HNC | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ (p) | 9.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | N ₂ | → | N ₂ H ⁺ H ₂ (p) | 8.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NO | → | HNO ⁺ H ₂ (p) | 7.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | HCN | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ (o) | 3.170E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | HNC | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ (o) | 9.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | N ₂ | → | N ₂ H ⁺ H ₂ (o) | 4.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | NO | → | HNO ⁺ H ₂ (o) | 3.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH | → | NH ₂ ⁺ (p) H ₂ (o) | 1.625E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH | → | NH ₂ ⁺ (o) H ₂ (o) | 9.750E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH | → | NH ₂ ⁺ (o) H ₂ (p) | 1.625E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (o) H ₂ (p) | 4.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (p) H ₂ (o) | 9.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (o) H ₂ (o) | 4.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) H ₂ (p) | 1.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) H ₂ (o) | 4.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) H ₂ (p) | 1.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) H ₂ (o) | 1.110E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (p) | 1.137E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (p) | 1.137E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ (o) | 7.584E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (o) | 4.550E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (o) | 1.517E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ (p) | 2.275E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (p) | 5.687E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (p) | 5.687E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ (o) | 3.791E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ (o) | 2.616E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ (o) | 4.740E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | N | → | NH ₂ ⁺ (p) H | 0.000E+00 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | CN | → | HCN ⁺ H ₂ (o) | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | CN | → | H ₂ CN ⁺ H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | HCN | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ (o) | 9.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | HNC | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ (o) | 9.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | N ₂ | → | N ₂ H ⁺ H ₂ (o) | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | NO | → | HNO ⁺ H ₂ (o) | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) H ₂ O | 2.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) H ₂ O | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) H ₂ O | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | CN | → | H ₂ CN ⁺ OH | 4.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | HCN | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ O | 4.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ HCN | 4.500E-09 | 0.000E+00 | 2.460E+03 |
| H ₃ O ⁺ | HNC | → | H ₂ CN ⁺ H ₂ O | 4.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ HNC | 4.500E-09 | 0.000E+00 | 1.030E+04 |
| HCO ⁺ | NH | → | NH ₂ ⁺ (p) CO | 1.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH | → | NH ₂ ⁺ (o) CO | 4.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α | β | γ |
|--|---------------------|---|---|-----------------------------|-----------|-----------|
| | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | |
| NH ₂ ⁺ (p) | CO | → | HCO ⁺ NH | 6.400E-10 | 0.000E+00 | 6.100E+03 |
| HCO ⁺ | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (p) CO | 8.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) CO | 2.967E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) CO | 5.933E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) CO | 4.750E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) CO | 1.425E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) CO | 7.125E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) CO | 1.188E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | HCN | → | H ₂ CN ⁺ CO | 3.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | HNC | → | H ₂ CN ⁺ CO | 3.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ₂ ⁺ | NO | → | HNO ⁺ CO ₂ | 1.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH | → | CN ⁺ H | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₂ | → | HCN ⁺ H | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₂ (o) | → | HCN ⁺ H | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) C | 5.290E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) C | 5.290E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (p) | → | H ₂ NC ⁺ H | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (o) | → | H ₂ NC ⁺ H | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (p) | → | H ₂ CN ⁺ H | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (o) | → | H ₂ CN ⁺ H | 7.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (p) | → | HCN ⁺ H ₂ (p) | 1.390E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (p) | → | HCN ⁺ H ₂ (o) | 6.930E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NH ₃ (o) | → | HCN ⁺ H ₂ (o) | 2.080E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | HCN | → | C ₂ N ⁺ H | 3.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | HNC | → | C ₂ N ⁺ H | 3.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NO | → | NO ⁺ C | 3.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | NO | → | N ⁺ CO | 9.020E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | CO | → | C ⁺ NO | 9.020E-10 | 0.000E+00 | 1.540E+04 |
| O ₂ ⁺ | N | → | NO ⁺ O | 7.840E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) O ₂ | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) O ₂ | 2.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | NO | → | NO ⁺ O ₂ | 4.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₂ ⁺ | N | → | HCN ⁺ H | 9.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ H ⁺ | N | → | C ₂ N ⁺ H | 8.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | N | → | HCN ⁺ H ₂ (p) | 6.700E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | N | → | H ₂ CN ⁺ H | 6.700E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ H ₂ ⁺ | N | → | CH ⁺ HCN | 2.500E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ H ₂ ⁺ | N | → | CH ⁺ HNC | 2.500E-11 | 0.000E+00 | 2.600E+03 |
| C ₂ H ₂ ⁺ | N | → | C ₂ N ⁺ H ₂ (p) | 2.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | O ₂ | → | O ₂ ⁺ N | 2.810E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | O ₂ | → | NO ⁺ O | 2.370E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | O ₂ | → | O ⁺ NO | 3.300E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | CO | → | CO ⁺ N | 8.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | CO | → | NO ⁺ C | 1.460E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | NO | → | NO ⁺ N | 4.510E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | NO | → | N ₂ ⁺ O | 7.950E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (p) | H ₂ O | → | NH ₄ ⁺ (I=0) OH | 1.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (p) | H ₂ O | → | NH ₄ ⁺ (I=1) OH | 1.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ O | → | NH ₄ ⁺ (I=1) OH | 1.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ O | → | NH ₄ ⁺ (I=2) OH | 1.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | OH | → | NH ₃ ⁺ (p) H ₂ O | 2.500E-10 | 0.000E+00 | 3.400E+03 |
| N ₂ H ⁺ | O | → | OH ⁺ N ₂ | 1.400E-10 | 0.000E+00 | 1.400E+03 |
| N ₂ H ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ N ₂ | 2.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | CO | → | HCO ⁺ N ₂ | 8.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | N ₂ | → | N ₂ H ⁺ CO | 8.800E-10 | 0.000E+00 | 1.120E+04 |
| N ₂ H ⁺ | CO ₂ | → | HCO ₂ ⁺ N ₂ | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ₂ ⁺ | N ₂ | → | N ₂ H ⁺ CO ₂ | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 6.400E+03 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) N ₂ | 5.750E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) N ₂ | 1.725E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) N ₂ | 8.625E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) N ₂ | 1.434E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | N ₂ | → | N ₂ H ⁺ NH ₃ (p) | 2.300E-09 | 0.000E+00 | 4.400E+04 |
| N ₂ H ⁺ | NO | → | HNO ⁺ N ₂ | 3.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ N ⁺ | NH ₃ (p) | → | N ₂ H ⁺ C ₂ H ₂ | 1.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ N ⁺ | NH ₃ (p) | → | H ₂ CN ⁺ HCN | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ₂ N ⁺ | NH ₃ (o) | → | N ₂ H ⁺ C ₂ H ₂ | 1.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | β | γ |
|------------------------------------|---------------------|---|--|---|------------|-----------|
| C ₂ N ⁺ | NH ₃ (o) | → | H ₂ CN ⁺ HCN | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | C | → | CH ⁺ NO | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | CO | → | HCO ⁺ NO | 1.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | CO ₂ | → | HCO ₂ ⁺ NO | 1.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | OH | → | H ₂ O ⁺ NO | 6.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ NO | 2.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NO ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ NO | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | CH | → | CH ₂ ⁺ HCN | 3.150E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | CH | → | CH ₂ ⁺ HNC | 3.150E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | CH ₂ | → | CH ₃ ⁺ HCN | 4.350E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | CH ₂ | → | CH ₃ ⁺ HNC | 4.350E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (p) HCN | 4.450E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) HCN | 2.230E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) HCN | 2.230E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₂ | → | NH ₃ ⁺ (p) HNC | 4.450E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (p) HNC | 2.230E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₂ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) HNC | 2.230E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) HCN | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) HCN | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) HCN | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) HCN | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) HNC | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) HNC | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) HNC | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) HNC | 5.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ HCN | 1.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ HNC | 1.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ⁺ | ELECTR | → | N PHOTON | 3.800E-12 | -6.200E-01 | 0.000E+00 |
| NH ⁺ | ELECTR | → | N H | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (p) | ELECTR | → | NH H | 1.170E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (p) | ELECTR | → | N H ₂ (p) | 1.200E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (p) | ELECTR | → | N H H | 1.710E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | ELECTR | → | NH H | 1.170E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | ELECTR | → | N H ₂ (o) | 1.200E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₂ ⁺ (o) | ELECTR | → | N H H | 1.710E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (p) | ELECTR | → | NH ₂ (p) H | 7.750E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (p) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H | 7.750E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (o) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H | 1.550E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (p) | ELECTR | → | NH H H | 1.550E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (o) | ELECTR | → | NH H H | 1.550E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | ELECTR | → | NH ₂ (p) H ₂ (p) | 9.400E-09 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H ₂ (o) | 9.400E-09 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₂ (p) H ₂ (o) | 6.270E-09 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H ₂ (p) | 6.270E-09 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H ₂ (o) | 6.270E-09 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=2) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H ₂ (o) | 1.880E-08 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | ELECTR | → | NH ₂ (p) H H | 6.110E-08 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H H | 6.110E-08 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₂ (p) H H | 4.030E-08 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H H | 8.070E-08 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=2) | ELECTR | → | NH ₂ (o) H H | 1.220E-07 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=0) | ELECTR | → | NH ₃ (p) H | 8.000E-07 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₃ (p) H | 5.330E-07 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=1) | ELECTR | → | NH ₃ (o) H | 2.660E-07 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| NH ₄ ⁺ (I=2) | ELECTR | → | NH ₃ (o) H | 8.000E-07 | -6.000E-01 | 0.000E+00 |
| CN ⁺ | ELECTR | → | C N | 1.800E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ₂ N ⁺ | ELECTR | → | C ₂ N | 1.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| C ₂ N ⁺ | ELECTR | → | CN C | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HCN ⁺ | ELECTR | → | CN H | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HCN ⁺ | ELECTR | → | CH N | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| N ₂ ⁺ | ELECTR | → | N N | 3.600E-08 | -4.200E-01 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | ELECTR | → | N ₂ H | 2.770E-07 | -7.400E-01 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | ELECTR | → | NH N | 2.090E-08 | -7.400E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | ELECTR | → | HCN H | 9.000E-08 | -6.500E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | ELECTR | → | HNC H | 9.000E-08 | -6.500E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ CN ⁺ | ELECTR | → | CN H H | 1.800E-08 | -6.500E-01 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | | α | β | γ |
|----------------------------------|--------------------|---|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|------------|-----------|
| | | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | |
| H ₂ NC ⁺ | ELECTR | → | HNC | H | 1.800E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ NC ⁺ | ELECTR | → | CN | H | 1.800E-08 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| NO ⁺ | ELECTR | → | N | O | 4.300E-07 | -3.700E-01 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | ELECTR | → | NO | H | 3.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| S | H ₂ (p) | → | SH | H | 1.040E-10 | 1.320E-01 | 9.620E+03 |
| SH | H ₂ (p) | → | H ₂ S | H | 6.410E-12 | 8.700E-02 | 8.050E+03 |
| SH | H | → | S | H ₂ (p) | 2.500E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S | H | → | SH | H ₂ (p) | 1.290E-11 | 0.000E+00 | 8.600E+02 |
| SO | H | → | OH | S | 5.900E-10 | -3.100E-01 | 1.110E+04 |
| SO ₂ | H | → | SO | OH | 9.250E-09 | -7.400E-01 | 1.470E+04 |
| OCS | H | → | SH | CO | 1.700E-11 | 0.000E+00 | 2.000E+03 |
| SH | O | → | SO | H | 1.600E-10 | 0.000E+00 | 1.000E+02 |
| SH | O | → | OH | S | 1.700E-11 | 6.700E-01 | 9.500E+02 |
| H ₂ S | O | → | SH | OH | 1.400E-11 | 0.000E+00 | 1.920E+03 |
| H ₂ S | OH | → | SH | H ₂ O | 6.300E-12 | 0.000E+00 | 8.000E+01 |
| CS | O | → | CO | S | 2.700E-10 | 0.000E+00 | 7.600E+02 |
| CS | OH | → | OCS | H | 1.550E-13 | 1.120E+00 | 8.000E+02 |
| S | O ₂ | → | SO | O | 5.190E-12 | 0.000E+00 | 2.650E+02 |
| SO | O | → | S | O ₂ | 6.600E-13 | 0.000E+00 | 2.760E+03 |
| SO | O ₂ | → | SO ₂ | O | 1.400E-12 | 0.000E+00 | 2.820E+03 |
| SO | OH | → | SO ₂ | H | 1.960E-10 | -1.700E-01 | 0.000E+00 |
| SO | N | → | NO | S | 1.730E-11 | 5.000E-01 | 7.500E+02 |
| SO | C | → | CO | S | 7.200E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SO | C | → | CS | O | 1.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SO ₂ | O | → | SO | O ₂ | 9.270E-11 | -4.600E-01 | 9.140E+03 |
| OCS | O | → | SO | CO | 2.600E-11 | 0.000E+00 | 2.250E+03 |
| CH | S | → | CS | H | 1.100E-12 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH | S | → | SH | C | 1.730E-11 | 5.000E-01 | 4.000E+03 |
| OH | S | → | SO | H | 1.000E-10 | 0.000E+00 | 1.000E+02 |
| SH | C | → | CS | H | 2.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH | C | → | CH | S | 1.200E-11 | 5.800E-01 | 5.880E+03 |
| SH | CO | → | OCS | H | 5.950E-14 | 1.120E+00 | 8.330E+03 |
| S ⁺ | H ₂ (p) | → | SH ⁺ | H | 2.200E-10 | 0.000E+00 | 9.860E+03 |
| SH ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₂ S ⁺ | H | 1.900E-10 | 0.000E+00 | 8.500E+03 |
| SH ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₃ S ⁺ | PHOTON | 1.000E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | H ₂ (p) | → | H ₃ S ⁺ | H | 1.400E-11 | 0.000E+00 | 2.300E+03 |
| CS ⁺ | H ₂ (p) | → | HCS ⁺ | H | 4.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | H | → | S ⁺ | H ₂ (p) | 1.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | H | → | SH ⁺ | H ₂ (p) | 2.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | H | → | H ₂ S ⁺ | H ₂ (p) | 6.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SO ⁺ | H | → | S ⁺ | OH | 6.100E-10 | 0.000E+00 | 1.138E+04 |
| H ⁺ | S | → | S ⁺ | H | 1.000E-15 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | SH | → | SH ⁺ | H | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | SH | → | S ⁺ | H ₂ (p) | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | H ₂ S | → | H ₂ S ⁺ | H | 7.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | CS | → | CS ⁺ | H | 4.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | SO | → | SO ⁺ | H | 3.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ⁺ | OCS | → | SH ⁺ | CO | 5.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | S | → | SH ⁺ | H ₂ (p) | 1.730E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | SH | → | H ₂ S ⁺ | H ₂ (p) | 1.270E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ | H ₂ (p) | 2.470E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | CS | → | HCS ⁺ | H ₂ (p) | 1.930E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | SO | → | HSO ⁺ | H ₂ (p) | 1.270E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | SO ₂ | → | HSO ₂ ⁺ | H ₂ (p) | 8.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | OCS | → | HOCS ⁺ | H ₂ (p) | 1.270E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | S | → | SH ⁺ | H ₂ (o) | 8.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | SH | → | H ₂ S ⁺ | H ₂ (o) | 6.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ | H ₂ (o) | 1.230E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | CS | → | HCS ⁺ | H ₂ (o) | 9.670E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | SO | → | HSO ⁺ | H ₂ (o) | 6.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | SO ₂ | → | HSO ₂ ⁺ | H ₂ (o) | 4.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (p) | OCS | → | HOCS ⁺ | H ₂ (o) | 6.330E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | S | → | SH ⁺ | H ₂ (o) | 2.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | SH | → | H ₂ S ⁺ | H ₂ (o) | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ | H ₂ (o) | 3.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ ⁺ (o) | CS | → | HCS ⁺ | H ₂ (o) | 2.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | | α | β | γ | |
|----------------------------------|---------------------|---|------------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | | | |
| H ₃ ⁺ (o) | SO | → | HSO ⁺ | H ₂ (o) | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₃ ⁺ (o) | SO ₂ | → | HSO ₂ ⁺ | H ₂ (o) | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| H ₃ ⁺ (o) | OCS | → | HOCS ⁺ | H ₂ (o) | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 | |
| He ⁺ | SH | → | S ⁺ | H | He | 1.700E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ S | → | S ⁺ | H ₂ (p) | He | 3.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ S | → | SH ⁺ | H | He | 4.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | H ₂ S | → | H ₂ S ⁺ | He | | 3.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | CS | → | C ⁺ | S | He | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | CS | → | S ⁺ | C | He | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | SO | → | O ⁺ | S | He | 8.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | SO | → | S ⁺ | O | He | 8.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | OCS | → | CS ⁺ | O | He | 7.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | OCS | → | S ⁺ | CO | He | 7.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | OCS | → | CO ⁺ | S | He | 7.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | OCS | → | O ⁺ | CS | He | 7.600E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | SO ₂ | → | S ⁺ | O ₂ | He | 8.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| He ⁺ | SO ₂ | → | SO ⁺ | O | He | 3.440E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | S | → | S ⁺ | C | | 1.500E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | SH | → | CS ⁺ | H | | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | H ₂ S | → | HCS ⁺ | H | | 1.280E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | H ₂ S | → | H ₂ S ⁺ | C | | 4.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | CS | → | CS ⁺ | C | | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 7.000E+02 |
| C ⁺ | SO | → | S ⁺ | CO | | 2.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | SO | → | CS ⁺ | O | | 2.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | SO | → | SO ⁺ | C | | 2.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | SO | → | CO ⁺ | S | | 2.600E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | OCS | → | CS ⁺ | CO | | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| C ⁺ | SO ₂ | → | SO ⁺ | CO | | 2.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | S | → | S ⁺ | CH | | 4.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | S | → | SH ⁺ | C | | 4.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | S | → | CS ⁺ | H | | 4.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | SO | → | OH ⁺ | CS | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ⁺ | SO | → | SH ⁺ | CO | | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | S | → | HCS ⁺ | H ₂ (p) | | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₃ ⁺ | SO | → | HOCS ⁺ | H ₂ (p) | | 9.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| CH ₅ ⁺ | S | → | SH ⁺ | CH ₄ | | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ O ⁺ | S | → | SH ⁺ | H ₂ O | | 3.200E-10 | 0.000E+00 | 4.930E+03 |
| H ₃ O ⁺ | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ | H ₂ O | | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | S | → | SH ⁺ | CO | | 3.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | SH | → | H ₂ S ⁺ | CO | | 8.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | CS | → | HCS ⁺ | CO | | 1.200E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | SO | → | HSO ⁺ | CO | | 7.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ | CO | | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCO ⁺ | OCS | → | HOCS ⁺ | CO | | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | S | → | SO ⁺ | O | | 5.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | S | → | S ⁺ | O ₂ | | 5.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| O ₂ ⁺ | H ₂ S | → | H ₂ S ⁺ | O ₂ | | 1.400E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | CH | → | CS ⁺ | H | | 6.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | CH ₂ | → | HCS ⁺ | H | | 1.000E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | OH | → | SO ⁺ | H | | 6.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | OH | → | SH ⁺ | O | | 2.900E-10 | 0.000E+00 | 8.820E+03 |
| S ⁺ | SH | → | SH ⁺ | S | | 9.700E-10 | 0.000E+00 | 3.500E+02 |
| S ⁺ | NO | → | NO ⁺ | S | | 3.200E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | S | | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | S | | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | O ₂ | → | SO ⁺ | O | | 2.300E-11 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (p) | H ₂ S | → | NH ₄ ⁺ (I=0) | SH | | 6.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ S | → | NH ₄ ⁺ (I=0) | SH | | 6.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HNO ⁺ | S | → | SH ⁺ | NO | | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| N ₂ H ⁺ | S | → | SH ⁺ | N ₂ | | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | O | → | SO ⁺ | H | | 2.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | O | → | S ⁺ | OH | | 2.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | S | → | S ⁺ | SH | | 9.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | C | → | CS ⁺ | H | | 9.900E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | CH | → | CH ₂ ⁺ | S | | 5.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | OH | → | H ₂ S ⁺ | O | | 3.100E-10 | 0.000E+00 | 7.500E+03 |

| Réactions chimiques ^a | | | | α $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | β | γ | |
|----------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|---|-----------|------------|-----------|
| SH ⁺ | OH | → | H ₂ O ⁺ | S | 4.300E-10 | 0.000E+00 | 9.200E+03 |
| SH ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | S | 6.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | H ₂ S | → | H ₂ S ⁺ | SH | 5.000E-10 | 0.000E+00 | 1.000E+03 |
| SH ⁺ | H ₂ S | → | H ₃ S ⁺ | S | 5.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NO | → | NO ⁺ | SH | 3.300E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | SH | 5.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) | S | 4.880E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) | S | 4.880E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | SH | 5.250E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) | S | 4.880E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) | S | 4.880E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | O | → | SH ⁺ | OH | 3.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | O | → | SO ⁺ | H ₂ (p) | 3.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | C | → | HCS ⁺ | H | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | S | → | S ⁺ | H ₂ S | 1.100E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | SH | → | SH ⁺ | H ₂ S | 5.000E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NO | → | NO ⁺ | H ₂ S | 3.700E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | H ₂ O | → | H ₃ O ⁺ | SH | 8.100E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) | SH | 6.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) | SH | 6.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) | SH | 6.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) | SH | 6.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | H ₂ S | 3.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | H ₂ S | 3.400E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=0) | H ₂ S | 9.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) | H ₂ S | 9.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=1) | H ₂ S | 9.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₄ ⁺ (I=2) | H ₂ S | 9.500E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | HCN | → | H ₂ CN ⁺ | H ₂ S | 1.900E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| HCS ⁺ | O | → | HCO ⁺ | S | 1.000E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SO ⁺ | NH ₃ (p) | → | NH ₃ ⁺ (p) | SO | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SO ⁺ | NH ₃ (o) | → | NH ₃ ⁺ (o) | SO | 1.300E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | S | 1.800E-10 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | SH | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| SO ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | SO | 1.600E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | Fe | → | Fe ⁺ | H ₂ S | 1.800E-09 | 0.000E+00 | 0.000E+00 |
| S ⁺ | ELECTR | → | S | PHOTON | 3.900E-12 | -6.300E-01 | 0.000E+00 |
| SH ⁺ | ELECTR | → | S | H | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | ELECTR | → | SH | H | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | ELECTR | → | S | H | 1.500E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₂ S ⁺ | ELECTR | → | H ₂ S | PHOTON | 1.100E-10 | -7.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | ELECTR | → | H ₂ S | H | 3.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| H ₃ S ⁺ | ELECTR | → | SH | H ₂ (p) | 1.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| CS ⁺ | ELECTR | → | C | S | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HCS ⁺ | ELECTR | → | CS | H | 7.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| SO ⁺ | ELECTR | → | S | O | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HSO ⁺ | ELECTR | → | SO | H | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HSO ₂ ⁺ | ELECTR | → | SO | H | 1.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HSO ₂ ⁺ | ELECTR | → | SO | OH | 1.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HOCS ⁺ | ELECTR | → | OH | CS | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| HOCS ⁺ | ELECTR | → | OCS | H | 2.000E-07 | -5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | C ⁺ | → | Gr ⁺ | C | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ₃ O ⁺ | → | Gr ⁺ | H ₂ O | 3.660E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | H ₃ S ⁺ | → | Gr ⁺ | H ₂ S | 2.700E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | NH ₄ ⁺ (I=0) | → | Gr ⁺ | NH ₃ (p) | 3.760E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | NH ₄ ⁺ (I=1) | → | Gr ⁺ | NH ₃ (p) | 3.760E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | NH ₄ ⁺ (I=2) | → | Gr ⁺ | NH ₂ H | 3.760E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | N ₂ H ⁺ | → | Gr ⁺ | N ₂ | 1.040E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | N ₂ H ⁺ | → | Gr ⁺ | NH | 1.920E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | HCO ⁺ | → | Gr ⁺ | CO | 2.960E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | HCS ⁺ | → | Gr ⁺ | CS | 2.380E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | Fe ⁺ | → | Gr ⁺ | Fe | 2.130E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr | S ⁺ | → | Gr ⁺ | S | 2.820E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | C ⁺ | → | Gr | C | 4.610E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ O ⁺ | → | Gr | H ₂ O | 3.660E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | H ₃ S ⁺ | → | Gr | H ₂ S | 2.700E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |

| Réactions chimiques ^a | | | | | α $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ | β | γ | |
|----------------------------------|------------------------------------|---|----|---------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| Gr ⁻ | NH ₄ ⁺ (I=0) | → | Gr | NH ₃ (p) | H | 3.760E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | NH ₄ ⁺ (I=1) | → | Gr | NH ₃ (p) | H | 3.760E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | NH ₄ ⁺ (I=2) | → | Gr | NH ₂ H | H | 3.760E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | N ₂ H ⁺ | → | Gr | N ₂ | H | 1.040E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | N ₂ H ⁺ | → | Gr | NH | N | 1.920E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | HCO ⁺ | → | Gr | CO | H | 2.960E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | HCS ⁺ | → | Gr | CS | H | 2.380E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | Fe ⁺ | → | Gr | Fe | | 2.130E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |
| Gr ⁻ | S ⁺ | → | Gr | S | | 2.820E-07 | 5.000E-01 | 0.000E+00 |

Notes :

^a (o) et (p) désignent respectivement les états *ortho* et *para* des molécules concernées. En tant que toupie sphérique avec quatre protons identiques, l'ion ammonium possède trois états de spin possibles notés comme dans Faure et al. (2013) : *para* ($I = 0$), *meta* ($I = 2$), et *ortho* ($I = 1$). On notera que les formes *meta* et *ortho* sont inversées dans Rist et al. (2013).

Annexe B

Résultats observationnels préliminaires

Contents

| | | |
|------------|---|------------|
| B.1 | Introduction des résultats préliminaires | 205 |
| B.2 | Analyse détaillée des données en direction de Serpens SMM1 . . . | 206 |
| B.2.1 | NH à 946.5 GHz | 206 |
| B.2.2 | NH à 974.5 GHz | 208 |
| B.2.3 | NH à 1 THz | 209 |
| B.2.4 | NH ₂ (o) à 952.5 GHz | 211 |
| B.2.5 | NH ₂ (o) à 959.5 GHz | 212 |
| B.2.6 | Résumé des résultats pour NH et NH ₂ en direction des deux autres sources les plus brillantes du programme OT1 | 212 |
| B.2.7 | Raies en absorption de l'ammoniac | 215 |
| B.2.8 | Analyse | 215 |
| B.2.9 | Résumé des résultats pour NH ₃ en direction des trois sources les plus brillantes du programme OT1 | 222 |
| B.3 | Conclusion | 222 |

Dans ce chapitre nous présentons les résultats préliminaires obtenus après réduction des données *Herschel*/HIFI/OT1 (PI :P. Hily-Blant), pour les hydrures d'azote dans les trois sources Serpens SMM1, NGC 1333-IRAS 2 et NGC 1333-IRAS4A (présentées respectivement aux chapitres 4 et 5, sections 4.3.2 et 5.4.1). Nous nous sommes concentrés ici sur les hydrures d'azote NH, NH₂ et NH₃ dans le but de déduire, dans un premier temps, les rapports d'abondances de ces derniers en direction des différentes proto-étoiles étudiées.

B.1 Introduction des résultats préliminaires

Comme nous l'avons présenté au chapitre 4, après les premiers résultats obtenus en direction de la proto-étoile de type solaire IRAS 16293-2422, dans le cadre du programme CHESS grâce à l'instrument HIFI/*Herschel*, les hydrures d'azote ont pu être observés en absorption en avant plan du *continuum* émis par six autres proto-étoiles de faibles masses (cf. Table 4.3) dans le cadre du programme HSO/OT1/Hily-Blant. Plusieurs raies rotationnelles de NH₃ ont ainsi pu être détectées (cf. Table 5.2), dont la raie rotationnelle fondamentale représentée figure B.1. De plus les structures hyperfines des transitions rotationnelles fondamentales de NH et NH₂ sont résolues, permettant une détermination robuste de leurs densités de colonne. La figure B.1, illustrant les premiers résultats obtenues pour ces hydrures, représente les spectres en fréquence des trois transitions fondamentales de NH, NH₂ et NH₃ qui sont aussi (sans grande surprise) les

transitions les plus brillantes. Sur cette figure, on constate, déjà, que le rapport signal-sur-bruit n'est pas aussi bon que celui obtenu pour les données CHESS en direction de IRAS 16293-2422 représentée figure B.2. De plus, la figure B.1 montre déjà que le rapport signal-sur-bruit semble être le meilleur pour la source Serpens SMM1, ce qui est cohérent avec les valeurs de flux à 350μ (~ 850 GHz) données Table 4.3. Ainsi, nous ne présentons dans ce chapitre, que les résultats préliminaires en direction des trois sources les plus brillantes : Serpens SMM1, NGC 1333-IRAS 2 et NGC 1333-IRAS 4A ; le rapport S/N étant trop faible en direction des trois autres sources.

De plus, on notera qu'aux fréquences étudiées ici (de ~ 572 à ~ 1763 GHz) on a :

$$J_\nu(T_{\text{cmb}}) \ll T_C, J_\nu(T_{\text{ex}}) \quad (\text{B.1})$$

donc, dans la suite de cette analyse, on négligera $J_\nu(T_{\text{cmb}})$.

B.2 Analyse détaillée des données en direction de Serpens SMM1

Dans cette section nous allons expliciter le traitement des données fait pour les différentes transitions présentant suffisamment de signal en direction de la proto-étoile Serpens SMM1. Les résultats en direction des autres proto-étoiles traitées ont été obtenus de la même manière.

B.2.1 NH à 946.5 GHz

Pour la transition $N = 0 - 1$ de l'imidogène à 946.5 GHz, on a dans un premier temps essayé d'ajuster la structure hyperfine avec la méthode HFS/GILDAS (figure B.3). Figure B.3, on voit, d'après les résultats de l'ajustement (indiqués en rouge au dessus du spectre figure B.3), que l'opacité trouvée par la méthode d'ajustement est compatible avec zéro ($\tau = 0.3 \pm 20$), ce qui sous-entend que la raie est en fait optiquement mince.

Le fait que la raie soit en absorption implique que la condition $J_\nu(T_{\text{ex}}) \leq T_C$ soit respectée, soit que $T_{\text{ex}} \leq 9.4$ K. Si l'on essaye d'ajuster la structure hyperfine avec la méthode ABS/GILDAS il faut, en sus, que la condition $J_\nu(T_{\text{ex}}) \ll T_C$ soit respectée, ce qui revient à considérer le critère conservatif posé au chapitre précédent, section 5.5.3 : $J_\nu(T_{\text{ex}}) < 0.1 \times T_C$; soit dans ce cas précis revient à $T_{\text{ex}} < 6.4$ K (puisque $T_C = 0.36$ K comme indiqué sur la figure B.3) soit une densité de colonne $N(\text{NH}) < (10.2 \pm 2.3) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. La figure B.3 présente les spectres obtenues avec les méthodes HFS/GILDAS et ABS/GILDAS, avec le résultats des différents ajustements indiqués en rouge au dessus de chacun des spectres et les valeurs des *continuum* et RMS. Les résultats sont résumés Table B.1.

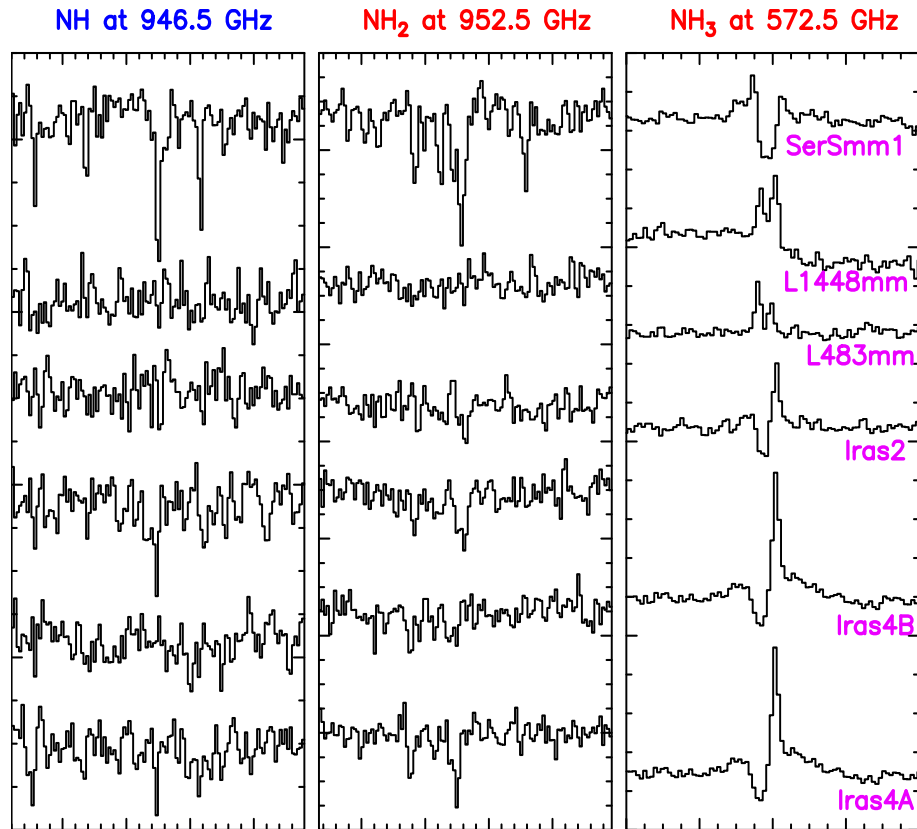


FIGURE B.1 – Représentation des spectres en fréquence réduits de trois des raies rotationnelles des hydrures d’azote NH , NH_2 et NH_3 observées en direction des six sources (en magenta sur la figure) du programme HSO/OT1/Hily-Blant.

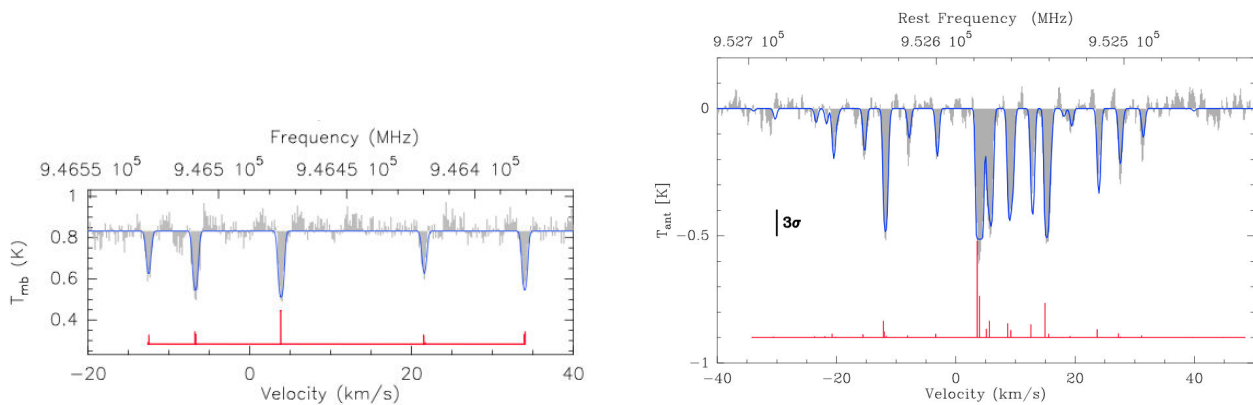


FIGURE B.2 – Figures extraites de Bacmann et al. (2010) (pour celle de gauche) et de Hily-Blant et al. (2010a) (pour celle de droite) représentant respectivement les spectres en absorption des transitions $N = 0 - 1$ de NH à 946.5 GHz et $\text{NH}_2(\text{o})$ à 952.5 GHz. Les histogrammes grisés représentent les spectres observés et la ligne continue bleue correspond à l’ajustement de la structure hyperfine, réalisé en utilisant la méthode HFS/CLASS. De plus, au bas de chaque graphe se trouve la représentation des positions et des intensités relatives des composantes hyperfines.

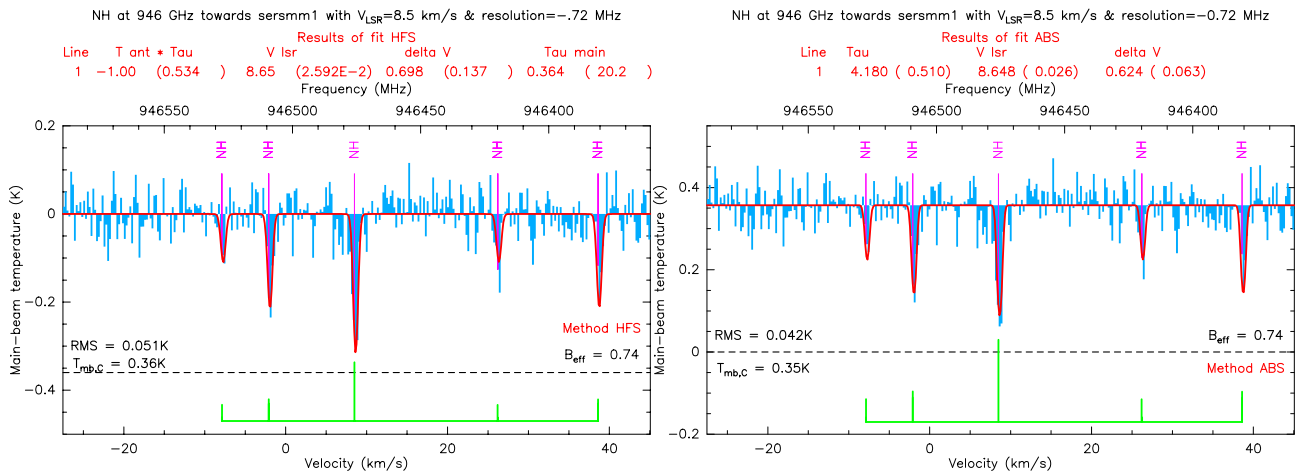


FIGURE B.3 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH à 946.5 GHz en direction de la proto-étoile Serpens SMM1. Pour chacun des graphes, les histogrammes bleutés représentent le spectre observé et la ligne continue rouge correspond à l’ajustement de la structure hyperfine, réalisé avec la méthode HFS/CLASS pour le spectre de gauche et avec la méthode ABS/CLASS pour le spectre de droite. Les résultats et le type de ces ajustements sont indiqués en rouge au dessus du spectre considéré. Au bas de chaque graphe se trouve (en vert) la représentation des positions et des intensités relatives théoriques de chaque composante hyperfine. De plus, la valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

B.2.2 NH à 974.5 GHz

Pour la transition $N = 0 - 1$ de NH à 974.5 GHz, la composante principale du signal absorbant quasiment tout le *continuum* (cf. figure B.4), il est nécessaire dans un premier temps, de suffisamment « lisser » le spectre pour réduire le bruit et ainsi essayer d’avoir le moins de composantes dont l’intensité dépasse, en valeur absolue, celle du *continuum*. Cela est illustré par les graphes du haut de la figure B.4 avec à gauche le spectre non « lissé » c’est-à-dire avec la plus petite résolution permise par les observations (0.12 MHz) et à droite le spectre « lissé » jusqu’à la résolution minimale pour laquelle la méthode HFS/GILDAS fonctionne (soit 0.96 MHz). Le graphe du dessous, figure B.4, illustre la méthode ABS/GILDAS. Les résultats de ces différentes méthodes sont en très bon accord les uns avec les autres et sont résumés Table B.1. La température d’excitation obtenue pour cette transition avec la méthode HFS/GILDAS vaut 4.1 K, donnant une densité de colonne de $N(\text{NH}) = (11.5 \pm 3.5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, ce qui est cohérente avec les valeurs obtenues pour la transition de NH 946.5 GHz et ce qui valide également les résultats de la méthode ABS/GILDAS.

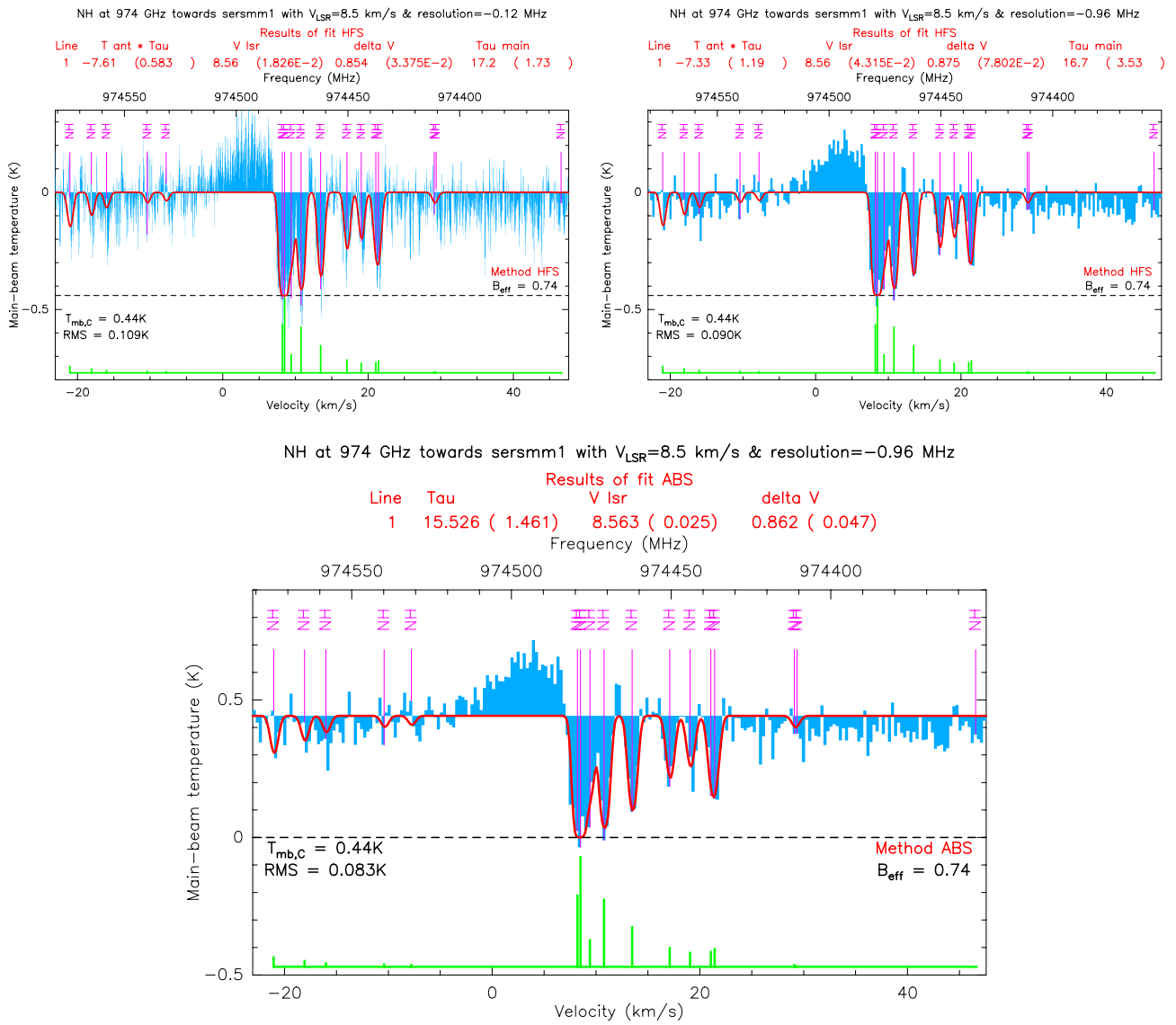


FIGURE B.4 – Structure hyperfine de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de Serpens SMM1. Les graphes du haut représentent les résultats obtenus avec la méthode HFS/CLASS pour des résolutions de 0.12 MHz et 0.96 MHz respectivement de gauche à droite. Le graphe du bas a été obtenu avec la méthode ABS/CLASS. Les résultats et le type de ces ajustements sont indiqués en rouge au dessus du spectre considéré et résumés Table B.1. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

B.2.3 NH à 1 THz

Pour la transition $N = 0 - 1$ de NH à 1 THz, on a également commencé par ajuster la structure hyperfine avec la méthode HFS/GILDAS. La valeur du *continuum* étant un peu moins importante à cette transition ($T_C = 0.39$ K, cf. figure B.5) que pour la transtion précédemment décrite à 974.5 GHz ($T_C = 0.44$ K, cf. figure B.4), la méthode HFS/GILDAS ne donne pas de résultats concluants, quelle que soit la résolution choisie. Pour pallier à ce problème nous avons donc décidé d'imposer une intensité seuil limite à ne pas dépasser en valeur absolue (une valeur de *blanking*), pour chacun des canaux du spectre. On obtient ainsi le graphe en haut à droite figure B.5. Le graphe du bas de la figure B.5 illustre la méthode ABS/GILDAS. Pour la densité de colonne à cette transition la méthode ABS/GILDAS donne $N(\text{NH}) < (10.0 \pm 1.5) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, ce qui est cohérente avec la valeur obtenue pour la transition de NH à 946.5 et 974.5 GHz. Les

résultats sont résumés Table B.1.

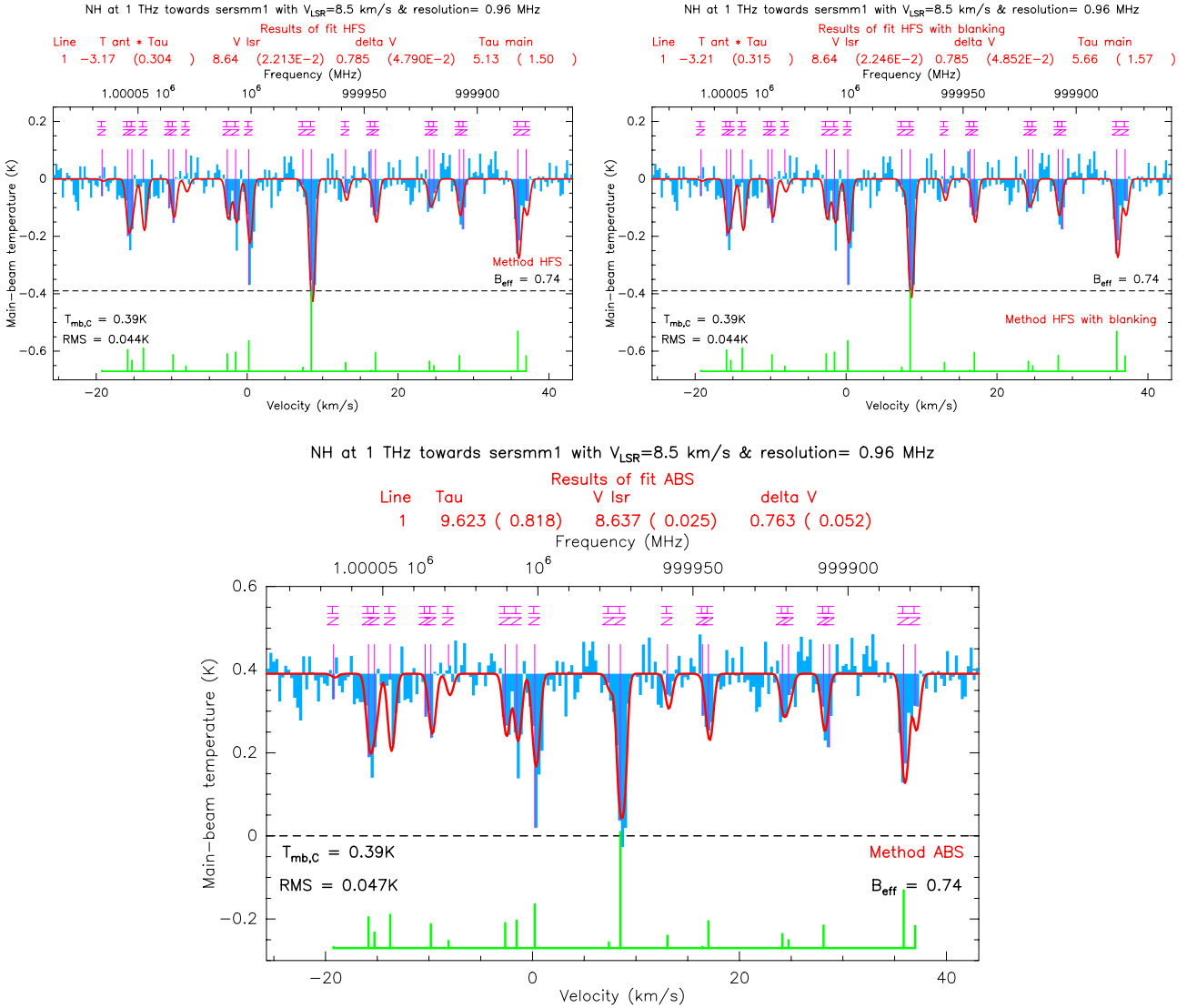


FIGURE B.5 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH à 1 THz en direction de Serpens SMM1. Le graphe en haut à gauche représente les résultats obtenus avec la méthode HFS/CLASS. Le graphe en haut à droite représente les résultats obtenus avec la méthode HFS/CLASS après avoir imposé une valeur limite (valeur de *blanking*) pour les canaux excédant la valeur seuil du *continuum* et n’ayant donc pas de sens physique. Le graphe du bas a été obtenu avec la méthode ABS/CLASS. Les résultats et le type de ces ajustements sont indiqués en rouge au dessus du spectre considéré et résumés Table B.1. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

B.2.4 NH₂(o) à 952.5 GHz

Pour la transition $N = 0 - 1$ de NH₂ à 952.5 GHz, on a procédé de la même manière que pour les transtions de NH précédemment décrites à savoir l'ajustement de la structure hyperfine par la méthode HFS/GILDAS puis par la méthode ABS/GILDAS. La valeur du *continuum* étant toujours faible ($T_c = 0.34$ K), la méthode HFS/GILDAS ne donne pas de résultats concluants, quelle que soit la résolution choisie. Comme pour la transtion de NH à 1 THz, nous avons donc, utilisé la méthode HFS/GILDAS avec une valeur de *blanking*. Dans ce cas (cf. graphe haut droit figure B.6), on obtient un résultat concluant : $T_{\text{ex}} = 5.3$ K ce qui donne une densité de colonne $N(\text{NH}_2(\text{o})) = (3.9 \pm 1.2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le graphe du bas, de la figure B.6, illustre la méthode ABS/GILDAS qui donne de résultats en très bon accord avec la méthode HFS/GILDAS : $T_{\text{ex}} < 6.4$ K et une densité de colonne $N(\text{NH}_2(\text{o})) < (4.0 \pm 0.8) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Les résultats de ces différentes méthodes sont résumés Table B.1.

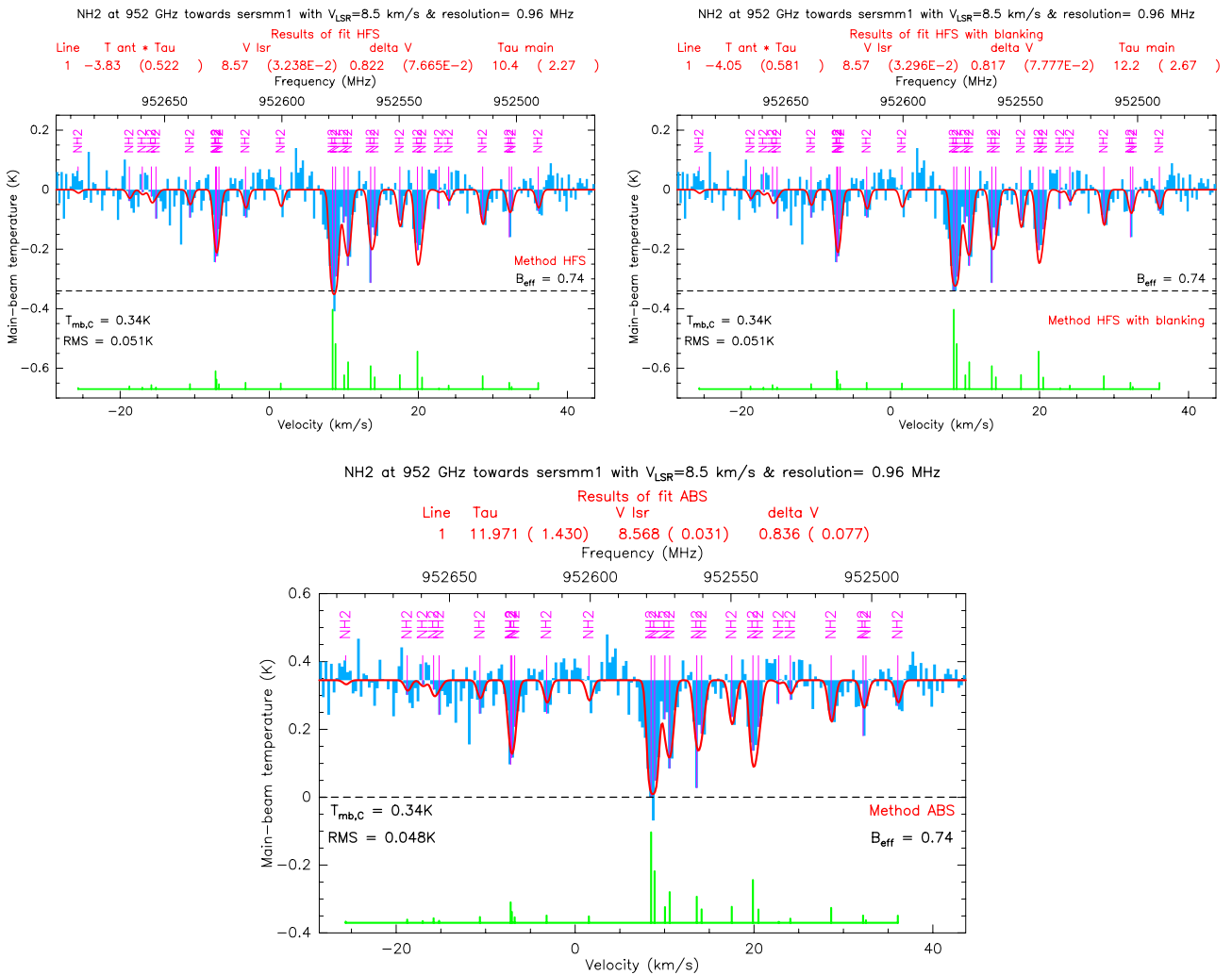


FIGURE B.6 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH₂(o) à 952.5 GHz en direction de Serpens SMM1. Le graphe en haut à gauche représente les résultats obtenus avec la méthode HFS/CLASS. Le graphe en haut à droite représente les résultats obtenus avec la méthode HFS/CLASS après avoir imposé une valeur limite (valeur de *blanking*) pour les canaux excédant la valeur seuil du *continuum* et n'ayant donc pas de sens physique. Le graphe du bas a été obtenu avec la méthode ABS/CLASS. Les résultats et le type de ces ajustements sont indiqués en rouge au dessus du spectre considéré et résumés Table B.1. La valeur du *continuum* est indiquée en tirets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

B.2.5 NH₂(o) à 959.5 GHz

Pour la transition $N = 0 - 1$ de NH₂(o) à 959.5 GHz, la méthode HFS/GILDAS ne donne pas de résultats concluants, quelle que soit la résolution choisie. On voit, en effet, que le résultats obtenus avec l'ajustement HFS donne une opacité $\tau = 4.21 \pm 4.04$ (cf. le graphe de gauche, de la figure B.7). La méthode ABS/GILDAS (cf. graphe de droite, figure B.7), donne des résultats plus concluants : $T_{\text{ex}} < 6.6$ K ce qui donne une densité de colonne $N(\text{NH}_2(\text{o})) < (3.6 \pm 0.8) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ces résultats sont donc cohérents avec ceux obtenus pour la transition à 952.5 GHz. Les résultats sont résumés Table B.1.

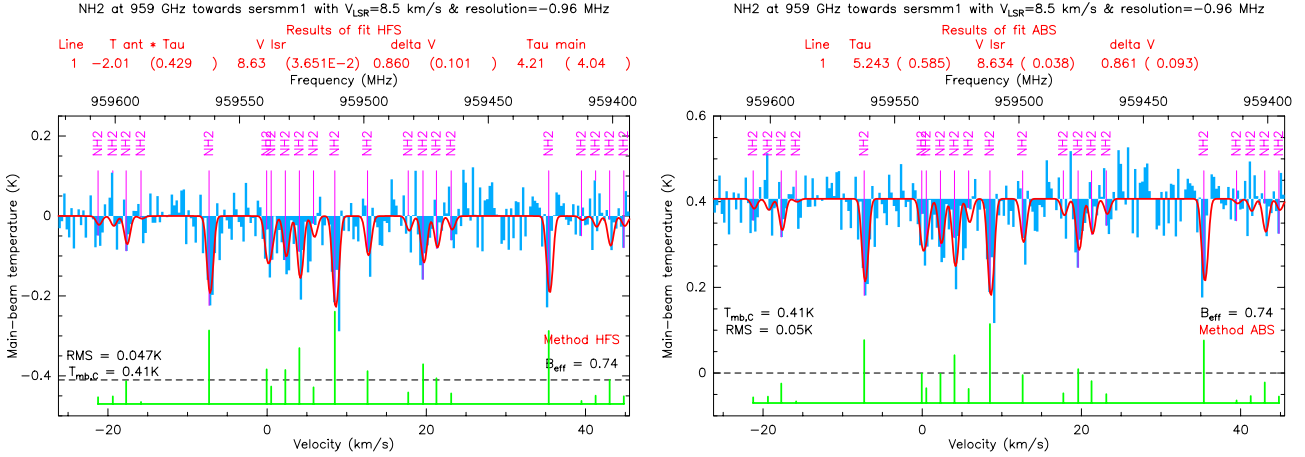


FIGURE B.7 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH₂(o) à 959.5 GHz en direction de Serpens SMM1. Le graphe de gauche représente le résultat de la méthode HFS/CLASS et celui de droite les résultats obtenus avec la méthode ABS/CLASS. Les résultats et le type de ces ajustements sont indiqués en rouge au dessus du spectre considéré et résumés Table B.1. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

B.2.6 Résumé des résultats pour NH et NH₂ en direction des deux autres sources les plus brillantes du programme OT1

Nous avons effectué le même travail que celui précédemment présenté pour la source Serpens SMM1, pour les sources IRAS 4A et IRAS 2. On obtient alors les résultats résumés Table B.1 à savoir, globalement, un rapport NH : NH₂ ~ 2 . Ce résultat confirme donc les observations faites dans l'enveloppe froide de IRAS 16293-2422 (Hily-Blant et al. 2010b) donnant : NH > NH₂. Les figures B.8 et B.9 représentent chacune les spectres des structures hyperfines résolues pour les transtions $N = 0 - 1$ de NH à 946.5 GHz, 974.5 GHz, 1 THz et de NH₂(o) à 952.5 GHz et 959.5 GHz, pour les trois sources considérées ici. Nous n'avons pour l'instant traité que ces trois sources car ce sont celles pour lesquelles le rapport signal sur bruit est le meilleur. En appendice E, nous présentons les spectres ajustés par différentes méthodes pour les sources IRAS 2, IRAS 4A, IRAS 4B, L483-mm et L1448-mm.

TABLE B.1 – Analyse des transitions de NH, NH₂ du programme *Herschel*/HIFI/OT1 en direction de 3 proto-étoiles ($B_{\text{eff}}=0.74$, $\text{HPBW}=22.1''$)

| Source | Espèce | Méthode | Fréquence GHz | Bande HIFI | RMS mK | $T_{\text{mb,C}}$ K | τ_{ul} | T_{ex} K | FWHM km s ⁻¹ | N_{tot} 10 ¹³ cm ⁻² | |
|--|---|---|------------------|------------|-----------|------------------------|-------------|----------------------|----------------------------|---|-------------|
| SerSMM1 | NH | ABS | 946.5 | 3b | 42 | 0.36 | 4.2 ± 0.5 | < 6.4 | 0.62 ± 0.06 | < 10.2 ± 2.3 | |
| | NH | HFS | 974.5 | 4a | 90 | 0.44 | 16.7 ± 3.5 | 4.1 | 0.88 ± 0.08 | 11.5 ± 3.5 | |
| | | ABS | | | 83 | 0.44 | 15.5 ± 1.5 | < 6.7 | 0.86 ± 0.05 | < 10.7 ± 1.6 | |
| | NH | ABS | 1000 | 4a | 47 | 0.39 | 9.6 ± 0.8 | < 6.8 | 0.76 ± 0.05 | < 10.0 ± 1.5 | |
| | NH ₂ (o) | HFS(<i>blank</i>) ^(a) | 952.5 | 3b | 51 | 0.34 | 12.2 ± 2.7 | 5.3 | 0.82 ± 0.08 | 3.9 ± 1.2 | |
| | | ABS | | | 48 | 0.34 | 12.0 ± 1.4 | < 6.4 | 0.84 ± 0.08 | < 4.0 ± 0.8 | |
| NH ₂ (o) | ABS | 959.5 | 4a | 50 | 0.41 | 5.2 ± 0.6 | < 6.6 | 0.86 ± 0.09 | < 3.6 ± 0.8 | | |
| RATIO[†] : NH :NH₂ = 11.5/(3.9*1.5)≈2.0 | | | | | | | | | | | |
| IRAS2 [‡] | NH | ABS | 946.5 | 3b | 50 | 0.20 | 2.5 ± 0.5 | < 5.9 | 0.75 ± 0.14 | < 7.3 ± 2.9 | |
| | NH | HFS | 974.5 | 4a | 81 | 0.23 | 12.5 ± 2.1 | 5.3 | 0.92 ± 0.14 | 9.1 ± 2.9 | |
| | | HFS(<i>blank</i>) ^(a) | | | | | | 13.9 ± 2.3 | 6.7 | 1.01 ± 0.12 | 11.2 ± 3.1 |
| | | ABS | | | | | | 13.0 ± 4.4 | < 6.2 | 0.83 ± 0.28 | < 8.6 ± 5.9 |
| | NH | HFS | 1000 | 4a | 81 | 0.25 | 9.6 ± 3.7 | 7.3 | 0.56 ± 0.05 | 7.3 ± 3.5 | |
| | | ABS | | | | | | 6.2 ± 0.5 | < 6.4 | 0.59 ± 0.04 | < 5.0 ± 0.7 |
| | NH ₂ (o) | HFS | 952.5 | 3b | 83 | 0.19 | 4.8 ± 1.5 | 5.3 | 2.0 ± 0.23 | 3.7 ± 1.6 | |
| | | HFS(<i>blank</i>) ^(a) | | | | | | 5.7 ± 1.6 | 6.7 | 2.4 ± 0.31 | 5.4 ± 2.2 |
| | | ABS | | | | | | 4.1 ± 0.4 | < 5.9 | 1.78 ± 0.14 | < 2.9 ± 0.5 |
| | NH ₂ (o) | HFS($\Delta\nu$ <i>fixed</i>) ^(b) | 952.5 | 3b | 83 | 0.19 | 13.7 ± 3.3 | 6.5 | 0.80 | 4.3 ± 1.0 | |
| | | HFS($\Delta\nu$ <i>fixed</i> + <i>blank</i>) ^(a,b) | | | | | | 17.6 ± 4.8 | 7.1 | 0.80 | 5.6 ± 1.5 |
| | | ABS($\Delta\nu$ <i>fixed</i>) ^(b) | | | | | | 6.9 ± 1.1 | < 5.9 | 0.80 | < 2.2 ± 0.4 |
| NH ₂ (o) | ABS | 959.5 | 4a | 71 | 0.22 | 3.3 ± 1.1 | < 6.1 | 0.53 ± 0.23 | < 1.4 ± 1.1 | | |
| | HFS($\Delta\nu$ <i>fixed</i>) ^(b) | | | | | | 0.23 | 12.7 ± 9.0 | 7.9 | 0.50 | 5.1 ± 3.6 |
| | HFS($\Delta\nu$ <i>fixed</i> + <i>blank</i>) ^(a,b) | | | | | | | 13.5 ± 9.3 | 7.9 | 0.50 | 5.5 ± 3.8 |
| | ABS($\Delta\nu$ <i>fixed</i>) ^(b) | | | | | | | 3.5 ± 0.6 | < 6.1 | 0.50 | < 1.4 ± 0.2 |
| RATIO[†] : NH :NH₂ = 9.1/(3.7*1.5)≈1.6 | | | | | | | | | | | |
| IRAS 4A [‡] | NH | ABS | 946.5 | 3b | 47 | 0.23 | 2.8 ± 0.2 | < 6.0 | 0.74 ± 0.03 | < 7.9 ± 0.8 | |
| | NH | HFS(<i>blank</i>) ^(a) | 974.5 | 4a | 78 | 0.25 | 16.1 ± 2.4 | 5.7 | 0.79 ± 0.04 | 10.1 ± 2.1 | |
| | | ABS | | | | | | 0.26 | 14.2 ± 1.1 | < 6.3 | 0.76 ± 0.03 |
| | NH | ABS | 1000 | 4a | 87 | 0.26 | 10.6 ± 0.3 | < 6.4 | 0.66 ± 0.01 | < 9.4 ± 0.4 | |
| | NH ₂ (o) | HFS(<i>blank</i>) ^(a) | 952.5 | 3b | 77 | 0.21 | 7.9 ± 2.1 | 4.3 | 0.77 ± 0.07 | 2.4 ± 0.9 | |
| | | ABS | | | | | | 8.5 ± 0.8 | < 6.0 | 0.76 ± 0.06 | < 2.5 ± 0.4 |
| NH ₂ (o) | ABS | 959.5 | 4a | 88 | 0.25 | 2.9 ± 0.3 | < 6.2 | 0.91 ± 0.09 | < 2.1 ± 0.4 | | |
| RATIO[†] : NH :NH₂ = 10.1/(2.4*1.5)≈2.8 | | | | | | | | | | | |

[†] En considérant un rapport *ortho/para* pour NH₂ ~ 2. [‡] Les figures pour chacune des transitions des sources IRAS 2 et IRAS 4A se trouvent en appendice E. ^(a) La notation *blank* employée ici signifie que nous avons imposé une intensité seuil à ne pas dépasser, en valeur absolue, pour chacun des canaux du spectre. ^(b) La notation $\Delta\nu$ *fixed* signifie qu'afin d'améliorer l'ajustement de nos spectres nous avons imposé une largeur fixée pour l'ajustement des raies considérées.

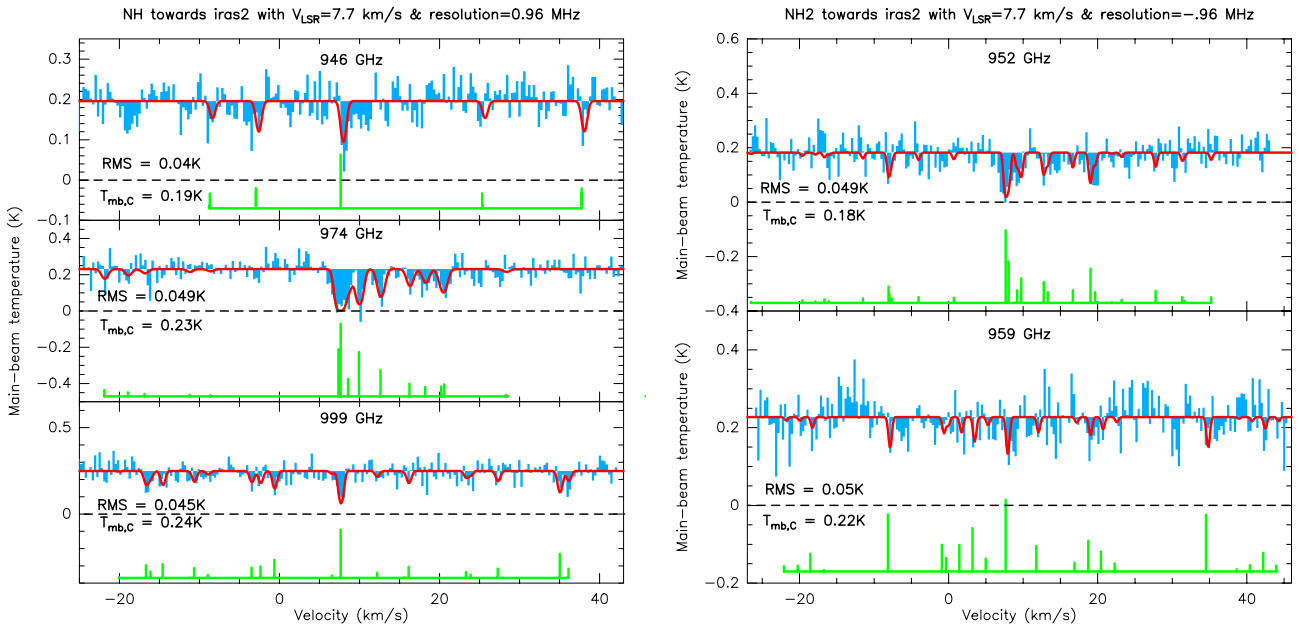


FIGURE B.8 – Structures hyperfines obtenues avec *Herschel*/HIFI pour les transitions $N = 0-1$ pour NH à 946.5 GHz, 974.5 GHz, 1 THz et pour NH₂(o) à 952.5 GHz et 959.5 GHz, en direction de IRAS 2. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. Le RMS du spectre est également indiqué en noir.

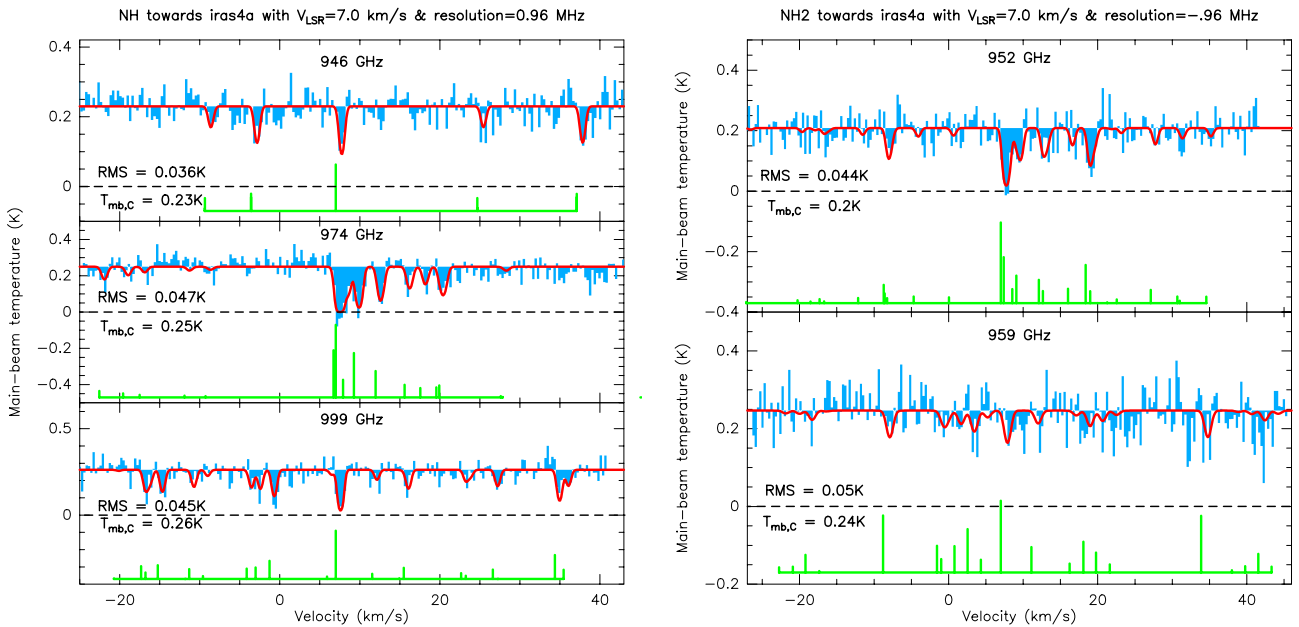


FIGURE B.9 – Structures hyperfines obtenues avec *Herschel*/HIFI pour les transitions $N = 0-1$ pour NH à 946.5 GHz, 974.5 GHz, 1 THz et pour NH₂(o) à 952.5 GHz et 959.5 GHz, en direction de IRAS 4A. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. Le RMS du spectre est également indiqué en noir.

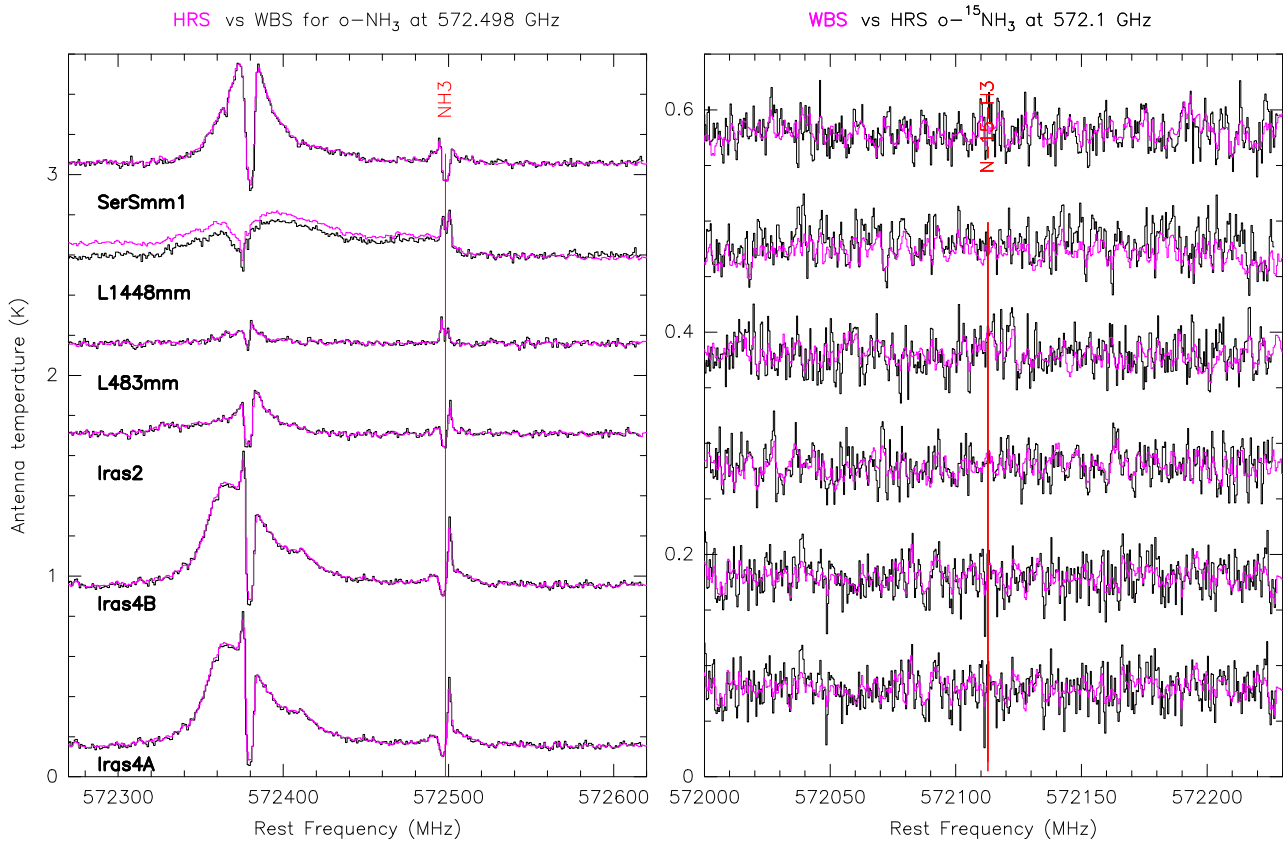


FIGURE B.10 – Transitions de $\text{NH}_3(\text{o})$ à 572.5 GHz (à gauche) et $^{15}\text{NH}_3(\text{o})$ à 572.1 GHz (à droite) obtenues avec *Herschel*/HIFI, en direction des six sources du programme OT1/Hily-Blant énumérées en noir sur la figure de gauche, avec la superposition des spectres en résolution HRS (en noir) et WBS (en mangenta). La forte raie, figure de gauche correspond l'une des transitions de H_2O

B.2.7 Raies en absorption de l'ammoniac

Les différentes transtions de NH_3 observées avec le programme *Herschel*/OT1/Hily-Blant sont présentées Table B.2 et figure B.11. Table B.2 figurent également les transtions de $\text{NH}_3(\text{p})$ à 1763.602 GHz et de $\text{NH}_3(\text{o})$ à 1763.525 GHz qui se trouvent dans les données WBS (pour *Wide-band spectrometer*) avec la transition $\text{NH}_3(\text{p})$ ciblée à 1763.824 GHz. Ces deux transtions supplémentaires pourraient permettre de contraindre le couple densité volumique de dihydrogène et densité de colonne de l'ammoniac, notamment avec la détection de la transtion de $\text{NH}_3(\text{p})$ à 1763.824 GHz qui est optiquement épaisse et la non détection de celle à 1763.602 GHz. Dans le cas de la transition fondamentale $\text{NH}_3(\text{o})$ à 572.5 GHz, celle-ci a été observée simultanément avec la transition $^{15}\text{NH}_3(\text{o})$ à 572.1 GHz qui pourrait aussi permettre de mieux contraindre la détermination de l'abondance de l'ammoniac totale, cependant cette dernière ne semble pas avoir été détectée, voir figure B.10.

B.2.8 Analyse

Pour ce qui est de l'analyse des raies rotationnelles de NH_3 observées avec le programme HSO/OT1/Hily-Blant, nous avons utilisé la méthode GAUSS/CLASS, comme présenté sur la figure B.12, afin de déduire la température de lobe principal $T_{\text{mb (baseline subtracted)}}$ ($=T_{\text{mb}} - T_{\text{C}}$) de la transtion étudiée, telle que :

$$T_{\text{mb (baseline subtracted)}} = (J_{\nu}(T_{\text{ex}}) - J_{\nu}(T_{\text{bg}}) - T_{\text{C}})(1 - e^{-\tau}) \quad (\text{B.2})$$

Pour la raie à 1763.8 GHz $J_\nu(T_{\text{bg}}) = 2.9(-12) \ll T_C$, on a donc :

$$\tau = \ln \left(\frac{J_\nu(T_{\text{ex}}) - T_C}{J_\nu(T_{\text{ex}}) - T_C - T_{\text{mb (baseline subtracted)}}} \right) \quad (\text{B.3})$$

On voit alors qu'il faut que la condition suivante soit respectée pour que l'opacité est une valeur physique :

$$R = \frac{J_\nu(T_{\text{ex}}) - T_C}{J_\nu(T_{\text{ex}}) - T_C - T_{\text{mb (baseline subtracted)}}} > 0 \quad (\text{B.4})$$

De plus, puisque les spectres sont en absorption, le numérateur doit être négatif et donc on a :

$$R > 0 \iff \text{denominateur} < 0 \iff J_\nu(T_{\text{ex}}) < J_\nu(T_{\text{bg}}) + T_C + T_{\text{mb (baseline subtracted)}} \quad (\text{B.5})$$

Si $R < 0$ alors on peut considérer que $J_\nu(T_{\text{ex}}) \ll T_C$ et donc

$$\tau = \ln \left(\frac{-T_C}{-T_C - T_{\text{mb (baseline subtracted)}}} \right) \quad (\text{B.6})$$

Et si $T_{\text{mb (baseline subtracted)}} \sim T_C$ alors, à la manière de Neufeld et al. (2010), on peut placer une limite conservative inférieure sur la profondeur optique en considérant que si $|T_{\text{mb (baseline subtracted)}}| \geq 0.9 \times T_C$ alors

$$\frac{-T_C}{-T_C - T_{\text{mb (baseline subtracted)}}} \geq 10 \quad (\text{B.7})$$

ce qui donne

$$\tau > \ln(10) \quad (\text{B.8})$$

On peut ensuite calculer la densité de colonne pour différentes températures d'excitation comme présenté Table B.3 pour la source Serpens SMM1.

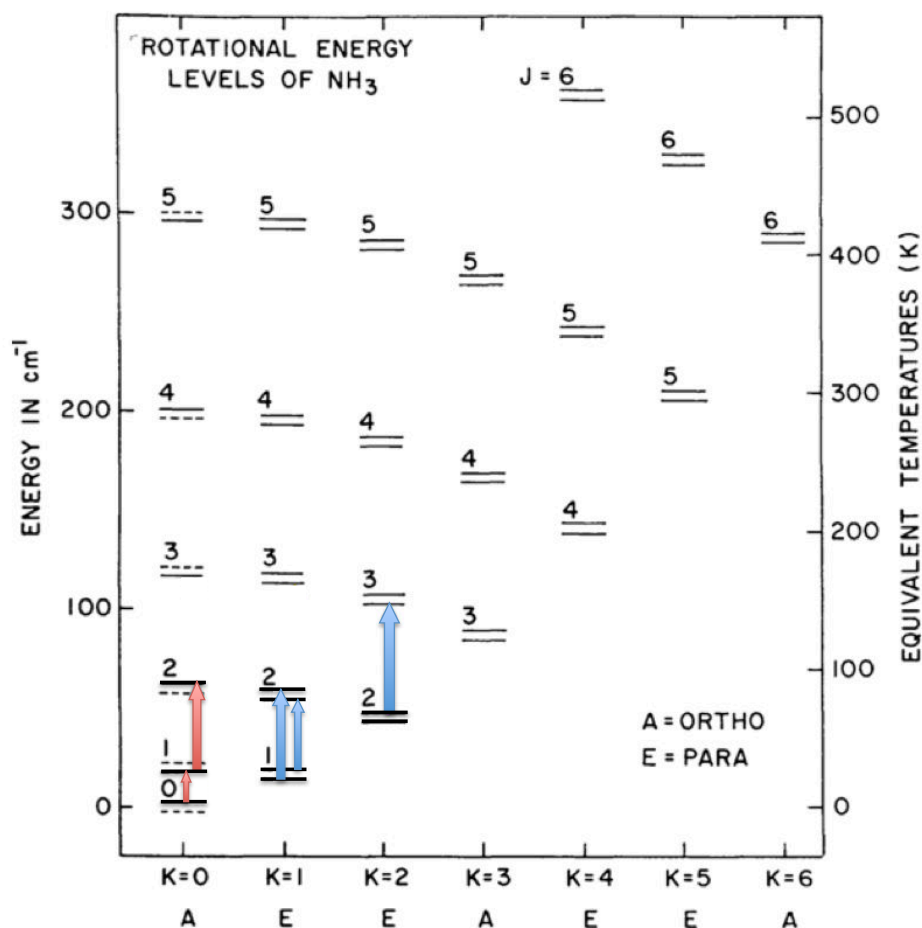


FIGURE B.11 – Diagramme des niveaux d'énergie de NH₃, adapté de Ho & Townes (1983). Le nombre quantique moléculaire J représente le moment cinétique total et K est la projection de J sur l'axe de symétrie de la molécule. Les transitions rotationnelles observées sont telles que $\Delta J = 1$ et $\Delta K = 0$. Les deux configurations possibles des spins des atomes d'hydrogène de la molécule créent deux espèces distinctes : *ortho*-NH₃ avec $K = 0, 3, 6, 9, \dots$, et *para*-NH₃. Les transitions entre les niveaux *ortho* et *para* ne sont pas autorisés.

TABLE B.2 – Transitions de NH_3 observées avec le programme HSO/OT1/Hily-Blant

| Espèce | Transition | Fréquence (GHz) | E_ℓ^\dagger K | $E_u = E_\ell + \frac{h\nu^\ddagger}{k}$ K |
|-------------------------|-------------|--------------------|-----------------------|---|
| $\text{NH}_3(\text{o})$ | $1_0 - 0_0$ | 572.498 | 0.0 | 27.5 |
| $\text{NH}_3(\text{p})$ | $2_1 - 1_1$ | 1168.452 | 23.3 | 79.4 |
| $\text{NH}_3(\text{o})$ | $2_1 - 1_1$ | 1214.853 | 27.5 | 85.9 |
| $\text{NH}_3(\text{p})$ | $2_0 - 1_0$ | 1215.246 | 22.2 | 80.6 |
| $\text{NH}_3(\text{p})$ | $3_2 - 2_2$ | 1763.823 | 64.5 | 149.2 |
| $\text{NH}_3(\text{p})$ | $3_1 - 2_1$ | 1763.601 | 80.5 | 165.2 |
| $\text{NH}_3(\text{o})$ | $3_0 - 2_0$ | 1763.524 | 85.9 | 170.6 |

† extraite du catalogue; ‡ avec h la constante de Planck telle que $h = 6.63 \times 10^{-27} \text{erg.s}^{-1}$ et k la constante de Boltzmann telle que $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{erg.K}^{-1}$

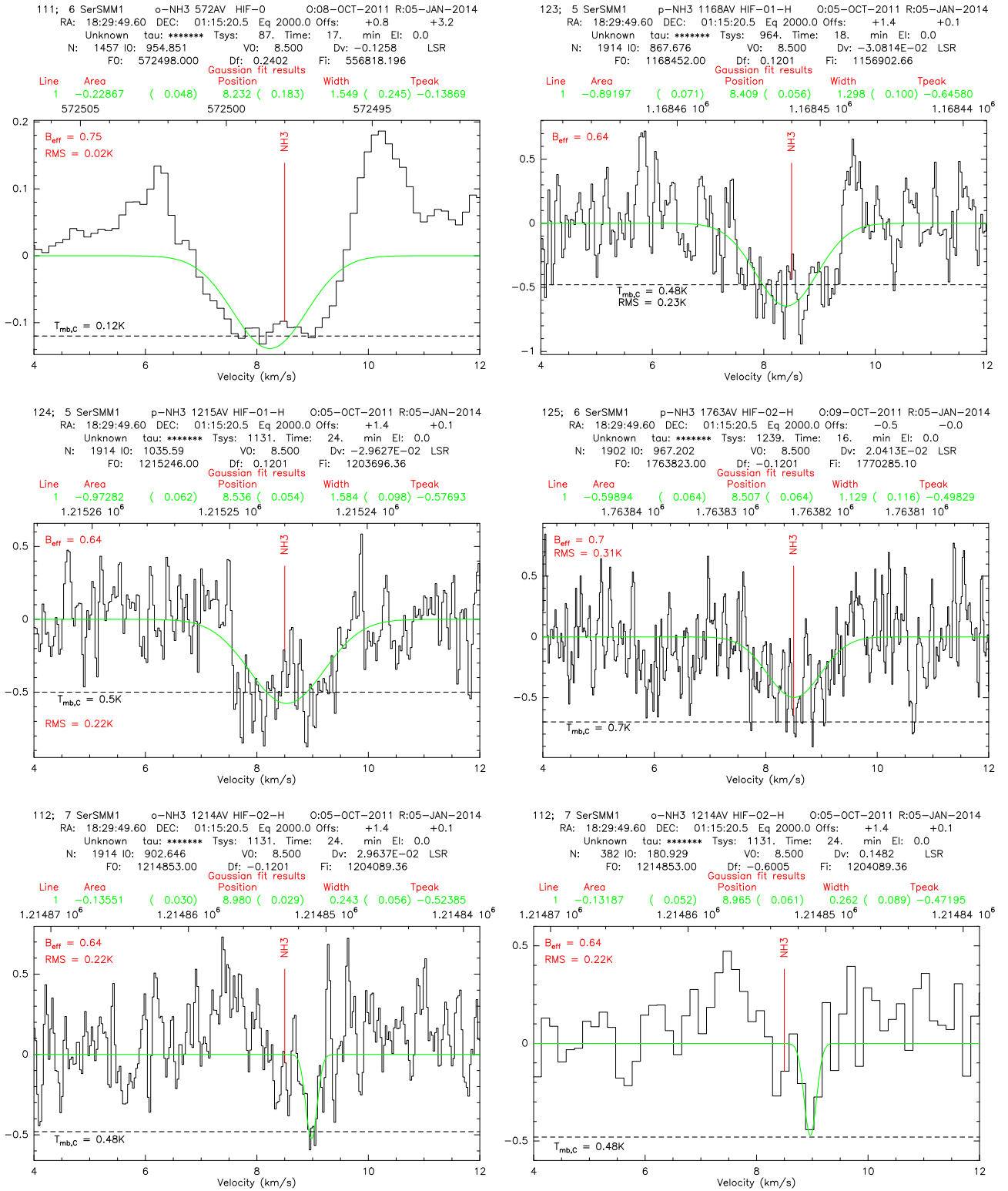
NH₃ en direction de Serpens SMM1

FIGURE B.12 – Transitions de NH₃(o) à 572.5 GHz et 1214.9 GHz et de NH₃(p) à 1168.5, 1215.3, et 1763.8 GHz (de haut en bas respectivement) observées en direction de Serpens SMM1. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS en considérant ici une seule composante en vitesse. Les résultats de l'ajustement sont indiqués en rouge et en vert au dessus du spectre. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en rouge.

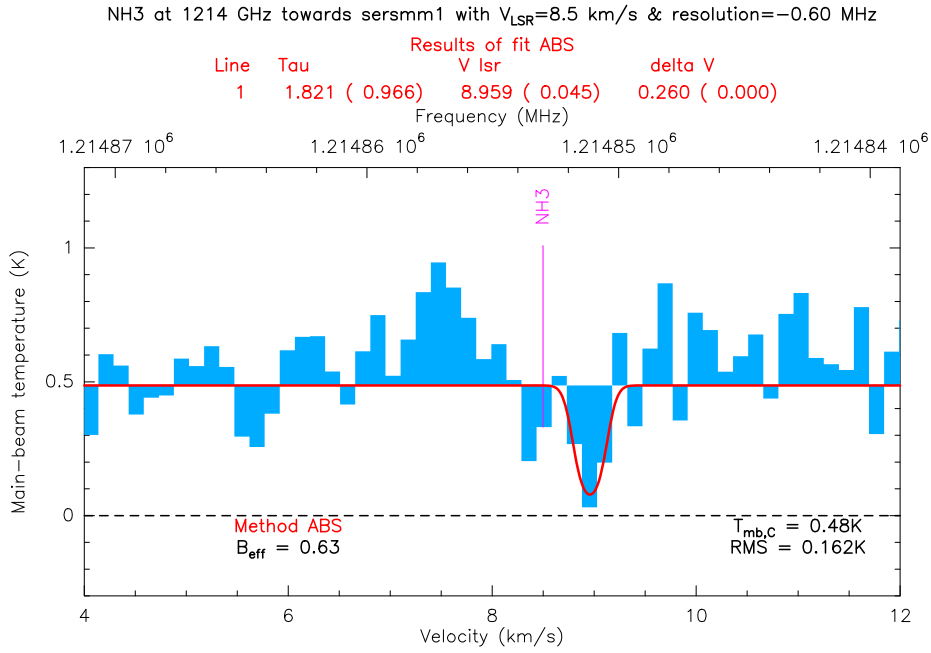


FIGURE B.13 – Transition de NH₃(o) à 1214 GHz observées en direction de Serpens SMM1. Le spectre est ajusté avec la méthode ABS/GILDAS et les résultats de l’ajustement sont indiqués en rouge au dessus du spectre. La valeur du *continuum* est indiquée en tiretets noirs. La *beam efficiency*, à la fréquence de la transition observée, et le RMS du spectre sont également indiqués en noir.

TABLE B.3: Densité de colonne des transitions de NH₃ en direction de Serpens SMM1

| Espèce | Transition N_{Ka}, N_{KcJ} | Fréquence GHz | Bande HIFI | B_{eff} | HPBW arcsec | RMS K | $T_{mb,C}$ K | Opacité | T_{ex} K | N_{tot} cm^{-2} | FWHM (km/s) |
|------------------------|---------------------------------|------------------|---------------|-----------|----------------|----------|-----------------|----------|---------------|-------------------------------|-----------------|
| Résolution de 0.12 MHz | | | | | | | | | | | |
| o-NH ₃ | 0-1 | 572.5 | 1a | 0.75 | 44.2 | 0.02 | 0.12 | $>2.3^a$ | 4 | $> 1.4(13) \pm 4.8(11)$ | 1.5 ± 0.24 |
| | | | | | | | | | 5 | $> 1.4(13) \pm 4.9(11)$ | |
| | | | | | | | | | 6 | $> 1.4(13) \pm 5.0(11)$ | |
| | | | | | | | | | 7 | $> 1.5(13) \pm 5.2(11)$ | |
| | | | | | | | | | 8 | $> 1.6(13) \pm 5.5(11)$ | |
| | | | | | | | | | 9 | $> 1.6(13) \pm 5.8(11)$ | |
| | | | | | | | | | 10 | $> 1.7(13) \pm 6.1(11)$ | |
| | | | | | | | | | 11 | $> 1.9(13) \pm 6.5(11)$ | |
| | | | | | | | | | 12 | $> 2.0(13) \pm 7.0(11)$ | |
| Résolution de 0.12 MHz | | | | | | | | | | | |
| o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.48 | $>2.3^a$ | 4 | $> 1.1(15) \pm 2.4(14)$ | 0.24 ± 0.06 |
| | | | | | | | | | 5 | $> 2.7(14) \pm 6.5(13)$ | |
| | | | | | | | | | 6 | $> 1.1(14) \pm 2.7(13)$ | |
| | | | | | | | | | 7 | $> 5.9(13) \pm 1.4(13)$ | |
| | | | | | | | | | 8 | $> 3.7(13) \pm 9.0(12)$ | |
| | | | | | | | | | 9 | $> 2.7(13) \pm 6.4(12)$ | |
| | | | | | | | | | 10 | $> 2.1(13) \pm 4.9(12)$ | |
| | | | | | | | | | 11 | $> 1.7(13) \pm 4.0(12)$ | |
| | | | | | | | | | 12 | $> 1.4(13) \pm 3.4(12)$ | |
| Résolution de 0.60 MHz | | | | | | | | | | | |
| o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.48 | 4.09^b | 4 | $2.0(15) \pm 3.6(14)$ | 0.26 ± 0.09 |
| | | | | | | | | 4.15 | 5 | $5.3(14) \pm 9.5(13)$ | |
| | | | | | | | | 4.65 | 6 | $2.4(14) \pm 4.3(13)$ | |
| | | | | | | | | 4.09^c | 7 | $1.1(14) \pm 2.0(13)$ | |
| | | | | | | | | 4.09 | 8 | $7.2(13) \pm 1.3(13)$ | |
| | | | | | | | | 4.09 | 9 | $5.1(13) \pm 9.2(12)$ | |
| | | | | | | | | 4.09 | 10 | $3.9(13) \pm 7.1(12)$ | |
| | | | | | | | | 4.09 | 11 | $3.2(13) \pm 5.8(12)$ | |
| | | | | | | | | 4.09 | 12 | $2.7(13) \pm 4.9(12)$ | |

TABLE B.3: continued.

| Espèce | Transition $N_{K_a}, N_{K_c J}$ | Fréquence GHz | Bande HIFI | B_{eff} | HPBW arcsec | RMS K | $T_{mb,C}$ K | Opacité | T_{ex} K | N_{tot} cm^{-2} | FWHM (km/s) | | | | | | | | | | |
|---|------------------------------------|---|---------------|-----------|----------------|----------|-----------------|-----------------|------------------------|-------------------------|-----------------|--------|----|------|------|------|-----|-------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Résolution de 0.12 MHz – Méthode ABS ^d (cf. figure B.13) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.49 | 2.6 ± 1.4 | 4 | $1.1(15) \pm 8.3(14)$ | 0.22 ± 0.05 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 5 | $2.7(14) \pm 2.1(14)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 6 | $1.1(14) \pm 8.7(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 7 | $6.0(13) \pm 4.6(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 8 | $3.8(13) \pm 2.9(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | <8.23 | $3.5(13) \pm 2.7(13)$ | | | | | | | | | | | |
| 9 | $2.7(13) \pm 2.1(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Résolution de 0.12 MHz | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-NH ₃ | 1-2 | 1168.5 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.48 | $>2.3^a$ | 4 | $> 5.5(13) \pm 1.3(13)$ | 1.3 ± 0.1 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 5 | $> 5.3(13) \pm 1.3(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 6 | $> 5.2(13) \pm 1.3(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 7 | $> 5.2(13) \pm 1.2(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 8 | $> 5.1(13) \pm 1.2(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 9 | $> 5.2(13) \pm 1.2(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 10 | $> 5.2(13) \pm 1.3(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 11 | $> 5.3(13) \pm 1.3(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 12 | $> 5.3(13) \pm 1.3(13)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | Résolution de 0.12 MHz | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | p-NH ₃ | 1-2 | | 1215.3 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.5 | $>2.3^a$ | 4 | $> 4.8(13) \pm 1.0(13)$ | 1.6 ± 0.1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 | $> 5.0(13) \pm 1.1(13)$ | |
| 6 | $> 5.1(13) \pm 1.1(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | $> 5.2(13) \pm 1.1(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | $> 5.2(13) \pm 1.1(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | $> 5.3(13) \pm 1.1(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | $> 5.4(13) \pm 1.2(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | $> 5.6(13) \pm 1.2(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | $> 5.7(13) \pm 1.2(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Résolution de 0.12 MHz – Méthode ABS ^d | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-NH ₃ | 2-3 | 1763.8 | 7a | 0.70 | 11.1 | 0.31 | 0.71 | 1.16 ± 0.29 | | | 4 | | | | | | | | $5.4(17) \pm 2.1(17)$ | 0.99 ± 0.14 | |
| | | | | | | | | | | | 5 | | | | | | | | $6.7(16) \pm 2.6(16)$ | | |
| | | | | | | | | | 6 | $1.7(16) \pm 6.6(15)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 7 | $6.2(15) \pm 2.4(15)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 8 | $3.0(15) \pm 1.2(15)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 9 | $1.7(15) \pm 6.5(14)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 10 | $1.1(15) \pm 4.2(14)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 11 | $7.4(14) \pm 2.9(14)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 11.54 | $5.6(14) \pm 2.2(14)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 12 | $5.5(14) \pm 2.2(14)$ | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | Résolution de 0.12 MHz | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | p-NH ₃ | | | | | | | | | 1.24 ^b | 4 | | $6.6(17) \pm 1.5(17)$ |
| 1.24 | 5 | $8.2(16) \pm 1.8(16)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.24 | 6 | $2.0(16) \pm 4.5(15)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.25 | 7 | $7.5(15) \pm 1.7(15)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.25 | 8 | $3.6(15) \pm 8.0(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.27 | 9 | $2.1(15) \pm 4.6(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.31 | 10 | $1.4(15) \pm 3.0(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.40 | 11 | $1.0(15) \pm 2.2(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.58 | 12 | $8.5(14) \pm 1.9(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2.02 | 13 | $8.5(14) \pm 1.9(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5.88 | 14 | $2.0(15) \pm 1.9(14)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1.24 ^b | 15-20 | $3.6(14) \pm 7.9(13) - 2.1(14) \pm 4.6(13)$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Notes :^a Pour calculer cette opacité nous avons utilisé l'équation (B.8).^b Pour calculer cette opacité nous avons utilisé l'équation (B.3).^c Pour calculer cette opacité nous avons utilisé l'équation (B.6).^d On a utilisé la méthode ABS/GILDAS pour déduire l'opacité de la transition considérée et ensuite on a calculé la densité de colonne pour différente température d'excitation.

B.2.9 Résumé des résultats pour NH_3 en direction des trois sources les plus brillantes du programme OT1

Nous avons effectué le travail précédemment présenté pour les sources Serpens SMM1, IRAS 4A et IRAS 2. On obtient alors les résultats résumés Tables B.3 et B.4. Cette dernière Table présente aussi les valeurs de *continuum* et du RMS obtenues pour les sources IRAS 4B, L483-mm et L1448-mm. Les raies d'absorption observées pour l'ammoniac sont toutes optiquement épaisses du fait des faibles *continuum* observés. La modélisation de l'absorption de l'ammoniac, avec des logiciels comme par exemple le logiciel WEEDS/GILDAS (Maret et al. 2011), permet de déduire la température cinétique limite au delà de laquelle l'absorption n'est plus possible. C'est cette dernière méthode que nous avons employé pour présenter les résultats préliminaires de NH_3 Table B.5. De plus, les spectres de certaines transitions choisies comme par exemple la transition rotationnelle fondamentale de $\text{NH}_3(o)$ (à 572.5 GHz), combinent émission et absorption ce qui permettrait de tracer différentes régions de la proto-étoile mais complique l'analyse. Leur interprétation requiert ainsi un modèle physique de la source et une modélisation du transfert du rayonnement. Nous n'avons pas entrepris ce type d'analyse au cours de cette thèse. En appendice E nous avons représentés les spectres ajusté par différentes méthodes pour les sources IRAS 2, IRAS 4A, IRAS 4B, L483-mm et L1448-mm.

B.3 Conclusion

La Table B.5 présentent les résultats préliminaires que nous obtenons pour le rapport d'abondances $\text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_3$ en directions des trois sources les plus brillantes du programme HSO/OT1/Hily-Blant, à savoir Serpens SMM1, IRAS 4A et IRAS 2, avec pour NH_3 seulement des limites inférieures, avec en dernière ligne le rapport d'abondance obtenu en direction de IRAS-16293-2422 avec le programme CHESS et publié dans Le Gal et al. (2014).

Les résultats n'étant pour l'instant pas concluant pour les trois autres sources du programme HSO/OT1/Hily-Blant, c'est pourquoi nous ne les avons pas présentés ici. Toutefois, en appendice E nous présentons certains des spectres obtenus pour ces sources, sur lesquels on voit que le rapport signal-sur-bruit est clairement insuffisant.

TABLE B.4 – Densités de colonne des transitions de NH_3 en direction des sources IRAS 2 et IRAS 4A déduite par méthode GAUSS/GILDAS

| Source | Espèce | Transition $N_{Ka}, N_{Kc}J$ | Fréquence GHz | Bande HIFI | B_{eff} | HPBW arcsec | RMS K | $T_{mb,C}$ K | Opacité | T_{ex} K | N_{tot} 10^{13}cm^{-2} |
|----------|-------------------|---------------------------------|------------------|------------|-----------|----------------|----------|-----------------|---------------|---------------|---------------------------------------|
| IRAS2 | o-NH ₃ | 0-1 | 572.5 | 1a | 0.75 | 44.2 | 0.020 | 0.05 | | | |
| | o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.35 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1168.5 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.34 | $\simeq 1.3$ | 8 | (2.4±0.9) |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.6$ | 9 | (3.1±1.1) |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1215.3 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.35 | $\simeq 0.9$ | 8 | (1.4±0.5) |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.0$ | 9 | (1.6±0.6) |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.4$ | 10 | (2.3±0.9) |
| | p-NH ₃ | 2-3 | 1763.8 | 7a | 0.70 | 11.1 | 0.30 | 0.56 | $\simeq 0.4$ | 8 | (97±24) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.4$ | 9 | (55±14) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.4$ | 10 | (35±9) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.4$ | 11 | (25±6) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.4$ | 12 | (19±5) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.4$ | 13 | (16±4) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.4$ | 14 | (15±4) |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.5$ | 15 | (14±4) |
| IRAS4a | o-NH ₃ | 0-1 | 572.5 | 1a | 0.75 | 44.2 | 0.023 | 0.11 | | | |
| | o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.31 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1168.5 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.24 | 0.30 | $\simeq 1.5$ | 5 | (2.8±1.1) |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.5$ | 6 | (2.8±1.1) |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.7$ | 7 | (3.0±1.1) |
| | | | | | | | | | $\simeq 2.0$ | 8 | (3.6±1.4) |
| | | | | | | | | | $\simeq 7.5$ | 9 | (13±5.1) |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1215.3 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.30 | | | |
| | p-NH ₃ | 2-3 | 1763.8 | 7a | 0.70 | 11.1 | 0.32 | 0.32 | $\simeq 0.45$ | 5.00 | 1600± 650 |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.27$ | 6.00 | 400± 160 |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.47$ | 7.00 | 150± 60 |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.71$ | 8.00 | 71± 29 |
| | | | | | | | | | $\simeq 0.99$ | 9.00 | 41± 16 |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.28$ | 10.00 | 27± 11 |
| | | | | | | | | | $\simeq 1.60$ | 11.00 | 19± 7.8 |
| | | | | | | | | $\simeq 1.94$ | 12.00 | 16± 6.3 | |
| | | | | | | | | $\simeq 2.29$ | 13.00 | 14± 5.7 | |
| | | | | | | | | $\simeq 2.65$ | 14.00 | 15± 6.0 | |
| | | | | | | | | $\simeq 3.03$ | 15.00 | 22± 8.7 | |
| IRAS4b | o-NH ₃ | 0-1 | 572.5 | 1a | 0.75 | 44.2 | 0.019 | 0.11 | | | |
| | o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.18 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1168.5 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.18 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1215.3 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.21 | 0.16 | | | |
| | p-NH ₃ | 2-3 | 1763.8 | 7a | 0.70 | 11.1 | 0.30 | 0.21 | | | |
| L483-mm | o-NH ₃ | 0-1 | 572.5 | 1a | 0.75 | 44.2 | 0.022 | 0.04 | | | |
| | o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.16 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1168.5 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.14 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1215.3 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.22 | 0.15 | | | |
| | p-NH ₃ | 2-3 | 1763.8 | 7a | 0.70 | 11.1 | 0.30 | 0.23 | | | |
| L1448-mm | o-NH ₃ | 0-1 | 572.5 | 1a | 0.75 | 44.2 | 0.022 | 0.04 | | | |
| | o-NH ₃ | 1-2 | 1214.9 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.14 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1168.5 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.13 | | | |
| | p-NH ₃ | 1-2 | 1215.3 | 5a | 0.64 | 18.9 | 0.23 | 0.14 | | | |
| | p-NH ₃ | 2-3 | 1763.8 | 7a | 0.70 | 11.1 | 0.32 | 0.16 | | | |

TABLE B.5 – Rapport d’abondances préliminaires $\text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_3$ obtenus pour 3 des sources du programme HSO/OT1/Hily-Blant comparés à ceux obtenues dans Le Gal et al. (2014), Goicoechea et al. (2004) et Persson et al. (2010, 2012a)

| Source | $\text{NH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_3$ | Références |
|-------------------------|---|------------------------------|
| SerSmm1 | $\approx 2.0 : 1 : 5.9$ | ce travail |
| NGC-1333-IRAS 2 | $\approx 1.6 : 1 : 4.3$ | ce travail |
| NGC-1333-IRAS 4a | $\approx 2.8 : 1 : 7.4$ | ce travail |
| IRAS 16293-2422 | $\approx 3.0 : 1 : 19$ | Le Gal et al. (2014) |
| Sagittarius B2 | $\approx 1 : 10 : 100$ | Goicoechea et al. (2004) |
| W49N & G10.6-0.4 (W31C) | $\approx 1 : 1 : 1$ | Persson et al. (2010, 2012a) |

Annexe C

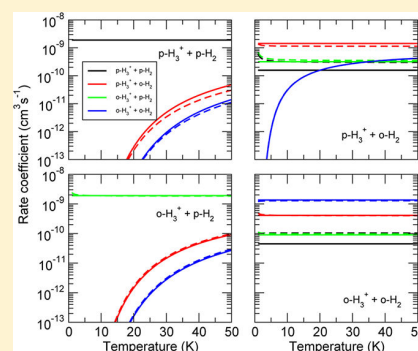
Article Rist et al. (2013)

Nuclear-Spin Selection Rules in the Chemistry of Interstellar Nitrogen Hydrides

Claire Rist, Alexandre Faure,* Pierre Hily-Blant, and Romane Le Gal

IPAG, Observatoire de Grenoble, Université Joseph Fourier, CNRS UMR5571, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex 09, France

ABSTRACT: Nitrogen hydrides are at the root of the nitrogen chemistry in interstellar space. The detailed modeling of their gas phase formation, however, requires the knowledge of nuclear-spin branching ratios for chemical reactions involving multiprotonated species. We investigate in this work the nuclear-spin selection rules in both exothermic and near thermoneutral ion–molecule reactions involved in the synthesis of ammonia, assuming full scrambling of protons in the reaction complexes. The formalism of Oka [*J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *228*, 635] is employed for highly exothermic ion–molecule and dissociative recombination reactions. For thermoneutral reactions, a simple state-to-state statistical approach is suggested, which is in qualitative agreement with both quantum scattering and microcanonical statistical calculations. This model is applied to the seven atom reaction $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$, of possible importance in the nuclear-spin thermalization of ammonia.



INTRODUCTION

Nitrogen is the fifth or sixth most abundant element in the Universe. Interstellar nitrogen in the gas phase is supposed to be essentially locked in N and N_2 , both being difficult to detect in molecular clouds.¹ The determination of the total abundance of nitrogen and its partitioning therefore relies on indirect observations of N bearing species such as CN, HCN, N_2H^+ , NH_3 , etc.^{2,3} These species are also invaluable tracers of the cold gas where major molecules such as CO have frozen on dust grains.⁴ Nitrogen hydrides (NH , NH_2 , NH_3) are of crucial importance in this context because they are among the simplest and first neutral N-bearing molecules to be formed.⁵ Ammonia was the first to be detected via its inversion lines (at cm wavelengths).⁶ NH and NH_2 are difficult to detect from Earth-based telescopes but the ground-state rotational transitions, at submillimeter wavelengths, were recently observed at high spectral resolution with the HIFI instrument onboard the Herschel space observatory (see Persson et al.⁷ and references therein).

One difficulty in estimating the total abundances of NH_2 (amidogen) and NH_3 (ammonia) comes from the existence of the ortho and para modifications. These modifications reflect the identical-protons permutation symmetry. In the context of weak nuclear magnetic interaction, the total nuclear-spin of the identical protons is a conserved quantum number I . Therefore, radiative or (nonreactive) collisional conversion between nuclear-spin species is very slow. For NH_3 there exists two nuclear-spin species corresponding to $I = 1/2$ (para) and $I = 3/2$ (ortho). For NH_2 and H_2 the nuclear-spin species correspond to $I = 0$ (para) and $I = 1$ (ortho). Observations of both symmetries is needed to understand the detail of their formation. For example, it is usually assumed that the ortho-to-para ratio of ammonia should be equal to 1.0 (i.e., the high temperature statistical value) if it is formed in the gas phase,

whereas it should be larger than unity if it is formed at the low temperature (< 40 K) of cold dust grains. However, both spin modifications are not necessarily observed in the same astronomical source, especially in the cold gas, and the total abundances with respect to hydrogen usually rely on the estimation of the ortho-to-para ratio (OPR) (see, e.g., Hily-Blant et al.⁵). Recent Herschel observations^{5,7} have reported measurements of rotational and hyperfine transitions involving the ground states of NH , $o\text{-NH}_2$, $o\text{-NH}_3$, and $p\text{-NH}_3$ toward cold interstellar gas. The observations of Persson et al.⁷ provided the first estimation of ammonia OPR in cold diffuse gas ($T < 50$ K). The derived OPR, $\sim 0.5\text{--}0.7$, is incompatible with thermodynamical equilibrium, which requires a value higher than unity. A careful modeling of the chemical processes that drive the OPR of nitrogen hydrides in the cold interstellar gas is therefore critical.

Nitrogen hydrides are thought to be formed from nitrogen-containing ions by hydrogen abstraction from H_2 followed by dissociative recombinations with electrons, starting from $\text{N}^+ + \text{H}_2$ and ending with $\text{NH}_4^+ + e^-$ (see Dislaire et al.⁸ and references therein). The production of nitrogen hydrides involves molecules or molecular ions such as NH_n^+ including two or more protons. In these reactions the total nuclear-spin of the identical nuclei is conserved. Moreover, permutation-inversion symmetry constrains the reaction pathways between nuclear spin species, as first formalized by Quack.⁹ In cold molecular gas, transitions between nuclear-spin species can be

Special Issue: Oka Festschrift: Celebrating 45 Years of Astrochemistry

Received: December 21, 2012

Revised: February 15, 2013

induced by hydrogen abstraction, proton-exchange and proton-hop reactions with H_2 , and dissociative recombinations. Given the predominance of hydrogen in molecular clouds, the OPR of H_2 is expected to influence the OPR of nitrogen hydrides molecules or ions. This points out the need for estimation of branching ratios for all reactions involving species with two or more protons. A first study of the low temperature chemistry of nitrogen-bearing molecules including the relative population of nuclear-spin states was developed by Flower et al.¹⁰ Their model essentially includes the conservation of the total nuclear-spin in key reactions involving species with two or more protons.

To elucidate the production of all nuclear spin forms of nitrogen hydrides, we introduce in this work a simple but consistent scheme to ensure nuclear-spin selection rules and ortho-to-para branching ratios for key reactions involved in the production of ammonia. We assume a complete scrambling of protons in the activated reaction complexes. Although this assumption might be questionable for some reactions, this is the first step toward a consistent nitrogen chemistry reaction network including nuclear-spin selection rules.

■ NUCLEAR-SPIN SELECTION RULES

In chemical reactions involving molecules with several identical nuclei, Fermi–Dirac or Bose–Einstein statistics restricts the reaction complex to species antisymmetric or symmetric under exchange of identical particles. In a frozen nuclear-spin approximation these reactions obey restrictive selection rules. A pioneering theoretical description of state-to-state selection rules was presented by Quack⁹ using permutation symmetry. In his paper, Quack⁹ presents a general method to connect the internal rovibrational states of the reactants and products in a chemical reaction (in the absence of nuclear-spin coupling), according to the irreducible representations of the reaction complex permutation-inversion group.

In the case of large exothermicity and complete scrambling of protons in the reaction complex, Oka¹¹ derived nuclear-spin selection rules using angular momentum algebra. In contrast to Quack⁹ who considers both nuclear-spin and rovibrational states, the approach of Oka¹¹ is restricted to nuclear-spin states and is only valid for processes in which many rotational states of the products are populated. Branching ratios for a number of reactions involving multiply protonated species were inferred from these angular momentum rules. This formalism is easily generalized to other species with a large number of protons, as discussed in the section below. We note that the approach of Oka¹¹ was also previously employed to model the OPR abundance ratio of cyclic C_3H_2 in cold molecular clouds.^{12,13}

In contrast to highly exothermic reactions, where a large number of product states are populated, in low temperature thermoneutral reactions only a small amount of energy is available for the products because the activated complexes have much smaller excess energy. A state-to-state analysis is required in this case to derive nuclear-spin branching ratios. In practice, the detailed knowledge of the product-state distribution requires a state-to-state full quantum or statistical analysis. A number of results are available for protonic ion-neutral reactions involving H_2 . Thus, for $H_2 + H^+$, statistical¹⁴ and quantum¹⁵ state-to-state reaction rates were computed. For $H_3^+ + H_2$, where a full quantum treatment is currently not feasible, theoretical state-to-state reaction probabilities were calculated using microcanonical statistical approaches,^{16,17} which ensure conservation of energy together with parity, motional angular

momentum, and nuclear-spin. An extension of this approach, combined with quasi-classical trajectories, was proposed very recently.¹⁸

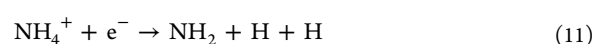
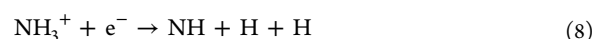
In both exothermic and thermoneutral reactions, one open question is whether proton-exchanges and full scrambling of protons in the reaction complex occur. For highly exothermic reactions such as $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ or $NH^+ + H_2 \rightarrow NH_2^+ + H$ (respectively 1.7 and 1.9 eV of exothermicity), experiments using deuterated species have demonstrated that the protons are completely scrambled.^{19,20} In the case of almost thermoneutral reactions, like in the nuclear-spin thermalization processes $H_2 + H^+ \rightarrow H_2 + H^+$ or $H_3^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$, the nuclear-spin selection rules and the proton-exchange mechanism have been directly explored experimentally.^{14,21–23} Uy et al.²¹ were thus the first to experimentally demonstrate the existence of selection rules on nuclear spin modifications in $H_3^+ + p\text{-}H_2$ at ~ 400 K. More recently, Crabtree et al.²³ made similar measurements at lower temperature (135 K), where a statistical full scrambling was observed. For more complex systems, very few theoretical studies (e.g., $NH_3^+ + H_2$)²⁴ are available. Experimental studies at room temperature^{25,26} on deuterated isotopologues reactions, however, give some insight on the proton/charge transfer, hydrogen abstraction or exchange mechanisms. There is thus little evidence of protons scrambling for near thermoneutral reactions between ions and molecules containing unlike bonds such as N–H and H–H.²⁶ At very low temperature, however, we can possibly expect formation of long-lived reaction complexes, in favor of proton exchanges.

■ INTERSTELLAR AMMONIA CHEMISTRY NETWORK

The formation of ammonia can be understood from a reduced or primary chemistry network (see Dislaire et al.⁸ and references therein). The nitrogen bearing ions are formed from N^+ in successive reactions²⁷ with H_2 :



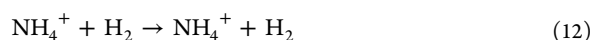
Nitrogen hydrides are then formed from highly exothermic dissociative recombinations of nitrogen bearing ions:



In all these ion–molecule or electron–molecule exothermic reactions, the energy available allows us to treat the product nuclear states statistically. In this so-called “high temperature limit”,²³ the nuclear-spin statistical weight (NSSW) was derived for a number of reactions between multiply protonated

species.¹¹ In the section below, we present the nuclear-spin branching ratio for the above nitrogen chemistry network reactions. We note that the destruction routes of the neutral hydrides NH, NH₂, and NH₃ are not considered here because the total destruction rates (summed over all reaction products) are assumed not to depend on the spin symmetry of the reactants.

All neutral nitrogen hydrides are formed by dissociative recombination of the ions NH₂⁺, NH₃⁺, and NH₄⁺. Ammonium, NH₄⁺, is the direct main precursor of NH₃. As a result, the thermoneutral reaction



is expected to drive the nuclear-spin thermalization of NH₄⁺ and thus the OPR of ammonia, provided that protons are scrambled or exchanged in the complex NH₆⁺*

Isotopic studies of this reaction have explored the proton exchange mechanism. Experimental study of the H–D exchange reaction NH₄⁺ + D₂ → NH₃D⁺ + HD at 300 K gives a very low upper limit of 10⁻¹³ cm³ s⁻¹ for the reaction rate.^{25,28} A survey of NH_n⁺ reactions at 300 K²⁶ confirms that the isotopic H–D exchange in ND₃H⁺ + H₂ → ND₂H₂⁺ + HD does not occur with a significant rate. Finally, ion trap study of the similar CH₄⁺ + HD reaction down to 15 K²⁹ also shows very small H–D exchange rates (~10⁻¹² cm³ s⁻¹), in disfavor of an efficient proton scrambling. Although at 300 K proton exchange is unlikely, at very low temperature the ion–molecule complex NH₆⁺* might survive long enough to enable proton scrambling. In the following we assume a full scrambling of protons and in the absence of any detailed state-to-state analysis for NH₄⁺ + H₂, we present below a simple statistical model to estimate nuclear-spin branching ratios. This model is an extension of the interpretation of Gerlich¹⁴ for the elementary H₂ + H⁺ reaction.

■ NUCLEAR-SPIN BRANCHING RATIOS

In a chemical reaction R_A + R_B → C → P_D + P_E, the total nuclear spin of identical nuclei is conserved. According to Pauli principle, the total wave function should be antisymmetric under exchange of identical protons. Permutation symmetry allows us to infer detailed selection rules between the reactant and product nuclear-spin motional states.⁹ For protonated species, the permutation symmetry of the nuclear-spin wave function is completely defined by the nuclear-spin quantum number. Therefore, derivation of nuclear-spin selection rules was obtained from nuclear angular momentum algebra and rotation group representations.¹¹ Here, we extend this work to the chemistry of nitrogen hydrides.

High Temperature Ortho-to-Para Branching Ratios.

For exothermic reactions, the large amount of energy available for the products is sufficient to describe the distribution of states statistically. The nuclear spin selection rules derived by Oka¹¹ provide NSSW for each nuclear pathway from reactants to products. Full details can be found in the paper by Oka,¹¹ and we only briefly describe the method below.

The nuclear-spins of protons involved in the reaction complex are determined by conservation of the nuclear-spin angular momentum. For each allowed nuclear spin of the reaction complex, the distribution of product states is deduced from the nuclear-spin conservation for the reverse reaction. This is an analog of Frobenius reciprocity theorem^{9,11}

consisting here of tracing the product nuclear-spin states that lead to the complex nuclear-spin.

The reaction branching ratios depend only on the number of protons involved in reactants and products. Oka's generic notation for a reaction is (n_A, n_B) → (n_D, n_E) where n_S is the number of protons in molecule S. The reactant and product nuclear-spin species are specified by their nuclear-spin quantum number (I_A, I_B) and (I_D, I_E), respectively. We present in Tables 1 and 2 the branching ratios for hydrogen abstraction and

Table 1. Branching Ratios for Nuclear-Spin Conversion in the Hydrogen Abstraction from H₂ by NH⁺, NH₂⁺, and NH₃⁺^a

| (1,2) → (2,1): NH ⁺ + H ₂ → NH ₂ ⁺ + H | | | | |
|--|--------|------------------|------------|----------|
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (0, 1/2) | (1, 1/2) | |
| (1/2, 0) | 2 | 1/2 | 1/2 | |
| (1/2, 1) | 6 | 1/6 | 5/6 | |
| (1,2) → (3,0): NH ⁺ + H ₂ → H ₃ ⁺ + N | | | | |
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (1/2, 0) | (3/2, 0) | |
| (1/2, 0) | 2 | 1 | 0 | |
| (1/2, 1) | 6 | 1/3 | 2/3 | |
| (2,2) → (3,1): NH ₂ ⁺ + H ₂ → NH ₃ ⁺ + H (see ref 11) | | | | |
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (1/2, 1/2) | (3/2, 1/2) | |
| (0, 0) | 1 | 1 | 0 | |
| (0, 1) | 3 | 2/3 | 1/3 | |
| (1, 0) | 3 | 2/3 | 1/3 | |
| (1, 1) | 9 | 1/3 | 2/3 | |
| (3,2) → (4,1): NH ₃ ⁺ + H ₂ → NH ₄ ⁺ + H | | | | |
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (0, 1/2) | (1, 1/2) | (2, 1/2) |
| (1/2, 0) | 2 | 2/5 | 3/5 | 0 |
| (1/2, 1) | 6 | 2/15 | 21/30 | 1/6 |
| (3/2, 0) | 4 | 0 | 3/4 | 1/4 |
| (3/2, 1) | 12 | 1/15 | 21/60 | 7/12 |

^aThe weight gives the nuclear-spin degeneracy (2I_A + 1)(2I_B + 1) of the reactants. See text for details.

dissociative recombination reactions mentioned in the nitrogen chemistry network above. We assume here full scrambling of protons in all reaction complexes. The listed branching ratios are obtained by summing the combinatorial probabilities of forming the complex in a given nuclear-spin state and subsequently decaying to the product nuclear-spin states.

We can compare the results presented in Tables 1 and 2 to those of Flower et al.¹⁰ We note that both models rigorously include the conservation of the total nuclear-spin angular momentum. In the work of Flower et al.,¹⁰ however, the branching ratios were derived from simple statistical considerations without recourse to the angular momentum rules of Oka.¹¹ For example, in the case of the reaction NH⁺ + *o*-H₂ → NH₂⁺ + H (line (1/2,1) in Table 1), the approach of Oka predicts branching ratios of 1/6 toward *p*-NH₂⁺ and 5/6 toward *o*-NH₂⁺ instead of 1/2 and 1/2 estimated by Flower et al.¹⁰ The reaction *p*-NH₂⁺ + *o*-H₂ → *o*-NH₃⁺ + H is also strictly forbidden in their network whereas our branching ratio is significant, although small. These differences illustrate the importance of the assumptions concerning the decay of the

Table 2. Branching Ratios for Nuclear-Spin Conversion in the Dissociative Recombination of NH_3^+ and NH_4^+ with Electrons^a

| (3,0) \rightarrow (2,1): $\text{NH}_3^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ | | | | |
|---|--------|------------------|----------|--|
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (0, 1/2) | (1, 1/2) | |
| (1/2, 0) | 2 | 1/2 | 1/2 | |
| (3/2, 0) | 4 | 0 | 1 | |

| (4,0) \rightarrow (3,1): $\text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ | | | | |
|---|--------|------------------|------------|--|
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (1/2, 1/2) | (3/2, 1/2) | |
| (0, 0) | 1 | 1 | 0 | |
| (1, 0) | 3 | 2/3 | 1/3 | |
| (2, 0) | 5 | 0 | 1 | |

| (4,0) \rightarrow (2,1,1): $\text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{H}$ | | | | |
|--|--------|------------------|---------------|--|
| spin species | weight | branching ratios | | |
| | | (0, 1/2, 1/2) | (1, 1/2, 1/2) | |
| (0, 0) | 1 | 1/2 | 1/2 | |
| (1, 0) | 3 | 1/3 | 2/3 | |
| (2, 0) | 5 | 0 | 1 | |

| (4,0) \rightarrow (2,2): $\text{NH}_4^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ | | | | | |
|---|--------|------------------|--------|--------|--------|
| spin species | weight | branching ratios | | | |
| | | (0, 0) | (0, 1) | (1, 0) | (1, 1) |
| (0, 0) | 1 | 1/2 | 0 | 0 | 1/2 |
| (1, 0) | 3 | 0 | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| (2, 0) | 5 | 0 | 0 | 0 | 1 |

^aThe weight gives the nuclear-spin degeneracy $(2I_A + 1)(2I_B + 1)$ of the reactants. See text for details.

collision complex. It should be noted in particular that in the case of incomplete scrambling of protons, the hypothesis of an intermediate complex in which all protons are indistinguishable and can easily exchange is no longer valid. Even more restrictive selection rules hold in this case, and the detailed nuclear-spin branching ratios depend on the particular reaction mechanism (hydrogen abstraction, ion capture, etc.) and should be considered carefully for each type of reaction.

Low Temperature Ortho/Para Branching Ratios. In the absence of state-to-state analysis for the thermalization of NH_4^+ by H_2 , we consider below a simple statistical model based on the density of states at very low energy. This approach was suggested by Gerlich¹⁴ to interpret dynamically biased statistical cross sections for the thermalization reaction $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$. For a near thermoneutral reaction $\text{R}_A + \text{R}_B \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{P}_D + \text{P}_E$ at very low temperature, each nuclear-spin species is supposed to lie in its lowest rotational state. The energy gap between the ground state and the first excited state of each nuclear-spin species should be therefore much higher than the kinetic temperature. The reaction pathway is characterized by the reactant and product nuclear-spin and rotation quantum numbers (I_A, j_A) , (I_B, j_B) , (I_D, j_D) , and (I_E, j_E) , and by the complex nuclear-spin quantum number I_C . The branching ratios $\text{br}(I_{A,j_A}, I_{B,j_B} \rightarrow I_{D,j_D}, I_{E,j_E})$ reflect both the probability of formation of a reaction complex with nuclear-spin quantum number I_C and the density of product rotation states energetically- and spin-allowed: the reaction must be exothermic (or elastic) for the spin-allowed product rotation states so that energy thresholds can be neglected. As a result, branching ratios for endothermic channels are not calculated but the corresponding rate coefficients can be obtained by

applying the detailed balance principle to the reverse, exothermic, channel. The product nuclear spins must be allowed for a given complex nuclear spin by angular momentum algebra. For protonated species, the permutation symmetry of the total system wave function, as discussed by Quack,⁹ is ensured by tracing the *allowed* nuclear-spin-rotation states of the products. We define the nuclear-spin and rotational degeneracies as g_I and g_j . The branching ratios can be expressed as follows:

$$\text{br}(I_{A,j_A}, I_{B,j_B} \rightarrow I_{D,j_D}, I_{E,j_E}) = \sum_{I_C} \frac{g_{I_C}}{g_{I_A} g_{I_B}} \frac{g_{j_D} g_{j_E}}{(\sum_{j'_D, j'_E} g_{j'_D} g_{j'_E})} \quad (13)$$

From phase-space arguments, the first term of eq 13 ($g_{I_C}/g_{I_A} g_{I_B}$) simply reflects the probability of forming a complex of nuclear-spin I_C from the reactant nuclear spin states. The second term gives the probability of decaying from the complex to the state-specific products. The symmetry-allowed nuclear-spin states of products are given by conservation of the total nuclear-spin angular momentum. The symmetry-allowed rotational states of products are determined by the nuclear-spin statistics of each fragment and by checking the exothermicity of the reaction.

To illustrate the relevance and accuracy of the above formula, it was applied to the two astrophysically important thermalization reactions $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$ and $\text{H}_2 + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_3^+$, with the total Langevin capture reaction rates $k_L = 2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $k_L = 1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. Our results are compared below to the time-independent quantum mechanical (TIQM) scattering calculations of Honvault et al.^{15,30} and the dynamically biased statistical calculations of Gerlich¹⁴ for $\text{H}_2 + \text{H}^+$ (Figure 1) and to the microcanonical statistical calculations of Hugo et al.¹⁷ for $\text{H}_2 + \text{H}_3^+$ (Figure 2).

For illustration we consider the ortho-to-para conversion of H_2 by H^+ at very low temperature. In this simple case, the reactant and product quantum numbers are *o*- H_2 ($I_A = 1, j_A = 1$), H^+ ($I_B = 1/2, j_B = 0$), *p*- H_2 ($I_D = 0, j_D = 0$), and H^+ ($I_E = 1/2, j_E = 0$). Energetically, the *o*- H_2 ground state ($j_A = 1$) is 170 K

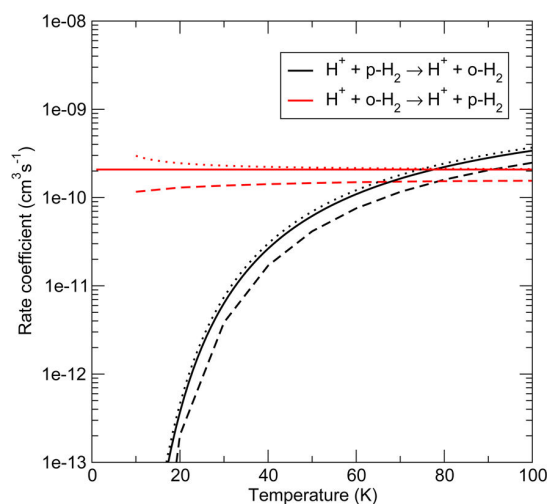


Figure 1. Rate coefficients for the ortho–para conversion of H_2 by H^+ as a function of temperature. The present results, corresponding to eq 13, are denoted by the solid lines. Dashed lines refer to the TIQM calculations of Honvault et al.^{15,30} Dotted lines give the dynamically biased statistical calculations of Gerlich.¹⁴

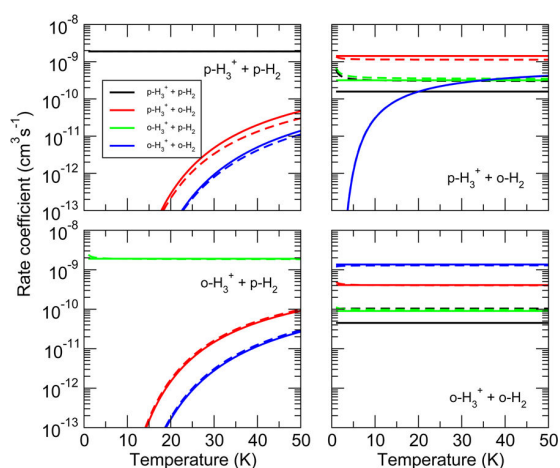


Figure 2. Rate coefficients for the ortho–para conversion of H_2 by o - and p - H_3^+ as a function of temperature. The present results, corresponding to eq 13, are denoted by the solid lines. Dashed lines refer to the microcanonical statistical calculations of Hugo et al.¹⁷ The different product nuclear-spin states are labeled by different colors, as given in the inset of the upper left panel.

above the p - H_2 ground state ($j_A = 0$). From o - H_2 ($I_A = 1$), the complex is either p - H_3^+ with nuclear-spin $I_C = 1/2$ ($g_{I_C} = 2$) or o - NH_3^+ with $I_C = 3/2$ ($g_{I_C} = 4$). Three reaction channels are energetically- and spin-allowed: p - H_2 ($j_D = 0$) and o - H_2 ($j_D = 1$) for the p - H_3^+ complex with $I_C = 1/2$, or only o - H_2 ($j_D = 1$) for the o - H_3^+ complex with $I_C = 3/2$. The decay toward p - H_2 ($j_D = 0$) occurs only for a p - H_3^+ reaction complex with $I_C = 1/2$ nuclear-spin. Therefore, the probability of forming the p - H_3^+ complex from the o - H_2 entrance channel is $2/6$. For this p - H_3^+ complex, the number of allowed product rotational states is $g_{j_D} = 1$ for p - H_2 ($j_D = 0$) and $g_{j_D} = 3$ for o - H_2 ($j_D = 1$). The probability of decay into the p - H_2 ($j_D = 0$) channel is then $2/6 \times 1/(1 + 3) = 1/12$ in the limit of zero temperature.

In Figure 1, it can be noticed that this simple but physically intuitive approach is in very good agreement with the dynamically biased results, as previously discussed by Gerlich.¹⁴ We also observe a good agreement, within a factor of 2, with the TIQM calculations of Honvault et al. As discussed by these authors, this confirms the statistical nature of the reaction, which could be expected from the large potential well of the H_3^+ complex. A similar agreement is observed in Figure 2 for the $\text{H}_2 + \text{H}_3^+$ reaction, which presents several nuclear-spin

combinations. This good agreement suggests that the simple eq 13 above indeed contains the essential physics of the microcanonical statistical approach.

Of course, the applicability of any statistical approach relies on the formation of long-lived complexes (here H_3^{+*} and H_5^{+*}) with a complete randomization of the internal energy. A statistical behavior is therefore expected to be valid only at temperatures well below the potential well of the complex. Zero-point energy (ZPE) effects are also very important in this context. A detailed discussion about the importance of ZPE effects in H_5^{+*} can be found in Gomez-Carrasco et al.¹⁸

We have applied eq 13 to the thermalization of ammonium by H_2 . The nuclear-spin rotation spectroscopy of ammonium NH_4^+ can be deduced from the spectroscopy of methane CH_4 .^{31,32} If I and j are the nuclear-spin and rotation quantum numbers, the spin-rotation states can be identified by I_j . NH_4^+ exists in three nuclear-spin states: para ($I = 0$), meta ($I = 1$), and ortho ($I = 2$). Fermi–Dirac statistics forces the total spin-rotation wave function to be antisymmetric in proton exchange. Therefore, in the $j = 0$ ground rotational state only the ortho nuclear form exists. The lowest nuclear-spin-rotation states I_j and their nuclear-spin degeneracy g_{I_j} are $(2_0, g_{2_0} = 5)$, $(1_1, g_{1_1} = 3)$, $(1_2, g_{1_2} = 3)$, and $(0_2, g_{0_2} = 2)$. We label these ammonium spin-rotation states respectively o - NH_4^+ , m_1 - NH_4^+ , m_2 - NH_4^+ , and p - NH_4^+ . Similarly, the hydrogen H_2 nuclear-spin-rotation states $(I_j, g_{I_j}) = (1_1, 3)$ and $(I_j, g_{I_j}) = (0_0, 1)$ correspond to o - H_2 and p - H_2 . To trace all energetically allowed pathways, we have to take into account the rotational energy of both reactants and products. The rotation constant of ammonium was measured to be 5.8 cm^{-1} .³³ The ammonium $j = 1$ and $j = 2$ rotation states lie respectively at 17 and 51 K above the ground state whereas the hydrogen $j = 1$ o - H_2 rotation state is 170 K above the $j = 0$ p - H_2 ground state. In Table 3 we present the low temperature branching ratios between nuclear-spin-rotation states computed from eq 13.

As an example and to clarify the numbers in Table 3, we provide the detailed branching ratios calculation for the nuclear-spin conversion of o - NH_4^+ by o - H_2 : the reactant and product rotation energies E_{AB} , E_{DE} , the nuclear-spin probabilities, the density of allowed rotational states, and the sum for the branching ratios are resumed in Table 4. The reactants and products can be described in terms of their quantum numbers I_j .

It can be noticed in Table 3 that the vast majority of nuclear-spin conversions of ammonium are endothermic or strictly forbidden when p - H_2 is the reactant. Thus, a non-negligible amount of o - H_2 is required to convert the four lowest nuclear-

Table 3. Branching Ratios for Nuclear-Spin Conversion of NH_4^+ by H_2 ^a

| products | | reactants: ($\text{NH}_4^+ \text{H}_2$) | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| ($\text{NH}_4^+ \text{H}_2$) | weight | ($2_0 0_0$) | ($1_1 0_0$) | ($1_2 0_0$) | ($0_2 0_0$) | ($2_0 1_1$) | ($1_1 1_1$) | ($1_2 1_1$) | ($0_2 1_1$) |
| ($2_0 0_0$) | 5 | 1 | × | × | × | 0.083 | 0.043 | 0.198 | × |
| ($1_1 0_0$) | 3 | × | 1 | 0.375 | × | 0.055 | 0.050 | 0.029 | 0.060 |
| ($1_2 0_0$) | 3 | × | – | 0.625 | × | 0.091 | 0.083 | 0.048 | 0.100 |
| ($0_2 0_0$) | 2 | × | × | × | 1 | × | 0.040 | 0.019 | × |
| ($2_0 1_1$) | 15 | – | – | – | × | 0.771 | 0.178 | 0.088 | 0.060 |
| ($1_1 1_1$) | 9 | – | × | × | – | – | 0.606 | 0.299 | 0.180 |
| ($1_2 1_1$) | 9 | – | × | × | – | – | – | 0.497 | 0.300 |
| ($0_2 1_1$) | 6 | × | – | – | × | – | – | – | 0.300 |

^aCrosses × correspond to strictly forbidden channels whereas – correspond to endothermic channels. The nuclear-spin-rotation states are labeled I_j , where I and j are the nuclear-spin and rotation quantum numbers. The weights are the nuclear-spin degeneracies.

Table 4. Branching Ratios for Nuclear-Spin Conversion of $o\text{-NH}_4^+$ in Reactions with $o\text{-H}_2$ ^a

| reactants | $2_0 + 1_1$ | $E_{AB} = 170$ K | I_C allowed | $I_C = 1$ | $I_C = 2$ | $I_C = 3$ | br |
|------------------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|--|------------------|------------------|------------|
| | | | $g_{I_C}/g_{I_A}g_{I_B}$ | $3/(5 \times 3)$ | $5/(5 \times 3)$ | $7/(5 \times 3)$ | |
| products | $I_{D_{10}} + I_{E_{1E}}$ | $E_{DE}(K)$ | I_C allowed | $g_{I_A}g_{I_B}/(\sum_{j_1, j_2} g_{I_A}g_{I_B}g_{I_C})$ | | | $\sum I_C$ |
| $o\text{-NH}_4^+ + p\text{-H}_2$ | $2_0 + 0_0$ | 0 | 2 | × | $1/(1 + 3)$ | × | 0.083 |
| $m_1\text{-NH}_4^+ + p\text{-H}_2$ | $1_1 + 0_0$ | 17 | 1 | $3/(3 + 5 + 3)$ | × | × | 0.055 |
| $m_2\text{-NH}_4^+ + p\text{-H}_2$ | $1_2 + 0_0$ | 51 | 1 | $5/(3 + 5 + 3)$ | × | × | 0.091 |
| $p\text{-NH}_4^+ + p\text{-H}_2$ | $0_2 + 0_0$ | 51 | × | × | × | × | × |
| $o\text{-NH}_4^+ + o\text{-H}_2$ | $2_0 + 1_1$ | 170 | 1, 2, 3 | $3/(3 + 5 + 3)$ | $3/(1 + 3)$ | $3/(3)$ | 0.771 |

^aCrosses × correspond to strictly forbidden channels whereas – correspond to endothermic channels. See text for details.

spin-rotation states of ammonium. We note in this context that the OPR of H_2 is not necessarily thermalized in the low temperature ($T < 30$ K) of interstellar clouds.³⁴ As a result, we can expect a nonequilibrium distribution of the three nuclear-spin symmetries of ammonium in cold interstellar clouds.

To conclude, it should be noted that the nuclear-spin-rotation branching ratios presented in Table 3 can be employed to derive nuclear-spin branching ratios by averaging and summing over the two meta states ($m_1\text{-NH}_4^+$ and $m_2\text{-NH}_4^+$), assuming for instance a thermalized distribution of the two meta levels. However, as we have considered only levels with $j = 0, 1$, and 2 , our calculations are restricted to very low temperatures: indeed, the level $j = 3$ lies only 100 K above the ground state $j = 0$. Thus, in practice, nuclear-spin branching ratios based in Table 3 can be derived for kinetic temperatures up to $\sim 1/3 \times 100 \sim 30$ K. This cold regime is still of great relevance to study the thermalization of ammonium, and therefore ammonia, in dense and diffuse interstellar clouds. This will be investigated in future works.

CONCLUSION

We investigated in this work nuclear-spin selection rules in the low temperature chemistry of interstellar nitrogen hydrides. We introduced a simple but consistent scheme to ensure nuclear-spin selection rules and ortho-to-para branching ratios for key reactions involved in the production of ammonia, assuming a full scrambling of protons in the activated reaction complexes. Both exothermic and near thermoneutral reactions were considered. The formalism of Oka,¹¹ based on angular momentum algebra, was employed for highly exothermic systems including ion–molecule and dissociative recombination reactions. For thermoneutral reactions, a simple state-to-state statistical approach was proposed. This approach consists in a generalization of the interpretation of Gerlich¹⁴ for the elementary reaction $\text{H}_2 + \text{H}^+$, which was shown to have a statistical behavior. This method was additionally tested on the five atom reaction $\text{H}_2 + \text{H}_3^+$ and was found to have a factor of 2 accuracy, with respect to microcanonical statistical calculations. The numerous branching ratios for the key thermalization (seven atom) reaction $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$ were derived. Strong differences between $p\text{-H}_2$ and $o\text{-H}_2$ were observed.

A number of experiments on purely protonic systems, i.e., H_n^+ with $n = 3, 4$, and 5 , actually demonstrated that the scrambling of protons does occur in both highly exothermic and near thermoneutral reactions. In contrast, for NH_n^+ systems like $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$ or $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$, involving unlike bonds, proton exchanges were not observed at room temperature. It is unclear whether scrambling is more efficient at lower temperature, where the lifetime of the reaction complexes NH_n^{+*} is longer. Ab initio quantum chemistry calculations, e.g.,

for $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2$ systems, are required to investigate the topology of the interaction potential energy surface and the height of eventual exchange barriers. Experimental isotopic studies at very low temperature would also clarify whether protons are scrambled or not.

In any case, the branching ratios determined in this work will help to study the impact of the nuclear-spin selection rules in the synthesis of interstellar ammonia. In future works, these new branching ratios will be used in models of interstellar nitrogen with the aim of interpreting the observed NH_2 abundances and the unexpected ortho-to-para ratios observed in NH_3 . Extension to secondary reactions, like e.g., $\text{H}_3^+ + \text{NH}$, and to other hydride families (carbon and oxygen), is also under progress.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: faure@obs.ujf-grenoble.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the “Région Rhône-Alpes” (Cible program), by the CNRS national program “Physico-Chimie du Milieu Interstellaire” and by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-HYDRIDES), contract ANR-12-BS05-0011-01. Pr. Guillaume Pineau des Forêts is acknowledged for useful discussions.

ADDITIONAL NOTE

^aWe note (i) that it is not clear if reaction 1 is really endothermic or whether it is hindered by a barrier²⁷ and (ii) that reaction 5 is exothermic but possesses an activation energy of about 90 meV.²⁴

REFERENCES

- Knauth, D. C.; Andersson, B.-G.; McCandliss, S. R.; Moos, H. W. Potential Variations in the Interstellar NI Abundance. *Astrophys. J. Lett.* **2003**, *596*, L51–L54.
- Maret, S.; Bergin, E. A.; Lada, C. J. A Low Fraction of Nitrogen in Molecular Form in a Dark Cloud. *Nature* **2006**, *442*, 425–427.
- Daranlot, J.; Hincelin, U.; Bergeat, A.; Costes, M.; Loison, J.-C.; Wakelam, V.; Hickson, K. M. Elemental Nitrogen Partitioning in Dense Interstellar Clouds. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 10233–10238.
- Hily-Blant, P.; Walmsley, M.; Pineau Des Forêts, G.; Flower, D. Nitrogen Chemistry and Depletion in Starless Cores. *Astron. Astrophys.* **2010**, *513*, A41.
- Hily-Blant, P.; Maret, S.; Bacmann, A.; Bottinelli, S.; Parise, B.; Caux, E.; Faure, A.; Bergin, E. A.; Blake, G. A.; Castets, A.; et al.

Nitrogen Hydrides in the Cold Envelope of IRAS 16293–2422. *Astron. Astrophys.* **2010**, *521*, L52.

(6) Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. Detection of NH₃ Molecules in the Interstellar Medium by their Microwave Emission. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1701–1705.

(7) Persson, C. M.; De Luca, M.; Mookerjee, B.; Olofsson, A. O. H.; Black, J. H.; Gerin, M.; Herbst, E.; Bell, T. A.; Coutens, A.; Godard, B.; et al. Nitrogen Hydrides in Interstellar Gas. II. Analysis of Herschel/HIFI Observations towards W49N and G10.6 - 0.4 (W31C). *Astron. Astrophys.* **2012**, *543*, A145.

(8) Dislaire, V.; Hily-Blant, P.; Faure, A.; Maret, S.; Bacmann, A.; Pineau Des Forêts, G. Nitrogen Hydrides and the H₂ Ortho-to-Para Ratio in Dark Clouds. *Astron. Astrophys.* **2012**, *537*, A20.

(9) Quack, M. Detailed Symmetry Selection Rules for Reactive Collisions. *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 477–504.

(10) Flower, D. R.; Pineau Des Forêts, G.; Walmsley, C. M. The Abundances of Nitrogen-Containing Molecules During Pre-Protostellar Collapse. *Astron. Astrophys.* **2006**, *456*, 215–223.

(11) Oka, T. Nuclear Spin selection Rules in Chemical Reactions by Angular Momentum Algebra. *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *228*, 635–639.

(12) Park, I. H.; Wakelam, V.; Herbst, E. Modeling the Ortho-to-Para Abundance Ratio of Cyclic C₃H₂ in Cold Dense Cores. *Astron. Astrophys.* **2006**, *449*, 631–639.

(13) Morisawa, Y.; Fushitani, M.; Kato, Y.; Hoshina, H.; Simizu, Z.; Watanabe, S.; Miyamoto, Y.; Kasai, Y.; Kawaguchi, K.; Momose, T. Correlation between Nuclear Spin Ratio of Cyclic C₃H₂ and Chemical Evolution in TMC-1 Cores. *Astrophys. J.* **2006**, *642*, 954–965.

(14) Gerlich, D. Ortho-Para Transitions in Reactive H⁺+H₂ Collisions. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2377–2388.

(15) Honvault, P.; Jorfi, M.; González-Lezana, T.; Faure, A.; Pagani, L. Ortho-Para H₂ Conversion by Proton Exchange at Low Temperature: An Accurate Quantum Mechanical Study. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 023201.

(16) Park, K.; Light, J. C. Microcanonical Statistical Study of Ortho-Para Conversion in the Reaction H₃⁺+H₂→(H₃⁺)^{*}→H₃⁺+H₂ at Very Low Energies. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 044305.

(17) Hugo, E.; Asvany, O.; Schlemmer, S. H₃⁺+H₂ Isotopic System at Low Temperatures: Microcanonical Model and Experimental Study. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164302.

(18) Gómez-Carrasco, S.; González-Sánchez, L.; Aguado, A.; Sanz-Sanz, C.; Zanchet, A.; Roncero, O. Dynamically Biased Statistical Model for the Ortho/Para Conversion in the H₂+H₃⁺→H₃⁺+H₂ Reaction. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094303.

(19) Hierl, P. M.; Herman, Z. Crossed Beam Study of the Reaction H₂ + D₂ → D₂H⁺ + H. *Chem. Phys.* **1980**, *50*, 249–254.

(20) Wittemann, A.; Sadílek, M.; Polách, J.; Teloy, E.; Schlier, C.; Herman, Z. Crossed Beam Scattering Studies of the Dynamics of the Reaction NH⁺(D₂; H₂D) NHD⁺, ND₂⁺. *Z. Phys. Chem.* **2001**, *215*, 749–764.

(21) Uy, D.; Cordonnier, M.; Oka, T. Observation of Ortho-Para H₃⁺ Selection Rules in Plasma Chemistry. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3844–3847.

(22) Cordonnier, M.; Uy, D.; Dickson, R. M.; Kerr, K. E.; Zhang, Y.; Oka, T. Selection Rules for Nuclear Spin Modifications in Ion-Neutral Reactions involving H₃⁺. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3181–3193.

(23) Crabtree, K. N.; Kauffman, C. A.; Tom, B. A.; Bečka, E.; McGuire, B. A.; McCall, B. J. Nuclear Spin Dependence of the Reaction of H₃⁺ with H₂. II. Experimental Measurements. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194311.

(24) Herbst, E.; Defrees, D. J.; Talbi, D.; Pauzat, F.; Koch, W. Calculations on the Rate of the Ion–Molecule Reaction between NH₃⁺ and H₂. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7842–7849.

(25) Huntress, W. T., Jr. Laboratory Studies of Bimolecular Reactions of Positive Ions in Interstellar Clouds, in Comets, and in Planetary Atmospheres of Reducing Composition. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **1977**, *33*, 495–514.

(26) Adams, N. G.; Smith, D.; Paulson, J. F. An Experimental Survey of the Reactions of NH_n⁺ Ions (n = 0 to 4) with Several Diatomic and Polyatomic Molecules at 300 K. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 288–297.

(27) Gerlich, D. Experimental Investigations of Ion–Molecule Reactions Relevant to Interstellar Chemistry. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2199–2208.

(28) Kim, J. K.; Theard, L. P.; Huntress, W. T., Jr. ICR Studies of some Hydrogen Atom Abstraction Reactions: X⁺ + H₂ → XH⁺ + H. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 45–52.

(29) Asvany, O.; Savić, I.; Schlemmer, S.; Gerlich, D. Variable Temperature Ion Trap Studies of CH₄⁺ + H₂, HD and D₂: Negative Temperature Dependence and Significant Isotope Effect. *Chem. Phys.* **2004**, *298*, 97–105.

(30) Honvault, P.; Jorfi, M.; González-Lezana, T.; Faure, A.; Pagani, L. Erratum: Ortho-Para H₂ Conversion by Proton Exchange at Low Temperature: An Accurate Quantum Mechanical Study [Phys. Rev. Lett. **107**, 023201 (2011)]. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 109903.

(31) Bright Wilson, E., Jr. The Statistical Weights of the Rotational Levels of Polyatomic Molecules Including Methane, Ammonia, Benzene, Cyclopropane and Ethylene. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 276–285.

(32) Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Krieger Publishing Co.: Malabar, FL, 1991.

(33) Crofton, M. W.; Oka, T. Infrared Studies of Molecular Ions. I - The ν₃ Band of NH₄⁺. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3157–3158.

(34) Flower, D. R.; Pineau Des Forêts, G.; Walmsley, C. M. The Importance of the Ortho:Para H₂ Ratio for the Deuteration of Molecules During Pre-Protostellar Collapse. *Astron. Astrophys.* **2006**, *449*, 621–629.

Annexe D

Article Hily-Blant et al. (2013a)

The CN/C¹⁵N isotopic ratio towards dark clouds^{★,★★}

P. Hily-Blant¹, G. Pineau des Forêts², A. Faure¹, R. Le Gal¹, and M. Padovani³

¹ Université Joseph Fourier and CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique, 38041 Grenoble, France
e-mail: Pierre.Hily-Blant@obs.ujfgrenoble.fr

² Université Paris-Orsay and CNRS, Institut d'Astrophysique Spatiale, 91405 Orsay, France

³ LRA/CNRS, Observatoire de Paris & École normale supérieure, 75005 Paris, France

Received 26 February 2013 / Accepted 26 June 2013

ABSTRACT

Understanding the origin of the composition of solar system cosmomaterials is a central question, not only in the cosmochemistry and astrochemistry fields, and requires various approaches to be combined. Measurements of isotopic ratios in cometary materials provide strong constraints on the content of the protosolar nebula. Their relation with the composition of the parental dark clouds is, however, still very elusive. In this paper, we bring new constraints based on the isotopic composition of nitrogen in dark clouds, with the aim of understanding the chemical processes that are responsible for the observed isotopic ratios. We have observed and detected the fundamental rotational transition of C¹⁵N towards two starless dark clouds, L1544 and L1498. We were able to derive the column density ratio of C¹⁵N over ¹³CN towards the same clouds and obtain the CN/C¹⁵N isotopic ratios, which were found to be 500 ± 75 for both L1544 and L1498. These values are therefore marginally consistent with the protosolar value of 441. Moreover, this ratio is larger than the isotopic ratio of nitrogen measured in HCN. In addition, we present model calculations of the chemical fractionation of nitrogen in dark clouds, which make it possible to understand how CN can be deprived of ¹⁵N and HCN can simultaneously be enriched in heavy nitrogen. The non-fractionation of N₂H⁺, however, remains an open issue, and we propose some chemical way of alleviating the discrepancy between model predictions and the observed ratios.

Key words. ISM: abundances – ISM: clouds – ISM: general – ISM: molecules – astrochemistry

1. Introduction

Understanding the origin of the elements in the solar system is a crucial issue at the crossroads of astrophysics, cosmochemistry, and astrobiology. In this respect, comets play a particular role because they are considered the most ancient relics of the formation of the solar system from the protosolar nebula, 4.567 Gyr ago. If it is certain that all cometary material has an interstellar origin, what is unclear is whether there is any chemical species present in e.g. cometary ices that have remained unaltered since their incorporation into those ices. The central issue is to determine the origin of the elements that are detected in comets and interplanetary dust particles and to unveil their chemical link with the pristine interstellar matter. The detection of glycine in 81P/Wild 2 cometary samples by [Elsila et al. \(2009\)](#) makes the question of the presence of glycine in the interstellar medium (ISM) still a crucial one. Direct analysis of interplanetary dust particles and meteorites provides clues to the composition of the solar system (e.g. [Bonal et al. 2010](#)), but due to their thermal and physical evolution since their formation, it is not always easy to trace the origins of the cosmomaterials back to the nascent protosolar system or even to the parental dark cloud. Isotopic composition may be a better tool in this respect. Isotopic ratios have proven extremely powerful in providing quantitative constraints on the composition of the protosolar disk from which the solar system formed ([Chaussidon & Gounelle 2007](#); [Jehin et al. 2009](#)). For carbon, the isotopic ratio ¹²C/¹³C measured in comets shows

a remarkable homogeneity, with a mean value of 91 that agrees with the solar value of 90 and is also very close to the value of 70 determined in the local ISM ([Milam et al. 2005](#); [Asplund et al. 2009](#); [Manfroid et al. 2009](#)). For oxygen, measurements in comets lead to ¹⁶O/¹⁸O ratios between 500 and 600, which again are in good agreement with the solar and local ISM value of 500 ([Wilson & Rood 1994](#)).

However, for nitrogen, which is the next most abundant element, measurements in various environments, such as the Sun, the solar system, and the ISM, draw a much more contrasted picture. The Genesis mission has recently allowed [Marty et al. \(2011\)](#) to measure the nitrogen isotopic ratio in the solar wind, yielding ¹⁴N/¹⁵N = 441 ± 5 for the protosolar nebula. This value is significantly larger than the terrestrial value of 272. A review of the ¹⁴N/¹⁵N measurements in primitive matter of the solar system ([Mumma & Charnley 2011](#)) confirms the idea of a strongly variable ¹⁴N/¹⁵N ratio in the solar system. Observations of the ¹⁴N/¹⁵N ratio in protoplanetary disks may also be directly compared to the value from the Genesis mission. Unfortunately, measurements of isotopic ratios in the most evolved gas-poor disks like TW Hya ([Kastner et al. 2010](#)) are extremely difficult, except for carbon and oxygen-bearing molecular species (e.g. CO [Dutrey et al. 1997, 2007](#)), whose large abundances make their major isotopologues detectable. This is in contrast with cold and dense starless cores, where N-bearing molecules (HCN, HNC, CN, NH₃, N₂H⁺, NO) are routinely observed ([Gerin et al. 1992](#); [Crapsi et al. 2005, 2007](#); [Hily-Blant et al. 2010b](#); [Padovani et al. 2011](#)), together with their ¹⁵N isotopologues ([Ikeda et al. 2002](#); [Gerin et al. 2009](#); [Lis et al. 2010](#)). The recent observation of N¹⁵NH⁺ towards the starless core L 1544 by [Bizzocchi et al. \(2010\)](#) leads to an isotopic ratio N₂H⁺/N¹⁵NH⁺ = 446 ± 71 , a value equal to that of the protosolar nebula. Similar values were

* Appendices are available in electronic form at <http://www.aanda.org>

** The reduced spectra (in FITS format) are available at the CDS via anonymous ftp to cdsarc.u-strasbg.fr (130.79.128.5) or via <http://cdsarc.u-strasbg.fr/viz-bin/qcat?J/A+A/557/A65>

Table 1. Spectroscopic properties of the observed species and transitions.

| Molecule | B^a MHz | μ_0^b Debye | Transition ^c | Frequency ^d MHz | A_{ul}^e s^{-1} | g_u^f |
|-------------------------|--------------|--------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------|
| ^{13}CN | 54353.130 | 1.45 | 1 3/2 2 3 \rightarrow 0 1/2 1 2 | 108780.201 | 1.05×10^{-5} | 7 |
| C^{15}N | 54958.510 | 1.45 | 1 3/2 2 \rightarrow 0 1/2 1 | 110024.590 | 1.09×10^{-5} | 5 |
| | | | 1 3/2 1 \rightarrow 0 1/2 0 | 110023.540 | 7.16×10^{-6} | 3 |
| | | | 1 3/2 1 \rightarrow 0 1/2 1 | 110004.092 | 3.70×10^{-6} | 3 |
| | | | 1 1/2 1 \rightarrow 0 1/2 1 | 109689.610 | 7.10×10^{-6} | 3 |
| | | | 1 1/2 1 \rightarrow 0 1/2 0 | 109708.986 | 3.67×10^{-6} | 3 |
| | | | 1 1/2 0 \rightarrow 0 1/2 1 | 109733.657 | 1.08×10^{-5} | 1 |

Notes. ^(a) Rotational constant. ^(b) Dipole moment. ^(c) For C^{15}N , the quantum numbers are NJF with $J = N + S$ and $F = J + I$, where S is the electronic spin and $I = 1/2$ is the nuclear spin of ^{15}N . For ^{13}CN , we follow the CDMS convention (which differs from [Bogey et al. 1984](#)), where the quantum numbers are NJF_1F with $F_1 = J + I_1$, $F = F_1 + I_2$ where $I_1 = 1/2$ and I_2 are the nuclear spin of ^{13}C and ^{14}N respectively. ^(d) For resolved hyperfine structures, frequency of a given hyperfine component. ^(e) Einstein coefficient for spontaneous decay. ^(f) Total degeneracy of the upper level.

obtained by [Gerin et al. \(2009\)](#) in other cold dense cores using NH_2D , though with much larger uncertainties. These values contrast with the HCN measurements by [Ikeda et al. \(2002\)](#) and [Lucas & Liszt \(1998\)](#), who find ratios of 150 and 240 in dark and diffuse molecular gas respectively. More recently, [Adande & Ziurys \(2012\)](#) found similar values based on HCN and CN observations towards warm ($T > 25$ K) molecular clouds, with ratios from 150 to 350. Even more recently, [Hily-Blant et al. \(2013\)](#), hereafter HB13 report HCN isotopic ratios between 140 and 360, where the range of values is shown to reflect genuine spatial variations of the ratio. HB13 also suggest that the large variations of the $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ratio in cosmomaterials, in dark clouds, and in the more diffuse ISM may indeed be rooted in the interstellar nitrogen chemistry. The underlying idea is that there are two reservoirs of interstellar nitrogen characterized by different isotopic ratios: nitrile carriers (such as HCN) are systematically enriched in ^{15}N with respect to the Sun's value, whereas hydrides (such as ammonia) show values encompassing that measured in the Sun. The differential fractionation of these two reservoirs may originate in the interstellar chemistry of nitrogen. This is because nitriles essentially derive from atomic nitrogen, whereas hydrides derive from molecular nitrogen.

Because atomic and molecular nitrogen, which are presumably the main reservoirs of nitrogen, are not directly observable in the dense ISM, the determination of the bulk $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ is indirect and relies on the observation of minor N-bearing molecules. To which extent the abundance ratio of two isotopologues of a given molecule is representative of the elemental isotopic ratio depends on so-called fractionation processes: the stronger these processes, the larger the departure of the molecular abundance ratio from the elemental ratio. Fractionation processes are of two types: chemical and selective photodissociation effects. The latter effect can safely be ignored in dark clouds, which are dense and shielded regions. Chemical effects are potentially important in cold gas ([Watson et al. 1976](#); [Langer et al. 1984](#)). Regarding nitrogen, [Terzieva & Herbst \(2000\)](#), hereafter TH00 investigated chemical fractionation in dense and cold clouds ($n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T = 10$ K), and found essentially no fractionation of any nitrogen-bearing molecule. This was further investigated by [Charnley & Rodgers \(2002\)](#), who showed, in contrast, that in situations where OH is strongly depleted from the gas-phase, there is more atomic nitrogen available for fractionation. Indeed, large fractionation levels are predicted, e.g. for NH_3 , at early times in their calculations. However, these models

also predict strong fractionation of N_2H^+ , which is not observed. Therefore, none of the two available models of nitrogen fractionation in dark clouds are able to reproduce the observational constraints.

The CN radical plays a peculiar role in the nitrogen chemistry because it is a mediator of the atomic-to-molecular conversion (HB13). CN is also coupled with the dominant nitriles such as HCN and HNC, which derive from atomic nitrogen. Thus, the nitrogen fractionation level of CN potentially provides interesting constraints on the fractionation pathways. In this paper, we report the detection of C^{15}N towards two starless cores, L1544 and L1498. Put in conjunction with the N_2H^+ and HCN fractionation measurements available towards L1544, it is expected that these new observations will strongly constrain models.

The paper is structured as follows. In Sect. 2, we present the observations and column density derivation. In Sect. 3, we present our fractionation model, to which we compare the $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ measured in CN and other molecules. The discussion is the subject of Sect. 4.

2. Observations

The $N = 1-0$ rotational spectrum of C^{15}N is split into fine and hyperfine structures, which arise from the electron spin and the $I = 1/2$ nuclear spin of the ^{15}N atom. There are two groups of lines due to the fine structure, which are distant by 300 MHz (see Table 1). The strongest hyperfine component is the $(N, J, F) = (1, \frac{3}{2}, 2) \rightarrow (0, \frac{1}{2}, 1)$ transition at 110024.590 MHz, with a relative intensity of 0.417 ([Saleck et al. 1994](#)). The next strongest transitions have relative intensities of 17%, with frequencies of 109689.610 and 110023.540 MHz. All six hyperfine components were observed simultaneously towards L1498 and L1544 at the IRAM 30m telescope in May 2012 (≈ 16 h per source) under good weather conditions. The VESPA autocorrelator was used as a spectrometer to provide us with high-resolution spectra, namely, 20 kHz or 0.054 km s^{-1} at 110 GHz. The typical receiver temperature achieved with the EMIR detectors ([Carter et al. 2012](#)) was ≈ 40 K, resulting in system temperatures ≈ 120 K. Amplitude calibration was performed using the three-phase IRAM method typically every 10 min. Pointing and focus sessions using strong continuum sources were repeated every one and two hours respectively. The wobbler-switching mode (140" throw) was used to provide us with high-quality baselines, such that residual bandpass calibration effects could be handled

Table 2. Line properties towards L1544 and L1498 and associated column density ratios from LVG calculations.

| Source | ¹³ CN ^a | | | | C ¹⁵ N ^a | | | | ¹³ CN/C ¹⁵ N ^b | C ¹⁴ N/C ¹⁵ N ^c |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|---|--|
| | <i>W</i> mK km s ⁻¹ | <i>T</i> ₀ mK | <i>v</i> ₀ km s ⁻¹ | <i>FWHM</i> km s ⁻¹ | <i>W</i> mK km s ⁻¹ | <i>T</i> ₀ mK | <i>v</i> ₀ km s ⁻¹ | <i>FWHM</i> km s ⁻¹ | | |
| L1498 | 28(2) | 114(14) | 7.84(0.01) | 0.23(0.02) | 6(1) | 34(7) | 7.73(0.02) | 0.17(0.03) | 7.0 ± 1.0 | 476 ± 70 |
| L1544 | 73(4) | 166(15) | 7.17(0.02) | 0.44(0.03) | 20(2) | 47(10) | 7.18(0.03) | 0.40(0.05) | 7.5 ± 1.0 | 510 ± 70 |

Notes. ^(a) From Gaussian fits. Statistical uncertainties at the 1 σ are in parenthesis for a velocity resolution of 0.05 km s⁻¹ at 110 GHz. ^(b) Adopting FWHM of 0.20 and 0.40 km s⁻¹ for L1498 and L1544 respectively. Conservative uncertainties based on χ^2 minimization. ^(c) Adopting ¹²C/¹³C = 68 (Milam et al. 2005).

with first-order polynomial fitting. The HC¹⁵N(1–0) data reported in this paper are taken from Hily-Blant et al. (2010b). The ¹³CN(1–0) rotational spectrum also presents fine and hyperfine structures, which are described in Bogey et al. (1984). For the present analysis, we use only the brightest hyperfine component, at 108780.201 (Hily-Blant et al. 2008). The spectroscopic properties of both species and observed transitions are summarized in Table 1. Towards L1544, the ¹³CN spectrum is taken from Hily-Blant et al. (2010b), and towards L1498, it is taken from unpublished spectra of Padovani et al. (2011). Data reduction was done using the CLASS software (Hily-Blant et al. 2005). All plots were done in the GILDAS environment provided by IRAM (Pety 2005). The J2000 coordinates for L1498 and L1544 are $\alpha, \delta = 04:10:51.50, 25:09:58.0$ and $05:04:16.90, 25:10:47.0$ respectively.

3. Results

Among the three brightest C¹⁵N lines, only the strongest, with a relative intensity of 42%, is clearly detected towards both sources. The line properties, which are derived from Gaussian fits, are summarized in Table 2. We also give the properties of the ¹³CN(1–0) line obtained in a similar fashion. We note a 0.1 km s⁻¹ discrepancy between the velocities of the ¹³CN and C¹⁵N lines towards L1498, which could not be ascribed to any obvious technical issue. We note, however, that the uncertainty on the rest frequency reported in the Cologne Database for Molecular Spectroscopy (Müller et al. 2005) is 0.1 MHz, or 0.25 km s⁻¹, which could account for the observed shift. New observation of the ¹³CN(1–0) towards L1498 should be performed to check this discrepancy. We are, however, most confident that the detected lines are ¹³CN and C¹⁵N, since we searched for other lines at those frequencies in public databases and could not find any likely candidate. There is a marginal detection of the 110023.540 MHz line towards L1544, which has a peak intensity of 20 mK. This intensity well matches what would be expected from the relative intensities (17% that of the strongest line), which suggests that the lines are optically thin. This secondary component is not detected towards L1498, though there is some emission at the expected velocity (within the 0.1 MHz uncertainty), with an upper limit that is consistent with the relative intensities of these two components. The analysis below is based solely on the strongest C¹⁵N line at 110024.590 MHz.

Line intensities towards L1544 are stronger than towards L1498 and are also broader by a factor ≈ 2 . This is likely due to the L1544 lines presenting two closely velocity components (Hily-Blant et al. 2010b), which are not resolved in the C¹⁵N spectrum. These two velocity components may be related to the collapse signature recently evidenced by the inverse P-Cygni profile of a water line (Caselli et al. 2012).

To derive column densities from the emission lines, we performed radiative transfer calculations with the RADEX code (van der Tak et al. 2007), using the large velocity gradient (LVG) approximation for an expanding sphere. The hyperfine rate coefficients for C¹⁵N and ¹³CN were derived from the rate coefficients computed by Kalugina et al. (2012) for CN+H₂ using the infinite-order-sudden approximation (see Appendix C). We assumed that the source has a constant density and temperature and that it uniformly fills the telescope beam. The line width was held fixed at 0.2 km s⁻¹ for L1498 and at 0.4 km s⁻¹ for L1544. The intensity of the observed ¹³CN(1–0) transition was computed for varying ¹³CN column density ($N(^{13}\text{CN})$), H₂ density (n_{H_2}), and kinetic temperatures (T). The kinetic temperatures considered span the range 7 to 12 K by steps of 1 K. Figure B.1 shows the resulting line intensity for a kinetic temperature of 10 K. A continuum range of solutions matches the observation constraints summarized in Table 2, with densities $n_{\text{H}_2} = 10^4$ to a few 10^5 cm⁻³ and associated ¹³CN column densities from 6×10^{13} to 2.5×10^{12} cm⁻². Refined calculations were then performed across this range for both ¹³CN and C¹⁵N. For C¹⁵N, a similar ensemble of solutions was found. Even though the density and column density are degenerate, the ¹³CN and C¹⁵N solutions are characterized by a constant ¹³CN/C¹⁵N column density ratio across the full range of solutions. Finally, refined calculations were done in which the C¹⁵N column density was such that $6 \leq N(^{13}\text{CN})/N(\text{C}^{15}\text{N}) \leq 9$. The ¹³CN/C¹⁵N column density ratios are 7.5 and 7 for L1544 and L1498 respectively. Although the density and column density are degenerate, equal excitation temperatures (within 0.1 K) of 3–5 K are found for the ¹³CN and C¹⁵N, across the full range of solutions. The ¹³CN line is found to be only marginally thin, with an opacity close to unity, whilst the C¹⁵N line can safely be assumed to be thin. It is of interest to note that LTE calculations using excitation temperatures in the range 3–4 K provide abundance ratios which agree reasonably well with the above LVG calculations.

On chemical grounds, both species follow similar formation and destruction routes and are thus expected to coexist spatially hence the above column density ratios are representative of their abundance ratios. If we now assume that ¹²CN/¹³CN = ¹²C/¹³C and adopt for the latter the value of 68 from Milam et al. (2005), we derive an isotopic ratio CN/C¹⁵N = 476 ± 70 in L1498 and CN/C¹⁵N = 510 ± 70 in L1544, where conservative uncertainties are applied (see Table 2). Altogether, these values give CN/C¹⁵N = 500 ± 75.

The ¹³CN column density may also be compared with the H¹³CN column density, which is 1.8×10^{12} cm⁻² towards L1498 (Padovani et al. 2011) and 4.6×10^{12} cm⁻² towards L1544 (HB13). The ¹³CN:H¹³CN ratios are thus 0.6 and 1.7 for L1498 and L1544 respectively, which are in harmony with ratios found by Hily-Blant et al. (2010b) towards several starless cores.

4. Comparison to model predictions

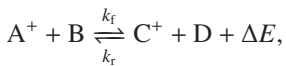
4.1. Fractionation of nitriles and hydrides

The CN/C¹⁵N abundance ratios inferred in the two starless cores are thus only slightly larger than the protosolar value of ¹⁴N/¹⁵N = 441, but significantly larger the HCN/HC¹⁵N ratio derived by HB13 towards L183 and L1544, which are smaller than the protosolar ratio. In contrast, the CN/C¹⁵N ratio is similar to that measured in hydrides (NH₃, N₂H⁺) towards dark clouds by Bizzocchi et al. (2010), Gerin et al. (2009), and Lis et al. (2010). At first glance, this is at odds with the suggestion that hydrides and nitriles present different fractionation degrees (HB13), because one would have expected CN to behave more like HCN than like NH₃. Yet, it must be recognized that CN plays a particular role in the chemistry of nitrogen: though it is a nitrile, it reacts directly with N to form N₂ from which hydrides derive. Hence, the non-fractionation of CN may not be in contradiction with the chemical picture proposed in by HB13.

4.2. Model calculations

We thus wish to understand how the CN radical gets deprived in ¹⁵N and at the same time HCN is enriched in ¹⁵N. To this aim, we implemented the fractionation reactions of TH00 into a dark cloud chemical network based on Flower & Pineau des Forêts (2003), in which the nitrogen chemistry has been fully revised. The most important changes regard the dissociative recombinations of ions such as NH₂⁺, NH₃⁺, and NH₄⁺, which are critical for the production of hydrides. Following Dislaire et al. (2012), the dissociative recombination of N₂H⁺ possesses a channel producing NH with a branching ratio of ≈5% (Vigren et al. 2012). The gas phase ortho-to-para conversion of H₂ through proton exchange reactions has also been fully updated (Rist et al. 2013, and references therein) since the rate of the key reaction N⁺ + H₂ depends critically on the ortho-to-para ratio of H₂ (Dislaire et al. 2012). Other important reactions have been updated, based on the recent laboratory work of Daranlot et al. (2012). In a first approach, the updated chemical network of Le Gal was simplified by ignoring the ortho- and para- forms of H₂, H₃⁺, and other nitrogen-bearing molecules. This means that the rate of the reaction N⁺ + H₂ was held fixed at a value corresponding to an ortho:para ratio of H₂, of 10⁻³, in a similar fashion as in Dislaire et al. (2012).

The chemical fractionation reactions considered by TH00 are ion-neutral reactions, because they are the fastest and are hence expected to be the most efficient. These reactions consist in forward and backward reactions,



where ΔE is the zero-point energy difference between the products and reactants, such that $\Delta E > 0$ if the reaction is exothermic. The rates of the forward and backward reactions are related through

$$k_f/k_r = f(B, m) \exp[\Delta E/kT],$$

where $f(B, m)$ is a factor that depends on the masses and partition functions of the reactants and products. The values of ΔE and $f(B, m)$ are taken from the work of TH00 and are listed in Table A.2. At temperatures smaller than ΔE , the forward reaction proceeds much faster than the backward reaction, thus shifting the steady-state abundances towards the reactants. In implementing the fractionation reactions of TH00 in our network, we

adopted a single Langevin rate of 10⁻⁹ cm³ s⁻¹ for all forward reactions. The remaining reactions involving nitrogen atoms in our network have been duplicated to include their ¹⁵N homologue. The total number of species and reactions are 144 and 870 respectively. We do not consider freeze-out of any species in these models. We follow the time evolution of the chemical state of a parcel of gas of density ($n_H = 10^4$ cm⁻³) and kinetic temperature of 10 K, which was exposed to a cosmic-ray ionisation rate $\zeta = 1.3 \times 10^{-17}$ s⁻¹ and shielded from the ambient UV field by 20 mag of visual extinction, such that external UV photons do not play any significant role. However, secondary photons, which result from the fluorescence of H₂ molecules excited by collisions with the electrons produced by cosmic-rays are explicitly taken into account and are responsible for a significant fraction of the ionisation. The initial abundances are given in Table A.1, where an elemental isotopic ratio of nitrogen $\mathcal{R}_0 = 440$ was adopted (Marty et al. 2011).

4.3. Chemical considerations

The resulting abundances and abundance ratios of selected species are shown in Fig. 1. As is evident, all species reach a steady state after typically 5 Myrs, similar to what was found by Flower et al. (2006). This timescale is comparable to the lifetime of molecular clouds (Tassis & Mouschovias 2004) but is larger than the free-fall timescale and slightly larger than the ambipolar diffusion one (e.g. Walmsley et al. 2004). Those dynamical timescales are mostly relevant for the inner and dense parts of dark clouds and are not directly applicable to the rather low density material modelled here. It is possible, but not certain, that the nitrogen-bearing species have reached steady-state. In any case, it must be recognized that the chemical timescale depends strongly on the initial abundances adopted.

In our calculations, the steady state is characterized by an N:N₂ abundance ratio close to unity, suggesting near equipartition between these two reservoir species. This is in sharp contrast to the calculations of Hily-Blant et al. (2010a), who found N₂ to be 30–40 times more abundant than N. Unfortunately, the use of two different chemical networks, namely OSU 2009 in the latter case, impedes any direct comparison but undoubtedly calls for further investigation. Still, our predicted ratio is similar to that determined by Flower et al. (2006) with an older version of our chemical network. Another characteristic is the HNC:HCN ≈ 1 ratio. We also see that NH₃ is the most abundant of the three hydrides, with an abundance of 1.2 × 10⁻⁸, when NH and NH₂ have abundances of 5.1 × 10⁻⁹ and 4.3 × 10⁻⁹ respectively. The predicted abundance of ammonia is close to its value of 1.5–5.0 × 10⁻⁸ in the cold envelope of IRAS 16293-2422. The latter estimate is a revision of the value published in Hily-Blant et al. (2010a). It is based on non-LTE radiative transfer calculations using the publicly available RATRAN and LIME codes, and taking into account all the observed ammonia lines, including the 572 GHz fundamental line (Hogerheijde & van der Tak 2000; Brinch & Hogerheijde 2010). These calculations will be detailed elsewhere. There is also a good agreement for the abundances of NH and NH₂. The predicted CN:HCN abundance ratio of 0.2 is smaller than the observed value, a discrepancy already noted by Hily-Blant et al. (2010b).

We now examine the predicted fractionation degree, that is, the enrichment or depletion in ¹⁵N with respect to the elemental ratio, of several nitrogen-bearing species, which is our main concern. The right panel of Fig. 1 shows the abundance ratios of nitrogen-bearing isotopologues as a function of time. Probably

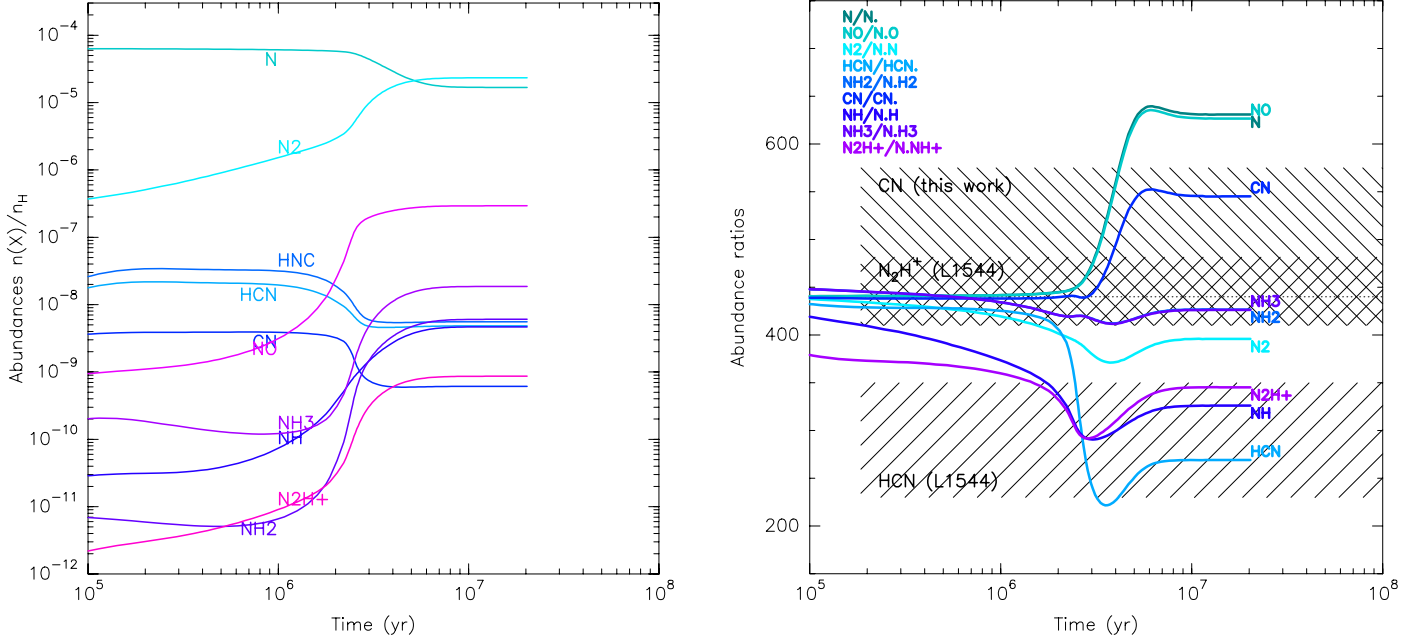


Fig. 1. Fractional abundances (*left*) and abundance ratios (*right*) of selected species. The observed isotopic ratios towards L1544 for HCN and CN, as well as towards L1498 for CN, are shown as hatched areas (*right panel*). The ¹⁵N atom is noted N., such that CN. matches C¹⁵N, etc. The dotted line shows the adopted reference elemental isotopic ratio, ¹⁴N/¹⁵N = 440 (Marty et al. 2011).

the main result is that our model does predict large variations of the isotopic ratio in several species, contrary to the calculations of TH00, who found very small fractionation for all species. Our model predicts that the isotopic ratio of N, which we note $\mathcal{R}(N)$, is ≈ 630 , and that $\mathcal{R}(N_2) \approx 400$ (see Table 3). Since these species are also the reservoirs of nitrogen, this implies that most of the nitrogen is fractionated, either enriched or depleted in ¹⁵N and any enrichment/depletion of N in ¹⁵N implies depletion/enrichment of N₂. Another striking feature is that until a few 10⁶ Myrs, isotopic ratios remain close to the initial value of 440. Beyond this time, three types of behaviour may be emphasized: species that are enriched in ¹⁵N, those that are depleted in ¹⁵N, and those that are not fractionated. The latter group includes NH₂ and NH₃. The positively fractionated molecules are HCN, HNC, and NH, for which the steady-state isotopic ratio is ≈ 330 , and the depleted ones are N, NO, and CN. (see Table 3). The latter exhibits an isotopic ratio of ≈ 550 .

The depletion of atomic nitrogen in ¹⁵N is due to the fractionation reactions



and



that are strongly favoured at low temperature with respect to the reverse process, due to a large $\Delta E = 36$ K (see Table A.2). The ratios predicted for N and NO are very close, and that of CN, although smaller, follows the same trend. The former result is easily explained by recognizing that NO and ¹⁵NO are produced and destroyed by the same two reactions:



For ¹⁵NO, the main formation channel is through reaction with ¹⁵N, whilst the destruction channel is through reaction with N. Hence the steady-state abundances of NO and ¹⁵NO are given respectively by

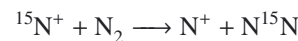
$$[\text{NO}] = f_1/d_1 \times [\text{OH}]$$

and

$$[^{15}\text{NO}] = f_1/d_1 \times [^{15}\text{N}][\text{OH}]/[\text{N}],$$

leading to an isotopic ratio $\text{NO}/^{15}\text{NO} = \text{N}/^{15}\text{N}$. The situation is similar for CN, but as already noted, the isotopic ratio of CN is lower than that of N (and NO). This is because C₂N⁺ and H₂CN⁺ are efficiently fractionated by the ion-neutral reactions of TH00 (see Table A.2), such that their isotopic ratios become smaller than \mathcal{R}_0 . The dissociative recombination of these ions, which are normally negligible in producing CN, contributes to about 10% to the formation of C¹⁵N. As a result, C¹⁵N does not strictly follow the same behaviour as N and NO. Because HCN and HNC are primarily formed through the dissociative recombination of H₂CN⁺, their isotopic ratios are similar to that of H₂CN⁺.

We now turn our attention to nitrogen hydrides. To understand the different behaviour of NH on the one hand and NH₂ and NH₃ on the other hand, we first need to understand what determines the relative abundances of ¹⁵N⁺ and N⁺. The N⁺ ion is mostly produced by the reaction of N₂ with He⁺. This is also true for ¹⁵N⁺, but the fractionation reaction



presents an exothermicity of 28 K. The forward process leading to N¹⁵N is therefore enhanced at low temperature with respect to the reverse process, and this is why $\mathcal{R}(N_2) < \mathcal{R}(N^+)$. As N₂H⁺ is a daughter molecule of N₂, this also explains how

Table 3. Steady-state abundances of selected species and their isotopologues (see also Fig. 1).

| Species | [X] ^a | Species | [X] ^a | \mathcal{R}^b | \mathcal{R}_n^c | δ_{15}^d |
|--------------------------------|------------------|---|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| N | 1.7(−05) | ¹⁵ N | 2.7(−08) | 631 | 1.4 | −569 |
| N ₂ | 2.3(−05) | ¹⁵ NN | 1.2(−07) | 396 | 0.9 | −313 |
| NO | 2.9(−07) | ¹⁵ NO | 4.7(−10) | 627 | 1.4 | −566 |
| CN | 6.1(−10) | C ¹⁵ N | 1.1(−12) | 545 | 1.2 | −501 |
| HCN | 4.8(−09) | HC ¹⁵ N | 1.8(−11) | 269 | 0.6 | 11 |
| NH | 4.7(−09) | ¹⁵ NH | 1.4(−11) | 326 | 0.7 | −166 |
| NH ₂ | 6.1(−09) | ¹⁵ NH ₂ | 1.4(−11) | 427 | 1.0 | −363 |
| NH ₃ | 1.9(−08) | ¹⁵ NH ₃ | 4.4(−11) | 426 | 1.0 | −362 |
| N ₂ H ⁺ | 8.6(−10) | ¹⁵ NNH ⁺ | 2.5(−12) | 345 | 0.8 | −212 |
| | | N ¹⁵ NH ⁺ | 3.0(−12) | 292 | 0.7 | −69 |
| N ⁺ | 7.6(−11) | ¹⁵ N ⁺ | 1.5(−13) | 504 | 1.1 | −460 |
| C ₂ N ⁺ | 8.8(−13) | C ₂ ¹⁵ N ⁺ | 3.3(−15) | 271 | 0.6 | 4 |
| H ₂ CN ⁺ | 9.6(−12) | H ₂ C ¹⁵ N ⁺ | 3.8(−14) | 255 | 0.6 | 67 |
| NH ⁺ | 4.4(−16) | ¹⁵ NH ⁺ | 8.9(−19) | 497 | 1.1 | −453 |
| NH ₂ ⁺ | 2.2(−15) | ¹⁵ NH ₂ ⁺ | 4.8(−18) | 470 | 1.1 | −421 |
| NH ₃ ⁺ | 4.5(−13) | ¹⁵ NH ₃ ⁺ | 1.0(−15) | 439 | 1.0 | −381 |
| NH ₄ ⁺ | 6.9(−12) | ¹⁵ NH ₄ ⁺ | 1.6(−14) | 426 | 1.0 | −362 |

Notes. ^(a) Fractional abundance with respect to n_{H} . Numbers in brackets are powers of ten. ^(b) Abundance ratio of the two isotopologues: $n(\text{XN})/n(\text{X}^{15}\text{N})$. For species containing two nitrogen atoms, the ratio has been multiplied by two to emphasize that a ratio of 220 indeed means no fractionation for such species. ^(c) Fractionation level, or normalized isotopic ratio, is the isotopic ratio normalized to the protosolar value $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 440$ from Marty et al. (2011). ^(d) Depletion factor $\delta_{15} = 1000 \times [\mathcal{R}_{\text{ATM}}/\mathcal{R} - 1]$, where the reference value $\mathcal{R}_{\text{ATM}} = 272$ is the isotopic ratio of the Earth atmosphere.

$\mathcal{R}(\text{N}_2\text{H}^+) < \mathcal{R}_0$, in addition to reactions (1)–(2). In turn, the enrichment of N_2H^+ in ¹⁵N propagates into NH because, as Dislaire et al. (2012) have shown, the dissociative recombination of N_2H^+ dominates the formation of NH over the $\text{NH}_2^+ + e^-$ channel. Therefore, we find that $\mathcal{R}(\text{NH}) < \mathcal{R}_0$. To explain how NH_2 and NH_3 behave differently, we recall that these two molecules result from the dissociative recombination of NH_4^+ , which itself results from successive hydrogen abstraction reactions initiated by $\text{N}^+ + \text{H}_2$. The fractionation of NH_2 and NH_3 therefore reflects that of N^+ . Hence, $\mathcal{R}(\text{NH})$ reflects that of N_2 , which is smaller than \mathcal{R}_0 , whereas $\mathcal{R}(\text{NH}_2)$ and $\mathcal{R}(\text{NH}_3)$ reflect that of N^+ , which is larger than \mathcal{R}_0 .

However, as is evident from Fig. 1 and Table 3, $\mathcal{R}(\text{NH}_2)$ and $\mathcal{R}(\text{NH}_3)$ are not strictly equal to $\mathcal{R}(\text{N}^+)$, as we would expect from the above reasoning. Indeed, the fractionation levels of N^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ , and NH_4^+ , are 480, 470, 450, 434, and 429 respectively. This shows that there is some enrichment in ¹⁵N at each step along the reaction chain which begins with $\text{N}^+ + \text{H}_2$ and terminates with $\text{NH}_3^+ + \text{H}_2$. The reason is that, because $\mathcal{R}(\text{NH}) > \mathcal{R}_0$, the reaction $\text{H}^+ + ^{15}\text{NH}$ is faster than the similar reaction $\text{H}^+ + \text{NH}$ and thus becomes non-negligible in the formation of $^{15}\text{NH}^+$. As a consequence, $\mathcal{R}(\text{NH}^+) < \mathcal{R}(\text{N}^+)$. In a similar fashion, the two reactions $\text{H}_3^+ + ^{15}\text{NH}$ and $\text{HCO}^+ + ^{15}\text{NH}$ contribute to the formation of $^{15}\text{NH}_2^+$, whereas their ¹⁴N-homologues do not. This explains how the positive fractionation of NH propagates in the other two hydrides, though at a small level. Now, the next ions in the sequence, namely $^{15}\text{NH}_3^+$ and $^{15}\text{NH}_4^+$, are further enriched

in ¹⁵N with respect to NH_2^+ because $^{15}\text{NH}_3$ starts to contribute to their synthesis by reacting with H^+ , H_3^+ , and C^+ . In contrast, the ¹⁴N-homologues of these reactions are negligible in forming NH_3 . As we see, minute variations of the isotopic ratio of a given species propagate into the chemical network because the increase in the relative abundance of the ¹⁵N-isotopologue enhances reactions that are usually negligible, thus opening new formation paths.

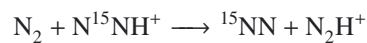
Finally, the above chemical considerations may be summarized as follows. Atomic nitrogen is depleted in ¹⁵N with respect to N_2 because of the fractionation reactions (1)–(2). Other reactions decrease $\mathcal{R}(\text{H}_2\text{CN}^+)$ below \mathcal{R}_0 , with the consequence that both $\mathcal{R}(\text{HCN})$ and $\mathcal{R}(\text{HNC})$ are lower than \mathcal{R}_0 . Species that derive primarily from atomic nitrogen, like NO and CN (see e.g. HB13), have isotopic ratios close to that of N. Yet, for CN, $\mathcal{R}(\text{C}_2\text{N}^+) < \mathcal{R}_0$ drives $\mathcal{R}(\text{CN})$ to values lower than $\mathcal{R}(\text{N})$ and $\mathcal{R}(\text{NO})$. Among hydrides, the positive fractionation of NH derives from that of N_2H^+ , which is inherited from that of N_2 . In contrast, NH_2 and NH_3 are neither enriched nor depleted in ¹⁵N because they derive principally from N^+ , which is only very slightly fractionated.

Since the rate of the key reaction $\text{N}^+ + \text{H}_2$ depends on the ortho:para ratio of H_2 , we performed a series of calculations with ortho:para ratios of H_2 ranging from 10^{-6} to 10^{-3} . The predicted isotopic ratios do not change by more than 10%, except those of NH_2 and NH_3 which follow the same trend, decreasing from 427 to 305 when o:p is 10^{-3} and 10^{-6} respectively. In the process, the ratio of NH decreases only from 326 to 317. The reason is that as o:p of H_2 decreases, the rate of the reaction $\text{N}^+ + \text{H}_2$ drops and the reaction $\text{NH} + \text{H}^+$ starts to dominate the formation of NH^+ and $^{15}\text{NH}^+$. This explains how the ratios of NH_2 and NH_3 become closer to that of NH. Apart from this moderate change affecting NH_2 and NH_3 , we conclude that the above results do not depend on the assumed value of o:p of 10^{-3} .

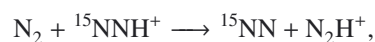
4.4. Comparisons to the observations

The present model predictions are now compared to the CN and HCN isotopic ratios observed in L1544 and L1498 (right panel of Fig. 1). The isotopic ratio of HCN are $\mathcal{R}(\text{HCN}) = 230\text{--}350$ and $190\text{--}280$ towards the central positions of L1544 towards L183 respectively (HB13). This value is not available in the case of L1498. For CN, we take the values determined in Sect. 3. As is evident, the model predictions agree well with all the observational constraints. In particular, the isotopic ratios of CN and HCN estimated in L1544 are well reproduced by our model calculations.

More problematic is the case of N_2H^+ . The constraints on $\text{N}_2\text{H}^+/\text{N}^{15}\text{NH}^+$ from Bizzocchi et al. (2010), who found 446 ± 71 , are plotted in Fig. 1. Our model predicts a significant enrichment for N^{15}NH^+ , with $\mathcal{R}(\text{N}_2\text{H}^+) = 280$. The fractionation of N^{15}NH^+ is associated with the reaction of N_2H^+ with ¹⁵N. From Table 3, we note that the fractionation of N^{15}NH^+ is larger than that of $^{15}\text{NNH}^+$, a result of the different zero-point energy differences of the two reactions



and



whose exothermicities are respectively $\Delta E = 10.7$ and 2.25 K. These reactions may proceed either by breaking an N-H bond

or an N-N bond. In the latter case, the reaction likely requires a strong activation energy. If we artificially switch off these two reactions, we note that the fractionations of ¹⁵NNH⁺ and N¹⁵NH⁺ become equal, as expected, with a isotopic ratio of 340. Yet, this value is only slightly larger than the value in Table 3 and is still outside the permitted value from Bizzocchi et al. (2010) by a small factor. The same argument may apply even more likely to the fractionation reactions N + N₂H⁺, which proceeds through N-N bond breaking. Suppressing the latter reactions has a much stronger effect on the fractionation picture because these reactions are responsible for the fractionation of atomic nitrogen (see the discussion above). In particular, NH becomes less fractionated and CN and N₂H⁺ have similar isotopic ratios ≈400, whereas HCN fractionation remains unaffected. This further illustrates the dichotomy suggested by HB13. Observations of ¹⁵NNH⁺ would enable the first suggestion to be tested.

The models presented here have a C/O abundance ratio of 0.50, which falls in between the low-metal-abundance value of 0.41 from Wakelam & Herbst (2008) and the value of 0.67 from Flower & Pineau des Forêts (2003). We also performed model calculations with C/O = 0.40, for which all the above reasoning applies equally, though predicting a smaller $\mathcal{R}(\text{CN})$ whilst maintaining a fractionation of HCN close to the case C/O = 0.50. We thus found a better agreement with the calculations having C/O = 0.50. Exploring the effects of the initial abundances is an important area of investigation. However, it is beyond the scope of the present work and is deferred to a subsequent paper.

5. Conclusions and perspectives

Combining observations of C¹⁵N and ¹³CN and assuming a CN:¹³CN isotopic ratio, we have estimated the CN:C¹⁵N ratio towards two dark clouds. In both cases, the CN molecule appears slightly depleted in ¹⁵N with respect to the solar wind elemental ratio, with a CN:C¹⁵N ratio ≈500 ± 75 or depletion values $\delta_{15} = [272/\mathcal{R}(\text{CN}) - 1] = -527$ to -360% . Towards L1544, additional constraints are provided by the HCN:HC¹⁵N ratio. We performed chemical model calculations, which include ion-neutral fractionation reactions for nitrogen-bearing species. Our gas-phase model predicts significant fractionation of many species. This is in sharp contrast to the former predictions of Terzieva & Herbst (2000). Even though the model of Charnley & Rodgers (2002) also produces fractionation of nitrogen-bearing species, the comparison with our calculations is not direct because the freeze-out of CO onto dust particles is a prerequisite to fractionation in their calculations. In contrast, we note that our model calculations predict fractionation without the need for depletion. Quite interestingly, our model is able to reproduce simultaneously ¹⁵N-poor CN and ¹⁵N-rich HCN, as is observed towards L1544. This indeed also demonstrates that these two observational facts do not contradict the chemical argument of HB13, according to which there are two families of nitrogenated species, namely nitriles, and hydrides, which present different sensitivity to fractionation. However, the present work allowed us to explore the mechanisms responsible for the differential fractionation among nitrogenated species and, in particular, to understand how CN can be slightly depleted in ¹⁵N and at the same time HCN be enriched in ¹⁵N. The differential fractionation of CN and HCN is at odds with observations in comets (Bockelée-Morvan et al. 2008; Manfroid et al. 2009), where similar isotopic ratios are obtained for both species. These two observational facts could be reconciled by assuming that CN is a daughter molecule of HCN (e.g. by photolysis) (for a discussion, see e.g. Mumma & Charnley 2011). Another limitation in our

model is brought to light by the isotopic ratios of N₂H⁺/N¹⁵NH⁺ and N₂H⁺/¹⁵NNH⁺ which are predicted below 380, whilst observationally the former is 461 ± 71. We suggest that observations of ¹⁵NNH⁺ would bring strong constraints on the fractionation processes at work. In particular, whether these two ratios are equal or different would suggest that some of the underlying fractionation reactions present large activation energy. Another possibility, not considered in this work, is that depletion of gas-phase elements, (in particular CO, which is a predator of N₂H⁺) plays a significant role for the fractionation of N₂H⁺. On more general grounds, the present calculations suggest that a thorough comparison of the Ohio State University (OSU) chemical network with the one used here will potentially provide insights to the chemical processes at work.

From an astrochemical point of view, observations of as many species as possible is most welcome. However, C¹⁵N detection is time demanding, and further progress may rather benefit from observations of HC¹⁵N and H¹⁵NC towards a larger sample of sources. In addition, observations of ¹⁵NH₃ would bring extremely interesting constraints, but the discrepancy between the results of Lis et al. (2010) and Gerin et al. (2009) suggests that the interpretation of such observations may not be straightforward. Observations of ¹⁵NO would also be most valuable. However, this molecule presents both fine and hyperfine splittings such that the intensity may be diluted within too many components, making this species particularly difficult to detect. The hypothesis of Hily-Blant et al. (2013) could also be pushed forward by observing isotopologues of more complex nitriles, such as HC₃N and beyond.

Acknowledgements. We acknowledge the comments of the anonymous referee, which helped to improve the scientific quality of the manuscript. Funding for this project was provided by grants from the *Région Rhône-Alpes* and from the *Physico-Chimie du Milieu Interstellaire* program. R.L.G. holds a doctoral fellowship from the *Région Rhône-Alpes*.

References

- Adande, G. R., & Ziurys, L. M. 2012, *ApJ*, 744-758, 194
 Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. 2009, *ARA&A*, 47, 481
 Bizzocchi, L., Caselli, P., & Dore, L. 2010, *A&A*, 510, L5
 Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Jehin, E., et al. 2008, *ApJ*, 679, L49
 Bogey, M., Demuyck, C., & Destombes, J. L. 1984, *Can. J. Phys.*, 62, 1248
 Bonal, L., Huss, G. R., Krot, A. N., et al. 2010, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 6590
 Brinch, C., & Hogerheijde, M. R. 2010, *A&A*, 523, A25
 Carter, M., Lazareff, B., Maier, D., et al. 2012, *A&A*, 538, A89
 Caselli, P., Keto, E., Bergin, E. A., et al. 2012, *ApJ*, 759, L37
 Charnley, S. B., & Rodgers, S. D. 2002, *ApJ*, 569, L133
 Chaussidon, M., & Gounelle, M. 2007, *Comptes Rendus Geoscience*, 339, 872
 Crapsi, A., Caselli, P., Walmsley, C. M., et al. 2005, *ApJ*, 619, 379
 Crapsi, A., Caselli, P., Walmsley, M. C., & Tafalla, M. 2007, *A&A*, 470, 221
 Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., et al. 2012, *PNAS*, 109, 10233
 Dislaire, V., Hily-Blant, P., Faure, A., et al. 2012, *A&A*, 537, A20
 Dutrey, A., Guilloteau, S., & Guélin, M. 1997, *A&A*, 317, L55
 Dutrey, A., Henning, T., Guilloteau, S., et al. 2007, *A&A*, 464, 615
 Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. 2009, *Meteorit. Planet. Sci.*, 44, 1323
 Faure, A., & Lique, F. 2012, *MNRAS*, 425, 740
 Flower, D. R., & Pineau des Forêts, G. 2003, *MNRAS*, 343, 390
 Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006, *A&A*, 456, 215
 Gerin, M., Viala, Y., Pauzat, F., & Ellinger, Y. 1992, *A&A*, 266, 463
 Gerin, M., Marcelino, N., Biver, N., et al. 2009, *A&A*, 498, L9
 Hily-Blant, P., Pety, J., & Guilloteau, S. 2005, *CLASS evolution: I. Improved OTF support*, Tech. rep., IRAM
 Hily-Blant, P., Walmsley, M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. 2008, *A&A*, 480, L5
 Hily-Blant, P., Maret, S., Bacmann, A., et al. 2010a, *A&A*, 521, L52
 Hily-Blant, P., Walmsley, M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. 2010b, *A&A*, 513, A41
 Hily-Blant, P., Bonal, L., Faure, A., & Quirico, E. 2013, *Icarus*, 223, 582

- Hogerheijde, M. R., & van der Tak, F. F. S. 2000, *A&A*, 362, 697
- Ikeda, M., Hirota, T., & Yamamoto, S. 2002, *ApJ*, 575, 250
- Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Arpigny, C., & Zucconi, J.-M. 2009, *Earth Moon and Planets*, 105, 167
- Kalugina, Y., Lique, F., & Klos, J. 2012, *MNRAS*, 422, 812
- Kastner, J. H., Hily-Blant, P., Sacco, G. G., Forveille, T., & Zuckerman, B. 2010, *ApJ*, 723, L248
- Langer, W. D., Graedel, T. E., Frerking, M. A., & Armentrout, P. B. 1984, *ApJ*, 277, 581
- Lis, D. C., Wootten, A., Gerin, M., & Roueff, E. 2010, *ApJ*, 710, L49
- Lucas, R., & Liszt, H. 1998, *A&A*, 337, 246
- Manfroid, J., Jehin, E., Hutsemékers, D., et al. 2009, *A&A*, 503, 613
- Marty, B., Chaussidon, M., Wiens, R. C., Jurewicz, A. J. G., & Burnett, D. S. 2011, *Science*, 332, 1533
- Milam, S. N., Savage, C., Brewster, M. A., Ziurys, L. M., & Wyckoff, S. 2005, *ApJ*, 634, 1126
- Müller, H. S. P., Schlöder, F., Stutzki, J., & Winnewisser, G. 2005, *J. Mol. Struct.*, 742, 215
- Mumma, M. J., & Charnley, S. B. 2011, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 49, 471
- Neufeld, D. A., & Green, S. 1994, *ApJ*, 432, 158
- Padovani, M., Walmsley, C. M., Tafalla, M., Hily-Blant, P., & Pineau des Forêts, G. 2011, *A&A*, 534, A77
- Pety, J. 2005, in SF2A-2005: Semaine de l'Astrophysique Française, eds. F. Casoli, T. Contini, J. M. Hameury, & L. Pagani, 721 (EDP Science)
- Rist, C., Faure, A., Hily-Blant, P., & Le Gal, R. 2013, *J. Phys. Chem. A*, in press
- Saleck, A. H., Simon, R., & Winnewisser, G. 1994, *ApJ*, 436, 176
- Tassis, K., & Mouschovias, T. C. 2004, *ApJ*, 616, 283
- Terzieva, R., & Herbst, E. 2000, *MNRAS*, 317, 563
- van der Tak, F. F. S., Black, J. H., Schöier, F. L., Jansen, D. J., & van Dishoeck, E. F. 2007, *A&A*, 468, 627
- Vigren, E., Zhaunerchyk, V., Hamberg, M., et al. 2012, *ApJ*, 757, 34
- Wakelam, V., & Herbst, E. 2008, *ApJ*, 680, 371
- Walmsley, C. M., Flower, D. R., & Pineau des Forêts, G. 2004, *A&A*, 418, 1035
- Watson, W. D., Anicich, V. G., & Huntress, W. T. 1976, *ApJ*, 205, L165
- Wilson, T. L., & Rood, R. 1994, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 32, 191

Table A.1. Elemental abundances (taken from Flower & Pineau des Forêts 2003), except for O. Numbers in parentheses are powers of 10.

| Species | $n(X)/n_H$ |
|-----------------|------------|
| He | 0.1 |
| N | 6.4(-5) |
| ¹⁵ N | 1.5(-7) |
| O | 2.1(-4) |
| C ⁺ | 8.3(-5) |
| S ⁺ | 1.9(-6) |
| Fe ⁺ | 3.0(-9) |

Notes. $n_H = n(H) + 2n(H_2)$.

Table A.2. Fractionation reactions and rate coefficients ($k(T) = \alpha(T/300)^\beta \exp(-\Delta E/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) implemented in our chemical network (from TH00).

| Reaction | α $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ | β | ΔE K | $k(10 \text{ K})$ $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ |
|--|---|---------|-----------------|---|
| ¹⁵ NN + N ₂ H ⁺ → N ₂ + N ¹⁵ NH ⁺ | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N ₂ + N ¹⁵ NH ⁺ → ¹⁵ NN + N ₂ H ⁺ | 2.0 | 0.0 | 10.7 | 6.9(-10) |
| ¹⁵ NN + N ₂ H ⁺ → N ₂ + ¹⁵ NNH ⁺ | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N ₂ + ¹⁵ NNH ⁺ → ¹⁵ NN + N ₂ H ⁺ | 2.0 | 0.0 | 2.3 | 1.6(-09) |
| ¹⁵ N + N ₂ H ⁺ → ¹⁵ NNH ⁺ + N | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N + ¹⁵ NNH ⁺ → ¹⁵ N + N ₂ H ⁺ | 1.0 | 0.0 | 36.1 | 2.7(-11) |
| ¹⁵ N + N ₂ H ⁺ → N ¹⁵ NH ⁺ + N | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N + N ¹⁵ NH ⁺ → ¹⁵ N + N ₂ H ⁺ | 1.0 | 0.0 | 27.7 | 6.3(-11) |
| ¹⁵ N ⁺ + N ₂ → N ⁺ + ¹⁵ NN | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N ⁺ + ¹⁵ NN → ¹⁵ N ⁺ + N ₂ | 0.5 | 0.0 | 28.3 | 3.0(-11) |
| ¹⁵ N ⁺ + NO → N ⁺ + ¹⁵ NO | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N ⁺ + ¹⁵ NO → ¹⁵ N ⁺ + NO | 1.0 | 0.0 | 24.3 | 8.8(-11) |
| ¹⁵ N + H ₂ CN ⁺ → N + H ₂ C ¹⁵ N ⁺ | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N + H ₂ C ¹⁵ N ⁺ → ¹⁵ N + H ₂ CN ⁺ | 1.0 | 0.0 | 35.9 | 2.8(-11) |
| ¹⁵ N + H ₂ NC ⁺ → N + H ₂ ¹⁵ NC ⁺ | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0(-09) |
| N + H ₂ ¹⁵ NC ⁺ → ¹⁵ N + H ₂ NC ⁺ | 1.0 | 0.0 | 35.9 | 2.8(-11) |

Appendix A: Chemical model

We implemented the fractionation reactions of TH00, assuming a symmetry factor $f(B, m)$ of unity for all reactions, unless N₂ appears as a reactant or as a product. In these cases, $f(B, m) = 0.5$ or 1 respectively. A constant Langevin rate of $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ was adopted for these ion-neutral reactions. The zero-point energy differences are taken from TH00. The reactions and their rate coefficients are listed in Table A.2.

Appendix B: Collisional rate coefficients

The hyperfine rate coefficients for ¹³CN+H₂ and C¹⁵N+H₂ were derived from the fine-structure rate coefficients computed by Kalugina et al. (2012) for CN+H₂. The latter coefficients were determined from fully quantum close-coupling (CC) calculations based on a highly correlated potential energy surface. Rate coefficients were deduced for temperatures ranging from 5 to 100 K. Full details can be found in Kalugina et al. (2012).

The ¹³C (with nuclear spin $I = 1/2$) and ¹⁵N ($I = 1/2$) substitutions in CN (in which ¹⁴N has a nuclear spin $I = 1$) significantly modify the hyperfine structure of the molecule. Yet, the fine-structure rate coefficients can be considered nearly identical for the three isotopologues. To derive the ¹³CN and C¹⁵N hyperfine rate coefficients, we used the infinite-order-sudden (IOS) approximation applied to the CN fine-structure rate coefficients of Kalugina et al. (2012). Within this approximation, where the fine-structure energy spacings are ignored compared to the collision energy, the rate coefficients between fine-structure levels ($k_{Nj \rightarrow N'j'}(T)$ for a ²Σ state molecule) can be obtained directly from the “fundamental” fine-structure rate coefficients (those out of the lowest $N = 0$ level) as follows:

$$k_{Nj \rightarrow N'j'}^{IOS}(T) = (2j' + 1) \sum_L \frac{2L+1}{L+1} \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \times \frac{1}{2} [1 - \epsilon(-1)^{j+j'+L}] k_{0,1/2 \rightarrow L,L+1/2}^{IOS}(T), \quad (\text{B.1})$$

where ϵ is equal to +1 if the parity of initial and final rotational Nj level is the same or -1 if the parity of initial and final rotational Nj level differ¹.

For C¹⁵N, which possesses a single non-zero nuclear spin, the IOS rate coefficients among hyperfine-structure levels can be obtained from the $k_{0,1/2 \rightarrow L,L+1/2}^{IOS}(T)$ rate coefficients as

$$k_{NjF \rightarrow N'j'F'}^{IOS}(T) = (2j + 1)(2j' + 1)(2F' + 1) \sum_L \frac{2L + 1}{L + 1} \times \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} j & j' & L \\ F' & F & I \end{matrix} \right\}^2 \times \frac{1}{2} [1 + \epsilon(-1)^{j+j'+L}] k_{0,1/2 \rightarrow L,L+1/2}^{IOS}(T), \quad (\text{B.2})$$

where $I = 1/2$ is the nuclear-spin of ¹⁵N. In practice, the CN fine-structure energy spacings are not negligibly small and the IOS approximation is expected to fail at low temperature ($T < 100 \text{ K}$). However, since it correctly predicts the relative rates among hyperfine levels (because the propensity rules are properly included through the Wigner coefficients), a simple method to correct the low temperature results is to scale the IOS results, as originally suggested by Neufeld & Green (1994):

$$k_{NjF \rightarrow N'j'F'}^{INF}(T) = \frac{k_{NjF \rightarrow N'j'F'}^{IOS}(T)}{k_{Nj \rightarrow N'j'}^{IOS}(T)} k_{Nj \rightarrow N'j'}^{CC}(T). \quad (\text{B.3})$$

In this approach the CC rate coefficients $k^{CC}(0, 1/2 \rightarrow L, L + 1/2)$ must be employed as the IOS fundamental rates in both Eqs. (B.1) and (B.2). The scaling procedure thus ensures that

$$\sum_{F'} k_{NjF \rightarrow N'j'F'}^{INF}(T) = k_{Nj \rightarrow N'j'}^{CC}(T). \quad (\text{B.4})$$

It should be noted that the propensity rule $\Delta j = \Delta F$ predicted by the recoupling approach is also properly reproduced by IOS approximation, as discussed in Faure & Lique (2012). We note that for CN there is also a strong propensity for transitions with even ΔN Kalugina et al. (2012). In practice, the first 22 hyperfine levels of C¹⁵N were considered, corresponding to rate coefficients for all 210 transitions among levels with $N \leq 5$.

¹ Note that there is a typo regarding the sign of ϵ in Eq. (7) of Faure & Lique (2012).

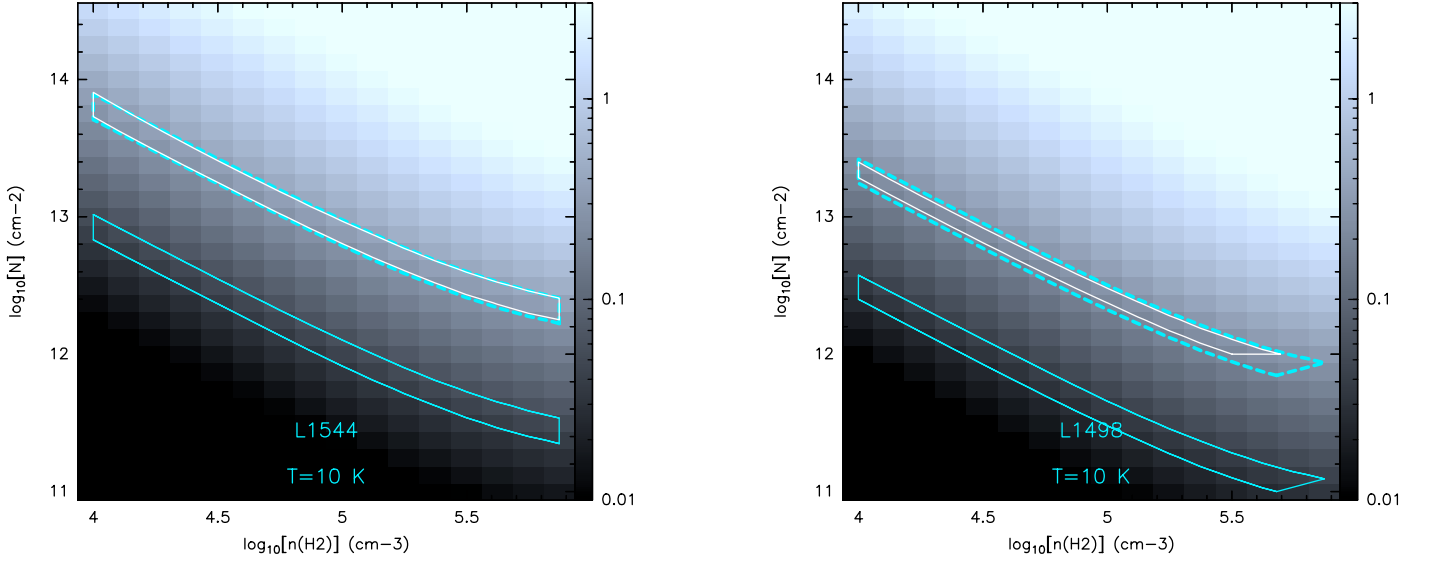


Fig. B.1. LVG predictions at $T = 10$ K towards L1544 (*left*) and L1498 (*right*). In each panel, the grey scale shows the predicted intensity of the 110024.590 MHz component of the $\text{C}^{15}\text{N}(1-0)$ hyperfine multiplet. The boxes (full line) delineate the solutions for the C^{15}N (cyan) and the ^{13}CN lines (white). The dashed box shows the C^{15}N solutions when the C^{15}N column density is multiplied by factors of 7.5 and 7 for L1544 and L1498 respectively.

For ^{13}CN , which possesses two non-zero nuclear spins, the IOS rate coefficients among hyperfine structure levels can be obtained similarly, including an additional coupling:

$$\begin{aligned}
k_{NjF_1F \rightarrow N'j'F'_1F'}^{IOS}(T) &= (2j+1)(2j'+1)(2F_1+1)(2F'_1+1)(2F'+1) \\
&\times \sum_L \frac{2L+1}{L+1} \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} j & j' & L \\ F'_1 & F_1 & I_1 \end{Bmatrix}^2 \begin{Bmatrix} j & j' & L \\ F' & F & I_2 \end{Bmatrix}^2 \\
&\times \frac{1}{2} [1 - \epsilon(-1)^{j+j'+L}] k_{0,1/2 \rightarrow L,L+1/2}^{IOS}(T), \quad (\text{B.5})
\end{aligned}$$

where $I_1 = 1/2$ and $I_2 = 1$ are the nuclear spins of ^{13}C and ^{14}N respectively. The propensity rule is in this case $\Delta j = \Delta F_1 = \Delta F$ and the scaling formula writes

$$k_{NjF_1F \rightarrow N'j'F'_1F'}^{INF}(T) = \frac{k_{NjF_1F \rightarrow N'j'F'_1F'}^{IOS}(T)}{k_{Nj \rightarrow N'j'}^{IOS}(T)} k_{Nj \rightarrow N'j'}^{CC}(T). \quad (\text{B.6})$$

In practice, the first 62 hyperfine levels of ^{13}CN were considered, corresponding to rate coefficients for all 1676 transitions among levels with $N \leq 5$.

Annexe E

Figures OT1 supplémentaires

E.1 IRAS 2

E.1.1 NH

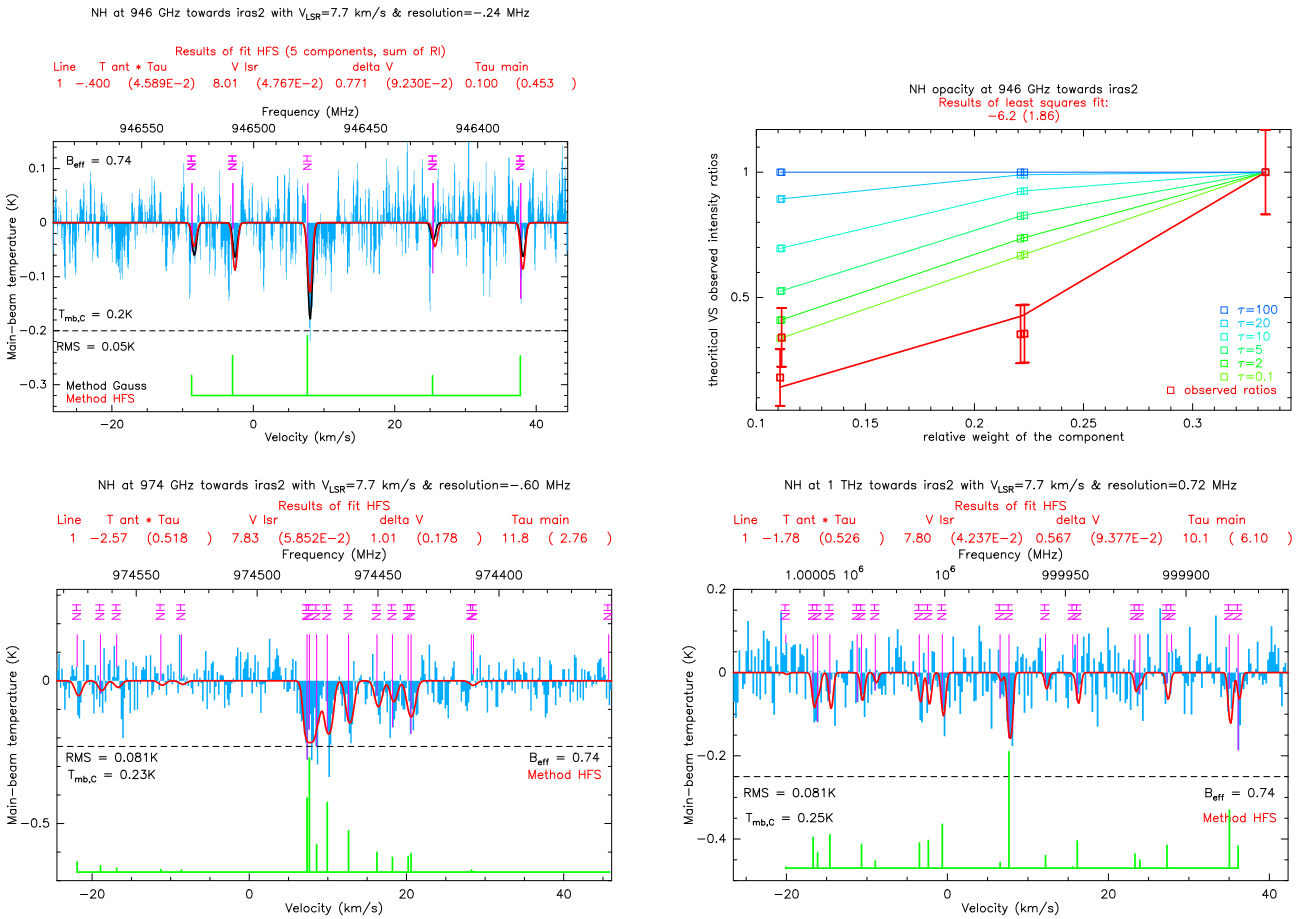


FIGURE E.1 – Représentation des trois multiplets hyperfins des transitions $N = 0 - 1$ de NH à 946.5, 974.5 GHz, et 1THz, respectivement de haut en bas, en direction de IRAS 2. Ces spectres sont ajustés par la méthode HFS/GILDAS et aussi par la méthode GAUSS/GILDAS pour le paquet à 946.5 GHz pour vérifier si la transtion est vraiment mince ou non. Pour cela la figure en haut à droite compare les rapports des intensités relatives théoriques (en dégradé bleu-vert) avec les rapports observés (en rouge). Cette figure illustre donc bien le fait que la transtion est, *a priori*, optiquement mince.

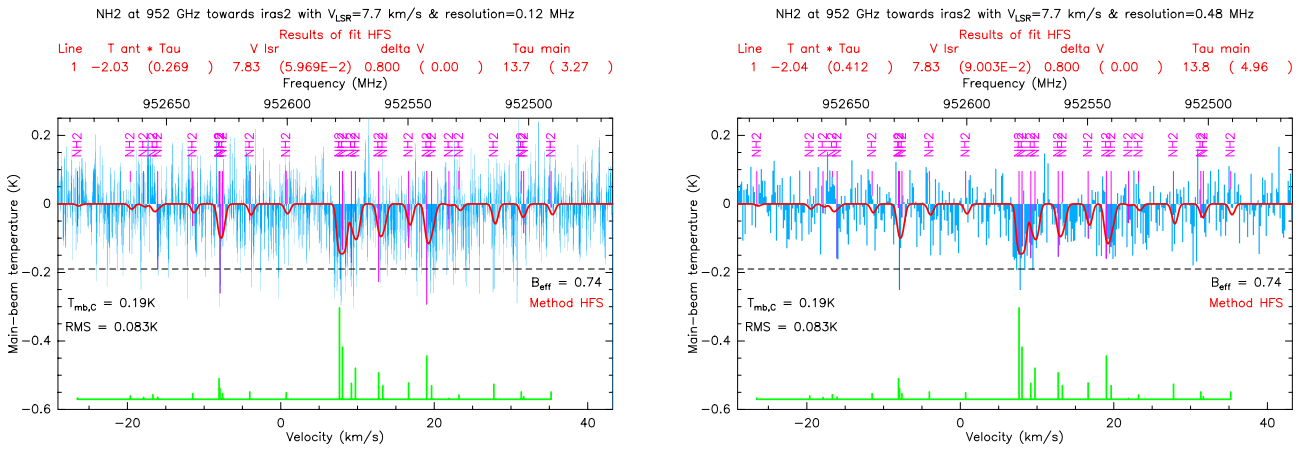
E.1.2 NH₂

FIGURE E.2 – Représentation de la structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH₂(o) en direction de IRAS 2 à 952.5 GHz pour deux résolutions : 0.12 MHz (à gauche) et 0.48 MHz (à droite). Ces spectres sont ajustés par la méthode HFS/GILDAS dont les résultats sont écrits en rouge sur la figure.

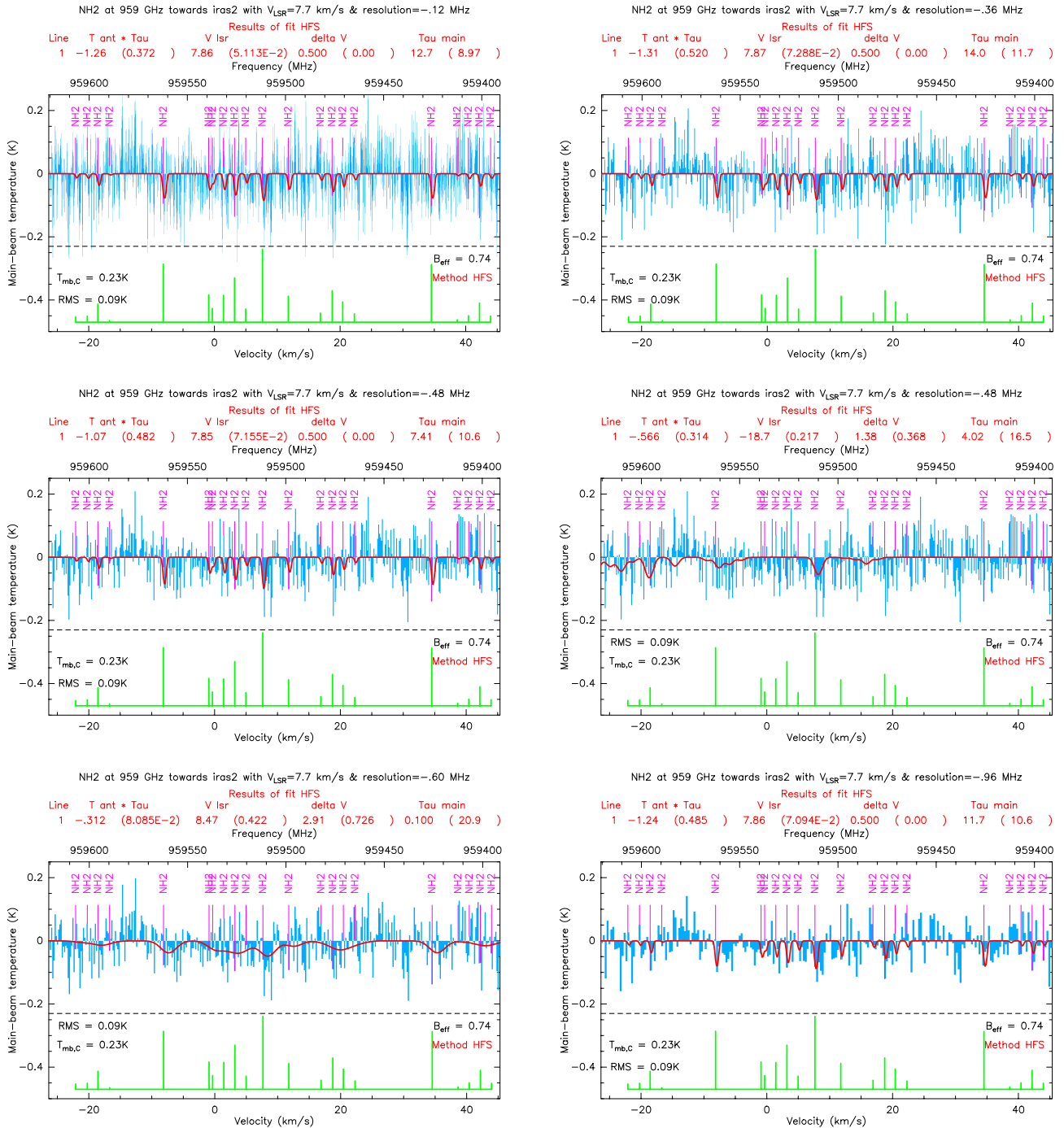


FIGURE E.3 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de $\text{NH}_2(\text{o})$ à 959.5 GHz pour différentes résolutions, de haut en bas : 0.12, 0.36, 0.48 (en fixant $\Delta\nu$ (milieu gauche) ou non (milieu droite)), 0.60 et 0.96 MHz, en direction de IRAS 2. Ces spectres sont ajustés par la méthode HFS/GILDAS dont les résultats sont écrits en rouge sur la figure.

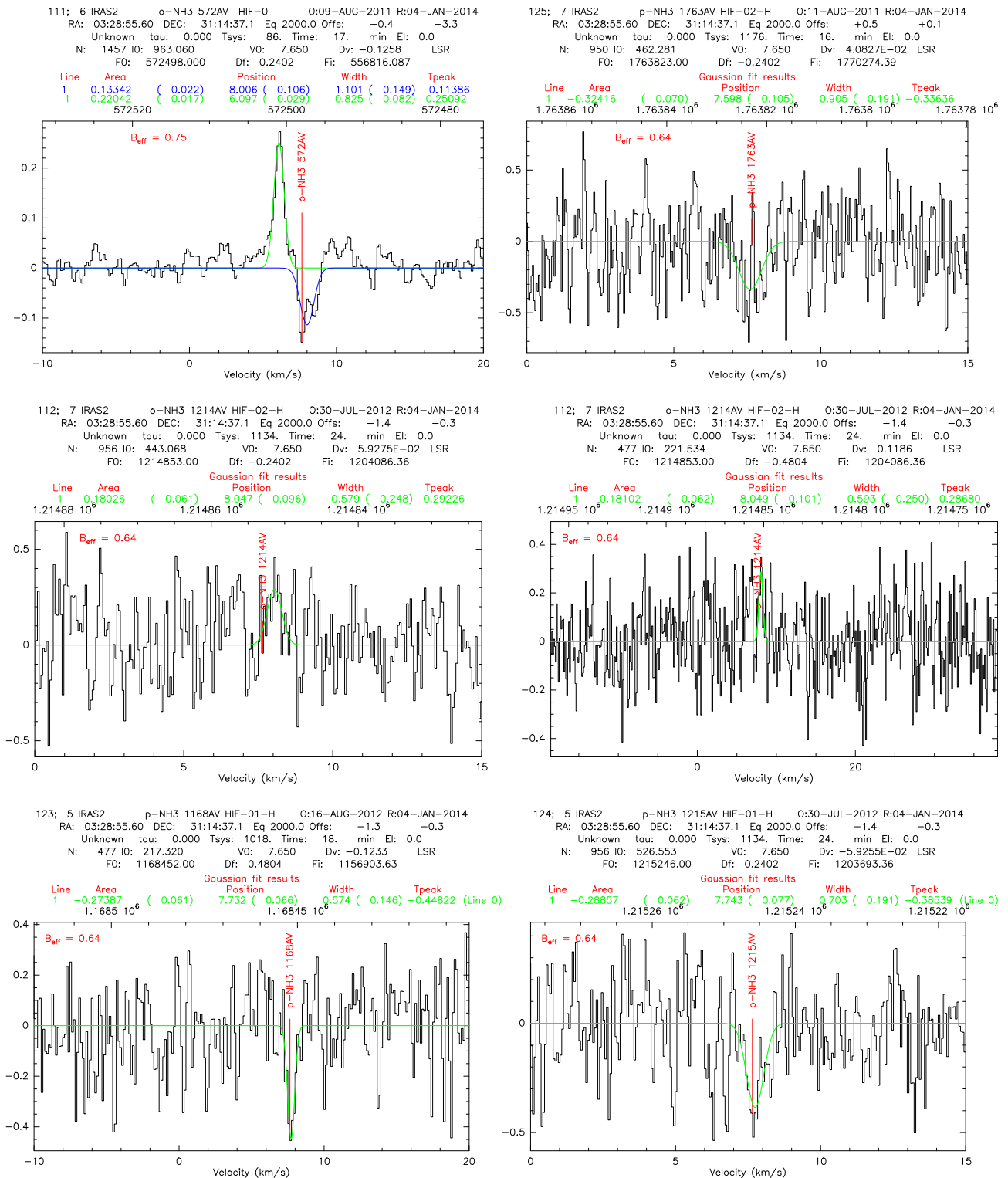
E.1.3 NH₃

FIGURE E.4 – Transitions de NH₃(o) à 572.5 GHz et 1214.9 GHz et de NH₃(p) à 1168.5, 1215.3, et 1763.8 GHz (de haut en bas respectivement) observées en direction de IRAS 2. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS dont les résultats sont écrits en vert sur la figure.

E.2 IRAS 4A

E.2.1 NH

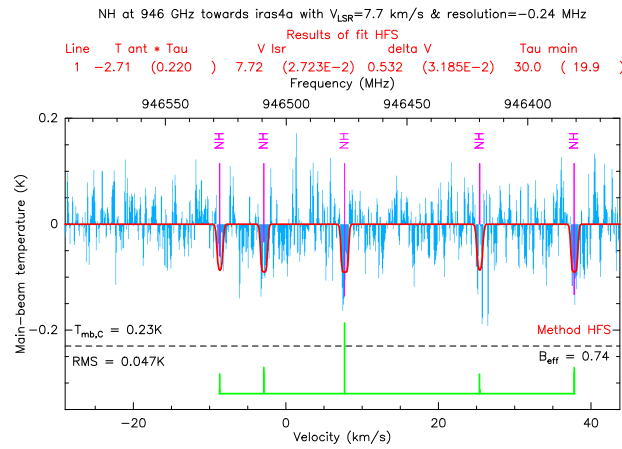


FIGURE E.5 – Multiplet hyperfin de NH à 946.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4A. Le spectre est ajusté avec la méthode GAUSS/GILDAS.

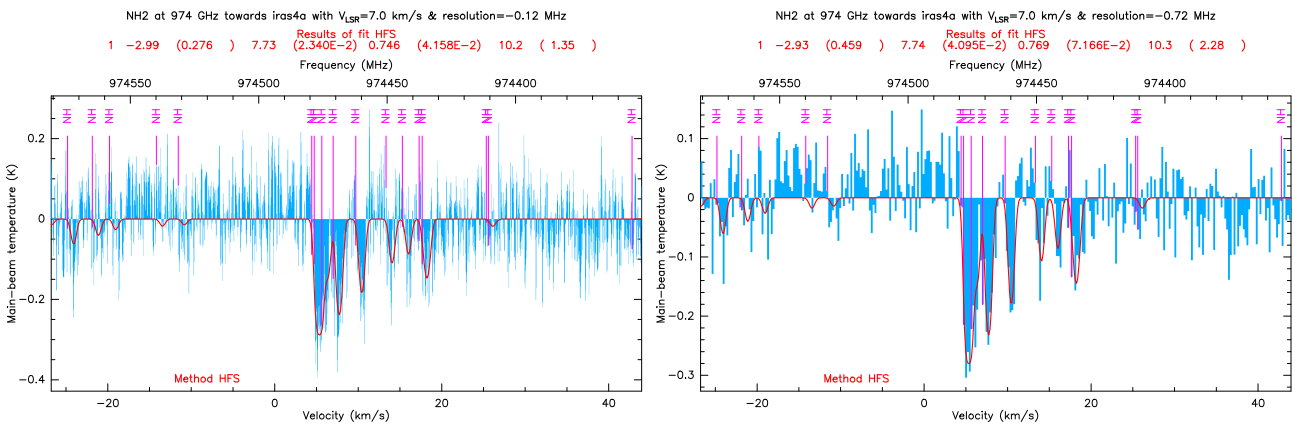


FIGURE E.6 – Multiplet hyperfin de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4A. Le spectre est ajusté avec la méthode GAUSS/GILDAS.

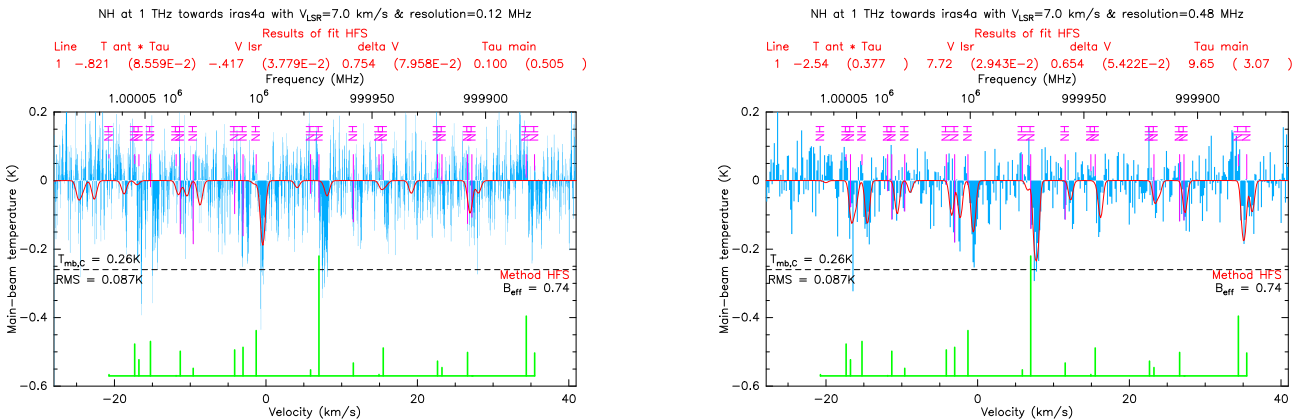


FIGURE E.7 – Multiplet hyperfin de NH à 1THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4A. Le spectre est ajusté avec la méthode GAUSS/GILDAS.

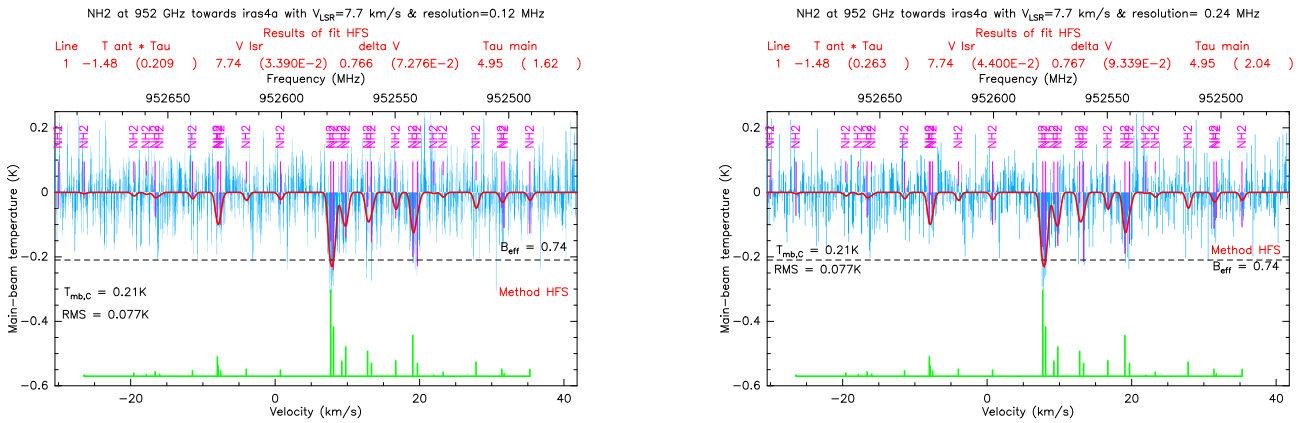
E.2.2 NH₂

FIGURE E.8 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de $NH_2(o)$ à 952.5 GHz en direction de IRAS 4A pour deux résolutions : 0.12 MHz (à gauche) et 0.24 MHz (à droite). Les spectres sont ajustés avec la méthode HFS/GILDAS.

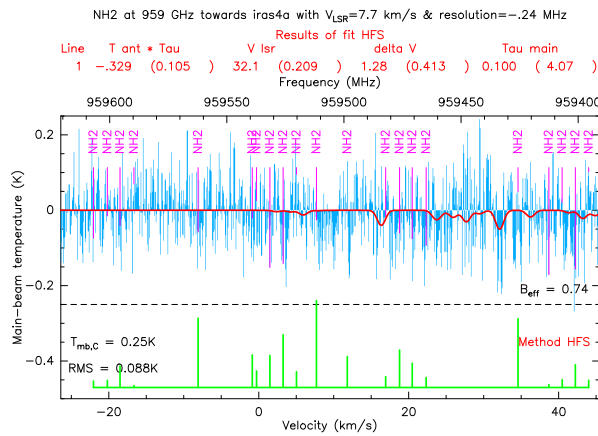


FIGURE E.9 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de $NH_2(o)$ à 959.5 GHz en direction de IRAS 4A. On montre ici une tentative d'ajustement avec la méthode HFS/GILDAS.

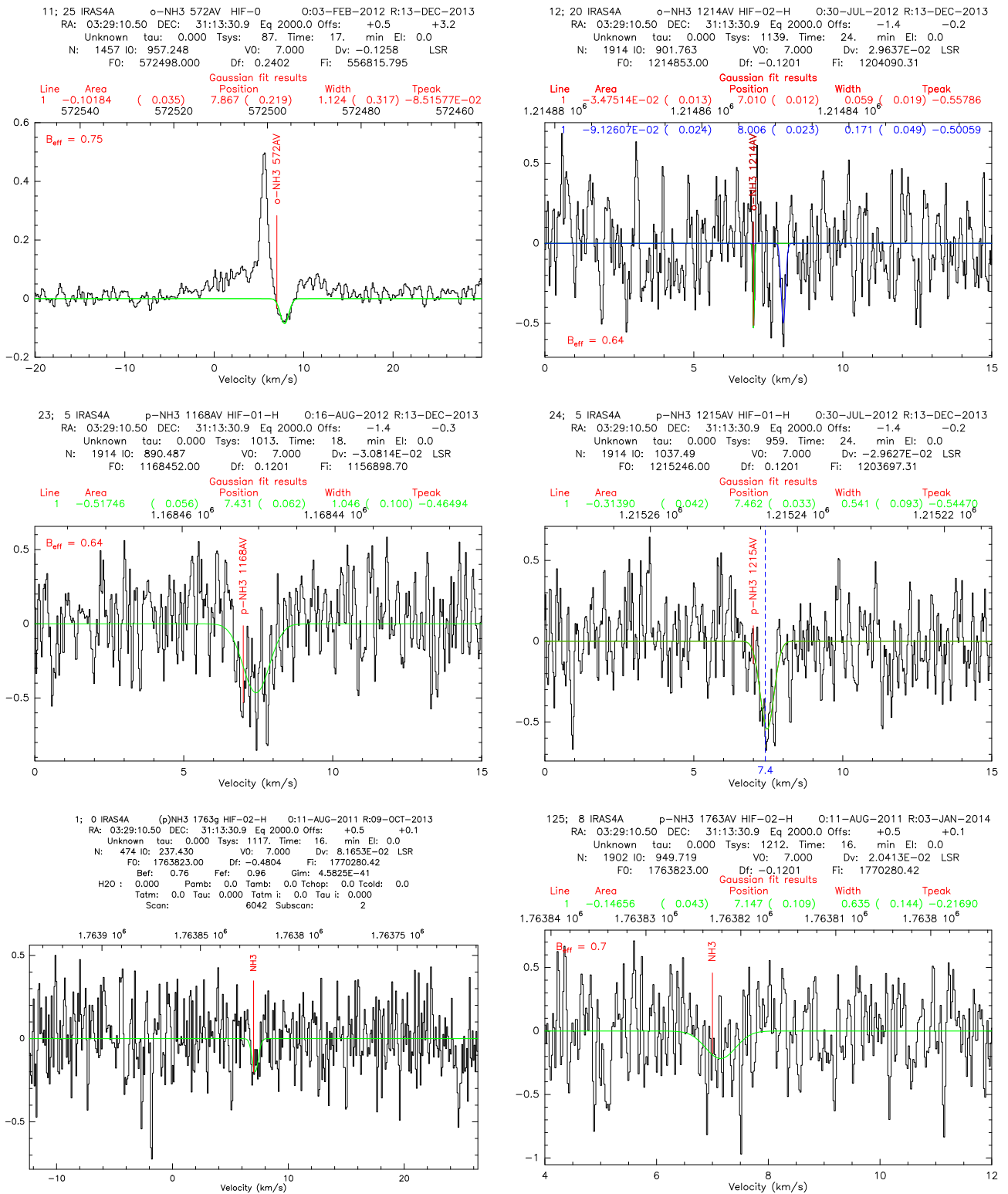
E.2.3 NH₃

FIGURE E.10 – Transitions de NH₃(o) à 572.5 GHz et 1214.9 GHz et de NH₃(p) à 1168.5, 1215.3, et 1763.8 GHz (de haut en bas respectivement) observées en direction de IRAS 4A. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

E.3 Iras 4B

E.3.1 NH

Fit HFS marche pas pour NH @ 946 GHz.

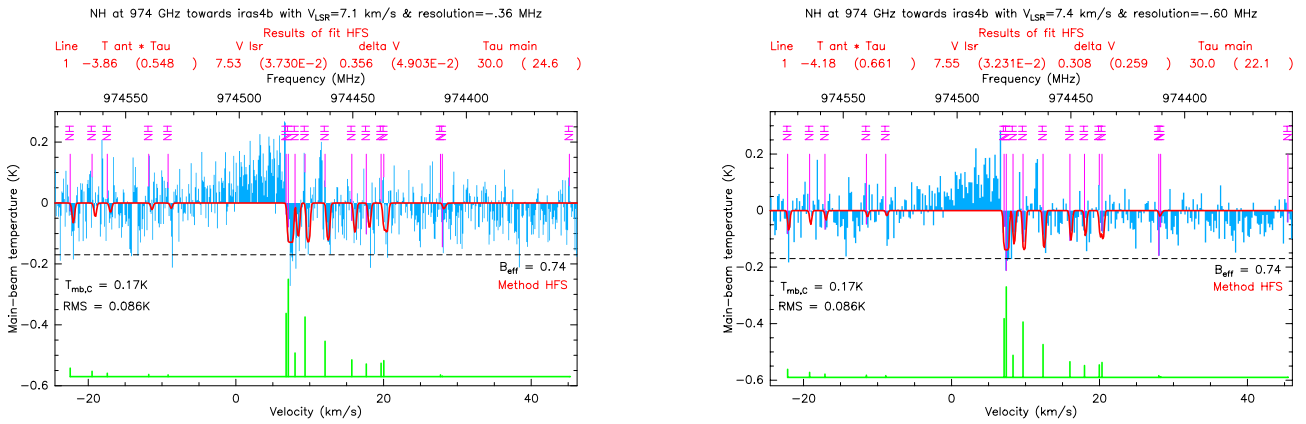


FIGURE E.11 – Multiplet hyperfin de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4B. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

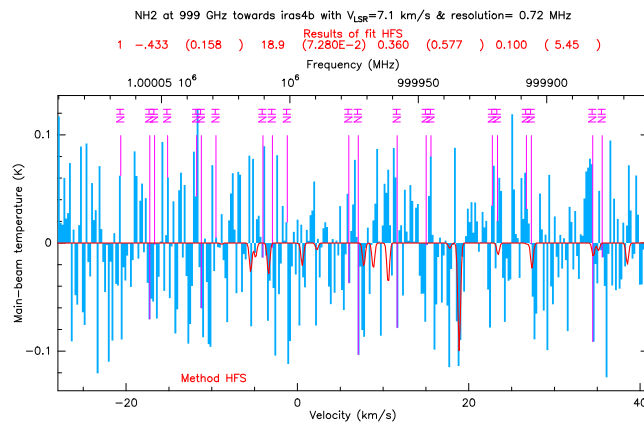


FIGURE E.12 – Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de IRAS 4B. Le spectre est ajusté avec la méthode GAUSS/GILDAS.

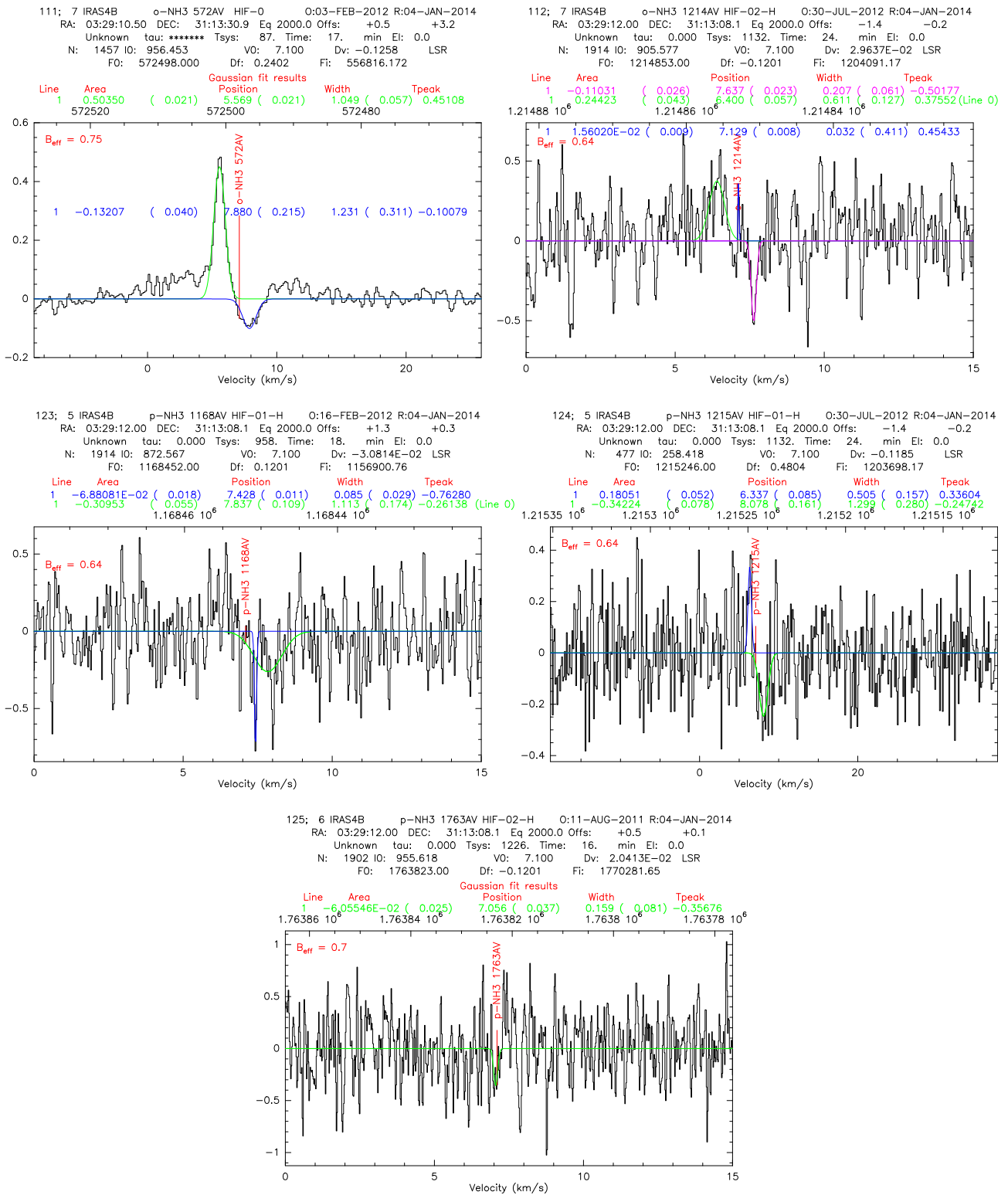
E.3.2 NH₃

FIGURE E.13 – Transitions de NH₃(o) à 572.5 GHz et 1214.9 GHz et de NH₃(p) à 1168.5, 1215.3, et 1763.8 GHz (de haut en bas respectivement) observées en direction de IRAS 4A. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

E.4 L483-mm

E.4.1 NH

Nous n'obtenons aucun résultat d'ajustement concluant pour le spectre de NH à 946 GHz en direction de cette source.

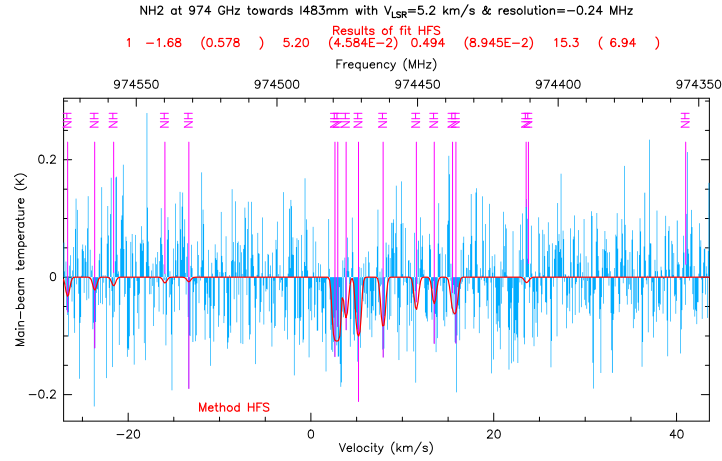


FIGURE E.14 – Multiplet hyperfin de NH à 974.5 GHz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L483-mm. Le spectre est ajusté avec la méthode GAUSS/GILDAS.

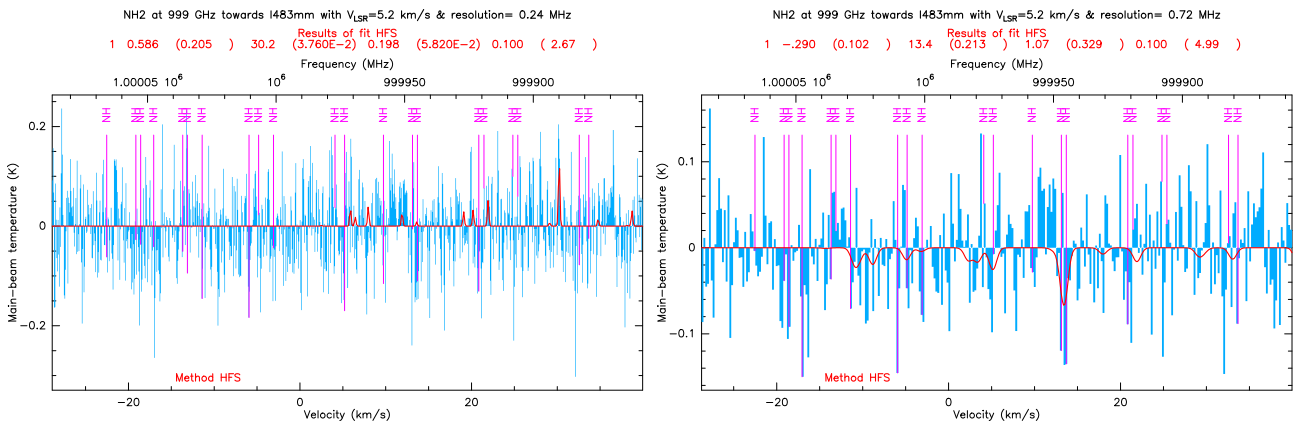


FIGURE E.15 – Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L483-mm. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

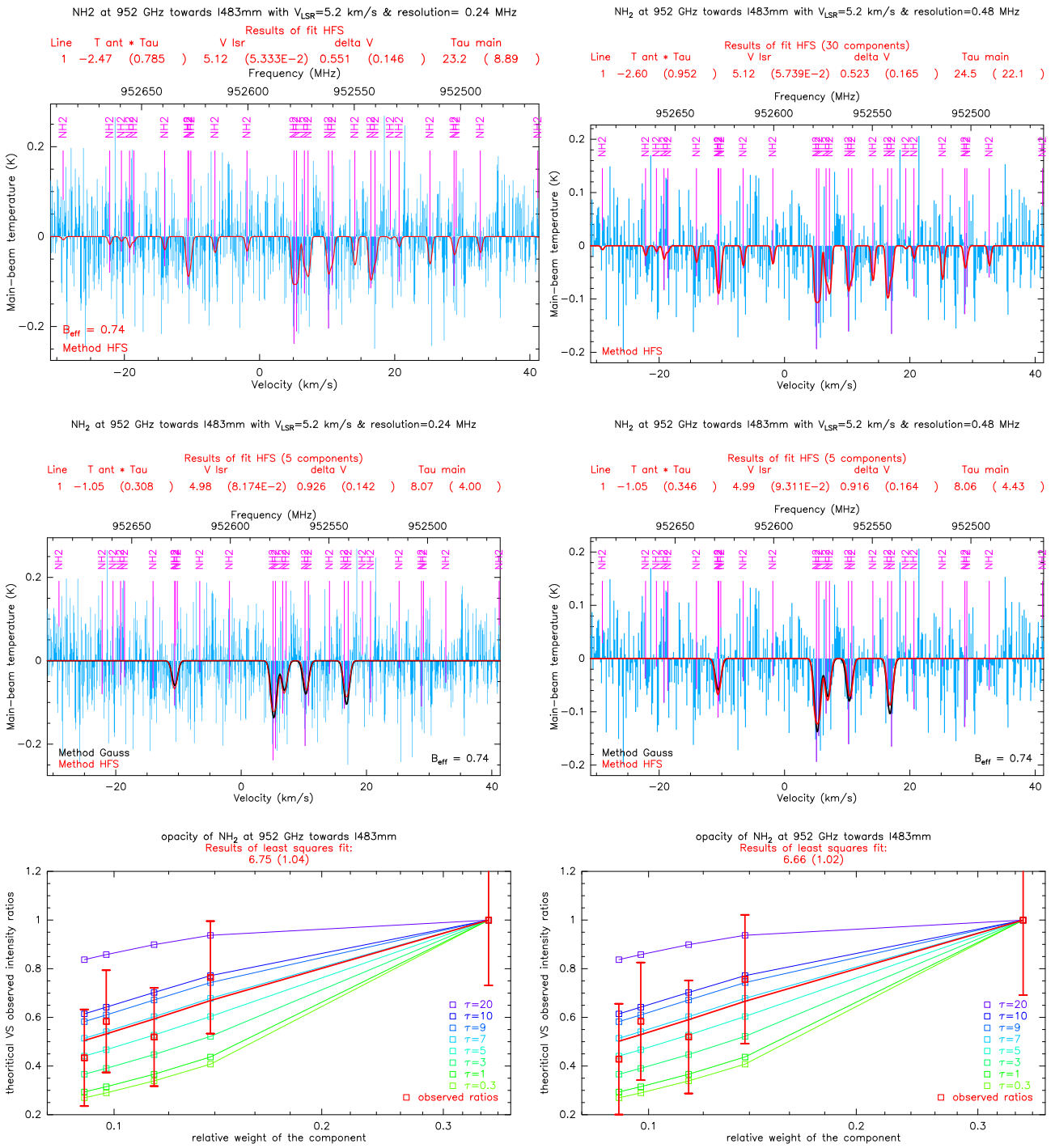
NH₂

FIGURE E.16 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH₂(o) à 952.5 GHz en direction de L483-mm pour deux résolutions : 0.12 MHz (à gauche) et 0.48 MHz (à droite). Les spectres sont ajustés avec la méthode HFS/GILDAS et a méthode GAUSS/GILDAS.

NH₃

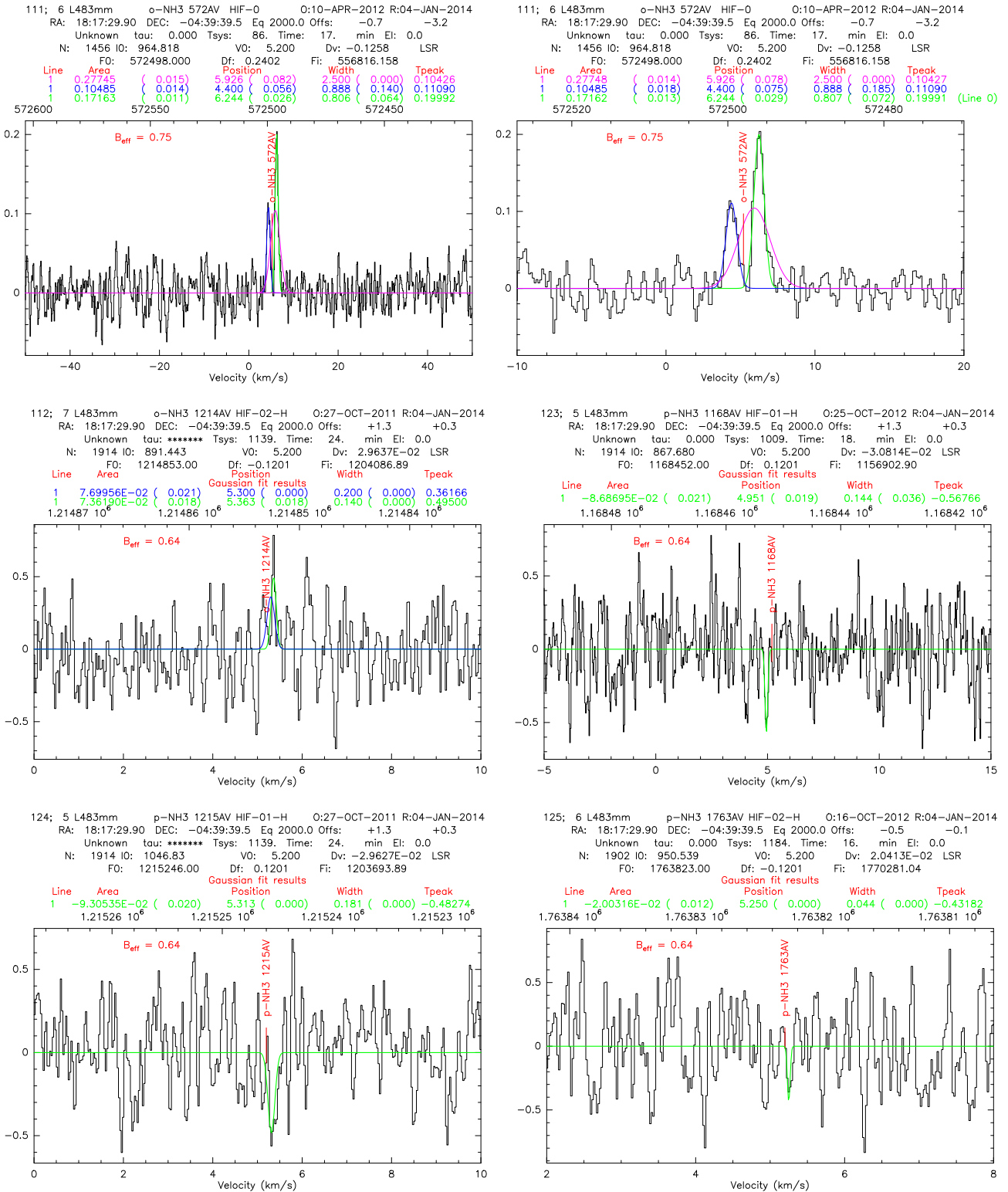


FIGURE E.17 – Transitions de NH₃(o) à 572.5 GHz et 1214.9 GHz et de NH₃(p) à 1168.5, 1215.3, et 1763.8 GHz (de haut en bas respectivement) observées en direction de L483-mm. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

E.5 L1448-mm

E.5.1 NH

Fit HFS marche pas pour NH @ 946 GHz.

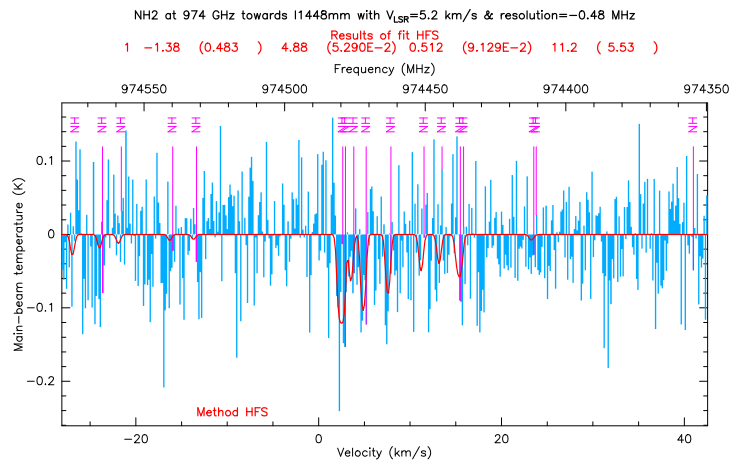


FIGURE E.18 – Multiplet hyperfin de NH à 974.5 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L483-mm. Le spectre est ajusté avec la méthode GAUSS/GILDAS.

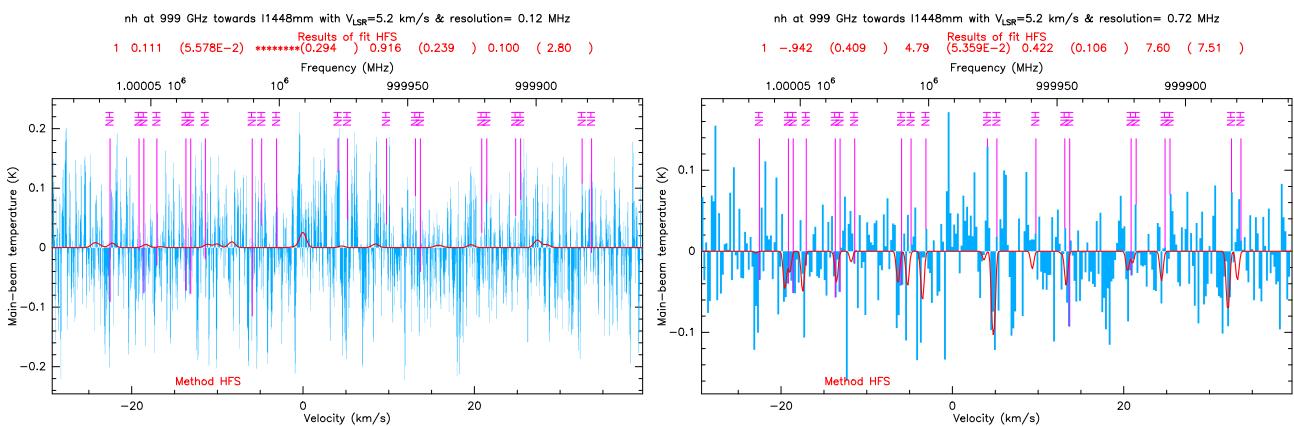


FIGURE E.19 – Multiplet hyperfin de NH à 1 THz pour la transition $N = 0 - 1$ en direction de L1448-mm. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

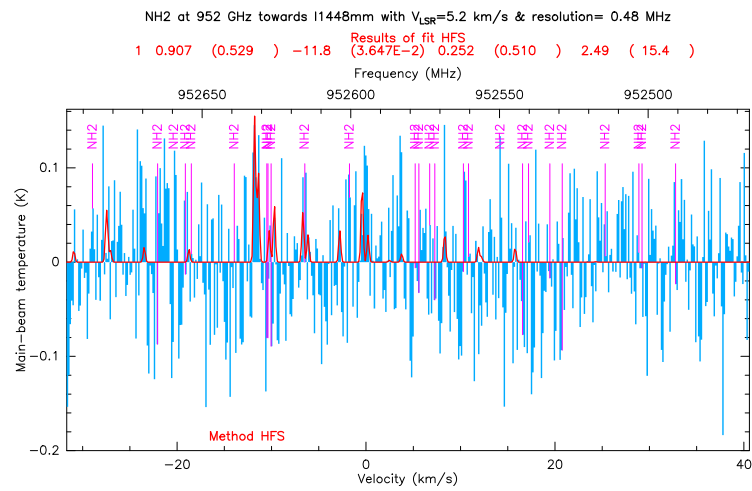
E.5.2 NH₂

FIGURE E.20 – Structure hyperfine de la transition $N = 0 - 1$ de NH₂(o) à 952.5 GHz en direction de L1448-mm pour une résolution de 0.48 MHz. Le spectre est ajusté avec la méthode HFS/GILDAS.

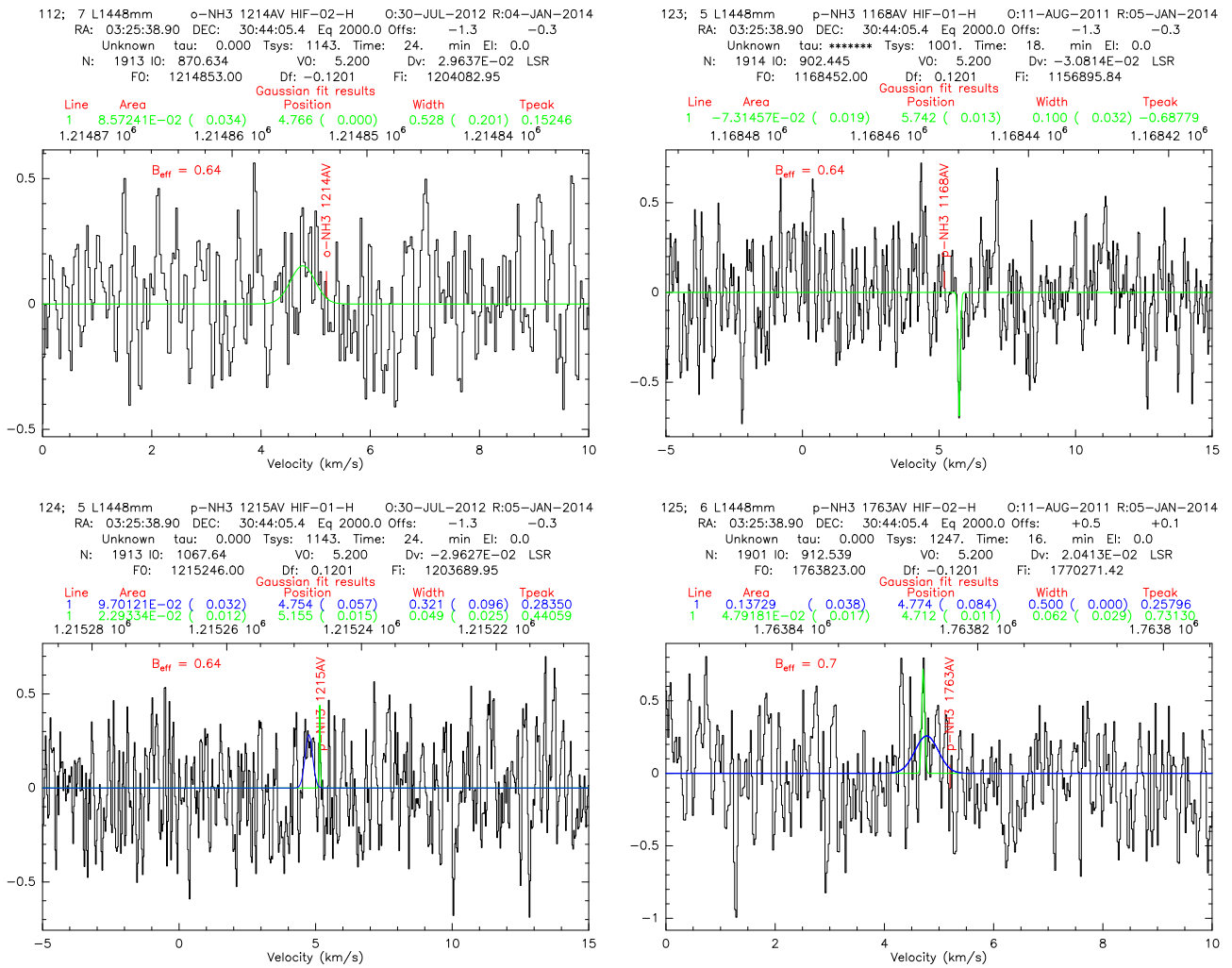
E.5.3 NH₃

FIGURE E.21 – Transitions de NH₃(o) à 572.5 GHz et 1214.9 GHz et de NH₃(p) à 1168.5, 1215.3, et 1763.8 GHz (de haut en bas respectivement) observées en direction de L1448-mm. Les spectres sont ajustés avec la méthode GAUSS/GILDAS.

Bibliographie

- Aannestad, P. A. 1973, *Ap. J. Supp.*, 25, 223
- Adams, F. C., Lada, C. J., & Shu, F. H. 1987, *ApJ*, 312, 788
- Adams, N. G., Herd, C. R., Geoghegan, M., Smith, D., & Canosa, A. 1991, *J. Chem. Phys.*, 94, 4852
- Adams, N. G., Molek, C. D., & McLain, J. L. 2009, *Journal of Physics Conference Series*, 192, 012004
- Adams, N. G. & Smith, D. 1984, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 61, 133
- Adams, N. G., Smith, D., & Clary, D. C. 1985, *ApJ*, 296, L31
- Adams, N. G., Smith, D., & Millar, T. J. 1984, *MNRAS*, 211, 857
- Adams, W. S. 1941, *ApJ*, 93, 11
- Adams, W. S. 1949, *ApJ*, 109, 354
- Agúndez, M. & Wakelam, V. 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8710
- Akyilmaz, M., Flower, D. R., Hily-Blant, P., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2007, *A&A*, 462, 221
- Allen, M. & Robinson, G. W. 1977, *ApJ*, 212, 396
- Alves, J., Lada, C. J., & Lada, E. A. 1999, *ApJ*, 515, 265
- Andersen, L. H., Heber, O., Kella, D., et al. 1996, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 4891
- André, P., Di Francesco, J., Ward-Thompson, D., et al. 2013, *ArXiv e-prints*
- André, P., Men'shchikov, A., Bontemps, S., et al. 2010, *A&A*, 518, L102
- André, P., Ward-Thompson, D., & Barsony, M. 1993, *ApJ*, 406, 122
- André, P., Ward-Thompson, D., & Barsony, M. 2000, *Protostars and Planets IV*, 59
- Anicich, V. G. 2003, *An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*, JPL Publication 03-19 (Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration), <http://trs-new.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/7981/1/03-2964.pdf>
- Anicich, V. G. & Huntress, Jr., W. T. 1986, *Ap. J. Supp.*, 62, 553
- Arnaud, P. 1993, *Cours de chimie physique* (Dunod)

- Arzoumanian, D., André, P., Didelon, P., et al. 2011, *A&A*, 529, L6
- Aspin, C., Sandell, G., & Russell, A. P. G. 1994, *A&AS*, 106, 165
- Asplund, M., Grevesse, N., Sauval, A. J., & Scott, P. 2009, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 47, 481
- Bachiller, R., Codella, C., Colomer, F., Liechti, S., & Walmsley, C. M. 1998, *A&A*, 335, 266
- Bacmann, A., Caux, E., Hily-Blant, P., et al. 2010, *A&A*, 521, L42
- Bacmann, A., Lefloch, B., Ceccarelli, C., et al. 2002, *A&A*, 389, L6
- Bacmann, A., Lefloch, B., Ceccarelli, C., et al. 2003, *ApJ*, 585, L55
- Bacmann, A., Taquet, V., Faure, A., Kahane, C., & Ceccarelli, C. 2012, *A&A*, 541, L12
- Barlow, M. J., Swinyard, B. M., Owen, P. J., et al. 2013, *Science*, 342, 1343
- Barlow, S. E. & Dunn, G. H. 1987, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 80, 227
- Barnard, E. E. 1919, *ApJ*, 49, 1
- Bates, D. 1982, *Royal Society of London Proceedings Series A*, 384, 289
- Bates, D. R. 1986, *ApJ*, 306, L45
- Bates, D. R. & Herbst, E. 1988, in *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 146, *Rate Coefficients in Astrochemistry*, ed. T. J. Millar & D. A. Williams, 41
- Bates, D. R. & Spitzer, Jr., L. 1951, *ApJ*, 113, 441
- Bel, N. & Leroy, B. 1989, *A&A*, 224, 206
- Belikov, A. N., Kharchenko, N. V., Piskunov, A. E., Schilbach, E., & Scholz, R.-D. 2002, *A&A*, 387, 117
- Bell, M. B., Feldman, P. A., Travers, M. J., et al. 1997, *ApJ*, 483, L61
- Ben Abdallah, D., Najar, F., Jaidane, N., Dumouchel, F., & Lique, F. 2012, *MNRAS*, 419, 2441
- Bergeat, A. 1999, *Chemical Physics Letters*, 308, 7
- Bergeat, A., Daranlot, J., Hickson, K. M., & Costes, M. 2012, in *EAS Publications Series*, Vol. 58, *EAS Publications Series*, 283–286
- Bergeat, A., Hickson, K. M., Daugey, N., Caubet, P., & Costes, M. 2009, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 8149
- Bergin, E. A. & Tafalla, M. 2007, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 45, 339
- Berteloite, C., Lara, M., Bergeat, A., et al. 2010, *Physical Review Letters*, 105, 203201
- Biver, N., Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., et al. 2012, *A&A*, 539, A68
- Black, J. H. & Dalgarno, A. 1977, *Ap. J. Supp.*, 34, 405
- Blackman, G. L., Brown, R. D., Godfrey, P. D., & Gunn, H. I. 1976, *Nature*, 261, 395

- Blake, G. A., van Dishoeck, E. F., Jansen, D. J., Groesbeck, T. D., & Mundy, L. G. 1994, *ApJ*, 428, 680
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., et al. 2000, *A&A*, 353, 1101
- Boger, G. I. & Sternberg, A. 2006, *ApJ*, 645, 314
- Bohlin, R. C., Savage, B. D., & Drake, J. F. 1978, *ApJ*, 224, 132
- Bok, B. J. 1948, *Harvard Observatory Monographs*, 7, 53
- Boley, A. C., Payne, M. J., Corder, S., et al. 2012, *ApJ*, 750, L21
- Boogert, A. C. A. & Ehrenfreund, P. 2004, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 309, *Astrophysics of Dust*, ed. A. N. Witt, G. C. Clayton, & B. T. Draine, 547
- Boogert, A. C. A., Huard, T. L., Cook, A. M., et al. 2011, *ApJ*, 729, 92
- Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., Lahuis, F., et al. 2004, *Ap. J. Supp.*, 154, 359
- Boss, A. P. & Myhill, E. A. 1995, *ApJ*, 451, 218
- Bottinelli, S., Boogert, A. C. A., Bouwman, J., et al. 2010, *ApJ*, 718, 1100
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Neri, R., et al. 2004, *ApJ*, 617, L69
- Bottinelli, S., Wakelam, V., Caux, E., et al. 2014, *MNRAS*, 441, 1964
- Bowyer, C. S., Field, G. B., & Mack, J. E. 1968, *Nature*, 217, 32
- Brown, P. D. & Charnley, S. B. 1990, *MNRAS*, 244, 432
- Brown, P. D., Charnley, S. B., & Millar, T. J. 1988, *MNRAS*, 231, 409
- Brown, R. D. & Rice, E. H. N. 1986, *MNRAS*, 223, 405
- Buhl, D. & Snyder, L. E. 1970, *Nature*, 228, 267
- Buhl, D. & Snyder, L. E. 1973, *ApJ*, 180, 791
- Butner, H. M., Charnley, S. B., Ceccarelli, C., et al. 2007, *ApJ*, 659, L137
- Byrne, G. D. & Hindmarsh, A. C. 1987, *Journal of Computational Physics*, 70, 1
- Cambrésy, L. 1999, *A&A*, 345, 965
- Cami, J., Bernard-Salas, J., Peeters, E., & Malek, S. E. 2010, *Science*, 329, 1180
- Campbell, D. B. 2002, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 278, *Single-Dish Radio Astronomy : Techniques and Applications*, ed. S. Stanimirovic, D. Altschuler, P. Goldsmith, & C. Salter, 81–90
- Carruthers, G. R. 1970, *ApJ*, 161, L81
- Carter, M., Lazareff, B., Maier, D., et al. 2012, *A&A*, 538, A89
- Cartledge, S. I. B., Lauroesch, J. T., Meyer, D. M., & Sofia, U. J. 2004, *ApJ*, 613, 1037
- Carty, D., Goddard, A., Kahler, S., Sims, I., & Smith, I. 2006, *J. Phys. Chem. A*, 110, 3101

- Casali, M. M., Eiroa, C., & Duncan, W. D. 1993, *A&A*, 275, 195
- Caselli, P., Benson, P. J., Myers, P. C., & Tafalla, M. 2002, *ApJ*, 572, 238
- Caselli, P., Walmsley, C. M., Tafalla, M., Dore, L., & Myers, P. C. 1999, *ApJ*, 523, L165
- Caselli, P., Walmsley, C. M., Terzieva, R., & Herbst, E. 1998, *ApJ*, 499, 234
- Castets, A., Ceccarelli, C., Loinard, L., Caux, E., & Lefloch, B. 2001, *A&A*, 375, 40
- Caux, E., Kahane, C., Castets, A., et al. 2011, *A&A*, 532, A23
- Cazaux, S., Caselli, P., Tielens, A. G. G. M., LeBourlot, J., & Walmsley, M. 2005, *Journal of Physics Conference Series*, 6, 155
- Cazaux, S., Morisset, S., Spaans, M., & Allouche, A. 2011, *A&A*, 535, A27
- Cazaux, S. & Tielens, A. G. G. M. 2004, *ApJ*, 604, 222
- Cazaux, S., Tielens, A. G. G. M., Ceccarelli, C., et al. 2003, *ApJ*, 593, L51
- Ceccarelli, C. 2004, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 323, *Star Formation in the Interstellar Medium : In Honor of David Hollenbach*, ed. D. Johnstone, F. C. Adams, D. N. C. Lin, D. A. Neufeld, & E. C. Ostriker, 195
- Ceccarelli, C., Bacmann, A., Boogert, A., et al. 2010, *A&A*, 521, L22
- Ceccarelli, C., Castets, A., Caux, E., et al. 2000a, *A&A*, 355, 1129
- Ceccarelli, C., Castets, A., Loinard, L., Caux, E., & Tielens, A. G. G. M. 1998, *A&A*, 338, L43
- Ceccarelli, C., Loinard, L., Castets, A., Tielens, A. G. G. M., & Caux, E. 2000b, *A&A*, 357, L9
- Cecchi-Pestellini, C. & Aiello, S. 1992, *MNRAS*, 258, 125
- Cernicharo, J., Bachiller, R., & Duvert, G. 1985, *A&A*, 149, 273
- Cernicharo, J. & Guélin, M. 1996, *A&A*, 309, L27
- Cernicharo, J., Guélin, M., Agúndez, M., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2008, *ApJ*, 688, L83
- Cernicharo, J., Kahane, C., Gomez-Gonzalez, J., & Guélin, M. 1986, *A&A*, 164, L1
- Cernicharo, J., Tercero, B., Fuente, A., et al. 2013, *ApJ*, 771, L10
- Cernis, K. 1990, *Astroph. & Sp. Sc.*, 166, 315
- Cernis, K. 1993, *Baltic Astronomy*, 2, 214
- Chandler, C. J., Brogan, C. L., Shirley, Y. L., & Loinard, L. 2005, *ApJ*, 632, 371
- Charnley, S. B., Dyson, J. E., Hartquist, T. W., & Williams, D. A. 1988, *MNRAS*, 235, 1257
- Charnley, S. B. & Rodgers, S. D. 2002, *ApJ*, 569, L133
- Chastaing, D., Le Picard, S. D., & Sims, I. R. 2000, *J. Chem. Phys.*, 112, 8466

- Chehrouri, M., Fillion, J.-H., Chaabouni, H., et al. 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics* (Incorporating Faraday Transactions), 13, 2172
- Chen, J., hui Zhang, Y., & chun Zhou, T. 1998, *Chinese Astronomy and Astrophysics*, 22, 113
- Chesnavich, W. J., Su, T., & Bowers, M. T. 1980, *J. Chem. Phys.*, 72, 2641
- Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. 1968, *Physical Review Letters*, 21, 1701
- Chiar, J. E., Pendleton, Y. J., Allamandola, L. J., et al. 2011, *ApJ*, 731, 9
- Chièze, J.-P., Pineau des Forets, G., & Herbst, E. 1991, *ApJ*, 373, 110
- Choi, M. 2009, *ApJ*, 705, 1730
- Clark, P. C., Glover, S. C. O., Klessen, R. S., & Bonnell, I. A. 2012, *MNRAS*, 424, 2599
- Clary, D. C. 1985, *Molecular Physics*, 54, 605
- Clary, D. C. 1990, *Annual Review of Physical Chemistry*, 41, 61
- Clary, D. C. & Henshaw, J. P. 1987, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 80, 31
- Comito, C. & Schilke, P. 2002, *A&A*, 395, 357
- Coutens, A., Jorgensen, J. K., Persson, M. V., et al. 2014, *ApJ*, 792, L5
- Coutens, A., Vastel, C., Caux, E., et al. 2012, *A&A*, 539, A132
- Coutens, A., Vastel, C., Cazaux, S., et al. 2013, *A&A*, 553, A75
- Crabtree, K. N., Indriolo, N., Kreckel, H., Tom, B. A., & McCall, B. J. 2011, *ApJ*, 729, 15
- Crapsi, A., Caselli, P., Walmsley, M. C., & Tafalla, M. 2007, *A&A*, 470, 221
- Cravens, T. E. & Dalgarno, A. 1978, *ApJ*, 219, 750
- Crawford, I. A. & Williams, D. A. 1997, *MNRAS*, 291, L53
- Creighan, S. C., Perry, J. S. A., & Price, S. D. 2006, *J. Chem. Phys.*, 124, 114701
- Crimier, N., Ceccarelli, C., Maret, S., et al. 2010, *ArXiv e-prints*
- Crutcher, R. M. 2012, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 50, 29
- Curiel, S., Rodriguez, L. F., Moran, J. M., & Canto, J. 1993, *ApJ*, 415, 191
- Dalgarno, A. 2006, *Proceedings of the National Academy of Science*, 103, 12269
- Dalgarno, A. & Black, J. H. 1976, *Reports on Progress in Physics*, 39, 573
- Dalgarno, A., Black, J. H., & Weisheit, J. C. 1973a, *Astrophys. Lett.*, 14, 77
- Dalgarno, A. & McCray, R. A. 1973, *ApJ*, 181, 95
- Dalgarno, A., Oppenheimer, M., & Berry, R. S. 1973b, *ApJ*, 183, L21

- Daniel, F., Dubernet, M.-L., Meuwly, M., Cernicharo, J., & Pagani, L. 2005, MNRAS, 363, 1083
- Daranlot, J. 2012, PhD thesis, Université de Bordeaux
- Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., et al. 2012, Proceedings of the National Academy of Science, 109, 10233
- Daranlot, J., Hu, X., Xie, C., et al. 2013, Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions), 15, 13888
- Daranlot, J., Jorfi, M., Xie, C., et al. 2011, Science, 334, 1538
- Davis, C. J., Matthews, H. E., Ray, T. P., Dent, W. R. F., & Richer, J. S. 1999, MNRAS, 309, 141
- de Graauw, T., Helmich, F. P., Phillips, T. G., et al. 2010, A&A, 518, L6
- De Luca, M., Gupta, H., Neufeld, D., et al. 2012, ApJ, 751, L37
- de Zeeuw, P. T., Hoogerwerf, R., de Bruijne, J. H. J., Brown, A. G. A., & Blaauw, A. 1999, Astron.J., 117, 354
- D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Baas, F., & Greenberg, J. M. 1982, A&A, 109, L12
- D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., & Greenberg, J. M. 1985, A&A, 152, 130
- Di Francesco, J., Johnstone, D., Kirk, H., MacKenzie, T., & Ledwosinska, E. 2008, Ap. J. Supp., 175, 277
- Dionatos, O., Jorgensen, J. K., Teixeira, P. S., Güdel, M., & Bergin, E. 2014, A&A, 563, A28
- Dionatos, O., Nisini, B., Codella, C., & Giannini, T. 2010, A&A, 523, A29
- Dislaire, V., Hily-Blant, P., Faure, A., et al. 2012, A&A, 537, A20
- Dos Santos, S. F., Kokoouline, V., & Greene, C. H. 2007, J. Chem. Phys., 127, 124309
- Douglas, A. E. & Herzberg, G. 1941, ApJ, 94, 381
- Draine, B. T. 2003, Annu. Rev. Astron. Astrophys., 41, 241
- Draine, B. T. 2011, *Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium* (Princeton University Press)
- Draine, B. T. & Li, A. 2007, ApJ, 657, 810
- Draine, B. T., Roberge, W. G., & Dalgarno, A. 1983, ApJ, 264, 485
- Drossart, P., Maillard, J.-P., Caldwell, J., et al. 1989, Nature, 340, 539
- Duff, J. W. & Sharma, R. D. 1996, Geophysical Research Letters, 23, 2777
- Dulieu, F., Congiu, E., Noble, J., et al. 2013, Scientific Reports, 3
- Dumouchel, F., Klos, J., & Lique, F. 2011, Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions), 13, 8204

- Dumouchel, F., Kłos, J., Toboła, R., et al. 2012, *J. Chem. Phys.*, 137, 114306
- Dutrey, A., Henning, T., Guilloteau, S., et al. 2007, *A&A*, 464, 615
- Dzib, S., Loinard, L., Mioduszewski, A. J., et al. 2010, *ApJ*, 718, 610
- Eiroa, C. & Casali, M. M. 1989, *A&A*, 223, L17
- Eiroa, C. & Casali, M. M. 1992, *A&A*, 262, 468
- Eiroa, C., Djupvik, A. A., & Casali, M. M. 2008, *The Serpens Molecular Cloud* (Handbook of Star Forming Regions, Volume II : The Southern Sky ASP Monograph Publications, ed. Reipurth, B.), 693
- Eiroa, C., Torrelles, J. M., Curiel, S., & Djupvik, A. A. 2005, *Astron.J.*, 130, 643
- Engargiola, G. & Plambeck, R. L. 1999, in *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, ed. V. Ossenkopf, J. Stutzki, & G. Winnewisser, 291
- Enoch, M. L., Corder, S., Dunham, M. M., & Duchêne, G. 2009, *ApJ*, 707, 103
- Falgarone, E., Puget, J.-L., & Perault, M. 1992, *A&A*, 257, 715
- Falgarone, E., Troland, T. H., Crutcher, R. M., & Paubert, G. 2008, *A&A*, 487, 247
- Faure, A., Hily-Blant, P., Le Gal, R., Rist, C., & Pineau des Forêts, G. 2013, *ApJ*, 770, L2
- Faure, A. & Lique, F. 2012, *MNRAS*, 425, 740
- Faure, A., Rist, C., & Valiron, P. 1999, *A&A*, 348, 972
- Faure, A., Vuitton, V., Thissen, R., & Wiesenfeld, L. 2009, *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 13694
- Faure, A., Vuitton, V., Thissen, R., Wiesenfeld, L., & Dutuit, O. 2010, *Faraday Discussions*, 147, 337
- Faure, A., Wiesenfeld, L., & Valiron, P. 2000, *Chemical Physics*, 254, 49
- Ferrière, K. M. 2001, *Reviews of Modern Physics*, 73, 1031
- Field, G. B., Goldsmith, D. W., & Habing, H. J. 1969, *ApJ*, 155, L149
- Field, G. B. & Hitchcock, J. L. 1966, *ApJ*, 146, 1
- Florescu-Mitchell, A. I. & Mitchell, J. B. A. 2006, *Physics Reports*, 430, 277
- Flower, D. R., Pineau des Forets, G., & Hartquist, T. W. 1985, *MNRAS*, 216, 775
- Flower, D. R., Pineau-Des-Forets, G., Roueff, E., & Hartquist, T. W. 1986, in *Interstellar Processes : Abstracts of Contributed Papers*, ed. D. J. Hollenbach & H. A. Thronson, Jr., 71–72
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2005, *A&A*, 436, 933
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006a, *A&A*, 456, 215
- Flower, D. R., Pineau des Forêts, G., & Walmsley, C. M. 2006b, *A&A*, 449, 621

- Fraser, H. J., Collings, M. P., McCoustra, M. R. S., & Williams, D. A. 2001, MNRAS, 327, 1165
- Fukutani, K. & Sugimoto, T. 2013, Progress In Surface Science, 88, 279
- Gamallo, P., Martínez, R., Sayós, R., & González, M. 2010, J. Chem. Phys., 132, 144304
- Garrod, R., Park, I. H., Caselli, P., & Herbst, E. 2006a, Faraday Discussions, 133, 51
- Garrod, R. T., Wakelam, V., & Herbst, E. 2007, A&A, 467, 1103
- Garrod, R. T., Williams, D. A., Hartquist, T. W., Rawlings, J. M. C., & Viti, S. 2005a, MNRAS, 362, 749
- Garrod, R. T., Williams, D. A., Hartquist, T. W., Rawlings, J. M. C., & Viti, S. 2005b, MNRAS, 356, 654
- Garrod, R. T., Williams, D. A., & Rawlings, J. M. C. 2006b, MNRAS, 373, 577
- Gear, C. W. 1971, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations (Englewood Cliffs, N.J. : Prentice Hall)
- Geballe, T. R. & Oka, T. 1996, Nature, 384, 334
- Geiss, J. & Bochsler, P. 1982, Geochimica Cosmochimica Acta, 46, 529
- Geppert, W. D. & Larsson, M. 2008, Molecular Physics, 106, 2199
- Geppert, W. D., Thomas, R., Semaniak, J., et al. 2004, ApJ, 609, 459
- Geppert, W. D., Thomas, R. D., Ehlerding, A., et al. 2005, Journal of Physics Conference Series, 4, 26
- Gerin, M., Goicoechea, J. R., Pety, J., & Hily-Blant, P. 2009, A&A, 494, 977
- Gerlich, D. 1993, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(13), 2199
- Gerlich, D. 2008, *Low temperatures and cold molecules*, i. Smith edn. (Imperial College Press), 121–174
- Gerlich, D. & Horning, S. 1992, Chemical Reviews, 92, 1509
- Gerola, H. & Glassgold, A. E. 1978, Ap. J. Supp., 37, 1
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., et al. 2000, ApJ, 536, 347
- Giovannetti, P., Caux, E., Nadeau, D., & Monin, J.-L. 1998, A&A, 330, 990
- Glover, S. C. O. & Clark, P. C. 2012, MNRAS, 421, 9
- Glover, S. C. O. & Clark, P. C. 2014, MNRAS, 437, 9
- Glover, S. C. O., Federrath, C., Mac Low, M.-M., & Klessen, R. S. 2010, MNRAS, 404, 2
- Goicoechea, J. R., Cernicharo, J., Karska, A., et al. 2012, A&A, 548, A77
- Goicoechea, J. R., Pety, J., Gerin, M., Hily-Blant, P., & Le Bourlot, J. 2009, A&A, 498, 771
- Goicoechea, J. R., Rodríguez-Fernández, N. J., & Cernicharo, J. 2004, ApJ, 600, 214

- Goldsmith, P. F., Heyer, M., Narayanan, G., et al. 2008, *ApJ*, 680, 428
- Goldsmith, P. F. & Li, D. 2005, *ApJ*, 622, 938
- Gottlieb, C. A., Gottlieb, E. W., & Thaddeus, P. 1986, *A&A*, 164, L5
- Gottlieb, C. A., Gottlieb, E. W., Thaddeus, P., & Kawamura, H. 1983, *ApJ*, 275, 916
- Gould, R. J. & Salpeter, E. E. 1963, *ApJ*, 138, 393
- Graedel, T. E., Langer, W. D., & Frerking, M. A. 1982, *Ap. J. Supp.*, 48, 321
- Graninger, D. M., Herbst, E., Öberg, K. I., & Vasyunin, A. I. 2014, *ApJ*, 787, 74
- Grassi, T., Bovino, S., Gianturco, F. A., Baiocchi, P., & Merlin, E. 2012, *MNRAS*, 425, 1332
- Gredel, R., Lepp, S., & Dalgarno, A. 1987, *ApJ*, 323, L137
- Gredel, R., Lepp, S., Dalgarno, A., & Herbst, E. 1989, *ApJ*, 347, 289
- Green, S. & Herbst, E. 1979, *ApJ*, 229, 121
- Greve, A., Kramer, C., & Wild, W. 1998, *A&AS*, 133, 271
- Grussie, F., Berg, M. H., Crabtree, K. N., et al. 2012, *ApJ*, 759, 21
- Guélin, M., Green, S., & Thaddeus, P. 1978, *ApJ*, 224, L27
- Guélin, M. & Thaddeus, P. 1977, *ApJ*, 212, L81
- Haffner, L. M., Reynolds, R. J., & Tufte, S. L. 1999, *ApJ*, 523, 223
- Hama, T. & Watanabe, N. 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8783
- Han, J. L. & Zhang, J. S. 2007, *A&A*, 464, 609
- Harada, N., Herbst, E., & Wakelam, V. 2010, *ApJ*, 721, 1570
- Hartmann, L., Ballesteros-Paredes, J., & Bergin, E. A. 2001, *ApJ*, 562, 852
- Hartquist, T. W., Dalgarno, A., & Oppenheimer, M. 1980, *ApJ*, 236, 182
- Harvey, P., Merín, B., Huard, T. L., et al. 2007, *ApJ*, 663, 1149
- Haschick, A. D., Moran, J. M., Rodriguez, L. F., et al. 1980, *ApJ*, 237, 26
- Hashizume, K., Chaussidon, M., Marty, B., & Robert, F. 2000, *Science*, 290, 1142
- Hassel, G. E., Herbst, E., & Bergin, E. A. 2010, *A&A*, 515, A66
- Hennebelle, P. & Falgarone, E. 2012, *Astronomy and Astrophysics Review*, 20, 55
- Herbig, G. H. 1962, *Advances in Astronomy and Astrophysics*, 1, 47
- Herbig, G. H. & Jones, B. F. 1983, *Astron.J.*, 88, 1040
- Herbst, E. 1988, in *Reviews in Modern Astronomy*, Vol. 1, *Reviews in Modern Astronomy*, ed. G. Klare, 114–138
- Herbst, E. 1994, *Chemical Physics Letters*, 222, 297

- Herbst, E. 2000, in Royal Society of London Philosophical Transactions Series A, Vol. 358, Astronomy, physics and chemistry of H^+_3 , 2523
- Herbst, E. 2006, in Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics e.d. G. W. F. Drake (New York : Springer)
- Herbst, E., Adams, N. G., & Smith, D. 1983, ApJ, 269, 329
- Herbst, E., Defrees, D. J., & McLean, A. D. 1987, ApJ, 321, 898
- Herbst, E., Defrees, D. J., Talbi, D., Pauzat, F., & Koch, W. 1991, J. Chem. Phys., 94, 7842
- Herbst, E. & Klemperer, W. 1973, ApJ, 185, 505
- Herbst, E. & Klemperer, W. 1974, ApJ, 188, 255
- Herbst, E. & Leung, C. M. 1986, ApJ, 310, 378
- Herbst, E. & Leung, C. M. 1989, Ap. J. Supp., 69, 271
- Herbst, E., Terzieva, R., & Talbi, D. 2000, Monthly Notices of The Royal Astronomical Society, 311, 869
- Herbst, E. & van Dishoeck, E. F. 2009, Annu. Rev. Astron. Astrophys., 47, 427
- Herschel, W. 1785, Royal Society of London Philosophical Transactions Series I, 75, 213
- Herzberg, G. 1967, Trans. R. Soc. Can., 5, 3
- Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A., & Watanabe, N. 2011, Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions), 13, 15798
- Hily-Blant, P., Bonal, L., Faure, A., & Quirico, E. 2013a, Icarus, 223, 582
- Hily-Blant, P., Falgarone, E., & Pety, J. 2008a, A&A, 481, 367
- Hily-Blant, P., Falgarone, E., Pineau Des Forêts, G., & Phillips, T. G. 2004, Astroph. & Sp. Sc., 292, 285
- Hily-Blant, P., Maret, S., Bacmann, A., et al. 2010a, A&A, 521, L52
- Hily-Blant, P., Pineau des Forêts, G., Faure, A., Le Gal, R., & Padovani, M. 2013b, A&A, 557, A65
- Hily-Blant, P., Walmsley, M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. 2008b, A&A, 480, L5
- Hily-Blant, P., Walmsley, M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. 2010b, A&A, 513, A41
- Hindmarsh, A. C. 1983, in Scientific Computing, Vol. 1 of IMACS Transactions on Scientific Computation, *ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers* (R. S. Stepleman et al. (eds.), North-Holland, Amsterdam), pp. 55–64
- Hirota, T., Bushimata, T., Choi, Y. K., et al. 2008, PASJ, 60, 37
- Hirota, T., Honma, M., Imai, H., et al. 2011, PASJ, 63, 1
- Hirota, T., Ohishi, M., & Yamamoto, S. 2009, ApJ, 699, 585

- Hirota, T., Yamamoto, S., Mikami, H., & Ohishi, M. 1998, *ApJ*, 503, 717
- Ho, P. T. P. & Townes, C. H. 1983, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 21, 239
- Hodapp, K. W. 1999, *Astron.J.*, 118, 1338
- Hogerheijde, M. R., van Dishoeck, E. F., Salverda, J. M., & Blake, G. A. 1999, *ApJ*, 513, 350
- Hogness, T. R. & Lunn, E. G. 1925, *Physical Review*, 26, 44
- Hollenbach, D., Kaufman, M. J., Bergin, E. A., & Melnick, G. J. 2009, *ApJ*, 690, 1497
- Hollenbach, D. & Salpeter, E. E. 1970, *J. Chem. Phys.*, 53, 79
- Hollenbach, D. & Salpeter, E. E. 1971, *ApJ*, 163, 155
- Hollenbach, D. J. & Tielens, A. G. G. M. 1997, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 35, 179
- Hollenbach, D. J. & Tielens, A. G. G. M. 1999, *Reviews of Modern Physics*, 71, 173
- Honvault, P., Jorfi, M., González-Lezana, T., Faure, A., & Pagani, L. 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 13, 19089
- Honvault, P., Jorfi, M., González-Lezana, T., Faure, A., & Pagani, L. 2012, *Physical Review Letters*, 108, 109903
- Hornekær, L., Baurichter, A., Petrunin, V. V., Field, D., & Luntz, A. C. 2003, *Science*, 302, 1943
- Hugo, E., Asvany, O., & Schlemmer, S. 2009, *J. Chem. Phys.*, 130, 164302
- Huntress, Jr., W. T. 1977, *Ap. J. Supp.*, 33, 495
- Hurt, R. L. & Barsony, M. 1996, *ApJ*, 460, L45
- Iglesias, E. R. & Silk, J. 1978, *ApJ*, 226, 851
- Indriolo, N. & McCall, B. J. 2013, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7763
- Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Arpigny, C., & Zucconi, J.-M. 2009, *Earth Moon and Planets*, 105, 167
- Jenkins, E. B. 2009, *ApJ*, 700, 1299
- Jenkins, E. B. & Meloy, D. A. 1974, *ApJ*, 193, L121
- Jennings, R. E., Cameron, D. H. M., Cudlip, W., & Hirst, C. J. 1987, *MNRAS*, 226, 461
- Jensen, M. J., Bilodeau, R. C., Safvan, C. P., et al. 2000, *ApJ*, 543, 764
- Jijina, J., Myers, P. C., & Adams, F. C. 1999, *Ap. J. Supp.*, 125, 161
- Johnstone, D. & Bally, J. 1999, *ApJ*, 510, L49
- Jorfi, M. 2010, PhD thesis, Université de Franche comté
- Jorfi, M. & Honvault, P. 2009a, *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 2316
- Jorfi, M. & Honvault, P. 2009b, *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 10648

- Jorfi, M., Honvault, P., & Halvick, P. 2009, *Chemical Physics Letters*, 471, 65
- Jorgensen, J. K., Bourke, T. L., Myers, P. C., et al. 2007, *ApJ*, 659, 479
- Jorgensen, J. K., Bourke, T. L., Nguyen Luong, Q., & Takakuwa, S. 2011, *A&A*, 534, A100
- Jorgensen, J. K., Hogerheijde, M. R., Blake, G. A., et al. 2004a, *A&A*, 415, 1021
- Jorgensen, J. K., Hogerheijde, M. R., van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., & Schöier, F. L. 2004b, *A&A*, 413, 993
- Jorgensen, J. K., Schöier, F. L., & van Dishoeck, E. F. 2004c, *A&A*, 416, 603
- Jorgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., Visser, R., et al. 2009, *A&A*, 507, 861
- Jura, M. 1974, *ApJ*, 191, 375
- Jura, M. 1975, *ApJ*, 197, 575
- Kaas, A. A. 1999, *Astron.J.*, 118, 558
- Kaas, A. A., Olofsson, G., Bontemps, S., et al. 2004, *A&A*, 421, 623
- Kalberla, P. M. W. & Kerp, J. 2009, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 47, 27
- Kalugina, Y., Lique, F., & Klos, J. 2012, *MNRAS*, 422, 812
- Karska, A., Herczeg, G. J., van Dishoeck, E. F., et al. 2013, *A&A*, 552, A141
- Kennicutt, R. C. & Evans, N. J. 2012, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 50, 531
- Klaus, T., Takano, S., & Winnewisser, G. 1997, *A&A*, 322, L1
- Klemperer, W. 1970, *Nature*, 227, 1230
- Knauth, D. C., Andersson, B.-G., McCandliss, S. R., & Warren Moos, H. 2004, *Nature*, 429, 636
- Knee, L. B. G. & Sandell, G. 2000, *A&A*, 361, 671
- Kramers, H. A. & Ter Haar, D. 1946, *Bull. Astr. Inst. Netherlands*, 10, 137
- Kraus, J. 1988, *Radio astronomy*, Vol. 76 (Cygnus-Quasar Books), 457
- Kristensen, L. E., van Dishoeck, E. F., Bergin, E. A., et al. 2012, *A&A*, 542, A8
- Kristensen, L. E., Visser, R., van Dishoeck, E. F., et al. 2010, *A&A*, 521, L30
- Kuiper, R., Klahr, H., Beuther, H., & Henning, T. 2011, *ApJ*, 732, 20
- Kutner, M. L. & Ulich, B. L. 1981, *ApJ*, 250, 341
- Lacy, J. H., Carr, J. S., Evans, II, N. J., et al. 1991, *ApJ*, 376, 556
- Lada, C. J. 1987, in *IAU Symposium*, Vol. 115, *Star Forming Regions*, ed. M. Peimbert & J. Jugaku, 1–17
- Lada, C. J., Alves, J., & Lada, E. A. 1996, *Astron.J.*, 111, 1964

- Langer, W. D. & Glassgold, A. E. 1976, *A&A*, 48, 395
- Langer, W. D., Graedel, T. E., Frerking, M. A., & Armentrout, P. B. 1984, *ApJ*, 277, 581
- Langevin, P. 1905, *Annual Chemical Physic*, 5, 245
- Lanza, M. & Lique, F. 2012, *MNRAS*, 424, 1261
- Larsson, M., Geppert, W. D., & Nyman, G. 2012, *Reports on Progress in Physics*, 75, 066901
- Larsson, M. & Thomas, R. 2001, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4471
- Lay, O. P., Carlstrom, J. E., & Hills, R. E. 1995, *ApJ*, 452, L73
- Le Bourlot, J. 1991, *A&A*, 242, 235
- Le Bourlot, J. 2000, *A&A*, 360, 656
- Le Bourlot, J., Le Petit, F., Pinto, C., Roueff, E., & Roy, F. 2012, *A&A*, 541, A76
- Le Bourlot, J., Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Flower, D. R. 1995, *A&A*, 302, 870
- Le Gal, R., Hily-Blant, P., Faure, A., et al. 2014, *A&A*, 562, A83
- Le Petit, F., Nehmé, C., Le Bourlot, J., & Roueff, E. 2006, *Ap. J. Supp.*, 164, 506
- Lee, J. H., Michael, J. V., Payne, W. A., & Stief, L. J. 1978, *J. Chem. Phys.*, 69, 3069
- Lefloch, B., Castets, A., Cernicharo, J., Langer, W. D., & Zylka, R. 1998, *A&A*, 334, 269
- Léger, A., Jura, M., & Omont, A. 1985, *A&A*, 144, 147
- Lepp, S. & Dalgarno, A. 1988, *ApJ*, 324, 553
- Lequeux, J., Falgarone, E., & Ryter, C. 2005, *The Interstellar Medium* 2005, *Astronomy and Astrophysics Library* (Springer)
- Lesaffre, P., Gerin, M., & Hennebelle, P. 2007, *A&A*, 469, 949
- Leung, C. M., Herbst, E., & Huebner, W. F. 1984, *Ap. J. Supp.*, 56, 231
- Lin, S. Y., Guo, H., Honvault, P., Xu, C., & Xie, D. 2008, *J. Chem. Phys.*, 128, 014303
- Lippok, N., Launhardt, R., Semenov, D., et al. 2013, *A&A*, 560, A41
- Lique, F., Jorfi, M., Honvault, P., et al. 2009, *J. Chem. Phys.*, 131, 221104
- Lique, F. & Klos, J. 2011, *MNRAS*, 413, L20
- Lique, F., Spielfiedel, A., Feautrier, N., et al. 2010, *J. Chem. Phys.*, 132, 024303
- Lis, D. C., Pearson, J. C., Neufeld, D. A., et al. 2010, *A&A*, 521, L9
- Liseau, R., Sandell, G., & Knee, L. B. G. 1988, *A&A*, 192, 153
- Liszt, H. & Lucas, R. 2001, *A&A*, 370, 576
- Liu, F.-C., Parise, B., Kristensen, L., et al. 2011, *A&A*, 527, A19
- Loinard, L., Torres, R. M., Mioduszewski, A. J., & Rodríguez, L. F. 2008, *ApJ*, 675, L29

- Loinard, L., Zapata, L. A., Rodríguez, L. F., et al. 2013, *MNRAS*, 430, L10
- Loison, J.-C., Wakelam, V., & Hickson, K. M. 2014, *MNRAS*, 443, 398
- Lombardi, M., Alves, J., & Lada, C. J. 2006, *A&A*, 454, 781
- Looney, L. W., Mundy, L. G., & Welch, W. J. 2000, *ApJ*, 529, 477
- Loren, R. B. 1989, *ApJ*, 338, 925
- Luine, J. A. & Dunn, G. H. 1985, *ApJ*, 299, L67
- M. Röllig, N. P. Abel, T. Bell, et al. 2007, *A&A*, 467, 187
- Ma, J., Guo, H., & Dawes, R. 2012, *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 14, 12090
- Maergoiz, A. I., Nikitin, E. E., & Troe, J. 2009, *International Journal of Mass Spectrometry*, 280, 42
- Maret, S., Bergin, E. A., & Lada, C. J. 2006, *Nature*, 442, 425
- Maret, S., Faure, A., Scifoni, E., & Wiesenfeld, L. 2009, *MNRAS*, 399, 425
- Maret, S., Hily-Blant, P., Pety, J., Bardeau, S., & Reynier, E. 2011, *A&A*, 526, A47
- Marka, C., Schreyer, K., Launhardt, R., Semenov, D. A., & Henning, T. 2012, *A&A*, 537, A4
- Marquette, J. B., Rebrion, C., & Rowe, B. R. 1988, *J. Chem. Phys.*, 89, 2041
- Marquette, J. B., Rebrion, C., & Rowe, B. R. 1989, *A&A*, 213, L29
- Marquette, J. B., Rowe, B. R., Dupeyrat, G., & Roueff, E. 1985, *A&A*, 147, 115
- Martin, D. W., McDaniel, E. W., & Meeks, M. L. 1961, *ApJ*, 134, 1012
- Marty, B., Chaussidon, M., Wiens, R. C., Jurewicz, A. J. G., & Burnett, D. S. 2011, *Science*, 332, 1533
- Marty, B., Zimmermann, L., Burnard, P. G., et al. 2010, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 74, 340
- Mathis, J. S., Rumpl, W., & Nordsieck, K. H. 1977, *ApJ*, 217, 425
- Maury, A. J., André, P., Hennebelle, P., et al. 2010, *A&A*, 512, A40
- Maury, A. J., André, P., Men'shchikov, A., Könyves, V., & Bontemps, S. 2011, *A&A*, 535, A77
- McCall, B. J., Geballe, T. R., Hinkle, K. H., & Oka, T. 1998, *Science*, 279, 1910
- McCall, B. J., Geballe, T. R., Hinkle, K. H., & Oka, T. 1999, *ApJ*, 522, 338
- McCall, B. J., Huneycutt, A. J., Saykally, R. J., et al. 2004, *Phys. Rev. A*, 70, 052716
- McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Gupta, H., & Thaddeus, P. 2006, *ApJ*, 652, L141
- McCrea, W. H. & McNally, D. 1960, *MNRAS*, 121, 238
- McDowell, R. S. 1988, *J. Chem. Phys.*, 88, 356

- McElroy, D., Walsh, C., Markwick, A. J., et al. 2013, *A&A*, 550, A36
- McKee, C. F. 1989, *ApJ*, 345, 782
- McKee, C. F. 1995, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 80, *The Physics of the Interstellar Medium and Intergalactic Medium*, ed. A. Ferrara, C. F. McKee, C. Heiles, & P. R. Shapiro, 292
- McKee, C. F. & Ostriker, E. C. 2007, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 45, 565
- McKee, C. F. & Ostriker, J. P. 1977, *ApJ*, 218, 148
- McKee, C. F., Zweibel, E. G., Goodman, A. A., & Heiles, C. 1993, in *Protostars and Planets III*, ed. E. H. Levy & J. I. Lunine, 327
- McKellar, A. 1940, *PASP*, 52, 187
- Mendes, M. B., Buhr, H., Berg, M. H., et al. 2012, *ApJ*, 746, L8
- Meyer, D. M. & Roth, K. C. 1990, *ApJ*, 363, 57
- Meyer, D. M. & Roth, K. C. 1991, *ApJ*, 376, L49
- Millar, T. J., Bennett, A., Rawlings, J. M. C., Brown, P. D., & Charnley, S. B. 1991, *A&AS*, 87, 585
- Millar, T. J., Defrees, D. J., McLean, A. D., & Herbst, E. 1988, *A&A*, 194, 250
- Millar, T. J. & Freeman, A. 1984a, *MNRAS*, 207, 425
- Millar, T. J. & Freeman, A. 1984b, *MNRAS*, 207, 405
- Millar, T. J., Leung, C. M., & Herbst, E. 1987, *A&A*, 183, 109
- Millar, T. J. & Nejad, L. A. M. 1985, *MNRAS*, 217, 507
- Mitchell, B. 1990, *Phys. Rep.*, 186, 215
- Mitchell, G. F., Kuntz, P. J., & Ginsburg, J. L. 1978, *Ap. J. Supp.*, 38, 39
- Mizuno, A., Fukui, Y., Iwata, T., Nozawa, S., & Takano, T. 1990, *ApJ*, 356, 184
- Molek, C. D., McLain, J. L., Poterya, V., & Adams, N. G. 2007, *J. Phys. Chem. A*, 111, 6760
- Monteiro, T. S. & Stutzki, J. 1986, *MNRAS*, 221, 33P
- Moran, J. M. 1983, *Rev. Mexicana Astron. Astrof.*, 7, 95
- Morisset, S., Aguillon, F., Sizun, M., & Sidis, V. 2004, *J. Chem. Phys.*, 121, 6493
- Morisset, S., Ferro, Y., & Allouche, A. 2009, *Chemical Physics Letters*, 477, 225
- Motte, F., Andre, P., & Neri, R. 1998, *A&AS*, 336, 150
- Mouschovias, T. C., Tassis, K., & Kunz, M. W. 2006, *ApJ*, 646, 1043
- Müller, H. S. P., Thorwirth, S., Roth, D. A., & Winnewisser, G. 2001, *A&A*, 370, L49
- Mumma, M. J. & Charnley, S. B. 2011, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 49, 471

- Mundy, L. G., Wootten, A., Wilking, B. A., Blake, G. A., & Sargent, A. I. 1992, *ApJ*, 385, 306
- Myers, P. C., Fuller, G. A., Mathieu, R. D., et al. 1987, *ApJ*, 319, 340
- Myers, P. C., Goodman, A. A., Gusten, R., & Heiles, C. 1995, *ApJ*, 442, 177
- Nejad, L. A. M., Williams, D. A., & Charnley, S. B. 1990, *MNRAS*, 246, 183
- Nelson, R. P. & Langer, W. D. 1999, *ApJ*, 524, 923
- Neufeld, D. A. & Green, S. 1994, *ApJ*, 432, 158
- Neufeld, D. A., Sonnentrucker, P., Phillips, T. G., et al. 2010, *A&A*, 518, L108
- Nieva, M.-F. & Przybilla, N. 2012, *A&A*, 539, A143
- Nyquist, H. 1928, *Physical Review*, 32, 110
- Offer, A. R., van Hemert, M. C., & van Dishoeck, E. F. 1994, *J. Chem. Phys.*, 100, 362
- Öjekull, J., Andersson, P. U., Någård, M. B., et al. 2004, *J. Chem. Phys.*, 120, 7391
- Oka, T. 1980, *Physical Review Letters*, 45, 531
- Oka, T. 1981, *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A*, 303, 543
- Oka, T. 2004, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228, 635
- Oka, T. 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8738
- O'Neill, P. T., Viti, S., & Williams, D. A. 2002, *A&A*, 388, 346
- Oppenheimer, M. & Dalgarno, A. 1974, *ApJ*, 192, 29
- Ossenkopf, V., Müller, H. S. P., Lis, D. C., et al. 2010, *A&A*, 518, L111
- Ott, S. 2010, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 434, *Astronomical Data Analysis Software and Systems XIX*, ed. Y. Mizumoto, K.-I. Morita, & M. Ohishi, 139
- Pachucki, K. & Komasa, J. 2008, *Phys. Rev. A*, 77, 030501
- Padovani, M., Galli, D., & Glassgold, A. E. 2009, *A&A*, 501, 619
- Padovani, M., Walmsley, C. M., Tafalla, M., Hily-Blant, P., & Pineau des Forêts, G. 2011, *A&A*, 534, A77
- Pagani, L., Bacmann, A., Cabrit, S., & Vastel, C. 2007, *A&A*, 467, 179
- Pagani, L., Bourgoïn, A., & Lique, F. 2012, *A&A*, 548, L4
- Pagani, L., Roueff, E., & Lesaffre, P. 2011, *ApJ*, 739, L35
- Pagani, L., Vastel, C., Hugo, E., et al. 2009, *A&A*, 494, 623
- Palmeirim, P., André, P., Kirk, J., et al. 2013, *A&A*, 550, A38
- Parise, B., Castets, A., Herbst, E., et al. 2004, *A&A*, 416, 159
- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2006, *A&A*, 453, 949

- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2002, *A&A*, 393, L49
- Parneix, P. & Brechignac, P. 1998, *A&A*, 334, 363
- Pech, G., Loinard, L., Chandler, C. J., et al. 2010, *ApJ*, 712, 1403
- Penzias, A. A. & Burrus, C. A. 1973, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 11, 51
- Peretto, N., André, P., Könyves, V., et al. 2012, *A&A*, 541, A63
- Persson, C. M., Black, J. H., Cernicharo, J., et al. 2010, *A&A*, 521, L45+
- Persson, C. M., De Luca, M., Mookerjea, B., et al. 2012a, *A&A*, 543, A145
- Persson, C. M., Gerin, M., Mookerjea, B., et al. 2014a, *ArXiv e-prints*
- Persson, C. M., Hajigholi, M., Hassel, G. E., et al. 2014b, *ArXiv e-prints*
- Persson, M. V., Jorgensen, J. K., & van Dishoeck, E. F. 2012b, *A&A*, 541, A39
- Pettini, M., Boksenberg, A., & Hunstead, R. W. 1990, *ApJ*, 348, 48
- Pety, J., Gratier, P., Guzmán, V., et al. 2012, *A&A*, 548, A68
- Pety, J., Teyssier, D., Fossé, D., et al. 2005, *A&A*, 435, 885
- Pickett, H. M., Poynter, I. R. L., Cohen, E. A., et al. 1998, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60, 883
- Pilbratt, G. L., Riedinger, J. R., Passvogel, T., et al. 2010, *A&A*, 518, L1
- Pineau des Forets, G., Flower, D. R., Hartquist, T. W., & Dalgarno, A. 1986, *MNRAS*, 220, 801
- Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Flower, D. R. 1990, *MNRAS*, 244, 668
- Pineda, J. E., Maury, A. J., Fuller, G. A., et al. 2012, *A&A*, 544, L7
- Plunkett, A. L., Arce, H. G., Corder, S. A., et al. 2013, *ApJ*, 774, 22
- Pontoppidan, K. M., van Dishoeck, E. F., & Dartois, E. 2004, *A&A*, 426, 925
- Prasad, S. S., Heere, K. R., & Tarafdar, S. P. 1991, *ApJ*, 373, 123
- Prasad, S. S. & Huntress, Jr., W. T. 1980a, *Ap. J. Supp.*, 43, 1
- Prasad, S. S. & Huntress, Jr., W. T. 1980b, *ApJ*, 239, 151
- Prasad, S. S. & Tarafdar, S. P. 1983, *ApJ*, 267, 603
- Quack, M. 1977, *Molecular Physics*, 34, 477
- Quéméner, G., Balakrishnan, N., & Kendrick, B. K. 2009, *Phys. Rev. A*, 79, 022703
- Rae, J. G. L., Bell, N., Hartquist, T. W., Pilling, M. J., & Ruffle, D. P. 2002, *A&A*, 383, 738
- Raich, J. C. & Good, Jr., R. H. 1964, *ApJ*, 139, 1004
- Reber, G. 1940, *ApJ*, 91, 621

- Rebrion, C., Marquette, J. B., Rowe, B. R., & Clary, D. C. 1988, *Chemical Physics Letters*, 143, 130
- Reipurth, B., Rodríguez, L. F., Anglada, G., & Bally, J. 2002, *Astron.J.*, 124, 1045
- Reynolds, R. J. 1985, *ApJ*, 294, 256
- Reynolds, R. J., Tufte, S. L., Kung, D. T., McCullough, P. R., & Heiles, C. 1995, *Ap. J. Supp.*, 448, 715
- Ridge, N. A., Schnee, S. L., Goodman, A. A., & Foster, J. B. 2006, *ApJ*, 643, 932
- Ridgway, S. T., Hall, D. N. B., Wojslaw, R. S., Kleinmann, S. G., & Weinberger, D. A. 1976, *Nature*, 264, 345
- Rimmer, P. B., Herbst, E., Morata, O., & Roueff, E. 2012, *A&A*, 537, A7
- Rist, C., Faure, A., Hily-Blant, P., & Le Gal, R. 2013, *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 9800
- Roberts, D. A., Dickel, H. R., & Goss, W. M. 1997, *ApJ*, 476, 209
- Robinson, B. J., Gardner, F. F., van Damme, K. J., & Bolton, J. G. 1964, *Nature*, 202, 989
- Rodríguez, L. F., Anglada, G., & Curiel, S. 1999, *Ap. J. Supp.*, 125, 427
- Roelfsema, P. R., Helmich, F. P., Teyssier, D., et al. 2012, *A&A*, 537, A17
- Rogerson, J. B., York, D. G., Drake, J. F., et al. 1973, *ApJ*, 181, L110
- Roueff, E. & Lique, F. 2013, *Chemical Reviews*, 113, 8906
- Rougeau, N., Teillet-Billy, D., & Sidis, V. 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 13, 17579
- Rowe, B. R., Dupeyrat, G., Marquette, J. B., & Gaucherel, P. 1984, *J. Chem. Phys.*, 80, 4915
- Ruffle, D. P., Hartquist, T. W., Caselli, P., & Williams, D. A. 1999, *MNRAS*, 306, 691
- Ruffle, D. P., Rae, J. G. L., Pilling, M. J., Hartquist, T. W., & Herbst, E. 2002, *A&A*, 381, L13
- Sabbah, H., Biennier, L., Sims, I. R., et al. 2007, *Science*, 317, 102
- Sakai, N., Shiino, T., Hirota, T., Sakai, T., & Yamamoto, S. 2010, *ApJ*, 718, L49
- Sandell, G., Aspin, C., Duncan, W. D., Russell, A. P. G., & Robson, E. I. 1991, *ApJ*, 376, L17
- Sandell, G. & Knee, L. B. G. 2001, *ApJ*, 546, L49
- Sandell, G., Knee, L. B. G., Aspin, C., Robson, I. E., & Russell, A. P. G. 1994, *A&A*, 285, L1
- Sandell, G. & Olofsson, H. 1981, *A&A*, 99, 80
- Sandford, S. A., Bernstein, M. P., Allamandola, L. J., Goorvitch, D., & Teixeira, T. C. V. S. 2001, *ApJ*, 548, 836
- Sanhueza, P., Jackson, J. M., Foster, J. B., et al. 2012, *ApJ*, 756, 60
- Sargent, A. I. 1979, *ApJ*, 233, 163

- Sarrasin, E., Abdallah, D. B., Wernli, M., et al. 2010, *MNRAS*, 404, 518
- Savage, B. D. & Sembach, K. R. 1996, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 34, 279
- Schneider, S. & Elmegreen, B. G. 1979, *Ap. J. Supp.*, 41, 87
- Schnopper, H. W., Delvaille, J. P., Rocchia, R., et al. 1982, *ApJ*, 253, 131
- Schöier, F. L., Jorgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. 2002, *A&A*, 390, 1001
- Schöier, F. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., & Black, J. H. 2005, *A&A*, 432, 369
- Schuster, K.-F., Boucher, C., Brunswig, W., et al. 2004, *A&A*, 423, 1171
- Shannon, R. J., Blitz, M. A., Goddard, A., & Heard, D. E. 2013, *Nature Chemistry*, 5, 745
- Shannon, R. J., Cossou, C., Loison, J.-C., et al. 2014, *ArXiv e-prints*
- Shinnaga, H., Tsuboi, M., & Kasuga, T. 1999, in *Star Formation 1999*, ed. T. Nakamoto, 175–176
- Shu, F. 1991, *The Physics of Astrophysics : Gas dynamics*, A Series of Books in Astronomy (University Science Books)
- Shu, F. H., Adams, F. C., & Lizano, S. 1987, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 25, 23
- Sims, I. R. 2005, in *Proceedings of the International Astronomical Union, Vol. 1, Astrochemistry : Recent Successes and Current Challenges*, 97–108
- Sims, I. R., Queffelec, J.-L., Defrance, A., et al. 1994a, *J. Chem. Phys.*, 100, 4229
- Sims, I. R., Queffelec, J. L., Defrance, A., et al. 1992, *J. Chem. Phys.*, 97, 8798
- Sims, I. R. & Smith, I. W. M. 1995, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 109
- Sims, I. R., Smith, I. W. M., Clary, D. C., Bocherel, P., & Rowe, B. R. 1994b, *J. Chem. Phys.*, 101, 1748
- Smith, I. W. M., Herbst, E., & Chang, Q. 2004, *MNRAS*, 350, 323
- Smith, I. W. M., Sage, A. M., Donahue, N. M., Herbst, E., & Quan, D. 2006, *Faraday Discuss.*, 133, 137
- Smyth, H. D. 1925, *Physical Review*, 25, 452
- Snow, T. P. & Bierbaum, V. M. 2008, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1, 229
- Snow, T. P. & McCall, B. J. 2006, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 44, 367
- Sofia, U. J., Parvathi, V. S., Babu, B. R. S., & Murthy, J. 2011, *Astron.J.*, 141, 22
- Solomon, P. M. & Klemperer, W. 1972, *ApJ*, 178, 389
- Solomon, P. M. & Werner, M. W. 1971, *ApJ*, 165, 41
- Spielfiedel, A., Feautrier, N., Najjar, F., et al. 2012, *MNRAS*, 421, 1891
- Spitzer, Jr., L. 1956, *ApJ*, 124, 20

- Stahler, S. W. & Palla, F. 2005, *The Formation of Stars* (WILEY-VCH)
- Stark, R., Sandell, G., Beck, S. C., et al. 2004, *ApJ*, 608, 341
- Sternberg, A., Dalgarno, A., & Lepp, S. 1987, *ApJ*, 320, 676
- Strom, S. E., Vrba, F. J., & Strom, K. M. 1976, *Astron.J.*, 81, 638
- Strömgren, B. 1939, *ApJ*, 89, 526
- Struve, O. & Elvey, C. T. 1938, *ApJ*, 88, 364
- Suzuki, H., Ohishi, M., Kaifu, N., Ishikawa, S.-I., & Kasuga, T. 1986, *PASJ*, 38, 911
- Suzuki, H., Yamamoto, S., Ohishi, M., et al. 1992, *ApJ*, 392, 551
- Suzuki, T., Ohishi, M., & Hirota, T. 2014, *ApJ*, 788, 108
- Swings, P. 1942, *ApJ*, 95, 270
- Swings, P. & Rosenfeld, L. 1937, *ApJ*, 86, 483
- Tachihara, K., Onishi, T., Mizuno, A., & Fukui, Y. 2002, *A&A*, 385, 909
- Tafalla, M., Myers, P. C., Caselli, P., & Walmsley, C. M. 2004, *A&A*, 416, 191
- Tafalla, M., Myers, P. C., Caselli, P., Walmsley, C. M., & Comito, C. 2002, *ApJ*, 569, 815
- Takayanagi, K. 1978, *Journal of the Physical Society of Japan*, 45, 976
- Talbi, D. 2009, *Journal of Physics Conference Series*, 192, 012015
- Taquet, V., López-Sepulcre, A., Ceccarelli, C., et al. 2013, *ApJ*, 768, L29
- Tarafdar, S. P. & Dalgarno, A. 1990, *A&A*, 232, 239
- Tarafdar, S. P., Prasad, S. S., Huntress, Jr., W. T., Villere, K. R., & Black, D. C. 1985, *ApJ*, 289, 220
- Tassis, K. & Mouschovias, T. C. 2004, *ApJ*, 616, 283
- Tassis, K., Willacy, K., Yorke, H. W., & Turner, N. J. 2012, *ApJ*, 753, 29
- Terzieva, R. & Herbst, E. 1998, *ApJ*, 501, 207
- Testi, L. & Sargent, A. I. 1998, *ApJ*, 508, L91
- Thaddeus, P. 1972, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 10, 305
- Thaddeus, P. & Clauser, J. F. 1966, *Physical Review Letters*, 16, 819
- Thaddeus, P., Gottlieb, C. A., Hjalmarsen, A., et al. 1985, *ApJ*, 294, L49
- Thomas, R. D., Hellberg, F., Neau, A., et al. 2005, *Phys. Rev. A*, 71, 032711
- Thomson, J. J. 1911, *Phil. Mag.*, 21, 225
- Tieftrunk, A., Pineau des Forêts, G., Schilke, P., & Walmsley, C. M. 1994, *A&A*, 289, 579
- Tielens, A. G. G. M. 2008, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 46, 289

- Tielens, A. G. G. M. 2013, *Reviews of Modern Physics*, 85, 1021
- Tielens, A. G. G. M. & Allamandola, L. J. 1987, in *NATO ASIC Proc. 210 : Physical Processes in Interstellar Clouds*, ed. G. E. Morfill & M. Scholer, 333–376
- Tielens, A. G. G. M. & Hagen, W. 1982, *A&A*, 114, 245
- Tomlin, A. S., Pilling, M. J., Turányi, T., Merkin, J. H., & Brindley, J. 1992, *Combustion and Flame*, 91, 107
- Tomlin, A. S., Tuányi, T., & Pilling, M. J. 1997, in *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 35, Low-Temperature Combustion and Autoignition*, ed. M. Pilling (Elsevier), 293 – 437
- Trafton, L., Lester, D. F., & Thompson, K. L. 1989, *ApJ*, 343, L73
- Troe, J. 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 2773
- Troscompt, N., Faure, A., Maret, S., et al. 2009, *A&A*, 506, 1243
- Trumpler, R. J. 1930, *PASP*, 42, 214
- Tucker, K. D., Kutner, M. L., & Thaddeus, P. 1974, *ApJ*, 193, L115
- Tupper, P. F. 2002, *Bit Numerical Mathematics*, 42, 447
- Turner, B. E. 1995, *ApJ*, 444, 708
- Umemoto, T., Mikami, H., Yamamoto, S., & Hirano, N. 1999, *ApJ*, 525, L105
- Černis, K. & Straizys, V. 2003, *Baltic Astronomy*, 12, 301
- van Dishoeck, E. F. & Black, J. H. 1988a, in *Astrophysics and Space Science Library, Vol. 146, Rate Coefficients in Astrochemistry*, ed. T. J. Millar & D. A. Williams, 209–237
- van Dishoeck, E. F. & Black, J. H. 1988b, *ApJ*, 334, 771
- van Dishoeck, E. F. & Blake, G. A. 1998, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 36, 317
- van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Jansen, D. J., & Groesbeck, T. D. 1995, *ApJ*, 447, 760
- van Dishoeck, E. F., Jansen, D. J., Schilke, P., & Phillips, T. G. 1993, *ApJ*, 416, L83+
- van Dishoeck, E. F., Kristensen, L. E., Benz, A. O., et al. 2011, *PASP*, 123, 138
- van Kempen, T. A., Wilner, D., & Gurwell, M. 2009, *ApJ*, 706, L22
- van Leeuwen, F. 2007, *A&A*, 474, 653
- Vastel, C., Ceccarelli, C., Caux, E., et al. 2010, *A&A*, 521, L31
- Vasyunin, A. I., Semenov, D., Henning, T., et al. 2008, *ApJ*, 672, 629
- Vasyunin, A. I., Sobolev, A. M., Wiebe, D. S., & Semenov, D. A. 2004, *Astronomy Letters*, 30, 566
- Vejby-Christensen, L., Andersen, L. H., Heber, O., et al. 1997, *The Astrophysical Journal*, 483, 531

- Vera, M. H., Kalugina, Y., Denis-Alpizar, O., Stoecklin, T., & Lique, F. 2014, *J. Chem. Phys.*, 140, 224302
- Vigren, E., Zhaunerchyk, V., Hamberg, M., et al. 2012, *ApJ*, 757, 34
- Vuitton, V., Yelle, R. V., Lavvas, P., & Klippenstein, S. J. 2012, *ApJ*, 744, 11
- Wagenblast, R., Williams, D. A., Millar, T. J., & Nejad, L. A. M. 1993, *MNRAS*, 260, 420
- Wakelam, V., Ceccarelli, C., Castets, A., et al. 2005a, *A&A*, 437, 149
- Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, *Ap. J. Supp.*, 199, 21
- Wakelam, V., Herbst, E., & Selsis, F. 2006, *A&A*, 451, 551
- Wakelam, V., Selsis, F., Herbst, E., & Caselli, P. 2005b, *A&A*, 444, 883
- Wakelam, V., Smith, I. W. M., Herbst, E., et al. 2010, *Space and Science Review*, 156, 13
- Wakelam, V., Smith, I. W. M., Loison, J.-C., et al. 2013, *ArXiv e-prints*
- Walker, C. K., Carlstrom, J. E., Bieging, J. H., Lada, C. J., & Young, E. T. 1990, *ApJ*, 364, 173
- Walker, C. K., Lada, C. J., Young, E. T., Maloney, P. R., & Wilking, B. A. 1986, *ApJ*, 309, L47
- Watson, W. D. 1973, *ApJ*, 183, L17
- Watson, W. D. 1976, *Reviews of Modern Physics*, 48, 513
- Weinreb, S., Barrett, A. H., Meeks, M. L., & Henry, J. C. 1963, *Nature*, 200, 829
- Wennberg, P. O., Anderson, J. G., & Weisenstein, D. K. 1994, *Journal of Geophysical Research*, 99, 18839
- Weselak, T., Galazutdinov, G. A., Beletsky, Y., & Krelowski, J. 2009, *MNRAS*, 400, 392
- White, G. J., Casali, M. M., & Eiroa, C. 1995, *A&A*, 298, 594
- Whittet, D. C. B. 2010, *ApJ*, 710, 1009
- Whittet, D. C. B., Bode, M. F., Baines, D. W. T., Longmore, A. J., & Evans, A. 1983, *Nature*, 303, 218
- Wiebe, D., Semenov, D., & Henning, T. 2003, *A&A*, 399, 197
- Wilking, B. A., Meyer, M. R., Greene, T. P., Mikhail, A., & Carlson, G. 2004, *Astron.J.*, 127, 1131
- Williams, D. A. & Hartquist, T. W. 1984, *MNRAS*, 210, 141
- Williams, D. A. & Hartquist, T. W. 1991, *MNRAS*, 251, 351
- Williams, J. P., Blitz, L., & McKee, C. F. 2000, *Protostars and Planets IV*, 97
- Williams, J. P., de Geus, E. J., & Blitz, L. 1994, *ApJ*, 428, 693

- Wilson, T. L., Rohlf, K., & Hüttemeister, S. 2009, *Tools of Radio Astronomy* (Springer Berlin Heidelberg)
- Winston, E., Megeath, S. T., Wolk, S. J., et al. 2007, *ApJ*, 669, 493
- Wirström, E. S., Charnley, S. B., Cordiner, M. A., & Milam, S. N. 2012, *ApJ*, 757, L11
- Wolfire, M. G., Hollenbach, D., McKee, C. F., Tielens, A. G. G. M., & Bakes, E. L. O. 1995, *ApJ*, 443, 152
- Wolfire, M. G., McKee, C. F., Hollenbach, D., & Tielens, A. G. G. M. 2003, *ApJ*, 587, 278
- Womack, M., Ziurys, L. M., & Wyckoff, S. 1992, *ApJ*, 393, 188
- Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A. J., & Millar, T. J. 2007, *A&A*, 466, 1197
- Woods, R. C., Dixon, T. A., Saykally, R. J., & Szanto, P. G. 1975, *Physical Review Letters*, 35, 1269
- Woon, D. E. & Herbst, E. 2009, *Ap. J. Supp.*, 185, 273
- Wooten, A. 1989, *ApJ*, 337, 858
- Xu, C., Xie, D., Honvault, P., Lin, S. Y., & Guo, H. 2007, *J. Chem. Phys.*, 127, 024304
- Yeh, S. C. C., Hirano, N., Bourke, T. L., et al. 2008, *ApJ*, 675, 454
- Yıldız, U. A., Kristensen, L. E., van Dishoeck, E. F., et al. 2012, *A&A*, 542, A86
- York, D. G. 1974, *ApJ*, 193, L127
- Yorke, H. W., Bodenheimer, P., & Laughlin, G. 1995, *ApJ*, 443, 199
- Yorke, H. W., Tenorio-Tagle, G., Bodenheimer, P., & Rozyczka, M. 1989, *A&A*, 216, 207
- Young, K. E., Enoch, M. L., Evans, II, N. J., et al. 2006, *ApJ*, 644, 326
- Zapata, L. A., Loinard, L., Rodríguez, L. F., et al. 2013, *ApJ*, 764, L14
- Zymak, I., Hejduk, M., Mulin, D., et al. 2013, *ApJ*, 768, 86