# Caractérisation physico-chimique des premières phases de formation des disques protoplanétaires

U. Hincelin

▶ **To cite this version:**

U. Hincelin. Caractérisation physico-chimique des premières phases de formation des disques protoplanétaires. Cosmologie et astrophysique extra-galactique [astro-ph.CO]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : . tel-00763965

**HAL Id: tel-00763965**

**https://theses.hal.science/tel-00763965**

Submitted on 12 Dec 2012

**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.

N° d'ordre : 4603

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (UMR 5804)

École Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

par **Ugo HINCELIN**

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR

Spécialité : Astrophysique

---

# Caractérisation physico-chimique des premières phases de formation des disques protoplanétaires

---

Soutenue le 24 Octobre 2012

**Après avis de :** Rafael BACHILLER — Rapporteurs
Guillaume PINEAU DES FORETS

**Devant la commission d'examen formée de :**

| | | |
|---|---|---|
| Emmanuel Caux | Directeur de Recherche, IRAP, Toulouse | Président |
| Rafael Bachiller | Astronome, OAN, Madrid | Rapporteur |
| Guillaume Pineau des Forêts | Professeur, IAS, Orsay | Rapporteur |
| Dominique Bockelée-Morvan | Directrice de Recherche, LESIA, Paris | Examinatrice |
| Stéphane Guilloteau | Directeur de Recherche, LAB, Bordeaux | Directeur de thèse |
| Valentine Wakelam | Chargée de Recherche, LAB, Bordeaux | Directrice de thèse |

A tous les curieux de la Nature.

# Résumé

Les étoiles de type solaire se forment par l'effondrement d'un nuage moléculaire, durant lequel la matière s'organise autour de l'étoile en formation sous la forme d'un disque, appelé disque protoplanétaire. Dans ce disque se forment les planètes, comètes et autres objets du système stellaire. La nature de ces objets peut donc avoir un lien avec l'histoire de la matière du disque.

J'ai étudié l'évolution chimique et physique de cette matière, du nuage au disque, à l'aide du code de chimie gaz-grain Nautilus.

Une étude de sensibilité à divers paramètres du modèle (comme les abondances élémentaires et les paramètres de chimie de surface) a été réalisée. Notamment, la mise à jour des constantes de vitesse et des rapports de branchement des réactions de notre réseau chimique s'est avérée influente sur de nombreux points, comme les abondances de certaines espèces chimiques, et la sensibilité du modèle à ses autres paramètres.

Plusieurs modèles physiques d'effondrement ont également été considérés (allant jusqu'à la formation d'un disque de Classe I, environ $10^5$ ans après le début de l'effondrement). L'approche la plus complexe et la plus consistante a été d'interfacer notre code de chimie avec le code radiatif magnétohydrodynamique de formation stellaire `RAMSES`, pour modéliser en trois dimensions l'évolution physique et chimique de la formation d'un jeune disque (entourant un premier cœur de Larson). Notre étude a démontré que le disque garde une trace de l'histoire passée de la matière, et sa composition chimique est donc sensible aux conditions initiales.

**Mots-clés**

Astrochimie
Chimie gaz-grain
Formation stellaire
Disque protoplanétaire
Nuage moléculaire
Simulation numérique

# Abstract

Low mass stars, like our Sun, are born from the collapse of a molecular cloud. The matter falls in the center of the cloud, creating a protoplanetary disk surrounding a protostar. Planets and other Solar System bodies will be formed in the disk. The chemical composition of the interstellar matter and its evolution during the formation of the disk are important to better understand the formation process of these objects.

I studied the chemical and physical evolution of this matter, from the cloud to the disk, using the chemical gas-grain code Nautilus.

A sensitivity study to some parameters of the code (such as elemental abundances and parameters of grain surface chemistry) has been done. More particularly, the updates of rate coefficients and branching ratios of the reactions of our chemical network showed their importance, such as on the abundances of some chemical species, and on the code sensitivity to others parameters.

Several physical models of collapsing dense core have also been considered. The more complex and solid approach has been to interface our chemical code with the radiation-magneto-hydrodynamic model of stellar formation `RAMSES`, in order to model in three dimensions the physical and chemical evolution of a young disk formation. Our study showed that the disk keeps imprints of the past history of the matter, and so its chemical composition is sensitive to the initial conditions.

**Title**

Chemical and physical characterization of the first stages of protoplanetary disk formation

**Keywords**

Astrochemistry
Gas-grain chemistry
Star formation
Protoplanetary disk
Molecular cloud
Numerical simulation

# Remerciements

*Date : Vendredi 10 Juillet 2009, 15h31*
*De : Valentine.Wakelam@obs.u-bordeaux1.fr*
*A : ugo.hincelin@etu.u-bordeaux1.fr*
*Objet : Résultat*

C'est le genre de message que l'on attend toujours trop longtemps, et quand celui-ci arrive dans notre boîte électronique, il existe une ou deux petites secondes d'attente avant de décider de l'ouvrir. La tension est grande...

*"Bonjour Ugo,*
*Si tu es toujours d'accord, nous souhaiterions que tu fasses la thèse avec nous. Est-ce que tu es toujours partant ?*
*Le seul engagement que je te demande est d'être motivé et travailleur pour ta thèse.*
*Amicalement,*
*Valentine."*

Un mélange de joie et de soulagement arrive d'un seul coup. J'attendais ce résultat avec impatience, et souhaitais bien évidemment une réponse positive. Mais aussi un sentiment de peur est présent : cela implique le début d'une grande aventure professionnelle et personnelle, plus ou moins inconnue. De mon point de vue, quand on se lance dans quelque chose, on y va vraiment, ou alors on ne l'entreprend pas. Quelques secondes de réflexion sont nécessaires, aujourd'hui impossible à expliquer puisque j'avais déjà eu cette réflexion durant mes deux années de Master Recherche.

*Date : Vendredi 10 Juillet 2009, 17h36*
*De : ugo.hincelin@etu.u-bordeaux1.fr*
*A : Valentine.Wakelam@obs.u-bordeaux1.fr*

*"Bonjour Valentine,*
*Je suis toujours partant, et j'accepte avec plaisir. Je suis motivé, et je m'engage à travailler au mieux. Merci de m'avoir choisi.*
*...*
*Ugo."*

**A ma directrice et mon directeur de thèse : Valentine Wakelam et Stéphane Guilloteau.**

Valentine, Stéphane, je vous suis très reconnaissant de m'avoir fait confiance, et espère avoir rempli mon contrat.

Entre ce début et cette fin de thèse, trois ans se sont écoulés. Durant ces trois années, tu as su Valentine me guider dans mon travail, me faire partager ton enthousiasme, et finalement me former au métier de chercheur. Merci beaucoup pour tout cela. Stéphane, je te remercie pour la rigueur que tu as fait preuve dans tes réponses à mes quelques interrogations sur divers sujets scientifiques. Je vous remercie tous les deux pour l'aide sur la rédaction de mon premier article. Cela peut paraître ponctuel dans ces trois ans, mais ce fut un exercice délicat pour moi, et évidemment essentiel dans la vie de tout chercheur. Quel joie quand son travail personnel est publié dans une revue internationale ! Cela donne la sensation d'un accomplissement professionnel fort, et pousse à continuer avec encore plus d'enthousiasme. Enfin, je vous remercie pour votre sympathie quotidienne, qui a grandement participée à la réussite de mon travail de thèse.

**A un proche collaborateur du LAB : Franck Hersant.**

Tu as écrit la version "bordelaise" de Nautilus, donc forcément tu étais bien placé pour m'aider à utiliser ce code. Mais pas seulement : tu m'as aussi beaucoup aidé au niveau technique (langage de programmation, simulations sur cluster, utilisation d'un système sous Linux...) et au niveau scientifique (que ce soit au niveau des mathématiques, de la physique, de la chimie, bref tout ce qui est utile à savoir quand on fait de la modélisation en astrochimie). Et en plus de cela, tu as été d'une grande sympathie et m'a toujours accordé du temps pour répondre à mes interrogations. Pour tout cela, je te remercie chaleureusement.

**A un proche collaborateur extérieur : Benoît Commerçon.**

L'originalité et la réussite de mon travail de thèse doivent pour beaucoup à ma collaboration avec toi Benoît. Je t'ai rencontré grâce à une recommandation de Sébastien Fromang, invité en Avril 2010 à donner un séminaire à l'Observatoire de Bordeaux et que je remercie fortement pour ce conseil. Durant ma thèse, nous avons réalisé un véritable travail d'équipe, que je trouve particulièrement intéressant pour l'apport à ce projet de nos connaissances propres à nos domaines de recherche respectifs : les simulations hydrodynamiques de ton côté, et les simulations astrochimiques de mon côté. Durant ces deux années, grâce à ton enthousiasme, ta maîtrise technique et ton implication dans le projet, tu m'as permis d'avancer au mieux et d'arriver au bout de ce travail conséquent. Je t'en suis très reconnaissant. L'exploitation des résultats n'est pas encore complètement terminé, et nous avons quelques idées de travaux pour la suite, donc je te dis "à bientôt", et te souhaite de continuer à réussir dans ton travail.

**Aux membres de mon Jury de thèse : Rafael Bachiller, Dominique Bockelée-Morvan, Emmanuel Caux et Guillaume Pineau des Forêts.**

Je tiens à remercier chaleureusement Rafael et Guillaume pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse, ainsi que Dominique et Emmanuel pour avoir

accepté de faire parti de cette commission et pour m'avoir invité à venir présenter mes travaux dans leur laboratoire respectif. Je tiens aussi à tous vous remercier pour vous être déplacés jusqu'à l'Observatoire de Bordeaux.

**Aux collègues et amis de l'Observatoire, et d'un peu plus loin.**

J'ai fait de nombreuses rencontres durant cette thèse, et j'aimerai remercier un certain nombre de personnes pour diverses raisons : scientifiques, administratives et logistiques, mais aussi sportives (footsal, tennis, natation, gymnastique, yoga, randonnée, canoé...) et "sociales" (astrociné, bowling, billard, Battlestar Galactica, lazer quest, paintball, bar, movember...). Car il n'y a pas que la science dans la vie, il y a tout le reste aussi. Mes collègues de bureau et leur conjoint : Benjamin Pavone, Luis Chavarria, Elise Miley, Tang[2], Patrick Koch et Yann Boehler. Les collègues de "couloir" de l'électronique : Willy D'Anna, Benjamin Quertier, Marion Tourneur, Stéphane Gauffre, Hervé Soulié, Abderhamane Habet, Marina Studniarek, Philippe Cais, Jean-Marc Desbats, Zahroudin Salim et Marilyne Grisard. Les doctorants : Pierre Gratier, Cécile Favre, Alberto Krone-Martins, Olivia Venot, Illeana Gomez-Leal, Audrey Trova, Emeline Bolmont, Christophe Cossou, Sergio Blanco et Romuald Bouffet. Bonne chance aux nouveaux doctorants : Vincent Hue, Sarah Fechtenbaum et Laura Reboussin. L'équipe : Anne Dutrey et Emmanuel Di Folco. Les collègues chimistes de Bordeaux et d'un peu plus loin : Jean-Christophe Loison, Astrid Bergeat, Kevin Hickson, Julien Daranlot, Pascal Honvault, Michel Costes et Jürgen Troe. Mes anciens professeurs : Michel Dobrijevic, Fabrice Herpin, Jean-Marc Huré, Bertrand Dauphole, Jonathan Braine et Philippe Paillou. Et enfin, dans un ordre chaotique : Franck Selsis, Sean Raymond, Ana Duarte-Cabral, Nicolas Peretto, Tzu-Cheng Peng, Thibault Cavalié, Aurélie Lepostollec, Géraldine Bourda, Arnaud Collioud, Eric Hébrard, Marcelino Agundez, Andrian Belu, Antoine Bellanger, Jean-François Lecampion, Laurent Chemin, Marie-Pierre Arenes, Gilbert Bounaud, Marie-Paule Pomies, Cécile Arnaudin, Annick Capéran, Lydie Durepaire, Patrick Charlot, Françoise Billebaud, Sylvain Bontemps, Jean-Christophe Bouquier, Nathalie Brouillet, Didier Despois, Muriel Gargaud, Jérome De La Noé, Gérard Dourneau, Catherine Ducassé, Fabrice Glize, Alain Triffaux, Thierry Jacq, Arnaud Pierens, Fernanda Resende, Caroline Soubiran, Sylvie Rousseau, Nadège Autin et Bernard Balmont.

**A mes parents : Anne-Marie et Denis Hincelin.**

Durant ce long chemin qui mène de la petite école à l'université, vous m'avez toujours soutenu sur divers aspects (moral, scolaire ou financier). Le doctorat est pour moi un véritable aboutissement dans les études, et si j'ai réussi à arriver jusque là, c'est en parti grâce à vous. Merci.

**A mon futur directeur : Eric Herbst.**

Je tiens à vous remercier pour la confiance que vous m'avez accordé en me proposant un contrat postdoctoral. La joie de cette offre peut être comparée à l'offre de thèse trois ans auparavant. La période de recherche de postdoc couplée à la rédaction du présent manuscrit était particulièrement éprouvante, et cette proposition, que j'ai reçu trois semaines avant ma soutenance (le 1er Octobre 2012, c'est-à-dire le lendemain de la fin de

mon contrat doctoral), m'a permis de me "libérer" et a probablement contribué au bon déroulement de ma soutenance de thèse.

**A Virginie.**

Je ne suis pas sûr de bien réaliser l'impact de ta présence à mes côtés pendant ces trois années. Mais à l'heure où j'écris ces quelques lignes, ce dont je suis sûr, c'est que tu m'as beaucoup encouragé, supporté, et aidé. Que ce soit au jour le jour, ou plus particulièrement durant l'écriture du manuscrit où tu as pris le temps de le relire, ta présence m'a fait énormément de bien. Au cours de ces trois années, tu es passée du statut de petite amie, au statut de partenaire, et enfin d'épouse. La thèse semble avoir été un accélérateur de vie. En l'espace de dix jours, je me suis marié avec la science, puis avec toi :-) Maintenant, une grande aventure de l'autre côté de l'océan nous attend, professionnelle et personnelle, en direction d'un état que l'on pourrait croire inventé pour toi : Virginia. Merci pour ces trois ans, mais aussi merci de me faire confiance et de me suivre dans cette grande aventure. Je t'aime.

Ugo
Floirac, le 27 Novembre 2012.

# Table des matières

**Résumé** **5**

**Abstract** **7**

**Remerciements** **9**

**1 Introduction** **17**
1.1 Formation stellaire . . . 18
1.2 Objectifs scientifiques de la thèse . . . 21

**2 Modéliser la chimie gaz-grain** **23**
2.1 Cinétique chimique en phase gaz . . . 23
2.2 Interactions gaz-grain et chimie de surface . . . 28
2.2.1 Adsorption . . . 29
2.2.2 Désorption . . . 29
2.2.3 Diffusion et réaction de surface . . . 30
2.3 Notion de temps caractéristique . . . 32
2.3.1 Définition du temps caractéristique . . . 32
2.3.2 Exemple de l'adsorption d'une espèce à la surface d'un grain . . . 32
2.4 Le code de chimie gaz-grain Nautilus . . . 34

**3 Le nuage moléculaire : condition initiale de formation du disque** **35**
3.1 Chimie de l'oxygène dans les nuages . . . 36
3.1.1 La recherche du dioxygène dans les nuages moléculaires . . . 36
3.1.2 Les études observationnelles des abondances élémentaires dans le milieu interstellaire . . . 38
3.1.3 La déplétion du carbone et de l'oxygène et le rapport C/O . . . 40
3.1.4 Modélisation . . . 41
3.1.5 Sensibilité des résultats du modèle à l'abondance élémentaire en oxygène, et aux constantes de vitesse des réactions chimiques . . . 46
3.1.6 Accord avec les observations des nuages . . . 50
3.1.7 Conclusions . . . 52
3.2 Chimie de l'azote dans les nuages . . . 54
3.2.1 Détermination des vitesses de formation de $N_2$ . . . 54
3.2.2 Impact sur la chimie de l'azote dans les nuages denses . . . 55
3.2.3 Discussions : observations et exobiologie . . . 57
3.3 Interaction gaz-grain : impact de l'incertitude de certains paramètres du modèle chimique . . . 60

3.3.1 La probabilité d'adsorption . . . 60
3.3.2 L'énergie d'adsorption . . . 64
3.3.3 Conclusions . . . 68
3.4 Conclusions du chapitre . . . 69

**4 Modélisation physico-chimique unidimensionnelle (0D) de la formation d'un disque 71**
4.1 Formation stellaire : bases théoriques du processus d'effondrement . . . 72
4.1.1 Conditions pour amorcer l'effondrement . . . 72
4.1.2 Effondrement en chute libre . . . 72
4.1.3 Effondrement d'une sphère de gaz isotherme . . . 74
4.1.4 Formation d'un disque : rôle de la rotation . . . 75
4.2 Histoire chimique d'une particule . . . 78
4.2.1 Evolution de la température et de la densité le long de la trajectoire 78
4.2.2 Evolution chimique associée à la trajectoire . . . 82
4.3 Impact de l'âge du nuage parent sur la chimie du disque . . . 88
4.4 Discussion : comparaison avec les observations . . . 94
4.4.1 Objets de classe 0, I et II . . . 94
4.4.2 Composition des comètes . . . 94
4.5 Conclusions du chapitre . . . 98

**5 Modélisation physico-chimique tridimensionnelle (3D) de l'effondrement d'un cœur dense prestellaire 99**
5.1 La modélisation physico-chimique 3D . . . 101
5.1.1 Le modèle physique tri-dimensionnel radiatif magnétohydrodynamique (3D RMHD) `RAMSES` . . . 101
5.1.2 Modélisation de la structure physique avec `RAMSES` . . . 104
5.1.3 Calcul de la chimie : interfacer `RAMSES` et Nautilus . . . 108
5.1.4 Parallélisation des calculs et données en sortie du modèle physico-chimique 3D . . . 110
5.1.5 Limites de la modélisation . . . 112
5.2 Caractéristiques physiques des composantes du cœur dense et histoire de la matière . . . 114
5.2.1 Extraction des différentes composantes du cœur dense : flots bipolaires, cœur central, disque, «pseudodisque» et enveloppe . . . 114
5.2.2 Caractéristiques physiques des différentes composantes . . . 116
5.2.3 L'histoire passée de la matière constituant les différentes composantes 126
5.3 Composition et évolution chimique de la matière . . . 131
5.3.1 Composition chimique des différentes composantes du cœur dense . 134
5.3.2 Evolution chimique : la survie des molécules interstellaires au processus de formation des disques protoplanétaires . . . 145
5.4 Conclusions du chapitre et perspectives . . . 151

**6 Conclusion et Perspectives 153**

**A Publications et communications** **157**
A.1 Publications . . . 157
A.1.1 Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low $O_2$ abundance ? . . . 157
A.1.2 Elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds. . . . 165
A.1.3 Survival of interstellar molecules to the formation of protoplanetary disks. . . . 187
A.2 Communications . . . 201
A.2.1 Chemical Characterization of the First Stages of Protoplanetary Disk Formation . . . 201
A.2.2 First stages of formation of protoplanetary disk : chemical and physical characterization . . . 203
A.2.3 Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low $O_2$ abundance ? . . . 205

**B «Datasheet» de la réaction $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ de la base de données KIDA.** **207**

**C Abondances des espèces observées dans les nuages moléculaires TMC-1 et L134N.** **213**

**D Sensibilité du modèle Nautilus à certains paramètres d'interaction gaz-grain** **215**
D.1 La probabilité d'adsorption . . . 215
D.2 L'énergie d'adsorption . . . 215

**E Eléments de mathématiques sur les vecteurs** **225**
E.1 Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques . . . 225
E.1.1 Matrice de changement de base . . . 226
E.1.2 Expression des angles $\theta$ et $\varphi$ . . . 226

**F Calculs parallélisés sur serveur multi-processeurs** **229**
F.1 Script contrôlant les calculs parallélisés . . . 229
F.2 Soumission des calculs . . . 232

**G Modélisation physico-chimique 3D** **235**
G.1 Cartes de température et de densité . . . 235
G.1.1 MU2 . . . 235
G.1.2 MU200 . . . 237
G.1.3 MU10Θ45 . . . 239
G.2 Histoire en température et en densité de la matière . . . 241
G.2.1 MU2 . . . 242
G.2.2 MU200 . . . 243
G.2.3 MU10Θ45 . . . 244

**Index** **245**

**Bibliographie** **247**

# Chapitre 1

# Introduction

L'astronomie est probablement la plus vieille des sciences. Elle naquit et se développa vraisemblablement en Mésopotamie, à partir du troisième millénaire avant J.C. (Barthélemy, 2009). Son étymologie vient du grec «$\alpha\sigma\tau\varrho o\nu$» et «$\nu o\mu o\varsigma$» qui veulent dire «astre» ou «corps céleste», et «loi».

Parmi les nombreux hommes qui travaillèrent au fil du temps sur ces «lois» des «astres», quelques-un me semblent importants à mentionner dans l'introduction de ce manuscrit. Le premier est grec, Aristarque de Samos (310-230 av. J.C.). Parfois désigné comme le Copernic de l'Antiquité, il est à notre connaissance le premier à avoir proposé un modèle héliocentrique de l'Univers. Son jeune contemporain, Archimède, fait écho de ses travaux dans son ouvrage «l'Arénaire» [i]. Je fais un bond dans le temps pour présenter les suivants qui sont français, Laplace (1749-1827), et allemand, Kant (1724-1804). Ils ont remarqué la coplanarité des planètes du Système Solaire qui leur a fait pensé à une origine commune au sein d'un disque (Kant, 1755; Laplace, 1796). Ils s'étaient basés sur les travaux de Descartes (1644) qui imaginait que les étoiles et les planètes se formaient dans des tourbillons.

La base de ce qu'est le Système Solaire et de son origine était posée.

De nos jours, il est généralement admis que les étoiles de faible masse, comme notre Soleil, se forment par l'effondrement de cœurs denses pré-stellaires. Ces cœurs sont des condensations au sein des nuages moléculaires, et se forment par la fragmentation de ces derniers. Lors de l'effondrement, une partie de la matière forme une proto-étoile, et une autre partie, à cause de la rotation du cœur, s'organise autour de la proto-étoile sous la forme d'un disque appelé disque protoplanétaire. Au cours de ce processus d'effondrement, le moment angulaire est évacué sous la forme de puissants flots bipolaires. La proto-étoile accrète la matière par l'intermédiaire du disque, qui est donc qualifié de disque d'accrétion, jusqu'à ce que sa température soit assez élevée pour amorcer les réactions thermonucléaires et arrêter le processus d'accrétion : l'étoile est née.

Dans le disque protoplanétaire peuvent s'être formés des planètes, des comètes, ou d'autres objets comme ceux rencontrés dans notre Système Solaire. L'étude de l'évolution de la matière du disque, depuis son origine dans les nuages moléculaires jusqu'à son arrivée dans le disque, est donc primordiale pour comprendre la nature des objets de notre Système Solaire.

i. Eecke (1921) donne une traduction en français de ce texte.

Afin de donner une vue générale de la formation stellaire et d'apporter quelques définitions, je commence ce chapitre par une description des différentes étapes du processus de formation des étoiles de faible masse ($< 8$ $M_\odot$). Puis, je présente les objectifs scientifiques de cette thèse et l'organisation du présent manuscrit.

## 1.1 Formation stellaire

La formation de ces étoiles peut se diviser en plusieurs étapes (Andre et al., 2000) : la phase pré-stellaire, la phase proto-stellaire et la phase pré-séquence principale. Les figures 1.1 et 1.2 illustrent ces différents phases.

### La phase pré-stellaire

Le cœur dense est gravitationnellement lié, et commence à s'effondrer sur lui-même. Deux contractions successives vont avoir lieu : une première isotherme, et une seconde adiabatique (sans échange d'énergie avec l'extérieur).

Durant le premier effondrement, le gain d'énergie par contraction gravitationnelle est évacué sous forme de rayonnement par la poussière (Larson, 1969). Quand la densité augmente et dépasse environ $10^{-13}$ g.cm$^{-3}$, le rayonnement est piégé par la matière qui commence alors à augmenter en température, et l'effondrement devient adiabatique. La région centrale atteint un équilibre hydrostatique et un premier cœur se forme, appelé «premier cœur de Larson». Son rayon est de quelques unités astronomiques (U.A.) et sa masse initiale représente environ 1% de la masse du cœur dense (environ 0.01 $M_\odot$).

La contraction gravitationnelle continue, donc la température de ce cœur augmente. Quand elle atteint 2000 K, le dihydrogène se dissocie. Cette réaction qui est endothermique (elle absorbe de l'énergie thermique) amorce un second effondrement. Lorsque la densité centrale atteint environ une densité stellaire ($\sim$1 g.cm$^{-3}$), une proto-étoile en équilibre hydrostatique se forme, qu'on appelle «second cœur de Larson».

### La phase proto-stellaire

Cette phase est la phase principale d'accrétion. La proto-étoile accrète la matière de l'enveloppe en effondrement par l'intermédiaire d'un disque. Durant cette phase, on observe l'émission de puissants flots bipolaires (Bachiller, 1996).

L'accrétion est dépendante du temps : elle diminue avec le temps, et les flots deviennent beaucoup moins collimatés. Bontemps et al. (1996) ont observé une éjection de matière des flots de $10^{-6}$ $M_\odot$.an$^{-1}$ pour les plus jeunes proto-étoiles et de $2 \times 10^{-8}$ $M_\odot$.an$^{-1}$ pour les plus évoluées, et ont estimé une diminution correspondante de la masse accrétée par ces objets (en supposant une différence d'un facteur dix entre masse accrétée et masse éjectée) de $10^{-5}$ $M_\odot$.an$^{-1}$ à $2 \times 10^{-7}$ $M_\odot$.an$^{-1}$.

### La phase pré-séquence principale

La proto-étoile a quasiment sa masse finale, et commence à amorcer la fusion du deutérium vers $10^6$ K : elle a atteint la «ligne de naissance» («birth-line» en anglais (Stahler, 1988)) et se trouve dans sa phase pré-séquence principale. L'accrétion de matière sur l'étoile et le disque et l'éjection de matière par les flots se sont arrêtées. Le disque de

poussière disparait, où des planètes et autres corps ont pu se former. L'étoile se contracte, et lorsque sa température centrale atteint $10^7$ K, la fusion de l'hydrogène commence. L'étoile est née, et a atteint la séquence principale.

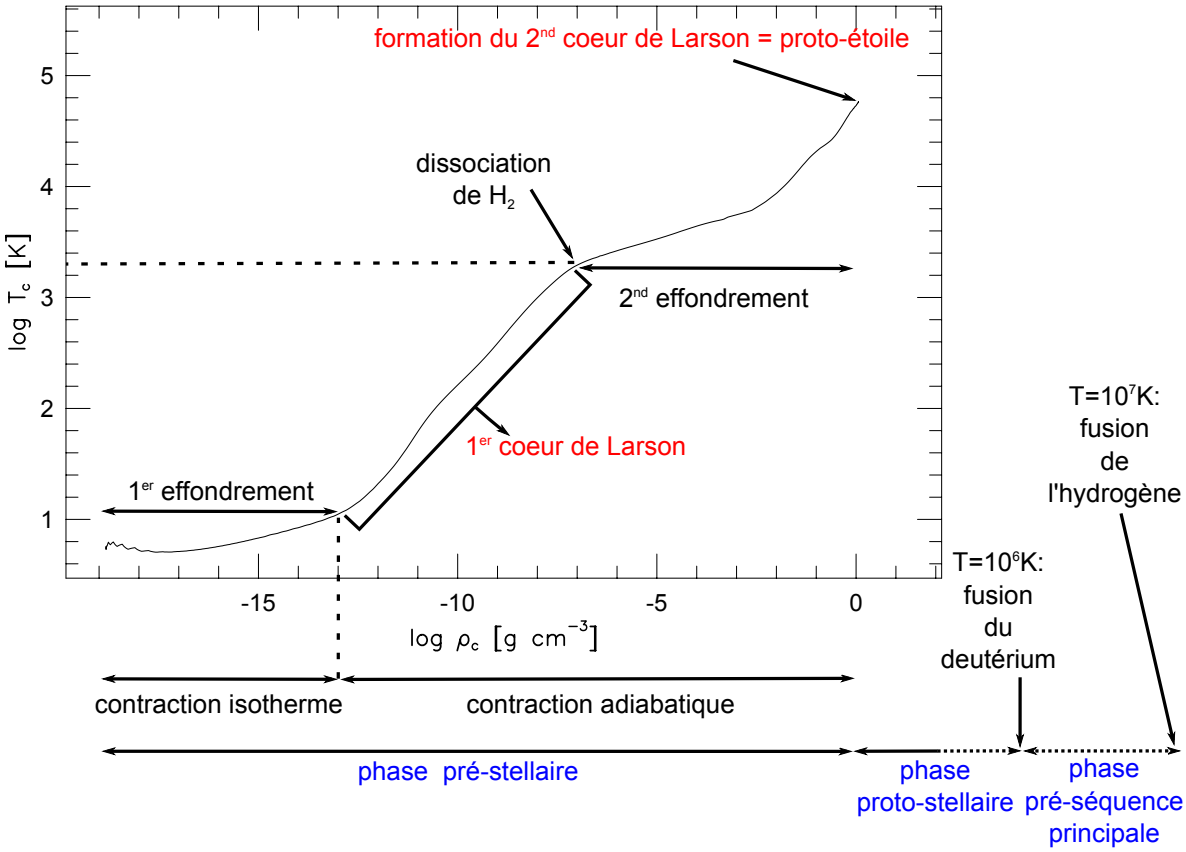



**Figure 1.1** – Evolution de la température centrale d'un cœur dense en effondrement en fonction de sa densité. Basé sur les résultats de Masunaga and Inutsuka (2000).

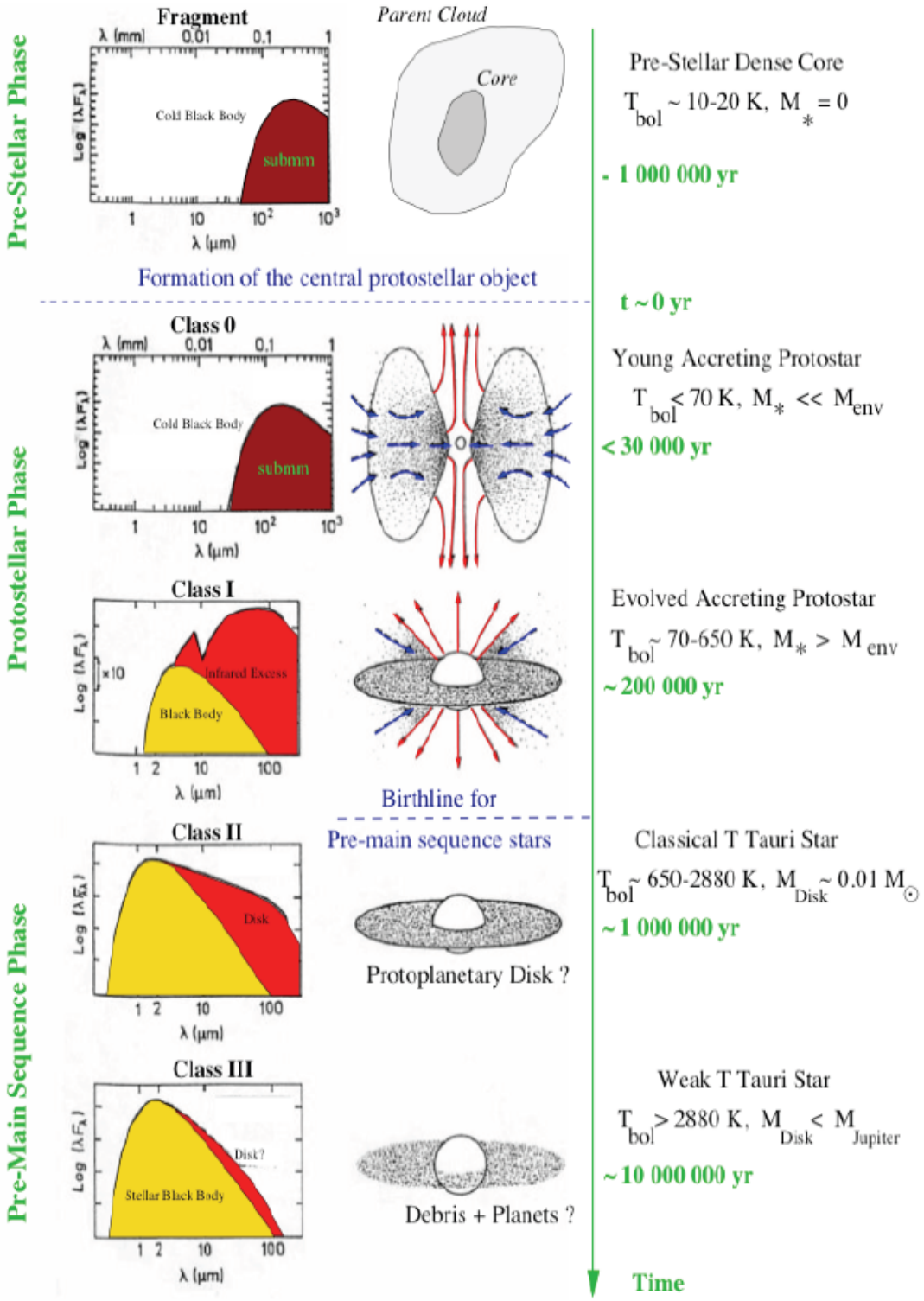



**Figure 1.2** – Classification empirique des différents stades d'évolution de la formation d'une étoile de faible masse, du cœur dense pré-stellaire à la Classe III. Cette classification se base sur la distribution d'énergie spectrale. Extrait de André (2002).

## 1.2 Objectifs scientifiques de la thèse

Le but de cette thèse est d'établir le lien entre la matière du milieu interstellaire et la matière des disques protoplanétaires, de la phase pré-stellaire à la phase proto-stellaire lorsque le disque est encore jeune. L'idée est de répondre à certaines questions comme :

- Est-ce que les conditions initiales de la formation des disques (c'est-à-dire la matière du nuage moléculaire) sont importantes pour la composition chimique du disque ?
- Est-ce que l'histoire thermique (et l'histoire en densité) de la matière au cours de l'effondrement est importante pour l'état final du disque ?
- Ou encore, est-ce que certaines molécules complexes formées dans les nuages survivent au processus de formation des disques ?

Pour aborder cette problématique, j'ai effectué un travail de modélisation avec le code de chimie gaz-grain Nautilus. J'ai pour cela considéré plusieurs modèles d'effondrement afin d'avoir la structure physique du système dépendante du temps, et j'ai calculé l'évolution chimique associée du gaz et des glaces, en utilisant plusieurs conditions initiales chimiques.

Nous avons à l'heure actuelle des contraintes observationnelles sur la composition chimique des nuages (voir annexe C), des régions de Classe 0, I et II (voir section 4.4.1 de la page 94), des disques entourant des étoiles de type TTauri (voir note xi de la page 91) et des comètes (voir section 4.4.2). Nous n'avons par contre pas encore de contraintes sur les phases précoces des cœurs et des disques. Quelques candidats de 1$^{er}$ cœur de Larson sont annoncés par Chen et al. (2010), Enoch et al. (2010) et Pineda et al. (2011), mais il n'existe pour l'instant aucune détection assurée. En effet, ces objets sont enfouis dans des régions denses, et les observations sont par conséquent délicates.

La simulation numérique a donc une grande utilité dans l'étude de ces premières phases de formation stellaire, d'une part pour avoir une indication sur la composition et l'évolution chimique possible de la matière, mais aussi pour tester l'influence des paramètres physiques de l'effondrement sur cette composition et cette évolution. D'autre part, la chimie est dépendante d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques (comme les vitesses de réaction et l'interaction gaz-grain) plus ou moins bien contraints, dont l'influence va aussi pouvoir être testée.

### Organisation du manuscrit

Le manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le chapitre 2 aborde des notions de chimie cinétique, d'interaction entre le gaz et les grains de poussière et de réaction chimique de surface, et la modélisation de ces processus. Il introduit notamment le code de chimie gaz-grain Nautilus.

Le chapitre 3 présente ma première principale étude : la composition et l'évolution chimique d'un nuage moléculaire, condition initiale de la formation d'un disque. Il a pour but de montrer l'impact d'un certain nombre de paramètres de notre modèle Nautilus sur la chimie d'un nuage : les abondances élémentaires, les constantes de vitesse et les rapports de branchement des réactions chimiques, la probabilité d'adsorption et l'énergie d'adsorption des espèces à la surface des grains de poussière.

Le chapitre 4 aborde ma deuxième principale étude : l'évolution de la composition chimique de la matière lors de la formation d'un disque. J'ai réalisé plusieurs modèles

relativement simples, pour lesquels les simulations ont des temps de calcul relativement courts, ce qui m'a notamment permis d'utiliser plusieurs conditions initiales afin de tester l'influence du nuage moléculaire parent sur la composition chimique du disque.

Le chapitre 5 présente la troisième et dernière étude de mon travail de thèse. J'ai réalisé, en collaboration avec Benoit Commerçon, un modèle physico-chimique tri-dimensionnel d'effondrement d'un cœur dense prestellaire. Nous avons interfacé Nautilus avec le code radiatif magnétohydrodynamique `RAMSES`, qui font parti des codes numériques les plus complets dans leur domaine à ce jour. Ce modèle a permit de calculer la composition et l'évolution chimique d'un jeune disque protoplanétaire durant sa formation, ainsi que celles des autres structures du cœur en effondrement : flots bipolaires, «pseudo-disque» et enveloppe.

Enfin, je résume les principaux résultats de ce travail dans le chapitre 6. Je donne aussi quelques applications en cours et quelques perspectives.

# Chapitre 2

# Modéliser la chimie gaz-grain

Ce chapitre a pour but d'apporter les notions de chimie nécessaires pour apprécier au mieux le travail présenté dans ce manuscrit. J'y aborde des notions de chimie cinétique, d'interaction entre les molécules du gaz et la surface des grains de poussière, et de réaction chimique de surface. Les équations décrites dans ce chapitre permettent de montrer comment l'on peut modéliser ces différents processus. J'introduis aussi la notion de temps caractéristique, que je vais utiliser plusieurs fois dans ce manuscrit. Enfin, je présente notre code de chimie gaz-grain Nautilus.

## 2.1 Cinétique chimique en phase gaz

Une réaction chimique consiste en la rupture de certaines liaisons entre atomes et la formation de nouvelles liaisons, en vue d'une réorganisation des atomes. On désigne par «réactifs» les corps qui entrent en réaction, et «produits» ceux qui résultent de la réaction. Dans la réaction suivante :

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B} \longrightarrow \nu_{\mathrm{C}}\mathrm{C} + \nu_{\mathrm{D}}\mathrm{D} \tag{2.1}$$

$\nu_{\mathrm{A}}$, $\nu_{\mathrm{B}}$, $\nu_{\mathrm{C}}$ et $\nu_{\mathrm{D}}$ sont les nombres stoechiométriques, A et B sont les réactifs, et C et D sont les produits. La vitesse de la réaction, c'est-à-dire le nombre de réactions par unité de temps et de volume, s'écrit d'une façon générale pour ce type de réaction :

$$v = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{C}}}\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{D}}}\frac{d[\mathrm{D}]}{dt} \tag{2.2}$$

où $[i]$ est la concentration de l'espèce $i$. Dans le milieu interstellaire, les densités en jeu sont faibles, donc les réactions à plus de deux réactifs sont rares. Donc dans ce cas, une réaction peut s'écrire de la forme générale :

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathit{produits} \tag{2.3}$$

avec les nombres stoechiométriques des réactifs égaux à un. La réaction est dite «élémentaire» [i] si elle se produit en un seul «acte» où les liaisons se rompent et se forment plus ou moins simultanément. Sa vitesse de réaction s'écrit alors :

$$v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{2.4}$$

où $k$ est la constante de vitesse, qui dépend de la réaction et de la température $T$.

Une réaction chimique ne peut avoir lieu que s'il y a collision entre les réactifs, mais cette condition n'est pas toujours suffisante. Une partie des collisions se limitent à des chocs élastiques, sans aucune réaction. La constante de vitesse rend compte de ce phénomène. Il a été constaté expérimentalement que $\ln k$ est proportionnel à $1/T$, et que l'on peut relier $k$ et $T$ par la relation :

$$k = \alpha e^{-\frac{\gamma}{T}} \tag{2.5}$$

que l'on appelle Loi d'Arrhénius. Le terme $\alpha$ rend compte de l'orientation des réactifs lors des collisions. Les deux espèces chimiques A et B doivent s'approcher sous une certaine orientation afin que leurs nuages électroniques se recouvrent, et que la réaction puisse avoir lieu. Une collision ne satisfait pas forcément cette condition de bonne orientation (voir la figure 2.1). Le terme $\alpha$ rend compte aussi de la fréquence des collisions et donc augmente avec la température. Mais cet effet reste limité car la fréquence est proportionnelle à $\sqrt{T}$ [ii]. Le second terme, $\gamma$, est un facteur énergétique. Une réaction entre deux espèces ne peut avoir lieu que si la collision est suffisamment «violente» pour contrer les forces de répulsion électrostatique entre leurs électrons et entre leurs noyaux. La somme des énergies cinétiques des réactifs doit dépasser une énergie critique pour que la réaction ait lieu, appelée énergie d'activation $E_a$ (voir la figure 2.2). La loi d'Arrhénius s'écrit :

$$k = \alpha e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{2.6}$$

où $R$ est la constante des gaz parfait ($R = N_A k = 6.0221 \times 10^{23} \times 1.38066 \times 10^{-23} = 8.3145$ J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ ; $k$ est la constante de Boltzmann et $N_A$ le nombre d'Avogadro).

Dans le milieu interstellaire, les températures sont bien plus basses que celles rencontrées à la surface de la Terre ($\sim$ 10 K contre $\sim$ 290 K). A ces basses températures,

i. Lors d'une réaction élémentaire, la formation et la rupture des liaisons ont lieu de façon plus ou moins simultanée au sein d'un complexe activé qui correspond à l'état de transition (voir figures 2.1 et 2.2). La représentation de cet état de transition doit être considérée comme un «arrêt sur image» au cours de la représentation d'un film, par exemple au moment où un sauteur en hauteur franchit la barre : c'est une image isolée dans la continuité d'un mouvement. A la réaction élémentaire s'oppose la réaction complexe, où le nombre de réactifs est supérieur à deux. Une réaction complexe a presque toujours lieu en plusieurs étapes, où chaque étape ne met pas en jeu plus de deux réactifs et donc constitue 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 (voir figure 2.3).

ii. La fréquence de collision entre la molécule A et la molécule B (si on les considère comme des sphères dures) dans la réaction $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow produits$ est égale à $N_A N_B \sigma_{AB} v_\theta$, où $N_i$ est le nombre de molécules $i$ dans le système, $\sigma_{AB} = \pi r_A r_B$ est la section efficace de collision, $r_i$ le rayon de la molécule $i$, $v_\theta = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}}$ la vitesse thermique du gaz (voir équation 2.10) et $\mu_{AB}$ la masse réduite. Remarquons que la dépendance en température de la fréquence de collision se retrouve dans le terme $\left(\frac{T}{300}\right)^\beta$ de l'équation 2.7, la section efficace et les autres termes de la vitesse thermique se retrouvent dans le terme $\alpha$, et les $N_i$ se retrouvent dans les concentrations $[i]$ de l'équation 2.4.

le comportement des réactions peut changer (par exemple on observe pour certaines réactions une augmentation de la constante de vitesse aux très basses températures). On introduit alors un troisième terme $\beta$ dans la loi d'Arrhénius qui devient :

$$k(T) = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} e^{-\frac{\gamma}{T}} \tag{2.7}$$

Elle est appelée loi d'Arrhénius-Kooij.

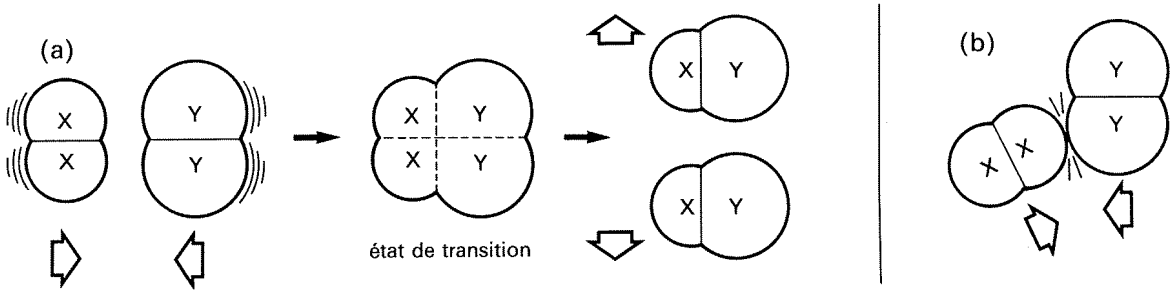



**Figure 2.1** – Bonne et mauvaise orientation d'une collision entre deux molécules pour une réaction de la forme $X_2 + Y_2 \longrightarrow 2XY$.
(a) Les deux atomes X entrent simultanément en contact avec les deux atomes Y et les deux nouvelles liaisons X–Y peuvent s'établir. (b) Les conditions géométriques de la réaction ne sont pas satisfaites. L'état de transition n'est pas une structure stable. Durant cet état, un complexe activé $(X_2Y_2)^*$ est formé. Le processus inverse ($2XY \longrightarrow X_2 + Y_2$) est également possible, et s'effectue par le même complexe activé. Extrait de Arnaud (1993).

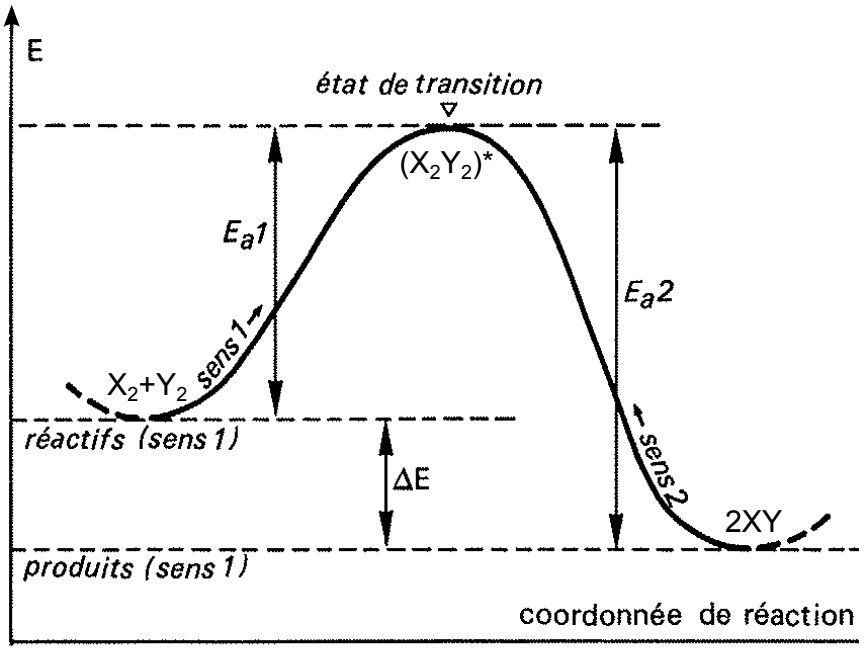



**Figure 2.2** – Exemple de profil énergétique d'une réaction élémentaire exoénergétique avec barrière d'activation.
La coordonnée de réaction traduit l'idée de progression du déroulement de la réaction (de gauche à droite pour la réaction $X_2 + Y_2 \longrightarrow 2XY$). En ordonnée est portée l'énergie potentielle du système. Il s'agit de 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 $\Delta E$ est l'énergie échangée avec l'extérieur au cours de la réaction. Elle est égale à la variation globale d'énergie potentielle du système. Lorsque le niveau d'énergie des réactifs est supérieur à celui 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 $\Delta E$ est convertie en énergie cinétique pour les produits, la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur, et elle est dite exothermique. De façon analogue pour une réaction endoénergétique, on parle de réaction endothermique. La réaction directe (dans le sens 1, avec une vitesse $v_1$) est exoénergétique. La réaction inverse (dans le sens 2, avec une vitesse $v_2$) est endoénergétique. $\Delta E$ permet d'avoir une information sur l'équilibre chimique de la réaction inversible $X_2 + Y_2 \leftrightarrows 2XY$. Lorsque $v_1 \approx v_2$, l'équilibre chimique est atteint, et les concentrations des réactifs $[reactifs]$ et des produits $[produits]$ sont reliées à l'énergie $\Delta E$ par la relation $K = \frac{\prod[produits]}{\prod[reactifs]} = \frac{[XY]^2}{[X_2][Y_2]} = exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ où $K$ est la constante d'équilibre. $\Delta E$ est la variation d'enthalpie libre (habituellement noté $\Delta G$), qui est égale à la différence entre l'enthalpie libre des produits et celle des réactifs. Dans l'exemple de la figure, $\Delta E$ est négatif pour la réaction directe, donc $K > 1$. Extrait de Arnaud (1993).

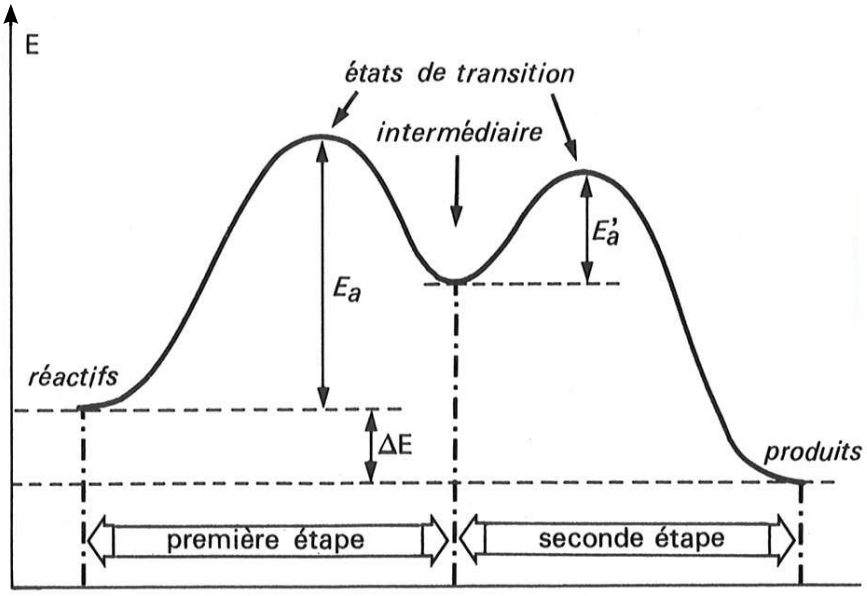



**Figure 2.3** – Exemple de profil énergétique d'une réaction complexe avec barrières d'activation. Cette réaction complexe est constituée de deux étapes successives (deux réactions élémentaires). Il existe deux états de transition séparés par un minimum d'énergie correspondant à une espèce chimique intermédiaire. Plus cet intermédiaire est stable, plus le minimum d'énergie est bas.
Exemple : la réaction $2HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O$ se réalise en deux étapes :
première étape : $HI + H_2O_2 \longrightarrow IOH + H_2O$
seconde étape : $HI + IOH \longrightarrow I_2 + H_2O$
Le première étape donne une molécule d'eau «définitive» et un intermédiaire (IOH), qui est consommé dans la seconde étape en même temps qu'une seconde molécule HI. Cet intermédiaire ne figure pas dans la réaction bilan $2HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O$. Extrait de Arnaud (1993).
Le nombre d'étapes d'une réaction complexe est très variable. Par exemple, dans les atmosphères de planètes géantes gazeuses, une réaction importante s'y déroule : $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$. Elle est constituée de trois réactions élémentaires successives : $N_2 + H_2 \leftrightarrows 2NH$, $NH + H_2 \leftrightarrows NH_2 + H$ et $NH_2 + H_2 \leftrightarrows NH_3 + H$.

## 2.2 Interactions gaz-grain et chimie de surface

Une espèce chimique de la phase gazeuse peut se déposer à la surface d'un grain de poussière (adsorption), se déplacer sur cette surface (diffusion), lors d'une rencontre avec une autre espèce à la surface réagir avec celle-ci, ou encore repartir en phase gazeuse (désorption). Lorsqu'elle est sur cette surface, elle peut aussi être dissociée par le rayonnement ultra-violet ou les rayons cosmiques. Le grain n'est pas consommé dans la réaction, c'est un catalyseur. On parle de catalyse hétérogène car le catalyseur forme une phase distincte de celle des réactifs (catalyseur solide dans un système gazeux). La formation de $H_2$ dans le milieu interstellaire est un exemple typique de l'importance du rôle des grains. En effet, le dihydrogène est principalement formé à la surface des grains qui catalysent la réaction $H + H \longrightarrow H_2$ (Gould and Salpeter, 1963). La figure 2.4 donne une vue schématique du rôle catalytique des grains de poussière.

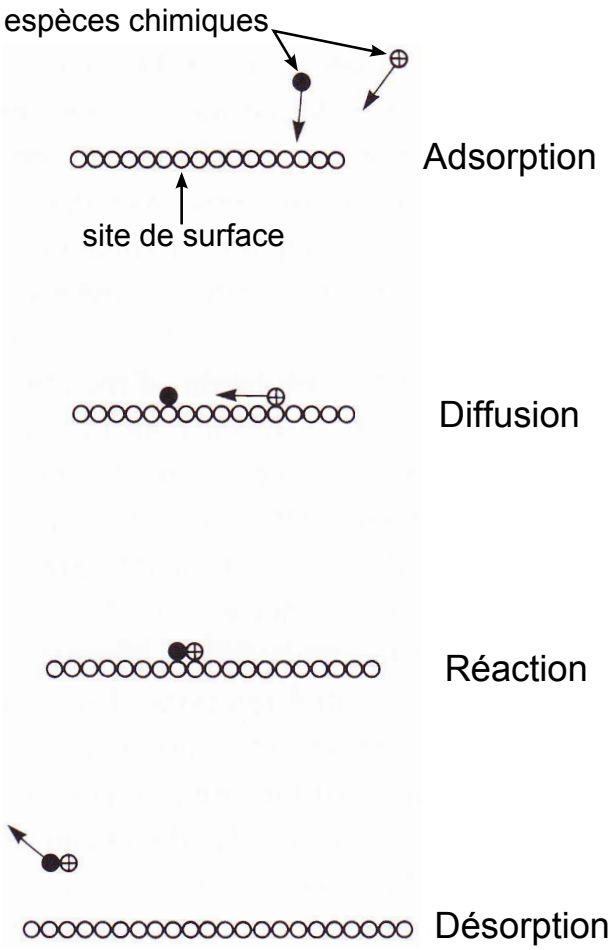



**Figure 2.4** – Vue schématique de la formation d'une molécule sur la surface d'un grain de poussière. Deux espèces sont adsorbées à la surface, diffusent, réagissent puis sont désorbées. Extrait de Tielens (2005).

### 2.2.1 Adsorption

Le taux d'adsorption d'une espèce $i$ à la surface d'un grain de poussière, c'est-à-dire le nombre de molécules adsorbées par unité de temps et de volume, est donné par :

$$R_{acc}(i) = \sigma_d \langle v(i) \rangle n(i) n_d P_{acc} \tag{2.8}$$

où

$$\sigma_d(r_d) = \pi r_d^2 \tag{2.9}$$

est la section efficace géométrique des grains de poussière. $r_d$ est le rayon des grains supposés sphériques, fixé dans nos simulations à 0.1 $\mu$m.

$$\langle v(i) \rangle = \int_0^\infty v f(v)\, dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m(i)}} \tag{2.10}$$

est la vitesse thermique du gaz, c'est-à-dire la vitesse moyenne des particules qui suivent une distribution en vitesse $f(v)$ de Maxwell-Boltzmann[iii] (Arnaud, 1993). $n(i)$ est la densité de l'espèce $i$ en phase gaz et $n_d$ la densité des grains dans le milieu (cm$^{-3}$). $m(i)$ est la masse de l'espèce $i$. $P_{acc}$ est la probabilité d'adsorption. Une description plus détaillée de ce dernier paramètre est donnée en section 3.3.1 page 60.

Deux types d'adsorption peuvent se réaliser avec des énergies de liaisons différentes (énergies appelées énergies d'adsorption). Un premier implique des énergies d'interaction importantes du même ordre de grandeur que celles qui assurent les liaisons chimiques (de l'ordre de l'électron-volt). On parle de «chimisorption». Ce type met en jeu un partage d'électrons pour assurer les liaisons. L'autre type implique des énergies d'interaction plus faibles (quelques centièmes à quelques dixièmes d'électron-volts). On parle de «physisorption». Ce type met en jeu des interactions de van der Waals. Les sites à la surface des grains propices à la chimisorption sont rapidement recouvert d'une couche de «glace», sur laquelle les espèces vont être liées par physisorption. C'est pourquoi, le phénomène de physisorption est le principal phénomène d'interaction entre le gaz et les grains. En section 3.3.2 page 64 se trouve un développement sur l'énergie d'adsorption $E_D$.

### 2.2.2 Désorption

Les espèces adsorbées à la surface d'un grain peuvent retourner en phase gazeuse à cause de l'agitation thermique du milieu (désorption thermique). La température des grains $T_d$ est globalement égale à la température du milieu (lorsque les grains ne sont pas trop gros, ils sont couplés au gaz et ont la même température), mais peut aussi brusquement augmenter lorsque les grains sont touchés par un rayon cosmique et provoquer une désorption (désorption non thermique).

iii. Cette distribution suppose que les espèces n'interagissent pas entre elles, sauf lors de collisions élastiques où deux espèces peuvent s'échanger de l'énergie cinétique, mais l'énergie cinétique totale est inchangée.

### Désorption thermique

Le taux d'évaporation thermique d'une espèce $i$, c'est-à-dire le nombre d'espèces désorbées par seconde, s'écrit :

$$k_{evap}(i) = \nu_0(i) \exp\left(-\frac{E_D(i)}{T_d}\right) \tag{2.11}$$

où $E_D(i)$ est l'énergie d'adsorption de l'espèce $i$, $T_d$ la température des grains et $\nu_0(i)$ est la fréquence caractéristique de vibration de l'espèce $i$. Cette dernière s'écrit :

$$\nu_0(i) = \sqrt{\frac{2 n_s E_D(i)}{\pi^2 m(i)}} \tag{2.12}$$

où $n_s$ est la densité de surface des sites du grain ($\sim 1.5 \times 10^{15}$ sites par cm$^2$) et $m(i)$ est la masse de l'espèce adsorbée $i$.

### Désorption non thermique

Le rayonnement cosmique peut induire une désorption en chauffant ponctuellement le grain jusqu'à 70 K (Leger et al., 1985). Nous utilisons la méthode de Hasegawa and Herbst (1993) pour calculer le taux de désorption non thermique :

$$k_{crd}(i) = f(70\ K) k_{evap}(i, T_d = 70\ K) \tag{2.13}$$

où $f(70\ K)$ est la fraction du temps que passe la grain à 70 K, c'est-à-dire le rapport entre le temps de refroidissement via désorption de molécules ($\sim 10^{-5}$ s) et la durée entre deux chauffages consécutifs à 70 K. Leger et al. (1985) estima cette durée à $\sim 10^6$ ans en considérant un taux d'ionisation dans le milieu interstellaire de $1.3 \times 10^{-17}$ s$^{-1}$ (Spitzer and Tomasko, 1968). $f(70\ K)$ est donc environ égale à $3.16 \times 10^{-19}$.

## 2.2.3 Diffusion et réaction de surface

Dans notre modèle de chimie Nautilus, le calcul des réactions de surface suit la méthode de Hasegawa et al. (1992). Seul le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est modélisé : les espèces chimiques sont adsorbées à la surface d'un grain avant de réagir éventuellement les unes avec les autres [iv].

Supposons qu'une espèce soit adsorbée à la surface d'un grain de poussière. Elle se trouve sur un site d'adsorption. Pour passer d'un site à un site voisin, elle va devoir passer une barrière de potentiel $E_b$. $E_b \approx 0.5 E_D$ (le facteur 0.5 est variable selon les études, voir Druard and Wakelam (2012)).

L'échelle de temps pour une espèce adsorbée pour passer d'un site à un autre site voisin s'écrit de façon «classique» (dans le sens «opposé à quantique») :

$$t_{hop}(i) = \nu_0^{-1}(i) \exp\left(\frac{E_b(i)}{k T_d}\right) \tag{2.14}$$

iv. Il existe aussi le mécanisme Eley-Rideal dans lequel une espèce en phase gaz peut réagir directement avec une espèce adsorbée à la surface des grains. Ce mécanisme pourra faire parti d'une future extension de notre réseau chimique.

Cette échelle de temps permet d'obtenir le temps de diffusion thermique $t_{diff}$, c'est-à-dire le temps pour une espèce adsorbée pour aller sur tous les sites d'un grain :

$$t_{diff} = N_s t_{hop} \tag{2.15}$$

où $N_s$ est le nombre total de sites à la surface d'un grain. L'inverse de ce temps de diffusion donne le taux de diffusion thermique $R_{diff}$.

Une espèce peut aussi passer d'un site à son voisin par effet tunnel. L'échelle de temps correspondante s'écrit :

$$t_q(i) = \nu_0^{-1}(i) \exp\left(\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(i)E_b(i)}\right) \tag{2.16}$$

où $a$ est l'épaisseur de la barrière ($\sim 1$ Å) et $\hbar$ la constante de Planck divisée par $2\pi$. On définit de la même manière le temps de diffusion quantique $t^q_{diff}$ et le taux de diffusion quantique $R^q_{diff}$. Pour les espèces légères comme H et $H_2$, la diffusion par effet tunnel est plus efficace que la diffusion thermique (Hasegawa et al., 1992).

Le taux de réaction surfacique $R_{ij}$ (en $cm^{-3}.s^{-1}$) entre une espèce $i$ et une espèce $j$ est donné par :

$$R_{ij}(t) = k_{ij} n_s(i) n_s(j) \tag{2.17}$$

où $n_s(i)$ est la densité surfacique de l'espèce $i$ (en $cm^{-3}$), et

$$k_{ij} = \kappa_{ij} \left(R_{diff}(i) + R_{diff}(j)\right) \frac{1}{n_d} \tag{2.18}$$

$\kappa_{ij}$ est la probabilité de réaction entre $i$ et $j$ lors d'une rencontre entre les deux espèces. Cette probabilité vaut 1 pour une réaction exothermique sans barrière d'activation $E_a$. Pour une réaction exothermique avec barrière d'activation, elle est approximée par :

$$\kappa_{ij} = \exp\left(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2\mu_{ij}E_a}\right) \tag{2.19}$$

où $\mu_{ij}$ est la masse réduite des espèces $i$ et $j$ ($\mu_{ij} = \frac{m(i)m(j)}{m(i)+m(j)}$).

## 2.3 Notion de temps caractéristique

Je vais plusieurs fois mentionner dans ce manuscrit la notion de temps caractéristique. Je donne ici une définition générale et un exemple d'application de cette notion.

### 2.3.1 Définition du temps caractéristique

Un temps caractéristique peut être défini la plupart du temps comme le rapport entre une quantité et la variation de cette quantité par rapport au temps due à un phénomène particulier. Si on considère l'évolution de l'abondance $X_i$ (rapport de la concentration (ou de la densité) de $i$ sur une concentration (ou une densité) de référence, comme celle des protons) d'une espèce $i$, on peut exprimer le temps caractéristique à un instant $t$ tel que :

$$t_{phenomene}(t) = \left| \frac{X_i(t)}{\frac{dX_i(t)}{dt}} \right| \tag{2.20}$$

où le phénomène peut être par exemple l'adsorption ou la desorption de $i$, des réactions en phase gaz ou à la surface d'un grain produisant ou consommant $i$.

Dans l'exemple d'une transition du type de celle présentée en figure 2.5, le temps caractéristique correspond plus ou moins au temps auquel la transition a lieu.

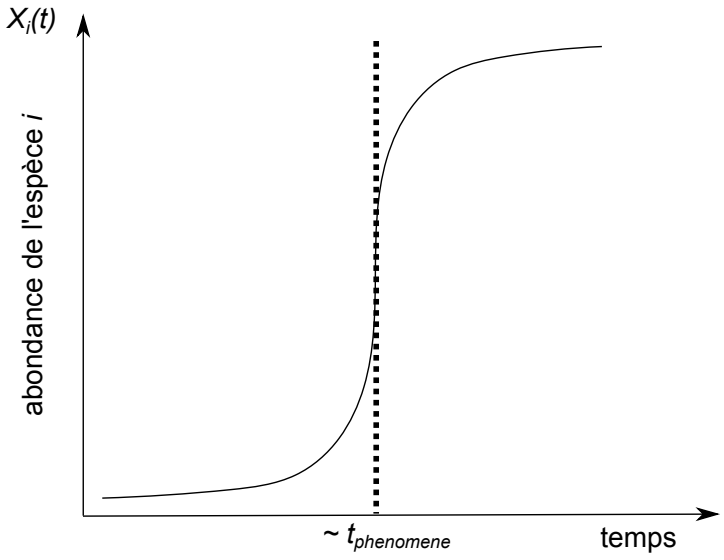



**Figure 2.5** – Abondance $X$ d'une espèce $i$ en fonction du temps. La transition a lieu au temps $\sim t_{phenomene}$.

### 2.3.2 Exemple de l'adsorption d'une espèce à la surface d'un grain

Considérons une espèce $i$ qui est adsorbée à la surface d'un grain. On peut représenter ce phénomène par la réaction suivante :

$$grain + i \longrightarrow Ji \tag{2.21}$$

où $Ji$ représente l'espèce $i$ sur la surface. Notons $k_{acc}$ la constante de vitesse de cette réaction. La variation de la densité en phase gazeuse $n_i(t)$ de cette espèce en fonction du temps $t$ s'écrit :

$$\frac{d\ n_i(t)}{dt} = -k_{acc}\ n_i(t)\ n_d \tag{2.22}$$

où $n_d$ est la densité de grain. En intégrant cette équation on peut exprimer la densité $n_i(t)$ en fonction de la densité initiale $n_i(t=0)$ :

$$\frac{d\ n_i(t)}{n_i(t)} = -k_{acc}\ n_d\ dt \tag{2.23}$$

$$\Rightarrow \int \frac{d\ n_i(t)}{n_i(t)} = -k_{acc}\ n_d \int dt \tag{2.24}$$

$$\Rightarrow \ln n_i(t) = -k_{acc}\ n_d\ t + constante \tag{2.25}$$

$$\Rightarrow n_i(t) = n_i(t=0) \exp\left(-k_{acc}\ n_d\ t\right) \tag{2.26}$$

Le temps caractéristique d'adsorption $t_{ads}$ est égal à $\frac{1}{k_{acc} n_d}$ (équations 2.22 et 2.20), et donc la densité de l'espèce $i$ à ce temps vaut :

$$n_i(t_{ads}) = n_i(t=0) \exp(-1) \simeq 0.37\ n_i(t=0) \tag{2.27}$$

On peut déterminer la valeur de ce temps caractéristique. D'après l'équation 2.8 :

$$k_{acc} = \sigma_d \langle v(i) \rangle P_{acc} \tag{2.28}$$

La densité de grain dans le milieu $n_d$ peut s'exprimer en fonction de la densité en dihydrogène $n_{\mathrm{H_2}}$, du poids moléculaire moyen $\mu$, de la masse d'un proton $m_p$, de la masse volumique et du volume d'un grain (supposé sphérique) $\rho_d$ et $V_d$, et du rapport gaz sur poussière en masse $R_{gd}$ :

$$n_d = \frac{n_{H_2} \mu m_p}{R_{gd} \rho_d V_d} \tag{2.29}$$

On obtient alors :

$$t_{ads} = \frac{1}{k_{acc} n_d} = \frac{R_{gd} \rho_d \frac{4}{3} \pi r_d^3}{\pi r_d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} P_{acc} n_{H_2} \mu m_p} = \sqrt{\frac{2\pi}{9k}} \frac{R_{gd} \rho_d r_d \sqrt{m_i}}{\sqrt{T} P_{acc} n_{H_2} \mu m_p} \tag{2.30}$$

Prenons la molécule de monoxyde de carbone CO comme exemple. Avec ces hypothèses :

$$\begin{cases} T = 10 \text{ K} \\ n_{H_2} = 10^4 \text{ cm}^{-3} \\ \mu = 2.4 \\ \rho_d = 3 \text{ g.cm}^{-3} \\ r_d = 0.1\ \mu\text{m} \\ R_{gd} = 100 \\ P_{acc} = 1 \\ m_{\mathrm{CO}} = 28 \text{ u.m.a.} \end{cases} \tag{2.31}$$

on obtient un temps caractéristique d'adsorption $t_{ads}$ de CO à la surface des grains de $3.6 \times 10^5$ ans.

## 2.4 Le code de chimie gaz-grain Nautilus

La variation des densités des espèces chimiques en phase gaz $n_i(t)$ et à la surface des grains $n_{s,i}(t)$ [v] en fonction du temps $t$ est régie par les équations différentielles :

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = \sum_l \sum_j (k_{lj} n_l(t) n_j(t)) - n_i(t) \sum_j (k_{ij} n_j(t)) - k_{acc,i} n_i(t) n_d + (k_{evap,i} + k_{crd,i}) n_{s,i}(t) \tag{2.32}$$

et

$$\frac{dn_{s,i}(t)}{dt} = \sum_l \sum_j (k_{lj} n_{s,l}(t) n_{s,j}(t)) - n_{s,i}(t) \sum_j (k_{ij} n_{s,j}(t)) + k_{acc,i} n_i(t) n_d - (k_{evap,i} + k_{crd,i}) n_{s,i}(t) \tag{2.33}$$

qui décrivent la formation et la destruction des espèces chimiques au cours du temps. Le premier terme du membre de droite de l'équation 2.32 traduit la formation de l'espèce $i$ en phase gaz, le deuxième traduit la consommation de $i$ en phase gaz, le troisième correspond à la perte par adsorption à la surface des grains, et le dernier correspond au gain par désorption de cette surface. Les termes de l'équation 2.33 sont leurs équivalents à la surface des grains (remarquons que le terme d'adsorption est dans ce cas un gain, et le terme de désorption est une perte). $k_{ij}$ est la constante de vitesse de la réaction entre les espèces $i$ et $j$ (équation 2.7 pour la phase gaz et équation 2.18 pour la surface des grains). $k_{acc,i}$ est le taux d'accrétion de l'espèce $i$ à la surface des grains (équation 2.28). $k_{evap,i}$ et $k_{crd,i}$ sont les taux de désorption thermique et non thermique de l'espèce $i$ de la surface des grains (équations 2.11 et 2.13).

Nautilus est un code de chimie gaz-grain qui résout ces équations différentielles, afin d'avoir la concentration des espèces en fonction du temps. Il est basé sur le code gaz-grain de Hasegawa and Herbst (1993) et les différentes évolutions menées au sein du groupe d'Eric Herbst de l'Ohio State University. Il est écrit en Fortran 90 et utilise le solveur LSODES (Hindmarsh, 1983) pour résoudre les équations différentielles (Hersant et al., 2009).

Le réseau chimique contient 655 espèces (atomes, ions, radicaux et molécules), pour un total de 6210 réactions (4432 réactions en phase gaz et 1778 réactions d'interaction gaz-grain et réactions de surface) [vi]. Nautilus prend en compte en phase gaz les réactions bimoléculaires, les dissociations et l'ionisation induites par les rayons cosmiques et le rayonnement ultra-violet [vii], les interactions gaz-grain (adsorption, et désorption thermique et non thermique), et enfin à la surface des grains les réactions par diffusion et les dissociations par les photons ultra-violet et les rayons cosmiques (Semenov et al., 2010).

v. $n(i)$ est noté $n_i$ et $n_s(i)$ est noté $n_{s,i}$ par rapport aux notations de la section 2.2.

vi. La dernière mise-à-jour du réseau que j'ai effectué à partir de la base de données KIDA (Wakelam et al., 2012) date de Septembre 2011.

vii. Les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires en phase gaz sont de la forme $k(T) = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} e^{-\frac{\gamma}{T}}$ (équation 2.7). Les interactions avec les rayons cosmiques sont calculées avec l'expression $k_{cr} = \alpha \zeta_{cr}$ où $\zeta_{cr} = 1.3 \times 10^{-17}$ s$^{-1}$ (Spitzer and Tomasko, 1968). Les interactions avec les ultra-violets sont calculées avec l'expression $k_{UV} = \alpha \exp(-\gamma A_V) \chi$. $A_V$ est l'extinction visuelle (voir note vii de la page 83) et $\chi$ est le flux ultra-violet interstellaire de Draine (1978).

# Chapitre 3

# Le nuage moléculaire : condition initiale de formation du disque

Comme nous le verrons dans les sections 4.2 et 4.3, la composition chimique d'un disque protoplanétaire dépend des conditions initiales, c'est-à-dire de la composition chimique du nuage moléculaire parent. Ceci vient principalement du fait que la chimie n'a pas le temps d'atteindre un équilibre avant que le nuage s'effondre pour former le disque. En effet, l'interaction gaz-grain et la chimie de surface des grains déplacent l'état stationnaire à des temps supérieurs au temps de vie des nuages. Ce chapitre a pour but de montrer l'impact d'un certain nombre de paramètres de notre modèle Nautilus sur la chimie d'un nuage. Les paramètres étudiés sont : les abondances élémentaires (section 3.1), les constantes de vitesse des réactions chimiques (sections 3.1 et 3.2), la probabilité d'adsorption et l'énergie d'adsorption (section 3.3). Comme le montrent Wakelam et al. (2010a) dans le cadre d'un modèle de chimie phase gaz seule, remarquons que les constantes de vitesse et les abondances élémentaires sont les paramètres les plus influents d'une modélisation de nuage dense. Les impacts de l'âge du nuage sur la composition chimique du disque sont aussi étudiés dans le chapitre suivant, en section 4.3.

## 3.1 Chimie de l'oxygène dans les nuages

Modéliser la chimie d'un nuage demande de définir les valeurs d'un certain nombre de paramètres. J'ai notamment travaillé sur les abondances élémentaires et les constantes de vitesse des réactions chimiques, sachant que des incertitudes plus ou moins grandes subsistent sur leurs valeurs. Je me suis inspiré des récentes études sur la déplétion des éléments observée dans les nuages (Jenkins, 2009), en particulier l'oxygène (Whittet, 2010a), et j'ai mis à jour notre réseau chimique grâce aux recommandations d'experts sur la cinétique chimique à l'aide de la base de données KIDA [i] (Wakelam et al., 2012). Nous avons remarqué que le couplage de la mise à jour du réseau chimique à l'utilisation des récentes valeurs d'abondances élémentaires permet de reproduire l'abondance du dioxygène observée dans les nuages denses. Cette étude a fait l'objet d'un article (Hincelin et al., 2011a) reproduit en annexe A.1.1 et d'une communication en conférence internationale (Hincelin et al., 2011b) sur la chimie du dioxygène dans les nuages reproduite en annexe A.2.3 .

Cette section 3.1 est divisée en six parties. Les deux premières présentent les études observationnelles du dioxygène dans les nuages et sa modélisation (section 3.1.1), et celle des abondances élémentaires dans le milieu interstellaire (section 3.1.2). La troisième partie (section 3.1.3) se concentre sur le processus de déplétion des éléments oxygène et carbone. Les trois dernières parties concernent nos simulations. Le modèle utilisé est décrit en section 3.1.4. Les résultats sont ensuite présentés : la sensibilité de notre modèle à l'abondance élémentaire en oxygène et aux constantes de vitesse des réactions en section 3.1.5, et enfin l'accord des résultats aux observations des nuages en section 3.1.6.

### 3.1.1 La recherche du dioxygène dans les nuages moléculaires

Le dioxygène est une molécule insaisissable du milieu interstellaire. Goldsmith and Langer (1978) pensaient qu'il était l'un des principaux refroidisseurs du milieu interstellaire [ii]. Alors, des missions d'observations depuis le sol et l'espace ont démarré afin de quantifier l'abondance de cette molécule (Goldsmith et al., 2000; Pagani et al., 2003). Goldsmith et al. (2000) présentent l'analyse des données du télescope spatial SWAS [iii] : une limite supérieure de l'abondance dans les nuages denses est estimée à $10^{-6}$. Goldsmith et al. (2002) annoncent une possible détection de $O_2$ dans le nuage $\rho$Oph. Ce résultat a été infirmé par Pagani et al. (2003), qui ont apporté une limite supérieure plus basse égale à environ $(1-2)\times10^{-7}$ pour neuf sources, à l'aide du satellite ODIN [iv]. Une nouvelle analyse par Larsson et al. (2007), connaissant mieux le comportement du télescope, a apporté finalement une détection confirmée de $O_2$ dans le nuage $\rho$Oph avec une abondance moyennée de $5\times10^{-8}$ par rapport à $H_2$. Liseau et al. (2010) émettent l'hypothèse que la région émettrice est bien plus petite que la résolution de ODIN, donc l'abondance de $O_2$ doit être plus grande de deux ordres de grandeur. Deux ans plus tard, Liseau et al.

i. KIDA est l'acronyme de KInetic Database for Astrochemistry

ii. Dalgarno and McCray (1972) présentent les premières estimations des taux de refroidissement par excitation des niveaux rotationnels des molécules diatomiques. La température du milieu entraine une excitation des niveaux rotationnels des molécules. En se désexcitant, elles émettent un rayonnement : on a alors une perte d'énergie thermique, c'est-à-dire un refroidissement.

iii. Submillimeter Wave Astronomy Satellite. Satellite lancé en Décembre 1998, il a été opérationnel jusqu'en Juillet 2004, puis réactivé pour trois mois en Juin 2005.

iv. Satellite lancé en Février 2001, toujours opérationnel. Son financement est assuré jusque fin 2012. Son nom fait référence au dieu principal de la mythologie nordique Odin.

(2012) annoncent une abondance par rapport à $H_2$ de $5 \times 10^{-8}$, donc non majorée, à l'aide des résultats du télescope Herschel [v]. D'un point de vue qualitatif, l'abondance de $O_2$ supposée par Goldsmith and Langer (1978) est bien supérieure aux observations du milieu interstellaire, où à part dans le nuage $\rho$Oph, aucun rayonnement de $O_2$ n'a été détecté.

Les modèles chimiques prédisent pourtant que l'oxygène en phase gaz devrait se trouver principalement sous la forme de CO et $O_2$ dans le milieu interstellaire froid (Wakelam et al., 2006a; Quan et al., 2008). Plusieurs explications ont été avancées pour réconcilier les observations et les simulations. Les modèles chimiques ne prenant en compte que les réactions en phase gaz peuvent expliquer les observations pour des nuages plus jeunes que $10^5$ ans (Wakelam et al., 2006a). Viti et al. (2001) ont montré que les modèles chimiques peuvent présenter des bistabilités (Le Bourlot et al., 1993) : dans l'espace des paramètres où la bistabilité existe, une des solutions présente une très faible abondance en $O_2$. Cependant, avec cette solution, les abondances de toutes les molécules sont très faibles, dont celle de CO (Wakelam et al., 2006b), ce qui est contraire aux observations. Il est aussi possible de reproduire l'abondance de $O_2$ en prenant en compte les incertitudes sur la constante de vitesse de la réaction formant majoritairement $O_2$ ($O + OH \longrightarrow O_2 + H$) (Quan et al., 2008). Mais il est nécessaire de réduire considérablement cette vitesse pour reproduire l'abondance observée de $O_2$, et les récentes recommandations [vi] des experts de KIDA proposent une valeur de cette constante, pour l'intervalle en température (10-50) K, 10 à 100 fois supérieure à celle utilisée par Quan et al. (2008).

En présence de grains de poussière, le dioxygène peut être adsorbé à la surface des grains. L'adsorption seule est insuffisante à cause de l'évaporation thermique et de la désorption induite par les rayonnements cosmiques. Si on considère les réactions à la surface des grains, $O_2$ peut alors réagir avec H, c'est-à-dire s'hydrogéner pour former $HO_2$ puis $H_2O_2$. $H_2O_2$ réagit avec H pour former de l'eau (Roberts and Herbst, 2002), qui est alors plus difficile à désorber de la surface des grains. La chimie de surface permet de diminuer l'abondance de $O_2$ après $10^6$ ans, mais un maximum en abondance supérieur aux observations subsiste entre $10^5$ et $10^6$ ans. Ce maximum est dans l'intervalle de temps correspondant à l'âge estimé des nuages, déterminé par la comparaison entre les résultats de modèles chimiques utilisant de grands réseaux chimiques et les observations de plus de trente espèces observées dans les nuages TMC-1(CP) et L134N(N) (Smith et al., 2004; Wakelam et al., 2006a; Garrod et al., 2007). Bergin et al. (2000) obtiennent une faible abondance de $O_2$ en phase gaz à tous les temps en accord avec les observations. Ils utilisent cependant une version simplifiée de la chimie de surface qui suppose une conversion directe de O en $H_2O$ et C en $CH_4$, et ils ont choisi un rapport de branchement de la réaction $H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$ égal à 0.33 pour reproduire l'abondance de l'eau. Des mesures expérimentales de Jensen et al. (2000) ont cependant montré que ce rapport de branchement est égal à 0.25. Hollenbach et al. (2009) ont étudié la chimie du dioxygène en fonction de la profondeur dans le nuage moléculaire à l'aide d'un modèle de région

v. Herschel Space Observatory (HSO) est un télescope spatial observant dans l'infrarouge et le submillimétrique, lancé en Mai 2009. Il doit son nom au physicien William Herschel qui découvrit le rayonnement infrarouge en 1800 (Herschel, 1800).

vi. Voir la «datasheet» de la réaction $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ en annexe B.

de photodissociation (modèle dit PDR pour «PhotoDissociation Region» [vii]) unidimensionnel. Ils ont trouvé que le maximum d'abondance en $O_2$ se trouvait à une extinction visuelle $A_V$ comprise entre 4 et 6, et que les molécules devaient être fortement déplétées à plus grand $A_V$. Ils ont cependant utilisé un modèle à l'état stationnaire même pour les régions où les photo-dissociations et photo-ionisations ne dominent pas. Enfin, Liseau et al. (2012) ont émis l'hypothèse qu'une des raisons du faible taux de détection de $O_2$ dans les nuages proviendrait d'une courte période temporelle durant laquelle la molécule est fortement abondante dans les nuages moléculaires.

### 3.1.2 Les études observationnelles des abondances élémentaires dans le milieu interstellaire

Pour notre travail, on définit l'abondance élémentaire comme étant l'abondance d'un élément donné (ex : l'élément oxygène O) que l'on retrouvera sous forme atomique (O) ou dans des espèces diverses : des molécules ($H_2O$, $CO_2$...), des ions ($HCO^+$, $O^-$...), des radicaux [viii] (NO...) etc, en phase gaz, et sur la surface des grains [ix] ($JH_2O$ [x], $JCO_2$...). Cette définition exclue les éléments composant le cœur des grains, zone réfractaire (voir figure 3.1).

Pour déterminer l'abondance d'un élément du milieu interstellaire, on mesure en général les raies d'absorption vues sur un spectre d'étoiles de fond, c'est-à-dire lorsque l'élément se trouve entre l'observateur et ces étoiles. Les raies d'absorption de la plupart des atomes et molécules du milieu interstellaire se trouvent aux longueurs d'onde des ultraviolets (UV). Les premières observations UV de ces raies ont été obtenues devant de brillantes étoiles de type O et B (Morton and Spitzer, 1966). Ces premières observations ont été suivies par le lancement en 1972 du satellite Copernicus, avec à son bord un spectromètre UV lointain. Cette mission fut un succès, et apporta des informations fondamentales sur les abondances élémentaires des nuages interstellaires diffus (Rogerson et al., 1973; Spitzer and Jenkins, 1975; Cowie and Songaila, 1986; Jenkins, 1987). Parmi les principales découvertes, on remarqua que les abondances relatives des éléments lourds par rapport à l'hydrogène étaient inférieures à celles observées dans le Soleil [xi], ces

vii. Un code PDR permet de modéliser les processus physique et chimique (le transfert de rayonnement, les processus de chauffage et de refroidissement, et la chimie) qui ont lieu dans une région où la matière est exposée à un rayonnement ultraviolet lointain (d'énergie comprise entre environ 6 et 13.6 eV) dont le flux est bien plus intense (pouvant être $10^3$ à $10^6$ fois plus intense) que le flux interstellaire ambiant (voir par exemple Tielens and Hollenbach (1985)).

viii. Un radical, ou radical libre, est une espèce chimique porteuse d'un électron célibataire. Les radicaux libres sont très réactifs.

ix. Dans notre modèle Nautilus, les grains sont neutres ou chargés négativement (par l'adsorption d'électrons sur leur surface). On suppose qu'il n'existe pas d'ions à la surface des grains : les anions sont repoussés par les forces électrostatiques générées par les grains chargés négativement, et les cations se recombinent aux électrons lors de leur arrivée à la surface (ex : $C^+ + \text{grain}^- \longrightarrow C + \text{grain}$)

x. Dans la suite du manuscrit, JX désignera l'espèce X sur la surface des grains

xi. Certains éléments dont l'abondance élémentaire est mesurée dans le Soleil (comme le fer Fe, le magnésium Mg et le silicium Si) se retrouvent sous une forme réfractaire (par exemple le cœur des grains interstellaires) dans les nuages et les disques protoplanétaires. Dans ces derniers milieux, la fraction des éléments contenus sous une forme réfractaire ne participe pas à la chimie phase gaz ou celle à la surface des grains. Donc utiliser une abondance élémentaire solaire pour modéliser la chimie d'un nuage ou d'un disque reviendrait à surestimer l'abondance de certains éléments intervenant dans les processus chimiques. C'est pourquoi sont souvent utilisées les abondances élémentaires dite «low metal» (voir section 3.1.3).

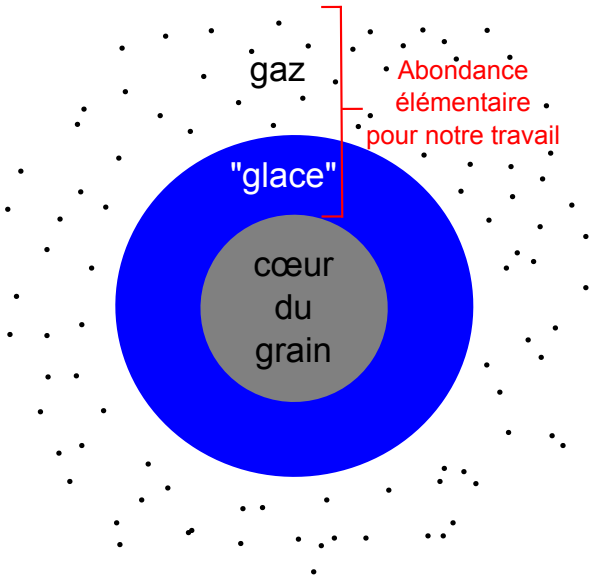



**Figure 3.1** – Vue schématique d'un grain de poussière interstellaire recouvert de «glace». L'abondance élémentaire définie pour notre travail ne prend pas en compte le cœur des grains, zone réfractaire. L'abondance d'un élément E est donc égale à la somme du nombre d'éléments E présents en phase gazeuse et à la surface des grains, divisée par le nombre total de noyaux d'hydrogène présents dans ces deux phases.

dernières étant supposées être proches des abondances cosmiques, c'est-à-dire de l'abondance élémentaire totale (qui prend en compte la partie réfractaire des grains) du milieu interstellaire dans notre région de la Galaxie. On supposa que ces écarts provenaient de l'incorporation d'une partie des éléments dans les grains de poussière du milieu interstellaire. Ce phénomène est appelé déplétion (voir section 3.1.3). Le lancement du satellite International Ultraviolet Explorer (IUE) permit durant les années 1980 d'étendre les recherches à des étoiles moins brillantes, qui n'étaient pas observables avec Copernicus (de Boer et al., 1987). Plus tard, le spectrographe IMAPS (Interstellar Medium Absorption Profile Spectrograph) (Jenkins et al., 1988), d'abord envoyé à bord d'une «fusée sonde» (en anglais «sounding rocket») puis utilisé notamment pour la mission ORFEUS-SPAS, permit d'observer avec une beaucoup plus grande résolution les spectres UV d'étoiles brillantes (Jenkins, 1995). Un grand bond en avant fut réalisé avec le lancement du spectrographe GHRS (Goddard High-Resolution Spectrograph) à bord du télescope spatiale Hubble (HST) en 1990 : des informations sur le phénomène de déplétion ont été obtenues pour plus d'éléments (Savage and Sembach, 1996). La couverture des observations a aussi été augmentée, en conjonction avec le satellite FUSE (Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer), à des systèmes en dehors de notre Galaxie, tels que les Petit et Grand Nuages de Magellan (Roth and Blades, 1997; Welty et al., 1997, 2001; Mallouris, 2003; Sofia et al., 2006), NGC 1705 (Sahu and Blades, 1997), IZw18 (Aloisi et al., 2003), NGC 625 (Cannon et al., 2005) et SBS1543+593 (Bowen et al., 2005). A cela s'ajoute aussi de plus récentes observations depuis le sol, qui permettent de diversifier la nature des sources observées.

L'accroissement de la diversité de ces systèmes a augmenté la complexité des interprétations, puisque maintenant les résultats peuvent être influencés non seulement par le phénomène de déplétion, mais aussi par la nature des différents objets où l'abondance élémentaire intrinsèque peut différer selon l'objet.

### 3.1.3 La déplétion du carbone et de l'oxygène et le rapport C/O

Comme mentionné dans la section précédente, un écart des abondances élémentaires observées dans le milieu interstellaire a été remarqué par rapport aux abondances élémentaires solaires, ce qu'on désigne par déplétion. Voyons plus en détails ce phénomène, notamment pour le carbone et l'oxygène, qui va jouer sur le rapport élémentaire C/O, paramètre auquel les modèles chimiques peuvent être très sensibles (voir par exemple Wakelam et al. (2010a)).

Meyer et al. (1998) ont conclu qu'il n'y avait pas de déplétion de l'oxygène en fonction de la densité du milieu, en se basant sur l'analyse d'observations de treize étoiles par le GHRS à bord du HST. Ils ont alors proposé une abondance en phase gaz moyenne (<O/H>) de $3.19 \times 10^{-4}$. Quelques années plus tard, Cartledge et al. (2004) ont trouvé une petite corrélation entre l'abondance en phase gaz de l'oxygène et la densité des nuages, en analysant les résultats d'observations d'un plus grand nombre de sources à l'aide du Space Telescope Imaging Spectrograph (STIS) à bord du HST et de FUSE. En dessous d'une densité de 1 $cm^{-3}$, ils trouvèrent une abondance en oxygène O/H de $3.9 \times 10^{-4}$, et pour une densité supérieure, une abondance de $2.8 \times 10^{-4}$.

Jenkins (2009) a réalisé une étude détaillée de ce phénomène de déplétion. Il a analysé les données archivées d'abondances en phase gaz de 17 éléments différents sur 243 lignes de visée de la Galaxie. Le principal résultat est que tous les éléments (sauf l'azote) semblent déplèter en fonction de la densité. De plus, la déplétion du carbone est relativement moins importante que celle de l'oxygène, ce qui entraine une augmentation du rapport C/O lorsque la densité du milieu augmente. Le principal mécanisme capable d'expliquer cela serait l'accrétion sur les grains. Mais la déplétion de l'oxygène dépasse de loin la production de silicates [xii] et d'oxydes [xiii]. Dans le milieu diffus, les densités sont tellement basses que la probabilité de rencontre entre un grain et le gaz ne peut pas expliquer la déplétion. Il est supposé que la déplétion se produit dans les régions denses, et que des échanges entre les régions denses et diffuses sont responsables de ce qui est observé (Draine, 1990, 2009). L'observation de la déplétion des éléments en fonction de la densité des nuages peut alors être vue comme un traceur de la survie des composés réfractaires au rayonnement UV du milieu interstellaire.

Pour reproduire les observations des espèces en phase gaz dans les nuages à l'aide de modèles, Graedel et al. (1982) ont proposé d'utiliser un «facteur de déplétion» de 100 (division par 100) sur les abondances atomiques observées dans les nuages diffus pour les éléments lourds (sauf He, C, N et O). Ces abondances élémentaires sont appelées «low metal abundances». La valeur du «facteur de déplétion» est cependant mal contrainte et reste un paramètre libre des modèles chimiques. De plus, une étude de sensibilité par Wakelam et al. (2010a) montre que c'est un des paramètres les plus critiques.

Il semble d'usage de ne pas considérer une déplétion supplémentaire par rapport au cas «low metal» pour le carbone et l'oxygène dans les modélisations, mais maintenant cette vision est en train de changer. Considérer une déplétion supplémentaire sous la forme d'une matière organique réfractaire composant une partie des grains interstellaires est une solution possible (Whittet, 2010a). En suivant les récents travaux de Jenkins (2009),

xii. Un silicate est un sel dérivant de la silice $SiO_2$.

xiii. Un oxyde est un composé chimique contenant de l'oxygène et un autre élément chimique moins électronégatif. Exemples : $Na_2O$ (oxyde de sodium), MgO (oxyde de magnésium), $SiO_2$ (dioxyde de silicium, appelé aussi silice).

Whittet (2010a) a réalisé un inventaire des différentes espèces portant l'élément oxygène, en fonction de la densité moyenne du milieu (voir figure 3.2). Dans les nuages diffus, l'oxygène est partiellement contenu en phase solide dans les silicates et les oxydes, en phase gaz sous une forme atomique, et sous une forme inconnue appelée «unidentified depleted oxygen» (UDO). A haute densité, la fraction de UDO augmente tandis que celle du gaz monoatomique diminue. A plus haute densité, l'oxygène se retrouve sous forme de CO en phase gaz, et à la surface des grains sous forme de glace (essentiellement CO, $CO_2$ et $H_2O$). Pour une densité de 1000 $cm^{-3}$, 28 % de l'oxygène se trouve sous forme de CO en phase gaz et dans les glaces, 19 % dans le cœur des grains, et probablement 49 % sous une forme non identifiée (UDO). A cette densité, 32 % de l'oxygène serait disponible pour la chimie (en comptant l'abondance en phase gaz et à la surface des grains).

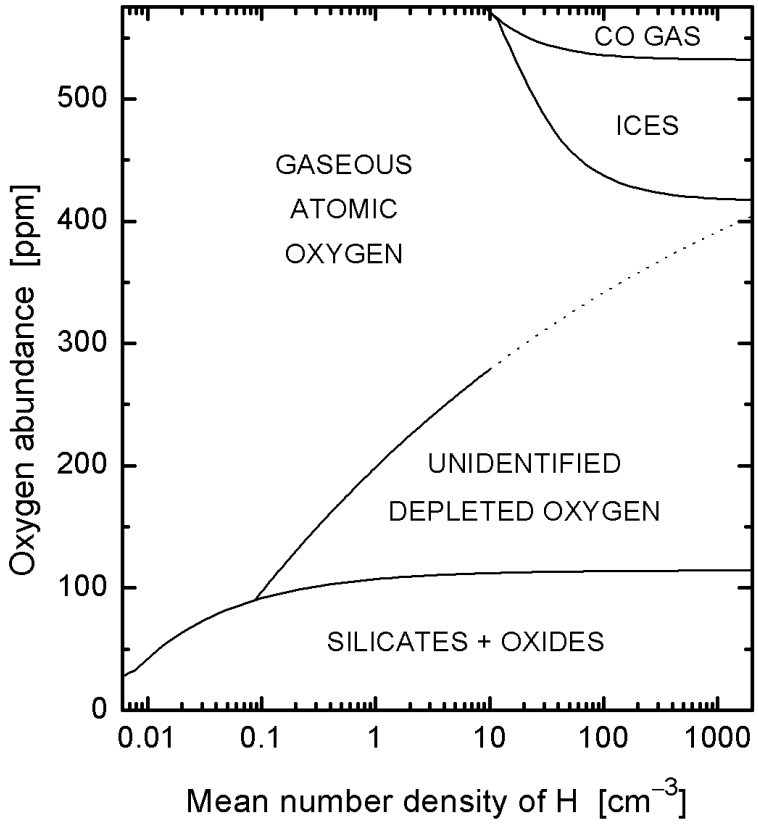



**Figure 3.2** – Répartition de l'élément oxygène entre les différentes espèces oxygénées, en fonction de la densité moyenne du milieu, d'un point de vue observationnel. Abondance totale en oxygène par rapport à l'hydrogène issue de Przybilla et al. (2008) : 575 parties par million (1 ppm = $10^{-6}$). La courbe en pointillés est une extrapolation à plus haute densité que celle des données observationnelles. Extrait de Whittet (2010b).

### 3.1.4 Modélisation

Je présente dans cette section le modèle, le réseau chimique et les abondances élémentaires utilisés pour l'étude.

### Nautilus

Nous avons utilisé le modèle Nautilus, qui permet de résoudre les équations de la cinétique en phase gaz et à la surface des grains. Ce modèle est présenté plus en détail dans la section 2.4 page 34. Des conditions typiques de nuage dense ont été utilisées : une température du gaz et des grains à 10 K, une densité de noyaux d'hydrogène de $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$, une extinction visuelle de 10, et un taux d'ionisation de $H_2$ par le rayonnement cosmique de $1.3 \times 10^{-17}$ s$^{-1}$. Une seule taille de grain de 0.1 $\mu$m de rayon est utilisée pour calculer les taux d'adsorption suivant Hasegawa et al. (1992). L'énergie d'adsorption de $O_2$ utilisée est de 1000 K (source : Herma Cuppen, communication privée). Les espèces sont supposées être initialement sous une forme atomique comme dans les nuages diffus, excepté pour l'hydrogène qui est entièrement sous sa forme moléculaire $H_2$. Les éléments avec un potentiel d'ionisation en dessous de l'énergie maximale des photons UV ambiants (13.6 eV, l'énergie d'ionisation des atomes d'hydrogène) sont initialement sous une forme ionisée une fois. Les éléments concernés sont C, S, Si, Fe, Na, Mg, Cl et P.

### Le réseau chimique

Le réseau chimique, adapté de Garrod et al. (2007), inclut 6142 réactions, dont 4394 sont des réactions en phase gaz, et 1748 sont des réactions à la surface des grains et des interactions (adsorption et désorption) entre le gaz et les grains. Le modèle suit l'évolution chimique de 458 espèces en phase gaz, et de 196 espèces à la surface des grains. J'ai mis à jour le réseau phase gaz en me basant sur les recommandations des experts de la base de données KIDA [xiv] (en date de Octobre 2010). Dans cette base, des recommandations sur les constantes de vitesse de réactions «clés» [xv] sont données par des experts en physico-chimie.

La constante de vitesse de la réaction $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ est un sujet de débat (voir Quan et al. (2008)). Les experts de KIDA suggèrent que la constante de vitesse à 10 K est comprise entre $2 \times 10^{-11}$ et $8 \times 10^{-11}$ cm$^3$.molecule$^{-1}$.s$^{-1}$ avec une distribution de probabilité constante sur cet intervalle (voir aussi l'annexe B). Pour la présente étude, nous avons utilisé la limite basse de l'intervalle recommandée de la constante de vitesse, c'est-à-dire $2 \times 10^{-11}$ cm$^3$.molecule$^{-1}$.s$^{-1}$

### Choix des abondances élémentaires

Dans cette section, j'explicite les abondances élémentaires choisies pour cette étude.

Jenkins (2009) a caractérisé la déplétion des éléments en fonction de la densité du nuage à l'aide d'un jeu de paramètres $(F_\star, A_i, B_i, z_i)$ de telle sorte que l'abondance en

xiv. http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/

xv. Une réaction «clé» est une réaction contribuant notablement aux incertitudes des résultats des modèles, et pour lesquelles il y a besoin de meilleures estimations théoriques ou expérimentales (Dobrijevic et al., 2010; Wakelam et al., 2010b). L'identification de ces réactions se fait en trois étapes : une analyse des incertitudes (identifier l'incertitude des constantes de vitesse), une propagation d'incertitude (calculer l'évolution chimique en prenant en compte ces incertitudes), et enfin une analyse de sensibilité (identifier les réactions contribuant notablement aux incertitudes des résultats). Pour plus de détails, voir Wakelam et al. (2010b).

phase «gaz» [xxvi] $A(i)$ d'un élément $i$ s'écrit :

$$A(i) = 10^{B_i + A_i(F_\star - z_i)} 10^{\left(\left(\frac{i}{\mathrm{H}}\right)_\odot - 12\right)} \tag{3.1}$$

où $10^{\left(\left(\frac{i}{H}\right)_\odot - 12\right)}$ est l'abondance solaire (valeurs issues de Lodders (2003)). $F_\star$ est le facteur de déplétion. Il représente l'intensité du processus de déplétion, d'un point de vue collectif, pour tous les éléments. Plus $F_\star$ est grand, plus la déplétion est importante. Les autres paramètres $(A_i, B_i, z_i)$ permettent de rendre compte de la différence de déplétion d'un élément donné à un autre. Les valeurs de ces paramètres dérivées des observations sont données en table 3.1.

| Elément $i$ | Abondance solaire [a] $(i/H)_\odot$ | $A_i$ | $B_i$ | $z_i$ |
|---|---|---|---|---|
| C | $8.46 \pm 0.04$ | $-0.101 \pm 0.229$ | $-0.193 \pm 0.060$ | 0.803 |
| N | $7.90 \pm 0.11$ | $-0.000 \pm 0.079$ | $-0.109 \pm 0.111$ | 0.550 |
| O | $8.76 \pm 0.05$ | $-0.225 \pm 0.053$ | $-0.145 \pm 0.051$ | 0.598 |
| Mg | $7.62 \pm 0.02$ | $-0.997 \pm 0.039$ | $-0.800 \pm 0.022$ | 0.531 |
| Si | $7.61 \pm 0.02$ | $-1.136 \pm 0.062$ | $-0.570 \pm 0.029$ | 0.305 |
| P | $5.54 \pm 0.04$ | $-0.945 \pm 0.051$ | $-0.166 \pm 0.042$ | 0.488 |
| Cl | $5.33 \pm 0.06$ | $-1.242 \pm 0.129$ | $-0.314 \pm 0.065$ | 0.609 |
| Ti | $5.00 \pm 0.03$ | $-2.048 \pm 0.062$ | $-1.957 \pm 0.033$ | 0.430 |
| Cr | $5.72 \pm 0.05$ | $-1.447 \pm 0.064$ | $-1.508 \pm 0.055$ | 0.470 |
| Mn | $5.58 \pm 0.03$ | $-0.857 \pm 0.041$ | $-1.354 \pm 0.032$ | 0.520 |
| Fe | $7.54 \pm 0.03$ | $-1.285 \pm 0.044$ | $-1.513 \pm 0.033$ | 0.437 |
| Ni | $6.29 \pm 0.03$ | $-1.490 \pm 0.062$ | $-1.829 \pm 0.035$ | 0.599 |
| Cu | $4.34 \pm 0.06$ | $-0.710 \pm 0.088$ | $-1.102 \pm 0.063$ | 0.711 |
| Zn | $4.70 \pm 0.04$ | $-0.610 \pm 0.066$ | $-0.279 \pm 0.045$ | 0.555 |
| Ge | $3.70 \pm 0.05$ | $-0.615 \pm 0.083$ | $-0.725 \pm 0.054$ | 0.690 |
| Kr | $3.36 \pm 0.08$ | $-0.166 \pm 0.103$ | $-0.332 \pm 0.083$ | 0.684 |

*a.* Valeurs issues de Lodders (2003)

**Table 3.1** – Paramètres de déplétion de 16 éléments, dérivés de l'observation de 243 lignes de visée (voir équation 3.1). Extrait de Jenkins (2009).

L'augmentation de la déplétion en fonction de la densité des nuages est représentée en figure 3.3, où le facteur $F_\star$ est tracé en fonction de la densité moyenne de la ligne de visée. Les abondances élémentaires observées dans le gaz pour différents $F_\star$ sont données en table 3.2. Dans cette dernière table, on remarque que l'abondance élémentaire de l'atome d'azote N est indépendante de la densité du milieu. On n'observe pas de déplétion pour cet élément. Par contre, on observe une déplétion plus importante pour l'oxygène que pour le carbone lorsque la densité augmente. Lorsqu'on passe d'une densité de 10 $\mathrm{cm}^{-3}$ à une densité de $2 \times 10^4$ $\mathrm{cm}^{-3}$ par extrapolation, l'abondance élémentaire de l'oxygène est divisée

xxvi. La phase que Jenkins (2009) appelle «gaz» considère que tous les atomes non déplétés se trouvent en phase gaz. Les atomes manquant sont supposés se trouver enfermés dans le cœur des grains de poussière. Pour mon travail de modélisation, cette phase «gaz» correspond à la quantité d'atomes disponibles pour la chimie, c'est-à-dire celle que l'on retrouve dans le gaz mais aussi à la surface des grains sous forme de glace.

par 2.2 alors que celle du carbone est divisée par 1.4. Ceci a pour effet d'augmenter le rapport C/O lorsque la densité augmente. En l'occurrence, pour les densités mentionnées juste avant, le rapport C/O passe de 0.56 à 0.86.

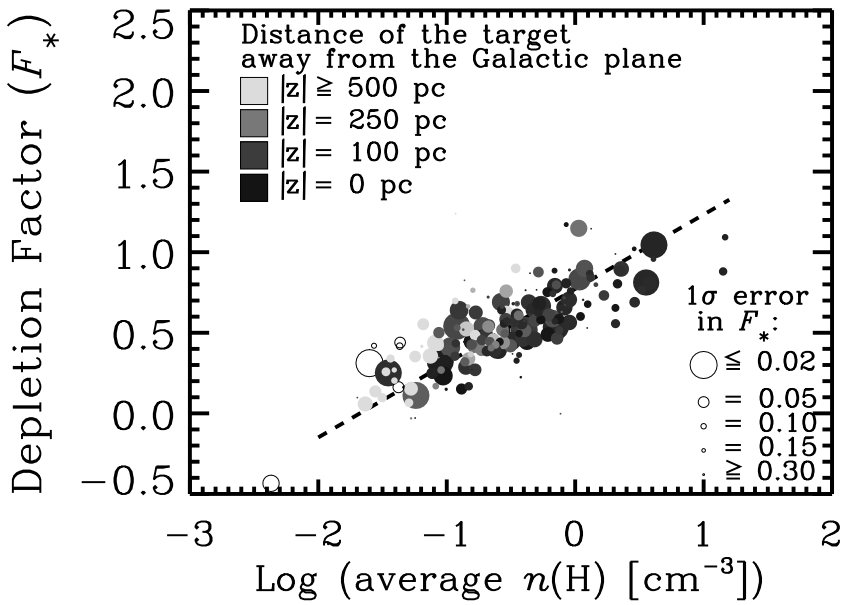



**Figure 3.3** – Facteur de déplétion $F_\star$ en fonction de la densité en atome d'hydrogène $n(H)$ moyenne de la ligne de visée. La taille des cercles indique l'erreur sur $F_\star$, et le niveau de gris indique la distance de la cible au plan de la Galaxie. Les cercles vides indiquent les cas où la densité de colonne en hydrogène est inférieure à $10^{19.5}$ cm$^{-2}$. La ligne en pointillés indique le meilleur ajustement aux mesures. Extrait de Jenkins (2009).

Pour simplifier la présente étude, nous avons utilisé des abondances élémentaires dites «low metal» pour tous les éléments exceptés He, C, N et O. Elles sont données en table 3.3. L'abondance élémentaire de l'hélium est supposée égale à 0.09 (Wakelam and Herbst, 2008). En général, on ne considère pas de déplétion supplémentaire pour le carbone par rapport à ce qui est généralement utilisé, mais on voit ici que son abondance diminue légèrement avec la densité. Cependant, Jenkins (2009) montre que cette tendance est relativement moins robuste compte tenu des incertitudes sur les mesures (dues au manque de mesures ; voir par exemple l'incertitude sur $A_C$ dans la table 3.1). Jenkins (2009) a déterminé une abondance dans le nuage diffus $\zeta$Oph de $1.7 \times 10^{-4}$. Nous utilisons cette valeur. En ce qui concerne l'abondance élémentaire en oxygène, nous utilisons quatre valeurs différentes :

1. $3.3 \times 10^{-4}$ : un cas «faiblement déplété», qui utilise l'abondance phase gaz observée dans le nuage diffus $\zeta$Oph, calculée par Jenkins (2009). C'est aussi l'abondance moyenne observée par Meyer et al. (1998).
2. $2.4 \times 10^{-4}$ : une «déplétion intermédiaire»
3. $1.8 \times 10^{-4}$ : d'après Whittet (2010a). Cette valeur est très proche du cas «low metal».
4. $1.4 \times 10^{-4}$ : un cas «fortement déplété», issu de la table 3.2.

Les rapports C/O correspondant aux quatre cas de la liste précédente sont respectivement 0.5, 0.7, 0.9 et 1.2.

| Elément | Abondance phase «gaz» [a] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $F_\star = 0$ $n(H) = 2(-2)$ [b] | $F_\star = 1.2$ $n(H) = 1(1)$ | $F_\star = 1.7$ $n(H) = 1(2)$ | $F_\star = 2.2$ $n(H) = 1(3)$ | $F_\star = 2.7$ $n(H) = 2(4)$ |
| C | 2.23(-04) [b] | 1.69(-04) | 1.50(-04) | 1.34(-04) | 1.19(-04) |
| N | 6.18(-05) | 6.18(-05) | 6.18(-05) | 6.18(-05) | 6.18(-05) |
| O | 5.62(-04) | 3.02(-04) | 2.33(-04) | 1.80(-04) | 1.39(-04) |
| Mg | 2.24(-05) | 1.42(-06) | 4.51(-07) | 1.43(-07) | 4.54(-08) |
| Si | 2.43(-05) | 1.06(-06) | 2.85(-07) | 7.71(-08) | 2.09(-08) |
| P | 6.84(-07) | 5.03(-08) | 1.69(-08) | 5.70(-09) | 1.92(-09) |
| Cl | 5.92(-07) | 1.91(-08) | 4.58(-09) | 1.10(-09) | 2.62(-10) |
| Ti | 8.39(-09) | 2.92(-11) | 2.77(-12) | 2.62(-13) | 2.48(-14) |
| Cr | 7.80(-08) | 1.43(-09) | 2.71(-10) | 5.11(-11) | 9.66(-12) |
| Mn | 4.70(-08) | 4.40(-09) | 1.64(-09) | 6.11(-10) | 2.28(-10) |
| Fe | 3.88(-06) | 1.11(-07) | 2.54(-08) | 5.77(-09) | 1.32(-09) |
| Ni | 2.26(-07) | 3.68(-09) | 6.61(-10) | 1.19(-10) | 2.14(-11) |
| Cu | 5.53(-09) | 7.78(-10) | 3.43(-10) | 1.52(-10) | 6.70(-11) |
| Zn | 5.75(-08) | 1.07(-08) | 5.28(-09) | 2.62(-09) | 1.30(-09) |
| Ge | 2.51(-09) | 4.59(-10) | 2.26(-10) | 1.11(-10) | 5.48(-11) |
| Kr | 1.39(-09) | 8.76(-10) | 7.23(-10) | 5.98(-10) | 4.94(-10) |
| S | 1.46(-12) | 1.29(-13) | 4.67(-14) | 1.70(-14) | 6.17(-15) |

*a.* Voir note de bas de page xxvi de la page 43
*b.* $a(b)$ se lit $a \times 10^b$

**Table 3.2** – Abondance élémentaire disponible pour la chimie (phase gaz et surface des grains) en fonction du facteur de déplétion $F_\star$. La densité du milieu $n$(H) correspondant au facteur de déplétion $F_\star$ est indiquée. Au delà de 1.2, les valeurs de $F_\star$ sont extrapolées. Valeurs calculées à partir de l'équation 3.1 et de la table 3.1.

| Elément | Abondance [a] | Elément | Abondance [a] |
|---|---|---|---|
| He | 0.09 [b] | N | 6.2(-5) [d] |
| C | 1.7(-4) [d] | O | (3.3-2.8-1.8-1.4)(-4) [c] |
| S | 8(-8) [e] | Si | 8(-9) [e] |
| Fe | 3(-9) [e] | Na | 2(-9) [e] |
| Mg | 7(-9) [e] | Cl | 1(-9) [e] |
| P | 2(-10) [e] | | |

*a.* $a(b) \equiv a \times 10^b$
*b.* Voir Wakelam and Herbst (2008)
*c.* Voir texte
*d.* Issu de Jenkins (2009)
*e.* Abondances dites «low metal»

**Table 3.3** – Abondances élémentaires ($/n_H$) utilisées pour les présentes simulations. Extrait de Hincelin et al. (2011a).

### 3.1.5 Sensibilité des résultats du modèle à l'abondance élémentaire en oxygène, et aux constantes de vitesse des réactions chimiques

Cette section présente les résultats des simulations chimiques, notamment l'influence de deux paramètres sur la composition et l'évolution chimique d'un nuage moléculaire.

#### Sensibilité à l'abondance élémentaire en oxygène

La figure 3.4 présente l'abondance de $O_2$ en phase gaz calculée en fonction du temps pour les quatre abondances élémentaires en oxygène de la table 3.3 (à gauche) et en fonction de l'abondance élémentaire en oxygène à différents temps (à droite). Une diminution de l'abondance élémentaire en oxygène produit une diminution générale de l'abondance en dioxygène à tous les temps, notamment entre $3 \times 10^5$ et $2 \times 10^6$ ans. En supposant que $O_2$ a été cherché dans une variété de nuages ayant des âges compris dans cet intervalle, une non détection de cette molécule au dessus d'une abondance de $10^{-7}$ par rapport à H impose une abondance élémentaire en oxygène inférieure à $1.6 \times 10^{-4}$.

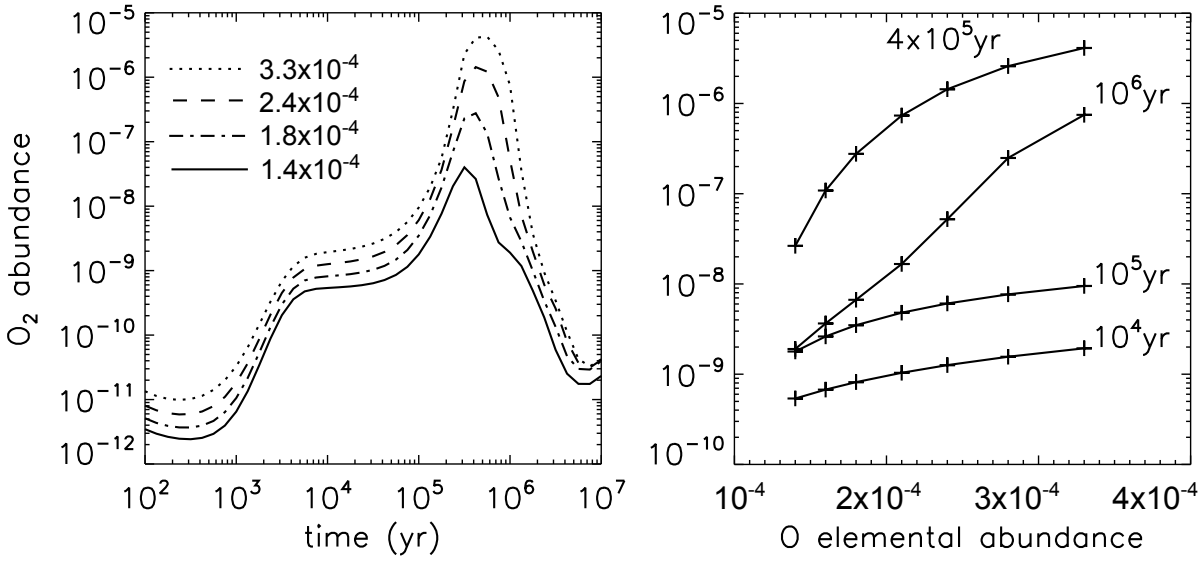



**Figure 3.4** – Abondance du dioxygène ($/n_H$) en phase gaz en fonction du temps pour quatre valeurs de déplétion de l'oxygène (gauche) et en fonction de l'abondance élémentaire en oxygène pour quatre ages du nuage (droite). Extrait de Hincelin et al. (2011a).

La figure 3.5 présente les abondances d'une sélection d'espèces en phase gaz calculées en fonction du temps, pour les cas «faiblement déplété» et «fortement déplété». Comme attendu, les abondances des espèces riches en carbone (comme les cyanopolyynes [xvi]) sont

xvi. Un cyanopolyyne est une molécule organique constituée d'une chaine de plusieurs carbones reliés par des liaisons triples alternées avec des liaisons simples (...C-C≡C-C≡C...), et finissant avec une fonction nitrile C≡N. Exemple : le cyanoéthyne (en anglais «cyanoacetylene») HC≡C-C≡N (appelé «prop-2-yne nitrile» ou «cyanure de prop-2-yne» d'après la nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (Arnaud et al., 2004)). La première détection date de 1971 ($HC_3N$ (Turner, 1971)). Depuis, $HC_5N$, $HC_7N$, $HC_9N$ et $HC_{11}N$ ont été observés. L'acronyme CP du nuage moléculaire géant de la constellation du Taureau TMC-1(CP) signifie «Cyanopolyyne Peak». Les abondances des cyanopolyynes détectés y sont 3 à 100 fois supérieures à celles du nuage L134N(N).

plus élevées dans le cas «fortement déplété» (grand rapport C/O), alors que les abondances des espèces riches en oxygène sont diminuées. Cependant, les différentes espèces oxygénées ne sont pas influencées de la même importance. Les abondances de CO, OH et $H_2O$ sont relativement peu changées. Au contraire, les abondances de $O_2$ et $SO_2$ sont diminuées de deux ordres de grandeur et de plus d'un ordre de grandeur respectivement, au moment du maximum d'abondance ($\sim 4 \times 10^5$ ans).

Du cas «faiblement déplété» au cas «fortement déplété», le rapport C/O varie sur une grande gamme de valeur (de 0.5 à 1.2). Les modèles chimiques phase gaz pure seraient très sensibles à ces variations : par exemple, Wakelam et al. (2010a) montrent que l'abondance de $HC_7N$ peut être modifiée par quatre ordres de grandeur à $10^7$ ans lorsque le rapport C/O passe de 0.7 à 1. Dans notre présente étude à $10^7$ ans, l'abondance de $HC_7N$ dépend peu des différentes valeurs du rapport C/O adoptées. Quand le rapport C/O augmente, le carbone excédentaire est principalement utilisé pour former des chaines carbonées, c'est-à-dire $C_nH_m$, à la surface des grains (Garrod et al., 2007).

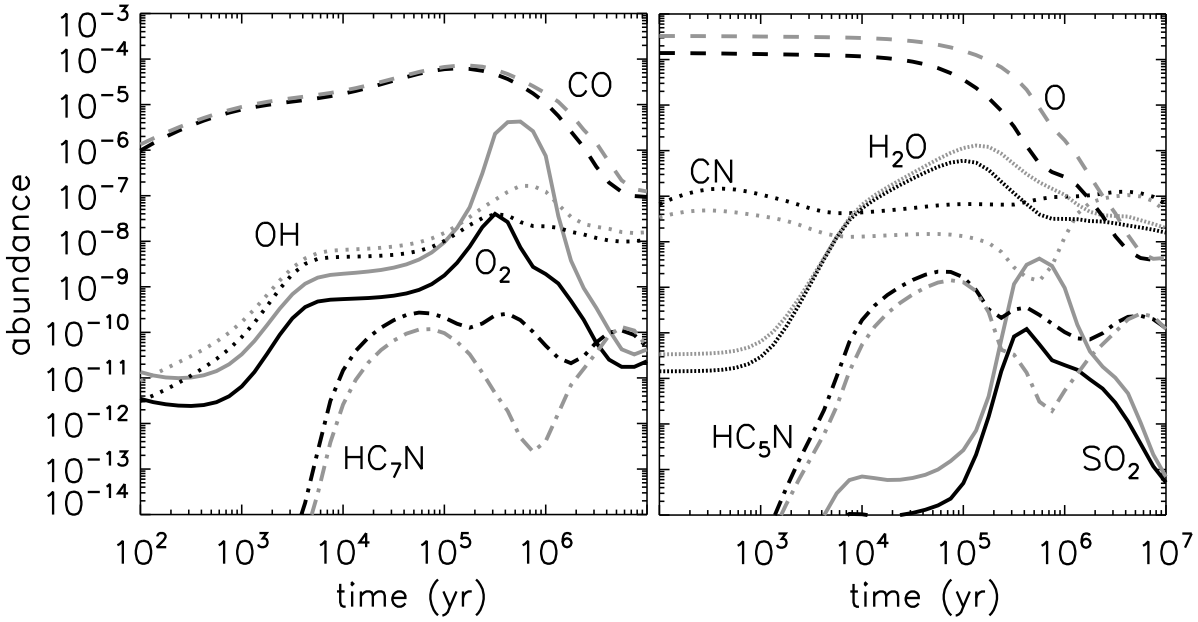



**Figure 3.5** – Abondances phase gaz ($/n_H$) d'une sélection d'espèces en fonction du temps, pour deux abondances élémentaires en oxygène : $3.3 \times 10^{-4}$ (gris) et $1.4 \times 10^{-4}$ (noir). Extrait de Hincelin et al. (2011a).

Cependant, les abondances des espèces ne sont pas seulement sensibles au rapport C/O, mais aussi aux abondances élémentaires en carbone et oxygène elles-même pour un même rapport C/O. Augmenter ces deux abondances élémentaires par un facteur deux (C/O reste donc inchangé) augmente par exemple l'abondance en phase gaz de CO de deux ordres de grandeur à $5 \times 10^6$ ans pour tous les cas, alors que l'abondance de $O_2$ au maximum ($\sim 4 \times 10^5$ ans) reste inchangée (voir figure 3.6). Dans cette simulation de nuage dense, l'abondance de CO de la phase gaz diminue après quelques $10^5$ ans parce que CO est adsorbé à la surface des grains puis est hydrogéné pour former $H_2CO$ et $CH_3OH$. Quand les abondances élémentaires en carbone et en oxygène sont augmentées, l'abondance de CO en phase gaz, et par conséquent celle à la surface des grains, augmentent et prennent plus de temps pour diminuer. Diminuer l'abondance élémentaire en carbone et oxygène par un facteur deux ne diminue que légèrement l'abondance du dioxygène en phase gaz.

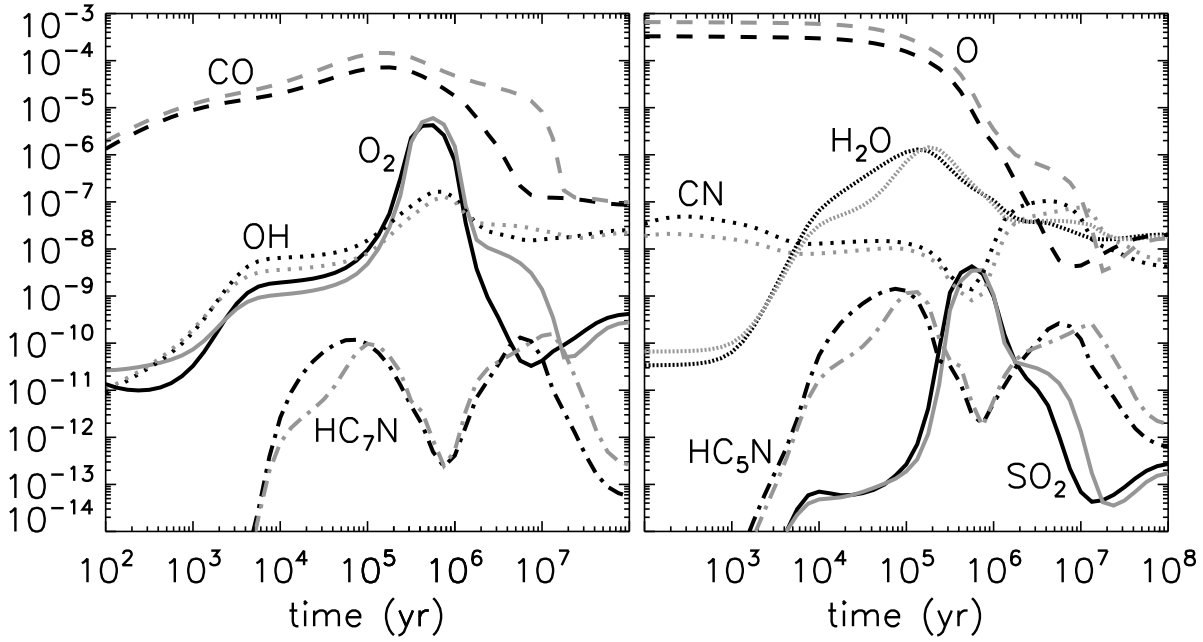



**Figure 3.6** – Abondances phase gaz ($/n_H$) d'une sélection d'espèces en fonction du temps, pour le même rapport C/O égal à 1.2, mais avec les abondances élémentaires en carbone et oxygène augmentées d'un facteur deux, respectivement égales à $3.4 \times 10^{-4}$ et $2.8 \times 10^{-4}$ (gris). En noir est représenté le cas précédent où C/O est égal à 1.2, avec les abondances élémentaires en carbone et oxygène respectivement égales à $1.7 \times 10^{-4}$ et $1.4 \times 10^{-4}$.

Nous avons commencé nos simulations en supposant que toutes les espèces étaient sous une forme atomique (ou ionisée une fois) excepté pour l'hydrogène qui est sous forme de $H_2$. Si on suppose que tout le carbone est initialement sous forme de monoxyde de carbone CO (CO pourrait avoir déjà commencé à se former dans les nuages diffus (Bergin et al., 2004, 2005)), les résultats changent fortement avant $\sim 10^5$ ans. La figure 3.7 présente les abondances en phase gaz de quelques espèces en considérant cette condition initiale. Les chaines carbonées ($C_xH_y$) sont les espèces les plus touchées. Utiliser ces abondances initiales augmente le temps pour former les molécules carbonées observées dans les nuages denses d'un facteur $10^2$ à $10^6$ selon l'espèce (exemples : facteur $10^2$ pour $C_3H_4$, $10^4$ pour $C_3H$ et $C_3H_2$ et $10^6$ pour $C_2H$). Dans ce test, le rapport C/O est de 0.5 donc il y a plus d'oxygène que de carbone. La formation des espèces carbonées est alors ralentie car le carbone n'est pas «facilement disponible» (le carbone est lentement «pris» au CO). En revanche, l'oxygène qui est en excès est alors plus disponible pour former des espèces avec d'autres éléments chimiques. On voit par exemple une abondance accrue avant $\sim 10^5$ ans en $O_2$, OH, $H_2O$ et $SO_2$.

### Sensibilité aux nouvelles constantes de vitesse

La figure 3.8 présente l'impact sur les résultats du modèle Nautilus de la mise à jour du réseau chimique (∼40 réactions) à l'aide de la base de données KIDA, pour trois abondances élémentaires en oxygène différentes. Dans le cas «fortement déplété», la mise à jour du réseau chimique a pour effet de diminuer l'abondance en dioxygène (égale à $4 \times 10^{-8}$ au lieu de $3.3 \times 10^{-7}$ avec l'ancien réseau), tandis que son abondance n'est quasiment pas affectée dans le cas «faiblement déplété». Autrement dit, la mise à jour

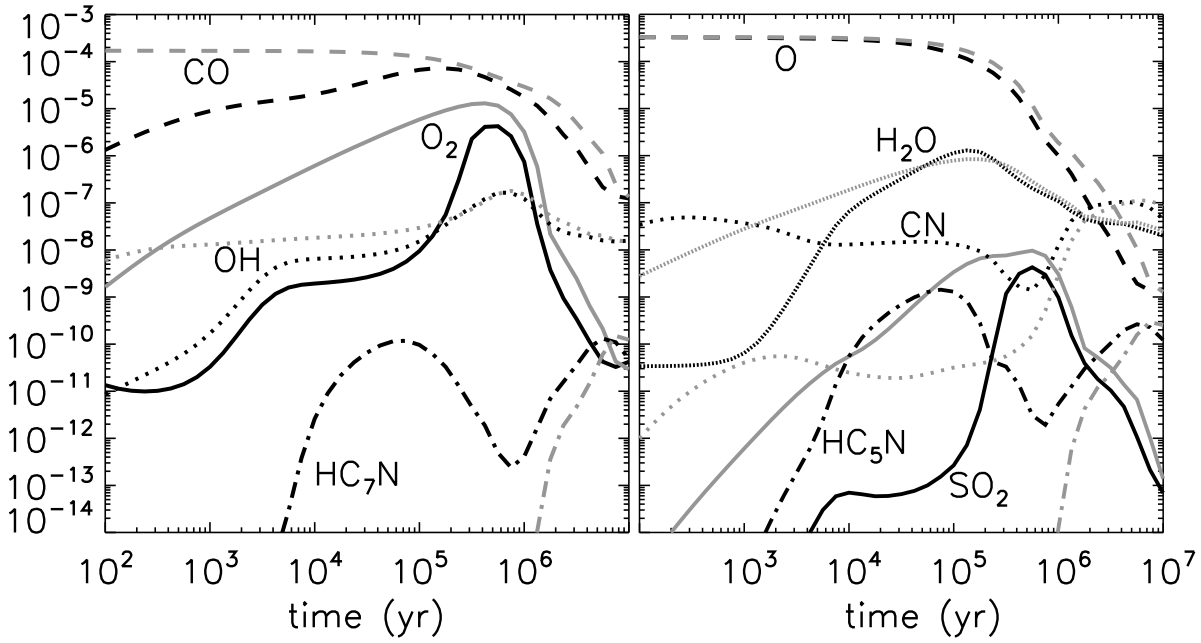



**Figure 3.7** – Abondances phase gaz ($/n_H$) d'une sélection d'espèces en fonction du temps, pour une abondance élémentaire en oxygène de $3.3 \times 10^{-4}$ (C/O= 0.5), et pour deux conditions initiales différentes : 1) tous les éléments sont sous forme atomique ou ionisée une fois, sauf H qui est sous sa forme moléculaire $H_2$ (courbes en noir) ; 2) tout le carbone est initialement sous forme de CO (courbes en gris).

du réseau chimique a augmenté la sensibilité du modèle à l'abondance élémentaire en oxygène.

Parmi ces ∼40 réactions, la mise à jour de seulement dix d'entre elles permet de retrouver les mêmes résultats. Les nouvelles valeurs des constantes de vitesse des réactions $O+C_nH$ ($n = 2; 3$), $O+C_2$, $C^+ + H_2$ et en particulier $O+H_3^+$ et N+CN ont majoritairement modifié la sensibilité du modèle à l'abondance élémentaire en oxygène. L'abondance de $O_2$ est de façon inattendue sensible à la réaction $N+CN \longrightarrow C+N_2$. Diminuer la constante de vitesse de cette réaction d'un facteur 5 augmente l'abondance de CN à $3 \times 10^5$ ans par un facteur 2.3, et par conséquent la réaction $CN + O_2$ devient une voie de destruction efficace réduisant l'abondance de $O_2$. La table 3.4 présente l'impact des mises à jour successives de la constante de vitesse de la réaction N + CN. La mise à jour présentée dans ce chapitre (Octobre 2010 pour cette réaction) divise par $\simeq 5$ cette constante de vitesse à 10 K (passage de $3 \times 10^{-10}$ à $5.4 \times 10^{-11}$ $cm^3.s^{-1}$) ce qui provoque une diminution de l'abondance de $O_2$ à $3 \times 10^5$ ans d'un facteur 3. La récente mise à jour de Juillet 2012 (voir section 3.2.1) entraine une diminution de cette constante d'un facteur 15 et de l'abondance de $O_2$ d'un facteur 8 par rapport aux données initiales (passage de Mars 2009 à Juillet 2012).

Cela montre que la chimie d'une molécule relativement simple peut être difficile à prédire, et des réactions inattendues peuvent se révéler importantes. Ces résultats soulignent l'importance d'utiliser des constantes de vitesse aussi juste que possible dans toutes les circonstances.

Notons qu'utiliser la limite haute au lieu de la limite basse de la constante de vitesse de la réaction $O + OH$ augmente le maximum d'abondance de $O_2$ d'un facteur inférieur à deux dans le cas «fortement déplété», et l'abondance élémentaire maximale requise pour

| $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | k(10 K) [a] | date [b] | abondance $O_2$ ($/n_H$) [c] |
|---|---|---|---|---|---|
| $3 \times 10^{-10}$ | 0 | 0 | $3.0 \times 10^{-10}$ | Mars 2009 | $3 \times 10^{-7}$ |
| $1 \times 10^{-10}$ | 0.18 | 0 | $5.4 \times 10^{-11}$ | Octobre 2010 | $9 \times 10^{-8}$ |
| $8.8 \times 10^{-10}$ | 0.42 | 0 | $2.1 \times 10^{-11}$ | Juillet 2012 | $4 \times 10^{-8}$ |

*a.* Constante de vitesse $k(T) = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} \exp\left(-\frac{\gamma}{T}\right)$ exprimée en $cm^3.s^{-1}$.
*b.* Date d'ajout dans la base de donnée KIDA.
*c.* Pour une abondance élémentaire en oxygène de $1.4 \times 10^{-4}$.

**Table 3.4** – Abondance en phase gaz de $O_2$ ($/n_H$) à $3 \times 10^5$ ans en fonction de la constante de vitesse de la réaction $N + CN \longrightarrow C + N_2$. Cette constante a été mise à jour successivement à l'aide de la base de donnée KIDA. Le réseau chimique de base est OSU_03_2008, et les résultats présentés dans cette table sur l'abondance de $O_2$ ne concernent que la mise à jour de la réaction $N + CN$.

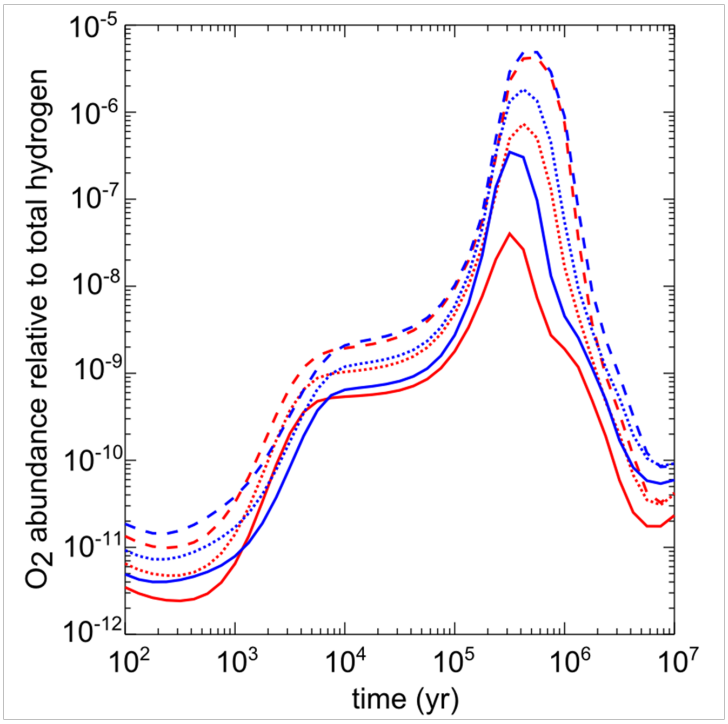



**Figure 3.8** – Abondance par rapport à H de $O_2$ en phase gaz en fonction du temps, pour trois abondances élémentaires en oxygène ($3.3 \times 10^{-4}$ (C/O=0.5) en pointillés larges ; $2.1 \times 10^{-4}$ (C/O=0.8) en pointillés ; $1.4 \times 10^{-4}$ (C/O=1.2) en trait plein) et deux réseaux chimiques (OSU_03_2008 en bleu, disponible sur http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research_files/osu_03_2008 ; réseau mise à jour avec KIDA (décembre 2010) en rouge).

reproduire l'abondance observée de $O_2$ dans les nuages denses devient $1.5 \times 10^{-4}$ (voir figure 3.9).

### 3.1.6 Accord avec les observations des nuages

Comparons les abondances prédites par notre modèle pour les différents cas de déplétion (faible, intermédiaire et fort) avec les observations d'espèces en phase gaz dans les deux nuages sombres TMC-1(CP) (de l'anglais «Taurus Molecular Cloud - Cyanopolyyne Peak») et L134N(N) (de l'anglais «North peak»). Les abondances observées de quelques espèces sont données en table 3.5. Une liste plus complète se trouve en annexe C. Les li-

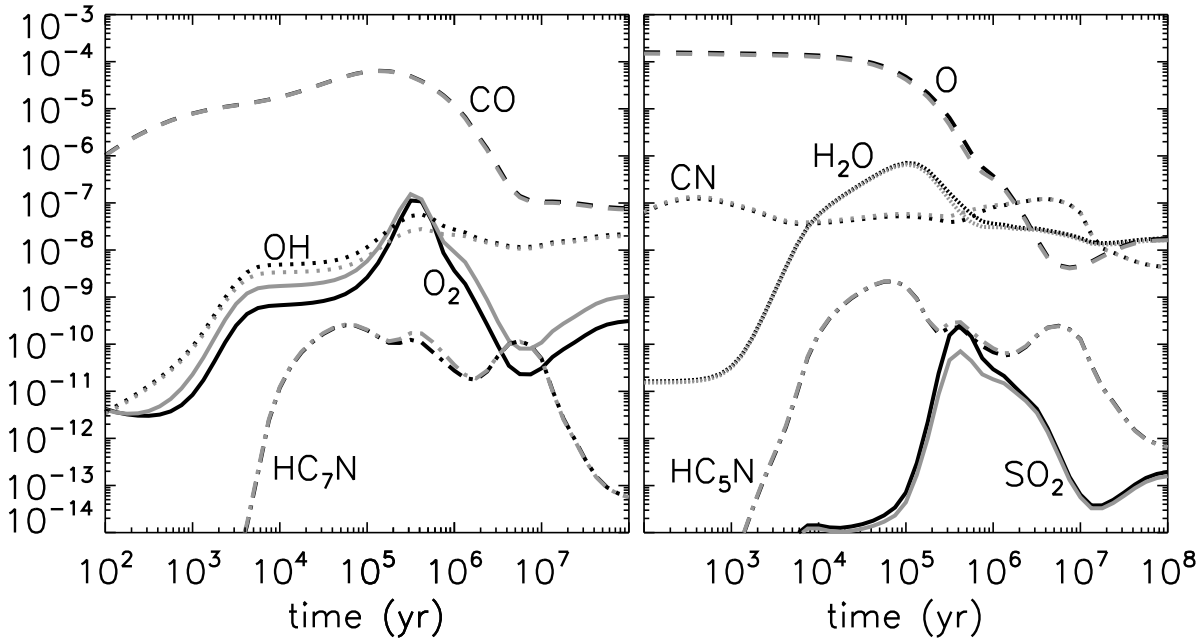



**Figure 3.9** – Abondances phase gaz ($/n_H$) d'une sélection d'espèces en fonction du temps, pour une abondance élémentaire en oxygène de $1.5 \times 10^{-4}$ (C/O= 1.13), et pour deux valeurs différentes de la constante de vitesse $k$ de la réaction $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ : en noir la limite basse ($k = 2 \times 10^{-11}$ cm$^3$.molecule$^{-1}$.s$^{-1}$), et en gris la limite haute ($k = 8 \times 10^{-11}$ cm$^3$.molecule$^{-1}$.s$^{-1}$) recommandées par les experts de KIDA.

mites supérieures observationnelles de l'abondance de $O_2$ par rapport à l'hydrogène total dans TMC-1 et L134N sont respectivement $3.9 \times 10^{-8}$ et $8.5 \times 10^{-8}$ (voir Pagani et al. (2003)). Notre modèle reproduit les observations de $O_2$ si on utilise une abondance élémentaire en oxygène inférieure à $1.6 \times 10^{-4}$. $SO_2$ est moins efficacement produit en phase gaz, ce qui est en accord avec les observations. Les cyanopolyynes voient leur abondance augmenter entre $3 \times 10^5$ et $2 \times 10^6$ ans, ce qui permet d'être plus en accord avec les observations du nuage TMC-1. En revanche, CN est maintenant surproduit. A cause de l'importance de CN dans la destruction de $O_2$ comme souligné dans la section précédente (3.1.5), cet excès de CN pourrait artificiellement détruire $O_2$. Cependant, en réduisant la constante de vitesse de la réaction $CN + O_2$ d'un facteur 10 (pour simuler une plus faible abondance de CN), cela ne change pas l'abondance de $O_2$, car d'autres réactions prennent le relais, en particulier $C + O_2 \longrightarrow CO + O$ (présence d'un effet de seuil). En revanche, augmenter la constante de vitesse de $CN + O_2$ poursuit la diminution de l'abondance de $O_2$.

Afin d'avoir une vue plus globale sur l'accord, nous définissons la distance $D$ entre les simulations et les observations :

$$D(t) = \frac{1}{N} \sum_j \left| \log\left(X_j^{sim}(t)\right) - \log\left(X_j^{obs}\right) \right| \tag{3.2}$$

$X_j^{obs}$ est l'abondance observée de l'espèce $j$ et $X_j^{sim}(t)$ est l'abondance de l'espèce $j$ calculée au temps $t$. $N$ est le nombre total d'espèces observées dans les nuages, c'est-à-dire 53 dans TMC-1 et 42 dans L134N voir annexe C). Plus la valeur de $D$ est grande, plus l'accord entre les simulations et les observations est faible. La figure 3.10 présente ce paramètre $D$ en fonction du temps, pour les deux nuages TMC-1 et L134N, et pour trois valeurs

| Espèce | n(i)/$n_H$ observée [a] (TMC-1 (CP)) | n(i)/$n_H$ observée [a] (L134N (N)) |
|---|---|---|
| $O_2$ | ≤3.9(-8) [b] | ≤8.5(-8) [b] |
| CO | 4(-5) [e] | 4(-5) [e] |
| OH | 1(-7) [c] | 3.8(-8) [e] |
| $H_2O$ | ≤3.5(-8) [d] | ≤1.5(-7) [d] |
| $SO_2$ | <5(-10) [e] | ≤8(-10) [f] |
| CN | 2.5(-9) [c] | 4.1(-10) [e] |
| $HC_5N$ | 2(-9) [g] | 5(-11) [e] |
| $HC_7N$ | 5(-10) [g] | 1.0(-11) [e] |

*a.* $a(b)a \times 10^b$
*b.* de Pagani et al. (2003)
*c.* voir Smith et al. (2004)
*d.* de Snell et al. (2000)
*e.* de Ohishi et al. (1992)
*f.* de Dickens et al. (2000)
*g.* de Ohishi and Kaifu (1998)

**Table 3.5** – Abondances par rapport à l'atome d'hydrogène observées dans les nuages TMC-1(CP) et L134N(N) pour quelques espèces. Extrait de Hincelin et al. (2011a).

d'abondance élémentaire en oxygène différentes : $3.3 \times 10^{-4}$ (cas «faiblement déplété»), $2.4 \times 10^{-4}$ (cas intermédiaire) et $1.4 \times 10^{-4}$ (cas «fortement déplété»). L'abondance de $O_2$ ($/n_H$) prédite par nos modèles au temps de meilleur accord pour les cas de déplétion «faible», «intermédiaire» et «fort» sont respectivement : $4 \times 10^{-9}$, $3 \times 10^{-9}$ et $8 \times 10^{-9}$ pour TMC-1, et $3 \times 10^{-8}$, $7 \times 10^{-8}$ et $10^{-9}$ pour L134N. L'abondance élémentaire en oxygène n'affecte pas significativement l'accord entre simulations et observations du nuage L134N. Par contre, l'accord avec TMC-1 est meilleur dans le cas «fortement déplété» entre $2 \times 10^5$ et $2 \times 10^6$ ans. Cela vient notamment de l'augmentation de l'abondance calculée des cyanopolyynes durant cet intervalle de temps.

Cependant, gardons à l'esprit que les données observationnelles indiquent des abondances moyennées sur la ligne de visée. Les abondances des espèces peuvent varier considérablement entre la surface et l'intérieur du nuage où la désorption par le rayonnement UV est moins importante, tel que mentionné par Hollenbach et al. (2009).

### 3.1.7 Conclusions

Notre étude a démontré que la faible abondance de $O_2$ dans les nuages sombres peut être expliquée par des modèles de chimie gaz-grain basés sur les récents travaux de Jenkins (2009) et Whittet (2010a) sur la déplétion de l'élément oxygène. De plus, considérer une grande déplétion en oxygène augmente de façon globale l'accord entre les simulations et les observations pour les autres espèces chimiques. Nous avons trouvé que les modèles gaz-grain sont moins sensibles au rapport C/O que les modèles ne prenant en compte que la phase gaz. Cela est d'ailleurs un avantage car la déplétion du carbone est un paramètre relativement faiblement contraint par les études observationnelles. Cette sensibilité limitée rend nos conclusions plus robustes.

En dehors de l'important résultat sur l'impact de la déplétion en oxygène sur la composition chimique des nuages, notre étude a aussi montré que des réactions chimiques

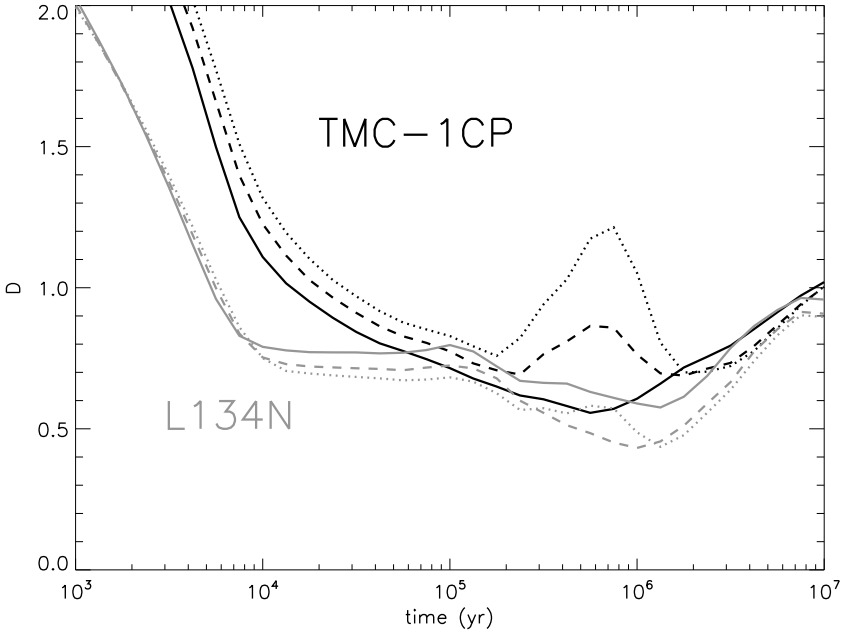



**Figure 3.10** – Paramètre $D$ en fonction du temps pour les nuages TMC-1 (noir) et L134N (gris) et les trois abondances élémentaires en oxygène : $3.3\times10^{-4}$ (courbe en pointillés), $2.4\times10^{-4}$ (courbe en pointillés larges) et $1.4\times10^{-4}$ (courbe en trait plein). Extrait de Hincelin et al. (2011a).

inattendues peuvent se révéler importantes lorsque les abondances élémentaires sont modifiées. La réaction $N + CN \longrightarrow C + N_2$ en est un bon exemple : une réaction ne contenant aucun élément O ni dans les réactifs ni dans les produits se révèle critique pour la prédiction de l'abondance du dioxygène lorsque sa constante de vitesse est modifiée. Cela peut avoir des conséquences pour les modèles chimiques qui utilisent des réseaux réactionnels réduits : alors qu'ils peuvent être valides pour une gamme limitée de paramètres d'entrée (température, densité, abondances élémentaires...) et un nombre limité d'espèces prédites, ils ne devraient pas être utilisés sous d'autres conditions sans réévaluer leur performance.

## 3.2 Chimie de l'azote dans les nuages

L'équipe AMOR [xvii] (Astrochimie Moléculaire et Origine des systèmes planétaires) dans laquelle je fais parti travaille en étroite collaboration avec l'équipe COMEX (COllisions Moléculaires en milieux EXtrêmes) de l'Institut des Sciences Moléculaires [xviii] . Cette dernière étudie notamment la cinétique chimique en phase gaz à basse température, à l'aide de la technique CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme (Rowe et al., 1984; Sims et al., 1992)). Leurs travaux nous permettent d'intégrer dans nos réseaux chimiques des constantes de réaction mesurées à basse température jusqu'à un minimum de 56 K. Cette section porte sur la répartition de l'élément N au sein des principales espèces azotées (N, $N_2$, $NH_3$, $N_2H^+$) que l'on retrouve dans les nuages moléculaires, mise à jour par de récentes déterminations des constantes de vitesse des réactions impliquées dans la production du diazote $N_2$ à basse température. Cette étude fait l'objet d'un article (Daranlot et al., 2012) reproduit en annexe A.1.2.

### 3.2.1 Détermination des vitesses de formation de $N_2$

Les principales voies menant à la formation de $N_2$ dans les nuages denses sont composées de réactions entre atomes et radicaux :

mécanisme 1

$$N + OH \longrightarrow NO + H \tag{3.3}$$
$$N + NO \longrightarrow N_2 + O \tag{3.4}$$

mécanisme 2

$$N + CH \longrightarrow CN + H \tag{3.5}$$
$$N + CN \longrightarrow C + N_2 \tag{3.6}$$

De récentes études expérimentales et théoriques des réactions 3.3 (Daranlot et al., 2011) et 3.4 (Bergeat et al., 2009; Jorfi and Honvault, 2009; Gamallo et al., 2010) du mécanisme 1 montrent que leurs constantes de vitesse sont plus faibles que précédemment pensé. Daranlot et al. (2012) présentent des mesures de la réaction 3.6, dont la constante de vitesse est elle aussi plus faible. L'abondance de $N_2$ était alors probablement surestimée par les modèles chimiques. Je présente l'impact de ces études sur les résultats des modèles en section 3.2.2.

J'explicite maintenant la démarche de Daranlot et al. (2012) pour obtenir la constante de vitesse de la réaction N + CN.

#### Mesure expérimentale de la constante de vitesse de $N + CN \longrightarrow C + N_2$

Supposons la réaction $A + B \longrightarrow C + D$, avec une constante de vitesse $k$. On peut exprimer la variation de la concentration de A telle que :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \tag{3.7}$$

xvii. LAB, CNRS / Université de Bordeaux
xviii. ISM, CNRS / Université de Bordeaux

[A] et [B] sont dépendantes du temps. En général, un des réactifs A ou B est en excès pour faciliter l'analyse [xix] (supposons B, cela signifie que $[B] \gg [A]$ et donc que [B] est quasiment constante). On suit l'évolution de la concentration en fonction du temps du réactif minoritaire [A] ce qui permet d'obtenir la «pseudo-vitesse» de réaction $k^{'} = k$[B] au premier ordre, sachant que [A]($t$)=[A]($t$=0)exp($-k^{'}t$). Ensuite, on identifie la fonction qui reproduit au mieux $k^{'}$, en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés [xx] appliquée aux différentes mesures de $k^{'}$. Connaissant la concentration de B déterminée par la mesure de sa pression partielle [xxi], on obtient la vitesse $k$ au second ordre. Pour la réaction qui nous intéresse ici, le problème est que la concentration en N qui est mis en excès n'est pas facilement mesurable car les atomes d'azote sont créés dans le réacteur directement, et ce n'est plus possible de déterminer sa pression partielle à l'aide des débits issus des bouteilles. On utilise alors une méthode de mesures différentielles. Pour une valeur de [N] (très grande devant [CN] et [OH]), on suit l'évolution des deux réactifs minoritaires CN et OH simultanément en fonction du temps. Les réactions 3.3 et 3.6 sont mises en jeu. Les constantes de temps $\tau_1^{'}$ et $\tau_4^{'}$ de ces réactions sont estimées par la mesure des signaux de fluorescence de OH et CN (voir Fig. 2. de l'article en annexe A.1.2). Ces constantes de temps sont reliées aux pseudo-vitesses de réactions $k_1^{'} = k_1$[N] et $k_4^{'} = k_4$[N] par :

$$\frac{\tau_1^{'}}{\tau_4^{'}} = \frac{k_4^{'}}{k_1^{'}} \tag{3.8}$$

Finalement, la constante de vitesse $k_4$ est déterminée à l'aide de la valeur de $k_1$ issue des études précédentes :

$$\frac{k_4^{'}}{k_1^{'}} k_1 = \frac{k_4[N]}{k_1[N]} k_1 = k_4 \tag{3.9}$$

Les résultats des mesures de $k_4$ sont présentés en figure 3.11. Un ajustement des mesures par une formule d'Arrhenius-Kooij ($k(T) = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} \exp\left(-\frac{\gamma}{T}\right)$ cm$^3$.s$^{-1}$, (Laidler, 1996)) permet d'extrapoler à 10 K. Cet ajustement donne $\alpha = (8.8 \pm 3.8) \times 10^{-11}$ cm$^3$.s$^{-1}$ et $\beta = 0.42 \pm 0.09$ ($\gamma = 0$), soit une constante à 10 K égale à $(2.1 \pm 1.6) \times 10^{-11}$ cm$^3$.s$^{-1}$. Cette constante est plus de dix fois inférieure à la valeur de $3 \times 10^{-10}$ cm$^3$.s$^{-1}$ recommandée par les bases de données UMIST (Woodall et al., 2007) et OSU 2008 [xxii].

### 3.2.2 Impact sur la chimie de l'azote dans les nuages denses

Ces nouvelles constantes de réaction ont été incorporées dans notre réseau chimique, afin de tester leur influence sur notamment l'abondance en $N_2$, ainsi que toutes les nouvelles constantes recommandées par les experts de KIDA. Des conditions typiques de nuage moléculaire ont été utilisées pour les simulations. Les espèces sont initialement sous forme

xix. Si les deux réactifs sont présents à la même concentration, [A] et [B] changent en fonction du temps. Si on veut déterminer la constante de vitesse avec ces paramètres, on est alors obligé de suivre l'évolution en fonction du temps des deux réactifs.

xx. On recherche la fonction $f$ qui minimise la quantité $S = \sum_{i=1}^{N} \left(k_i^{'exp} - f(x, \theta)\right)$, où $k_i^{'exp}$ sont les différentes mesures expérimentales de $k^{'}$, $f$ la fonction reproduisant au mieux les mesures expérimentales, $x$ et $\theta$ respectivement les variables et paramètres de la fonction $f$.

xxi. Si B est un réactif stable en excès, la pression partielle est le rapport entre le débit gazeux de B (B venant d'une bouteille) et le débit gazeux des autres gaz multiplié par la pression totale du réacteur.

xxii. Mise à jour OSU_09_2008, disponible à l'adresse : http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research_files/osu_09_2008.

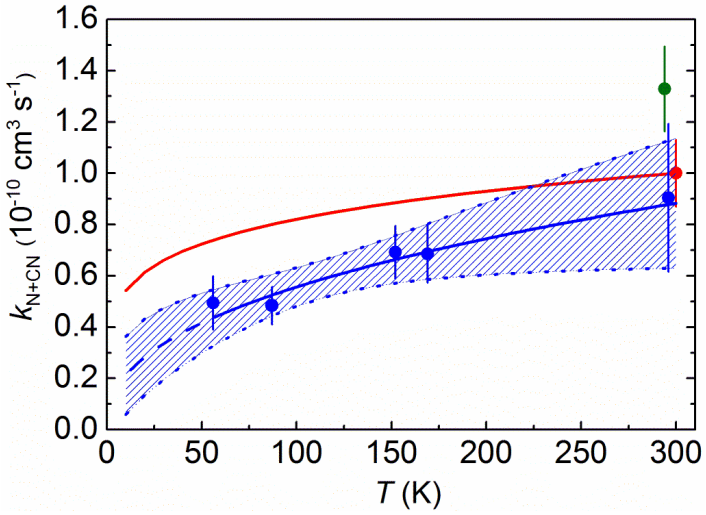



**Figure 3.11** – Constantes de vitesse de la réaction N + CN en fonction de la température. Valeurs expérimentales : Whyte and Phillips (1983) (point rouge), Atakan et al. (1992) (point vert) et Daranlot et al. (2012) (point bleu). La ligne bleue représente l'ajustement et l'extrapolation à 10 K des mesures de Daranlot et al. (2012), encadrée par une zone hachurée correspondant à une confiance de 95%. La ligne rouge représente la constante de vitesse donnée par KIDA (Wakelam et al., 2012) avant ces dernières mesures. Extrait de Daranlot et al. (2012).

atomique ou ionisée, excepté l'hydrogène qui est sous forme moléculaire. Les abondances élémentaires utilisées sont présentées dans la table 3.6. Deux abondances élémentaires en oxygène ont été utilisées pour les simulations, correspondant aux rapports élémentaires C/O égaux à 1.2 (une déplétion supplémentaire en oxygène est considérée par rapport au carbone ; voir section 3.1) et 0.7 (pas de déplétion supplémentaire de l'oxygène).

| Elément | Abondance [a] | Elément | Abondance [a] |
|---|---|---|---|
| He | 0.09 [b] | N | 6.2(-5) [d] |
| C | 1.7(-4) [d] | O | (1.4 ; 2.4)(-4) [c] |
| S | 8(-8) [e] | Si | 8(-9) [e] |
| Fe | 3(-9) [e] | Na | 2(-9) [e] |
| Mg | 7(-9) [e] | Cl | 1(-9) [e] |
| P | 2(-10) [e] | | |

*a.* $a(b) \equiv a \times 10^b$
*b.* Voir Wakelam and Herbst (2008)
*c.* Voir texte
*d.* Issu de Jenkins (2009)
*e.* Abondances dites «low metal»

**Table 3.6** – Abondances élémentaires par rapport à l'élément H.

La figure 3.12A présente le pourcentage de l'élément N contenu dans $N_2$ pour différents modèles : un premier (a) dont le réseau chimique contient les vitesses de réaction recommandées par la base de données OSU (OSU_09_2008) ; un deuxième (b) dont le réseau contient les mises à jour de KIDA ; et un troisième (c) dont le réseau contient les mises à jour de KIDA et les dernières estimations des réactions 3.3, 3.4 et 3.6 ; pour un rapport C/O de 1.2. La figure 3.12C présente les résultats des mêmes modèles mais pour

un rapport C/O de 0.7. On voit que la mise à jour des vitesses de réaction a considérablement diminué la quantité de l'élément N porté par la molécule $N_2$. Pour le modèle (a) et un rapport C/O de 1.2, 70 % de l'abondance élémentaire en azote est contenue dans $N_2$ (en sommant la quantité retrouvée dans le gaz et celle à la surface des grains). Pour le modèle (b), cette proportion vaut environ 54 % ; et pour le modèle (c), elle est de 40 %. Avec un rapport C/O de 0.7, ces proportions sont égales à 55, 35 et 17 % pour les modèles respectifs (a), (b) et (c).

$N_2$ est une molécule difficilement observable, car elle ne possède pas de transitions vibrationnelles ou rotationnelles permises. Seulement une observation directe de $N_2$ dans un nuage diffus a été rapportée (Knauth et al., 2004) : la molécule était vue en absorption devant une étoile de fond, dans la gamme de longueur d'onde des ultraviolets (accédant ainsi aux transitions électroniques). L'abondance de $N_2$ est en général déduite des observations de $N_2H^+$, qui est un produit de la réaction $N_2 + H_3^+$ (Herbst and Klemperer, 1973; Womack et al., 1992; Maret et al., 2006). Les figures 3.12B et 3.12D montrent l'abondance calculée de $N_2H^+$ (pour C/O égal à 1.2 et 0.7 respectivement) pour le modèle (c), et les contraintes observationnelles du nuage moléculaire TMC-1(CP) ($1.5 \times 10^{-10}$ (Womack et al., 1992) et $3.5 \times 10^{-10}$ (Pratap et al., 1997)). Ceci permet de définir un intervalle de confiance en temps pour les simulations (symbolisé par la zone rose), autour de $2 \times 10^5$ ans. A ce temps là, l'abondance en phase gaz de $N_2$ calculée est de $\sim 6 \times 10^{-6}$ ($/n_H$ [xxiii]) pour C/O=1.2 et $\sim 4 \times 10^{-6}$ ($/n_H$) pour C/O=0.7. $N_2$ en phase gaz porte $\sim 21$ % et $\sim 12$ % de la quantité totale en élément N, respectivement pour C/O=1.2 et C/O=0.7. L'azote atomique, au lieu de réagir selon les mécanismes 1 et 2 pour former $N_2$, est adsorbé à la surface des grains où il est hydrogéné pour former efficacement de la glace de $NH_3$. Après $10^6$ ans, l'abondance en $N_2$ est diminuée à cause de sa dissociation par les rayonnements cosmiques, et les produits de ces dissociations participent à l'augmentation de l'abondance de $NH_3$ en surface.

Les différences observées entre les résultats pour les différents rapports C/O (figures 3.12A et 3.12B par rapport aux figures 3.12C et 3.12D) proviennent de la variation de l'abondance d'un précurseur à la formation de $N_2$ : CN. A cause de la mise à jour des constantes de vitesse, la réaction O + CN devient la réaction principale de destruction de CN. Avec un faible rapport C/O (autrement dit une abondance élémentaire en oxygène plus importante), CN est consommé plus efficacement qu'avec un plus grand rapport C/O. La diminution de son abondance a pour effet d'amoindrir la formation de $N_2$ par la réaction 3.6.

### 3.2.3 Discussions : observations et exobiologie

Jusqu'à présent dans les régions denses, la glace de $N_2$ n'a pas été détectée (Sandford et al., 2001), et les observations de la glace de $NH_3$ dans des régions jeunes de formation stellaire indiquent qu'au plus 20 % de l'abondance élémentaire en azote se retrouve dans cette composante glacée (Bottinelli et al., 2010). De récentes observations dans le nuage dense IC5146 indique une abondance de glace de $NH_3$ par rapport à la glace d'eau de 5 % (Chiar et al., 2011). Notre modèle chimique prédit une plus grande quantité de $NH_3$ que celle observée, probablement dû au manque de certains processus chimiques de surface

xxiii. La densité totale en noyaux d'hydrogène $n_H$ est reliée à la densité en hydrogène atomique $n(H)$ et la densité en dihydrogène $n(H_2)$ par l'équation : $n_H = n(H) + 2n(H_2)$

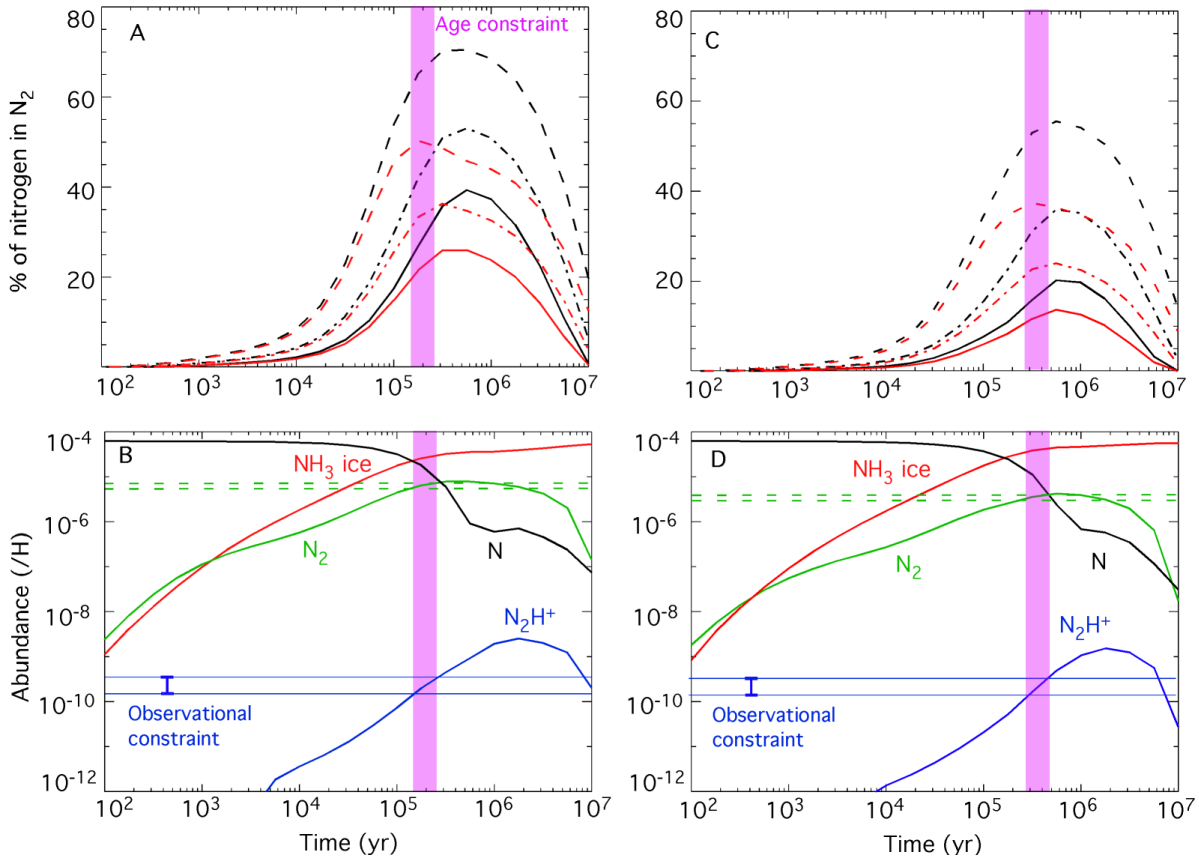



**Figure 3.12** – Résultats des modèles sur la formation d'une sélection d'espèces azotées contenues dans les nuages sombres, en fonction du temps. A : pourcentage de l'élément azote sous la forme de $N_2$, dans le gaz et dans les glaces interstellaires. Des paramètres typiques de nuage dense sont utilisés avec une densité de $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$, une abondance élémentaire en azote de $6.2 \times 10^{-5}$ ($/n_H$) et un rapport C/O de 1.2, pour trois différents réseaux chimiques : modèle (a), données OSU (traits pointillés) ; modèle (b), données KIDA (courbe alternant tiret et point) ; modèle (c), données KIDA avec mise à jour des réactions 3.3, 3.4 et 3.6 (trait plein). Les courbes rouges indiquent $N_2$ en phase gaz, les courbes noires indiquent $N_2$ total (gaz + glace). B : abondance en phase gaz de N, $N_2H^+$ et $N_2$ et abondance de la glace de $NH_3$ ($/n_H$) prédites par le modèle (c) pour un rapport C/O de 1.2, avec les contraintes observationnelles sur $N_2H^+$ dans le nuage TMC-1 (Womack et al., 1992; Pratap et al., 1997). Les lignes horizontales en pointillés indiquent les contraintes sur l'abondance de $N_2$. C : comme A, avec un rapport C/O de 0.7. D : comme B, avec un rapport C/O de 0.7. Extrait de Daranlot et al. (2012).

(Wakelam et al., 2010b) : le seul que contient Nautilus est le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Masel, 1996), dans lequel les espèces thermalisées à la surface des grains diffusent à la surface jusqu'à une potentielle rencontre donnant lieu à une réaction. Les prédictions d'abondance en glace de $NH_3$ donnent aussi des valeurs bien plus importantes que ce qui est vu dans les comètes (Bockelée-Morvan et al., 2004). Dans les comètes, $NH_3$ est l'espèce azotée la plus abondante, mais cela ne représente qu'une part minoritaire de l'abondance élémentaire en azote. Le réservoir d'azote des comètes n'est pas connu.

Dans tous les cas, les récentes estimations des constantes de vitesse de formation de $N_2$ montrent que ce dernier n'est probablement pas le réservoir en azote dans les environnements interstellaires mentionnés. Ce résultat peut avoir une conséquence importante sur notre compréhension du développement des premières formes de vie. L'azote est nécessaire

à la synthèse des acides aminés [xxiv] , éléments constitutifs des protéines [xxv] . Notre Terre primitive possédait probablement une atmosphère neutre composée en majorité de $N_2$, $CO_2$ et $H_2O$ (atmosphère oxydante (Walker, 1977; Kasting, 1993)), ou de $N_2$, CO, $H_2O$, $CO_2$ et $CH_4$ (atmosphère plus réductrice (Pavlov et al., 2001; Sleep et al., 2004; Albarede and Blichert-Toft, 2009)) [xxvi]. Mais $N_2$ possède une liaison covalente triple, et est donc une molécule très stable. Elle requiert beaucoup d'énergie pour être «cassée» afin d'en extraire l'élément N. Aujourd'hui, des bactéries que l'on peut retrouver dans les racines des plantes sont capables, grâce à une enzyme [xxvii] , de fixer le diazote de l'air, c'est-à-dire de transformer le diazote $N_2$ en ammoniac $NH_3$ par la réaction $N_2+8H^++16ATP$ [xxviii] $\longrightarrow 2NH_3+H_2$. Les végétaux peuvent alors assimiler cet azote. Les premières formes de vie ne bénéficiaient probablement pas de cette dégradation. D'autres espèces bien moins stables comme $NH_3$ contenues sur les poussières interplanétaires de la nébuleuse primitive, pouvant participer plus facilement à des réactions chimiques, ont été alors proposées comme source possible d'assimilation de l'azote par les premières formes de vie sur Terre (Chyba and Sagan, 1992).

xxiv. Un acide aminé est une molécule organique (molécule contenant des atomes de carbone, exceptées CO et $CO_2$) qui contient une fonction (atome ou groupe d'atomes ayant les mêmes propriétés quelque soit le composé dans lequel il est présent, définissant les propriétés physiques et chimiques des familles de composés organiques) acide carboxylique (COOH) et une fonction amine (en général un groupe $NH_2$). Le principal mécanisme de formation des acides aminés dans les expériences de Miller (Miller and Orgel, 1974) fait appel à une synthèse prébiotique par la réaction de Strecker : en solution aqueuse, HCN réagit avec $NH_3$ et un aldéhyde (R-CHO) pour former un aminonitrile (R-CH($NH_2$)-CN), et cet aminonitrile est hydrolysé (décomposé par réaction avec l'eau) en amino-amide (R-CH($NH_2$)-CO($NH_2$)) puis en acide aminé (R-CH($NH_2$)-COOH).

xxv. Les protéines sont constituées de longues chaînes d'acides aminés. Elles sont les constituants essentiels de nombreux tissus vivants, végétaux ou animaux (protéines fibreuses formant la peau, les muscles, les cheveux, la soie, la laine...), et jouent souvent un rôle primordial dans divers processus vitaux (enzymes, hormones, protéines globulaires comme l'hémoglobine...). Son activité dépend fortement de sa configuration moléculaire. Certaines protéines forment des agrégats, comme l'hémoglobine, et peuvent transporter d'autres molécules comme le dioxygène et le dioxyde de carbone. Extrait de Gargaud et al. (2005) et Arnaud et al. (2004).

xxvi. Il existe actuellement deux écoles, l'une privilégiant une atmosphère oxydante, l'autre réductrice. Cet état dépend de l'époque considérée. Par exemple, vers 4.3 Ga avant notre ère, l'atmosphère de la Terre était réductrice. Ici, je m'intéresse à la période supposée d'apparition de la vie, avant la période du bombardement tardif de $\sim$ 3.9 Ga (on pense que la vie a survécu à ce bombardement). Une atmosphère réductrice est qualifiée ainsi car elle aura tendance à abaisser globalement le nombre d'oxydation du carbone dans les molécules présentes. Il faut savoir que les molécules organiques constitutives des êtres vivants contiennent du carbone sous forme réduite, c'est-à-dire avec un nombre d'oxydation inférieur à +4. Ceci implique que la complexification chimique nécessaire à la constitution des premières molécules prébiotiques est privilégiée dans une atmosphère réductrice. C'est ce qu'avaient théorisé Oparin (Oparin, 1924, 1938) et Haldane (Haldane, 1929) et ce qu'a démontré expérimentalement Miller (Miller, 1953).

xxvii. Un enzyme est un catalyseur grâce auquel s'accomplissent dans les organes vivants les réactions dont dépend leur vie et leur croissance. Extrait de Arnaud et al. (2004).

xxviii. ATP désigne la molécule d'Adénosine Triphosphate. La dégradation de l'ATP (réaction exothermique) fournit notamment de l'énergie aux réactions endothermiques.

## 3.3 Interaction gaz-grain : impact de l'incertitude de certains paramètres du modèle chimique

Le gaz et la poussière, que l'on peut retrouver dans le milieu interstellaire ou dans les disques protoplanétaires, interagissent selon différents processus. Les espèces chimiques contenues dans le gaz peuvent être adsorbées à la surface des grains (on parle de phénomène d'adsorption). Ces espèces vont alors pouvoir diffuser sur la surface des grains et réagir avec d'autres espèces présentes sur cette surface (les grains agissent comme catalyseurs chimiques). Certaines espèces seront alors piégées sur cette surface, ou pourront s'en libérer en fonction de certaines conditions : c'est le phénomène de désorption. Plus de détails sur les mécanismes et la modélisation de ces interactions sont donnés en section 2.2.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont modélisés à l'aide de certains paramètres (probabilité d'adsorption, énergie d'adsorption...). Certains de ces paramètres sont relativement mal contraints. L'intérêt de l'étude présentée dans cette section est de connaître l'impact qu'ont ces incertitudes sur les résultats de notre modèle chimique Nautilus. Les conditions physiques utilisées pour les tests sont celles d'un nuage moléculaire ($T = 10$ K; $n_H = (10^4 - 10^5)$ cm$^{-3}$). Ce travail a été effectué dans le cadre du stage de recherche (Mai-Juillet 2011) de Yusuf Karakaya, étudiant en Licence 3$^{ème}$ année à l'Université de Bordeaux 1, que j'ai co-encadré avec ma directrice de thèse Valentine Wakelam.

### 3.3.1 La probabilité d'adsorption

Le nombre de molécules adsorbées à la surface d'un grain, par unité de temps et de volume, est appelé taux d'adsorption $R_{acc}$ (de l'anglais «ACCretion Rate») (Hasegawa et al., 1992) :

$$R_{acc}(i) = \sigma_d \langle v(i) \rangle n(i) n_d P_{acc} \tag{3.10}$$

où $\sigma_d$ est la section efficace géométrique des grains (en m$^2$), $\langle v(i) \rangle$ la vitesse thermique du gaz (en m.s$^{-1}$), $n(i)$ la concentration de l'espèce $i$ (en m$^{-3}$), $n_d$ la concentration en grains (en m$^{-3}$) et $P_{acc}$ la probabilité d'adsorption (voir section 2.2.1 pour plus de détails). $P_{acc}$ est sans unité, et est compris entre 0 et 1. Lorsqu'une espèce en phase gaz rencontre un grain, il est possible que l'espèce soit, ou ne soit pas, adsorbée. $P_{acc}$ représente l'« efficacité » de cette rencontre. Une valeur nulle indique qu'aucune rencontre ne se conclut en une adsorption. Une valeur égale à 1 signifie que toutes les rencontres engendrent une adsorption de l'espèce sur la surface du grain.

On pense que la probabilité d'adsorption sur des grains à 10 K est proche de 1 pour la plupart des molécules pour essentiellement deux raisons (D'Hendecourt et al., 1985). La première : l'énergie cinétique d'une espèce en phase gaz est bien plus faible que son énergie d'adsorption sur une surface. La deuxième : même dans le cas contraire, le temps de thermalisation d'une espèce sur la surface d'un grain est très court (l'excès d'énergie cinétique est transmis au grain), et l'espèce reste alors à la surface (McCarroll and Ehrlich, 1963). Mais la probabilité d'adsorption dépend de nombreux paramètres, comme la température du gaz et celle des grains (voir par exemple Fillion et al. (2011)), mais aussi de la composition et de la structure de la surface des grains (Buch and Zhang, 1991). Des études théoriques sur l'adsorption de H sur de la glace d'eau ont été menées afin de quantifier cette probabilité. L'expression analytique de Hollenbach and Salpeter (1970)

donne $P_{acc} \sim 1$ pour H sur une glace d'eau crystalline. Des études sur l'adsorption de l'atome d'hydrogène sur une surface d'eau glacée amorphe [xxix] annoncent $P_{acc}$ égale à 0.83 (Buch and Zhang, 1991) et 1.0 (Masuda et al., 1998) pour des températures du gaz et de la surface des grains de 10 K.

Le modèle Nautilus est généralement utilisé avec une probabilité d'adsorption égale à 1. Nous avons étudié l'impact de $P_{acc}$ sur les résultats du modèle en utilisant quatre valeurs différentes : $P_{acc} \in \{1\,;\,0{,}5\,;\,0{,}25\,;\,0{,}125\}$.

### Sensibilité du modèle à la probabilité d'adsorption

En figure 3.13 sont représentées les abondances en fonction du temps de CO et $CH_4$ dans les conditions d'un nuage moléculaire, pour les quatre valeurs de $P_{acc}$ choisies. Avant de regarder les résultats, on pourrait penser que plus la probabilité $P_{acc}$ est grande, plus les rencontres entre le gaz et les grains ont des chances de se conclure par une adsorption, et donc plus l'abondance en phase gaz est faible, et celle sur la surface des grains est grande, pour une espèce donnée. Au premier ordre, on peut dire que c'est ce que la figure 3.13 nous montre. L'abondance de CO en phase gaz est d'autant plus faible que $P_{acc}$ est grande. L'abondance de $CH_4$ sur la surface des grains ($JCH_4$) est d'autant plus grande que $P_{acc}$ est grande. Mais ce raisonnement n'est pas suffisant pour par exemple comprendre pourquoi après quelques $10^6$ ans l'abondance en CO sur la surface des grains est plus faible pour des grandes $P_{acc}$.

Lorsque $P_{acc}$ est grande, CO et les autres espèces sont adsorbées plus efficacement à la surface des grains. Elles diffusent sur cette surface, et peuvent se rencontrer et réagir pour former d'autres espèces. Ainsi, JCO est consommé plus efficacement sur la surface, notamment par les réactions suivantes :

$$\begin{aligned} JH + JCO &\longrightarrow JHCO \\ JOH + JCO &\longrightarrow JCO_2 + JH \end{aligned}$$

ce qui tend à diminuer l'abondance en JCO d'autant plus qu'il est efficacement adsorbé à la surface des grains.

Au contraire, le méthane n'est pas consommé mais produit sur la surface des grains par la réaction $JH + JCH_3 \longrightarrow JCH_4$ (il est aussi produit en phase gaz par la réaction $CH_5^+ + C \longrightarrow CH^+ + CH_4$). Une plus grande abondance en JH et $JCH_3$ lorsque $P_{acc}$ augmente accroît donc l'abondance de $JCH_4$. Ceci explique que l'abondance de $JCH_4$ est plus grande à tous les temps lorsque $P_{acc}$ est plus grande.

D'un point de vue quantitatif, en faisant varier les valeurs de $P_{acc}$, l'abondance de CO est modifiée de moins d'un ordre de grandeur avant $10^6$ ans, à environ deux ordres de grandeur vers $1.3 \times 10^6$ ans. Pour JCO, la variation maximale est d'environ un ordre de grandeur. L'abondance du méthane en phase gaz et sur les grains est modifiée au maximum d'un ordre de grandeur.

Regardons d'un peu plus près le moment où l'abondance en phase gaz de CO diminue (les transitions [xxx] se situent vers $10^6$ ans). On remarque que ces transitions sont décalées dans le temps. Par exemple, la transition en abondance de CO phase gaz pour $P_{acc} = 0.125$

xxix. Une structure crystalline consiste en l'arrangement régulier d'atomes ou de molécules dans un crystal. Une structure amorphe ne possède pas d'arrangement régulier.

xxx. La figure 2.5 de la page 32 présente une vue schématique d'une transition.

se situe vers $3 \times 10^6$ ans, alors que celle pour $P_{acc} = 0.5$ se situe vers $10^6$ ans. CO est adsorbé d'autant plus vite que la probabilité d'adsorption est grande. Le même phénomène se réalise (adsorption de CO), mais celui-ci prend plus ou moins de temps pour modifier significativement l'abondance de CO. On peut estimer quantitativement cette tendance. Le temps caractéristique (voir section 2.3) d'adsorption $t_{acc}$ d'une espèce $i$ sur la surface des grains est :

$$t_{acc}(i) = \frac{1}{\sigma_d \langle v(i) \rangle n_d P_{acc}} \tag{3.11}$$

où $\sigma_d$ est la section efficace géométrique des grains, $\langle v(i) \rangle$ la vitesse thermique du gaz et $n_d$ la densité de grain. Si $P_{acc}$ est divisé par deux, alors le temps caractéristique d'adsorption est multiplié par deux. Avec une masse volumique et un rayon des grains de 3 g.cm$^{-3}$ et 0,1 $\mu$, une température de 10 K, une densité de gaz de $10^4$ cm$^{-3}$, un rapport gaz sur poussière de 100 et une masse moléculaire moyenne de 2,3, le temps d'adsorption de CO sur les grains vaut respectivement $3.8 \times 10^5$ ans, $7.6 \times 10^5$ ans, $1.5 \times 10^6$ ans et $3.0 \times 10^6$ ans pour $P_{acc} = 1$, 0,5, 0,25 et 0,125. Ces valeurs donnent une première approximation des temps auxquels les transitions ont lieu, car dans ce calcul, seul le phénomène d'adsorption est considéré.

Si maintenant on compare la transition de l'abondance phase gaz de CO avec celle de l'abondance sur la surface des grains, pour une valeur donnée de $P_{acc}$, on remarque un léger décalage : l'abondance de JCO diminue un certain temps après celle de CO. Pour comprendre cela, il faut prendre en compte les réactions de surface : après être adsorbé, JCO réagit à la surface pour former d'autres espèces. On a alors une diminution de l'abondance de JCO, qui a un temps de retard sur la diminution de l'abondance de CO, de l'ordre des temps caractéristiques de réactions de surface impliquant JCO.

Les figures D.1, D.2 et D.3 présentées en annexe D (section D.1) montrent les abondances d'une sélection d'espèces, en phase gaz et à la surface des grains, pour les différentes valeurs de $P_{acc}$. D'un point de vue général, jusqu'à quelques $10^7$ ans, les variations d'abondances (à un instant donné, pour une espèce donnée) entre les différents modèles ($P_{acc}$ égal à 1, 0.5, 0.25 et 0.125) dépassent rarement un ordre de grandeur. On observe cependant une sensibilité à $P_{acc}$ plus importante de certaines espèces (comme CS, $O_2$, NO, $CS^+$ et $HCO^+$) autour de $10^5$ - $10^6$ ans, avec des variations d'abondances pouvant atteindre environ deux ordres de grandeur. D'autres espèces (dont $CH_4$, $CH_3CCH$ (noté C3H4) et $H_2CO$) sont moins sensibles. Elles présentent des variations d'abondances inférieures à un ordre de grandeur pour tous les temps.

### Comparaison avec les observations

Afin de quantifier l'accord entre les simulations et les observations, réutilisons la distance $D$ entre les simulations et les observations (équation 3.2) :

$$D(t) = \frac{1}{N} \sum_i \left| \log X_i^{sim}(t) - \log X_i^{obs} \right| \tag{3.12}$$

où $N$ est le nombre d'espèces observées dans les nuages, c'est-à-dire 53 dans TMC-1 et 42 dans L134N (données observationnelles disponibles en annexe C), $X_i^{sim}(t)$ est l'abondance calculée de l'espèce $i$ au temps $t$, et $X_i^{obs}$ est l'abondance observée de l'espèce $i$. Plus $D$ est grand, plus l'accord entre les abondances calculées et celles mesurées est faible. Le paramètre $D$ est représenté en figure 3.14 pour les quatre valeurs de la probabilité

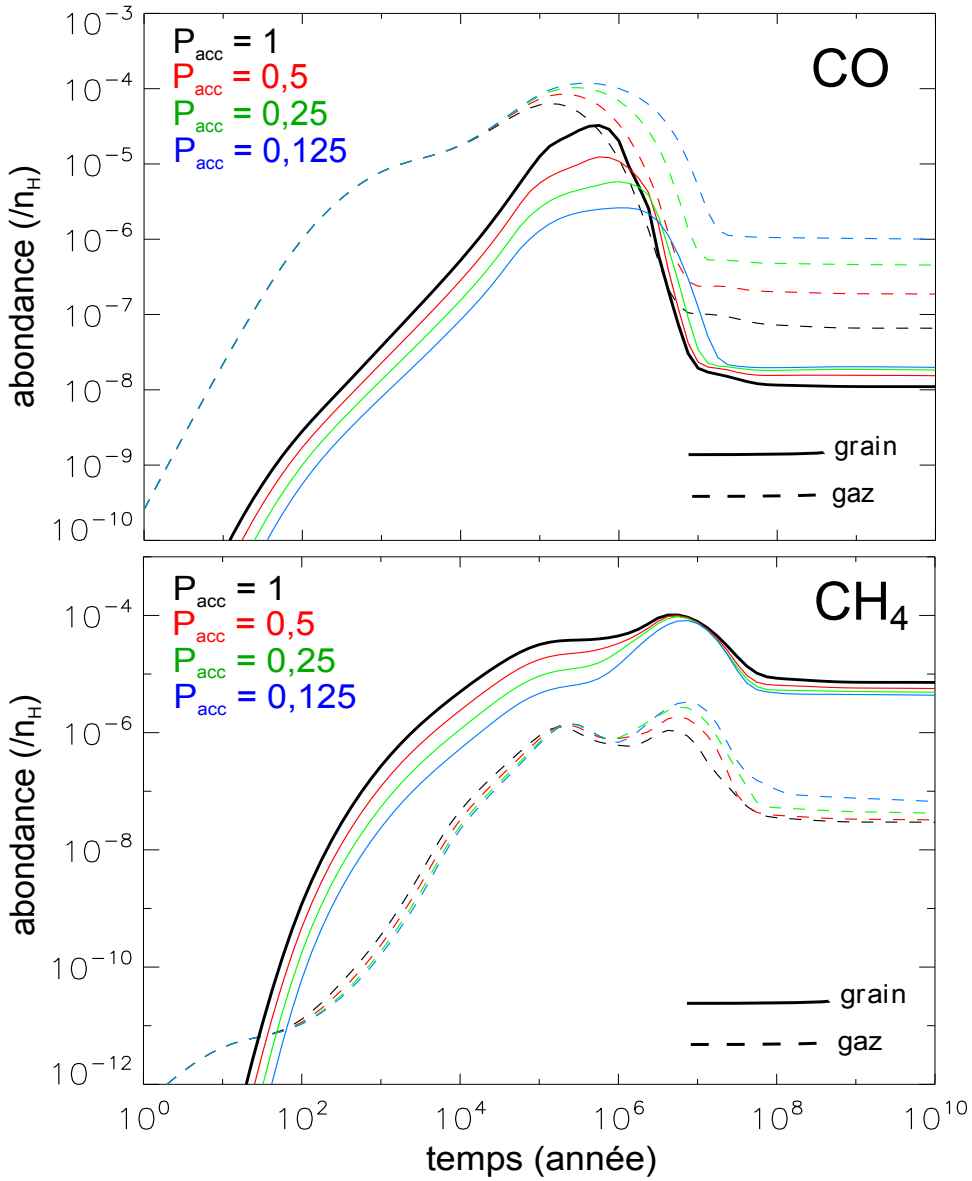



**Figure 3.13** – Abondances par rapport à H total de CO et $CH_4$, en phase gaz et sur la surface des grains, en fonction du temps, pour quatre valeurs différentes de la probabilité d'adsorption. Les simulations ont été faites dans les conditions d'un nuage moléculaire.

d'adsorption $P_{acc}$. La comparaison avec le nuage TMC-1 montre une tendance : plus $P_{acc}$ est grand, plus l'accord maximal entre les simulations et les observations (valeur minimale de $D$) est précoce. Cette tendance peut s'expliquer ainsi : lorsque la probabilité d'adsorption est grande, l'abondance des espèces sur les grains est plus grande, et donc les rencontres entre espèces sur la surface sont plus nombreuses, ce qui est en faveur des réactions de surface qui forment une partie des espèces observées (elles sont formées plus rapidement). La distance $D$ a une tendance similaire pour L134N, c'est-à-dire que le minimum de $D$ est d'autant plus précoce que $P_{acc}$ est grande. Par contre, la valeur du minimum de $D$ change en fonction de $P_{acc}$. On observe un accord maximal entre simulation et observations pour $P_{acc} = 0.25$. Attention, ce résultat ne permet pas de conclure que la probabilité d'adsorption vaut 0.25, à cause de l'existence de dégénérescence (un autre jeu de paramètres pourrait permettre d'obtenir le même résultat). Le modèle Nautilus

possède un grand nombre de paramètres (d'interaction entre le gaz et la surface des grains, de réaction de surface des grains, de réaction en phase gaz, etc), et il est utilisé pour cette étude dans les conditions d'un nuage moléculaire. Changer les conditions ou choisir différentes valeurs de cet ensemble de paramètres pourrait modifier cette valeur optimale de $P_{acc}$. Comme il est souvent possible de reproduire un phénomène en ajustant les valeurs des paramètres du code le modélisant, la meilleure méthode pour contraindre un paramètre reste probablement la mesure expérimentale, si celle-ci est réalisable dans des conditions proches des objets modélisés (ici l'interaction gaz/grain dans les conditions d'un nuage moléculaire) (Wakelam et al., 2010a).

### 3.3.2 L'énergie d'adsorption

L'énergie d'adsorption est une caractéristique propre à chaque espèce chimique. Elle représente l'énergie qu'il faut apporter à une espèce pour la désorber de la surface d'un grain. A un facteur près (environ 0.3), elle représente aussi l'énergie que doit posséder une espèce pour passer d'un site de la surface d'un grain à un site voisin. Elle s'exprime en général en K, parfois en eV. L'ordre de grandeur de cette énergie est de 1000 K (ou 0.1 eV). Par exemple, elle vaut 1210 et 1860 K pour CO et $H_2O$ respectivement (Hasegawa and Herbst, 1993). Cette énergie intervient dans les processus de désorption (thermique et non thermique), et dans le processus de diffusion à la surface d'un grain. Le taux d'évaporation thermique d'une espèce $i$ (nombre d'espèces désorbées par seconde) s'écrit :

$$k_{evap}(i) = \nu_0(i) \exp\left(-\frac{E_D(i)}{T_d}\right) \tag{3.13}$$

où $\nu_0(i) \propto \sqrt{E_D(i)}$ est la fréquence caractéristique de vibration d'une espèce $i$, et $T_d$ la température du grain. Le taux de désorption non thermique dû au rayonnement cosmique s'écrit :

$$k_{crd}(i) = f(70\ K) k_{evap}(i, 70\ K) \tag{3.14}$$

où $f(70\ K)$ est la fraction du temps que passe le grain à ∼70 K (c'est-à-dire le rapport entre le temps de refroidissement via désorption de volatils ($\sim 10^{-5}$ s) et la durée entre deux chauffages consécutifs de ∼70 K ($\sim 10^6$ ans (Leger et al., 1985))). Enfin, le taux de diffusion, c'est-à-dire le nombre de sites à la surface d'un grain «visités» par une espèce $i$ par seconde, s'écrit :

$$R_{diff}(i) = \frac{1}{N_s \nu_0^{-1}(i) \exp\left(\frac{E_b(i)}{T_d}\right)} \tag{3.15}$$

où $N_s$ est le nombre total de sites sur un grain, et $E_b(i) \approx 0.3 E_D(i)$ (le facteur 0.3 est variable selon les études, voir Druard and Wakelam (2012)) est la barrière de potentiel qu'une espèce $i$ doit franchir pour passer d'un site à un site voisin (Tielens and Hagen, 1982; Tielens and Allamandola, 1987; Watson, 1976). Plus de détails sur ces différents processus sont donnés en section 2.2.

L'énergie d'adsorption d'une espèce est un paramètre relativement mal contraint. Elle dépend de la façon dont l'espèce va se lier à la surface (Stimpfl et al., 2006; de Leeuw et al., 2000), mais aussi dépend fortement de la composition et de la structure de la surface des grains qui ne sont pas encore précisément établies et qui peuvent varier selon la région observée (Stimpfl et al., 2007; Lattelais et al., 2011). De récentes mesures expérimentales de l'énergie d'adsorption de complexes organiques sur une surface d'eau glacée

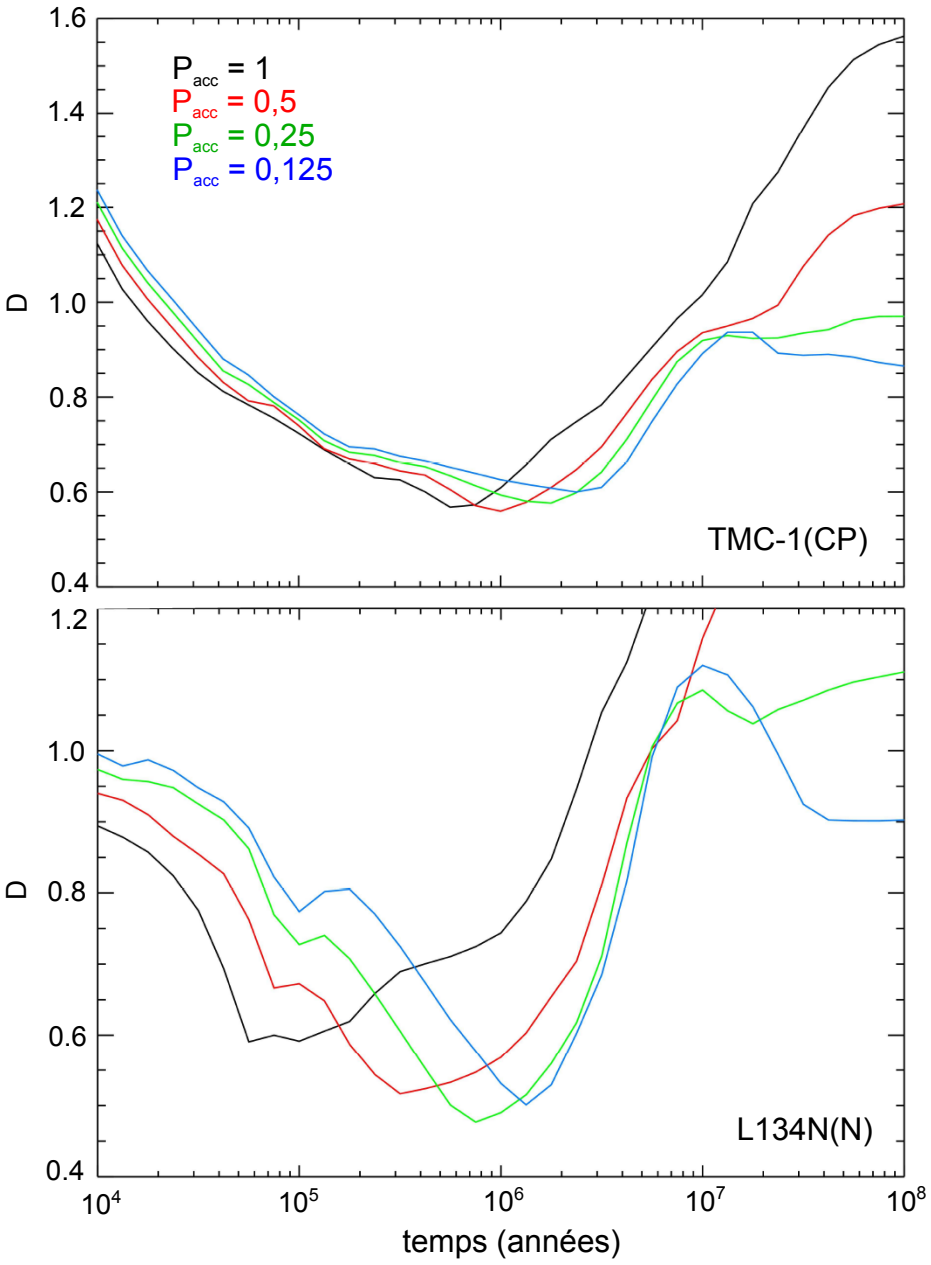



**Figure 3.14** – Paramètre $D$ en fonction du temps pour les nuages moléculaires TMC-1 (haut) et L134N (bas) et quatre valeurs de le probabilité d'adsorption $P_{acc}$ : 1, 0,5, 0,25 et 0,125. Les densités totales en atomes d'hydrogène utilisées pour les simulations sont $2 \times 10^4$ et $2 \times 10^5$ cm$^{-3}$ pour respectivement TMC-1 et L134N.

annoncent des incertitudes de mesure d'environ $11 - 12$ % (Lattelais et al., 2011). Les valeurs de $E_D$ utilisées par notre modèle Nautilus sont initialement issues de Hasegawa and Herbst (1993). Quelques modifications ont été apportées depuis (Dr. Herma Cuppen, communication privée).

Pour cette étude, nous avons choisi de considérer une incertitude de 10 % (selon une distribution uniforme) sur les $E_D$ de toutes les espèces de notre modèle. Nous avons utilisé une méthode de Monte-Carlo (Metropolis and Ulam, 1949), prenant en compte 1000 tirages aléatoires. Chaque tirage permet d'obtenir une valeur de $E_D$ aléatoire pour

toutes les espèces, dans un intervalle de ±10 % centré sur la valeur «standard» (valeur initialement utilisée par Nautilus) de l'espèce considérée. Un tirage donne lieu à un modèle, donc 1000 modèles ont été lancés en parallèle pour réaliser cette étude.

### Sensibilité du modèle à l'énergie d'adsorption

La figure 3.15 présente les abondances de CO et $O_2$ en fonction du temps, pour l'ensemble des valeurs des énergies d'adsorption mentionné ci-dessus. On voit que la sensibilité des résultats du modèle à $E_D$ est fonction de l'espèce considérée, mais aussi de la phase dans laquelle l'espèce se trouve. CO est relativement peu sensible à $E_D$, qu'il se trouve en phase gaz ou à la surface des grains (remarquons qu'il y a quand même une variation de l'abondance d'environ un ordre de grandeur vers quelques $10^5$ ans). $O_2$ au contraire présente une grande sensibilité à $E_D$, dans les deux phases, notamment sur la surface des grains entre $10^3$ et $10^5$ ans où une différence maximale de plus de cinq ordres de grandeur est atteinte. CO est une des espèces les plus abondantes dans les nuages moléculaires. Même si en modulant $E_D$, on permet à certaines voies réactionnelles de former ou détruire plus efficacement CO, il est probable que, de par son abondance élevée, la variation de cette dernière soit relativement faible. Mais cela n'est pas clairement démontré. On peut remarquer que l'abondance de $O_2$ présente des tendances assez particulières en fonction du temps. En phase gaz, entre $\sim 10^3$ et $\sim 5 \times 10^5$ ans, quelque soit les valeurs prises par l'ensemble des $E_D$, l'abondance de $O_2$ n'est pas du tout affectée. Pendant cette même période, son abondance sur la surface des grains est au contraire extrêmement sensible. On observe aussi une transition extrêmement abrupte vers quelques $10^5$ ans sur les grains : l'amplitude maximale des abondances calculées passent de plus de cinq ordres de grandeur à quasiment zéro. Nous n'avons pas trouvé d'explication concluante à ces tendances. Un réseau chimique est un système hautement non linéaire, et il est parfois difficile voire impossible de trouver une explication précise d'un comportement.

En annexe D.2 sont présentées les abondances en fonction du temps d'une sélection d'espèces, pour l'ensemble des valeurs de $E_D$ considérées. On peut en extraire une tendance générale (pour cette sélection d'espèces). Avant quelques $10^5$ ans, la majorité des espèces en phase gaz ($\sim \frac{3}{4}$) est très peu voire quasiment insensible à la variation des $E_D$. Ce temps particulier de quelques $10^5$ ans correspond au temps caractéristique d'adsorption d'une espèce à la surface d'un grain (il est fonction de l'espèce, voir équation 3.11). Ainsi, avant qu'une quantité significative (égale à $1 - \exp(-1) \approx 0.63$, voir section 2.3) d'une espèce donnée ne se soit déposée à la surface d'un grain, elle serait peu sensible à $E_D$, ce qui parait logique puisque $E_D$ est un paramètre d'interaction gaz/grain. Cependant, il faut noter qu'un quart de cette sélection d'espèces ne suit pas ce raisonnement. Parmi ce groupe se trouvent notamment $NH_3$, $SO_2$, NO et $O_2$. Une deuxième tendance remarquable est la convergence des abondances des espèces (dans le gaz et en surface). Les trois quarts des espèces voient leur abondance converger après $10^7 - 10^8$ ans. Celles ne convergeant pas présentent une amplitude de variation de l'abondance finale de un à trois ordres de grandeur. Les espèces concernées sont notamment des espèces soufrées ($C_2S$, $C_3S$, SO, $SO_2$ et OCS) et le méthane ($CH_4$). Notons que l'âge des nuages moléculaires a une limite supérieure estimée à $10^6 - 10^7$ ans (voir introduction de la section 4.3), inférieure au temps de convergence cité précédemment.

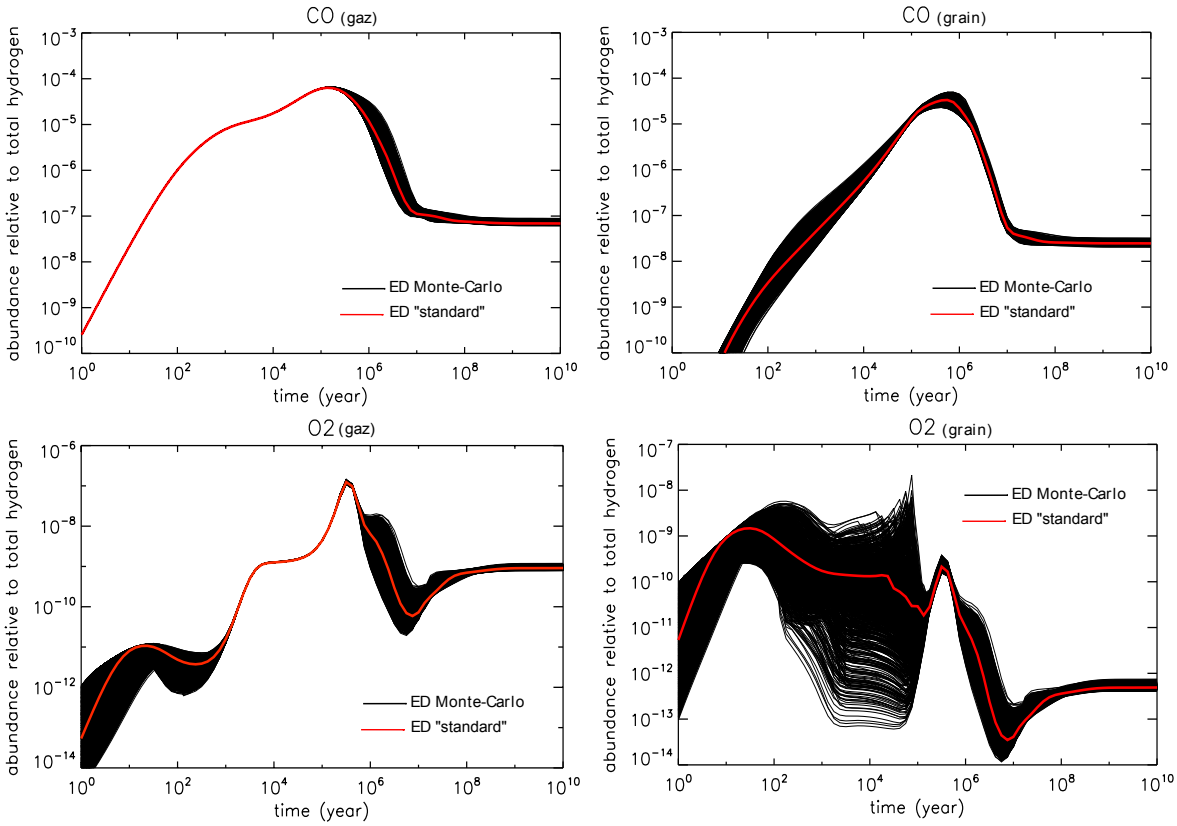



**Figure 3.15** – Abondances de CO et $O_2$ (en phase gaz et à la surface des grains) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie d'adsorption (rouge), et un intervalle de valeurs de $\pm 10\%$ de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

### Comparaison avec les observations

La figure 3.16 présente la distance $D$ (voir équation 3.12) en fonction du temps, pour les nuages L134N et TMC-1. Rappelons que plus $D$ est grande, plus l'accord avec les observations est mauvais. Sachant que L134N (Swade, 1989) est probablement plus dense que TMC-1 (Pratap et al., 1997), $D$ a été calculée pour des conditions en densité totale en atome H de $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$ et $2 \times 10^5$ cm$^{-3}$ pour TMC-1 et L134N respectivement. On observe la même tendance que celle décrite précédemment, à savoir que l'amplitude de variation des résultats pour un temps donné est relativement faible jusqu'au temps caractéristique d'adsorption, à savoir quelques $10^5$ ans pour TMC-1 et quelques $10^4$ ans pour L134N (une densité plus élevée diminue le temps caractéristique d'adsorption car les rencontres gaz/grain sont plus nombreuses). L'amplitude de variation du paramètre $D$ est importante. Il est d'environ un facteur 2 à son maximum (vers $2 \times 10^6$ et $6 \times 10^5$ ans pour TMC-1 et L134N respectivement) ce qui veut dire que les simulations peuvent reproduire deux fois mieux (ou inversement) les observations selon les valeurs des $E_D$. Pour les deux nuages, le meilleur accord entre simulations et observations s'étale sur un intervalle de quelques $10^5$ ans (de $6 \times 10^5$ à $2 \times 10^6$ ans pour TMC-1 et $2 \times 10^5$ à $10^6$ ans pour L134N). Remarquons que le temps du meilleur accord avec des $E_D$ «standards» peut être décalé d'un facteur supérieur à 5 avec celui pour un jeu différent de valeurs des $E_D$ : pour L134N, le minimum de $D$ passe de $10^5$ ans (courbe rouge) à environ $6 \times 10^5$ ans (minimum de l'ensemble des courbes noires).

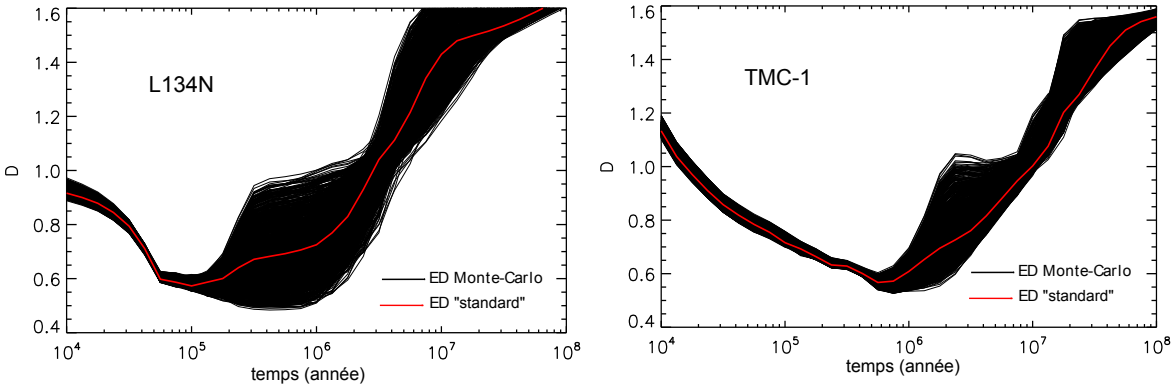



**Figure 3.16** – Distance $D$ en fonction du temps pour deux nuages moléculaires L134N (gauche) et TMC-1 (droite). Les densités totales en atomes d'hydrogène utilisées pour les simulations sont $2 \times 10^4$ et $2 \times 10^5$ cm$^{-3}$ pour respectivement TMC-1 et L134N. Le résultat du modèle utilisant une énergie d'adsorption $E_D$ «standard» pour les espèces est en rouge. Les résultats des 1000 modèles utilisant un intervalle de valeurs pour $E_D$ égal à $\pm 10\%$ de la valeur «standard» sont en noir.

### 3.3.3 Conclusions

La probabilité d'adsorption a été diminuée d'un facteur 2, 4 et 8. Les variations d'abondances observées en fonction du temps sont en générale inférieures à un ordre de grandeur, excepté vers $10^5 - 10^6$ ans où pour certaines espèces (dont CS, $O_2$, NO, $CS^+$ et $HCO^+$) des variations jusqu'à deux ordres de grandeur peuvent être observées. Selon les valeurs de $P_{acc}$, l'accord maximal entre simulations et observations se situe à des temps différents. Pour L134N, l'accord est meilleur pour une probabilité d'adsorption de 0.25, alors que pour TMC-1, aucune différence n'est observée.

L'ensemble des énergies d'adsorption a été modifié d'un facteur 0.1 au maximum. On voit que les abondances des espèces à la surface des grains sont significativement plus sensibles aux variations de $E_D$ que celles des espèces en phase gaz. Cependant, une grande disparité en sensibilité est observée selon l'espèce considérée : CO est peu sensible tandis que les abondances de JO2, JSO2, JCS peuvent varier jusqu'à plus de cinq ordres de grandeur. L'accord entre simulations et observations est sensible à ce paramètre à partir d'environ un temps caractéristique d'adsorption (quelques $10^5$ ans) : il peut être modifié d'un facteur 2 selon le temps considéré. De plus, le meilleur accord peut aussi être décalé temporellement (d'un facteur 5) selon le jeu de valeurs de $E_D$ utilisé.

D'un point de vue général, le modèle est bien plus sensible à l'énergie d'adsorption $E_D$ qu'à la probabilité d'adsorption $P_{acc}$. Bien que l'ensemble des $E_D$ ne soit modifié que d'un facteur 0.1 au maximum, contre un facteur 8 pour $P_{acc}$, on observe des variations dans les abondances des espèces pouvant atteindre cinq ordres de grandeur, contre 2 pour $P_{acc}$.

## 3.4 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre sont présentés les impacts d'un certain nombre de paramètres du modèle de chimie gaz-grain Nautilus sur la chimie des nuages moléculaires : l'abondance élémentaire en oxygène, les constantes de vitesse des réactions chimiques, et deux paramètres d'interaction gaz-grain qui sont la probabilité d'adsorption et l'énergie d'adsorption des espèces sur la surface des grains.

L'étude présentée en section 3.1 montre qu'il est possible de reproduire les limites sur l'abondance observée du dioxygène gazeux en considérant une déplétion supplémentaire en oxygène par rapport au carbone, proposée par de récentes études de Jenkins (2009) et Whittet (2010a). Cette déplétion supplémentaire permet aussi de mieux reproduire les observations des nuages d'un point de vue général pour l'ensemble des espèces. D'un autre côté, la mise à jour du réseau chimique à partir de la base de données KIDA a permis de mettre en évidence de façon inattendue l'importance de certaines réactions chimiques. En effet, la réaction N+CN joue un rôle important dans la chimie de l'oxygène. Cela nous met en garde sur l'utilisation de réseaux chimiques réduits, où certaines voies réactionnelles peuvent être absentes malgré leur importance. On a aussi observé qu'un changement du réseau chimique pouvait rendre plus sensible notre modèle gaz-grain à l'abondance élémentaire en oxygène, ce qui souligne la non-linéarité des modèles gaz-grain.

La section 3.2 sur la chimie de l'azote permet d'illustrer l'utilité d'une forte collaboration entre physico-chimistes et astrophysiciens. Dans cet exemple, les premiers mesurent et calculent des constantes de vitesse des réactions chimiques à basse température, tandis que les seconds identifient l'impact de ces nouvelles mesures sur les résultats des modèles de nuages moléculaires. Cela a permis de montrer que le diazote gazeux n'est probablement pas le réservoir en azote dans les nuages moléculaires. L'azote se trouverait en revanche sous une forme plus réactive, comme de la glace de $NH_3$.

Enfin, la troisième section (3.3) sur les interactions gaz-grain nous montre la nécessité d'une estimation plus précise de l'énergie d'adsorption des espèces chimiques sur la surface des grains interstellaires. En effet, utiliser une incertitude de seulement 10 % sur les valeurs de ce paramètre peut modifier les abondances calculées des espèces de plusieurs ordres de grandeur, et pouvant atteindre cinq ordres de grandeur pour certaines espèces.

En conclusion, ce chapitre nous montre que modéliser correctement la chimie dans le milieu interstellaire doit passer par une meilleure estimation des paramètres des modèles, par le calcul théorique ou par l'expérience, notamment en collaboration avec des physico-chimistes. Identifier les paramètres critiques d'un modèle est donc une première étape vers cette amélioration.

# Chapitre 4

# Modélisation physico-chimique unidimensionnelle (0D) de la formation d'un disque

Afin de connaître l'impact des modifications physiques lors de l'effondrement d'un nuage moléculaire sur la composition chimique d'un disque protoplanétaire, il est nécessaire de connaître l'évolution en température et en densité de la matière, lors de la transition entre un nuage et un disque. Cette évolution permet alors de modéliser la chimie lors de ce processus d'effondrement. Pour aborder ce problème, je décris dans ce chapitre une étude utilisant le code de chimie gaz-grain Nautilus et les résultats du code de Visser et al. (2009) modélisant l'effondrement d'un cœur préstellaire. Cette étude peut être considérée comme préliminaire à celle décrite dans le chapitre 5, puisqu'elle fait appel à un modèle physique plus simple, et parce que je n'ai considéré l'histoire en température et en densité que d'une seule particule, lors de son trajet, de l'enveloppe en effondrement, au disque en formation.

Je décris dans une première partie (section 4.1) les équations régissant les principales phases du processus de formation stellaire, à partir des conditions d'effondrement d'un cœur dense préstellaire jusqu'à la formation d'un disque protoplanétaire. La deuxième partie (section 4.2) concerne l'utilisation de ces équations pour extraire l'évolution de la température et de la densité d'une cellule de matière lors de ce processus d'effondrement, et le calcul de l'évolution chimique de cette cellule de matière. Je montre dans la troisième partie (section 4.3) les liens entre l'âge du nuage parent et la composition chimique du disque. Enfin (section 4.4.2), je compare les résultats aux observations, et une discussion est développée sur l'origine possible de la composition des comètes, en lien direct avec l'étude présentée dans ce chapitre.

## 4.1 Formation stellaire : bases théoriques du processus d'effondrement

La formation stellaire est un champ d'étude relativement grand. Le but de cette section n'est pas de décrire en détail tous les processus connus de la formation des étoiles, mais de donner quelques bases théoriques de la transition entre le nuage moléculaire et le disque protoplanétaire, c'est-à-dire l'effondrement d'un cœur dense préstellaire jusqu'à la formation d'un disque protoplanétaire. Ce sont sur ces bases théoriques que je m'appuie, en section 4.2, pour calculer les valeurs des paramètres physiques (température et densité en fonction du temps) lors de la transition entre un nuage et un disque.

### 4.1.1 Conditions pour amorcer l'effondrement

Les étoiles de notre Galaxie se forment à un taux d'environ $3\pm1$ $M_\odot.an^{-1}$ (Scalo, 1986), au sein de nuages moléculaires géants composés de gaz et de poussières froids, d'une masse d'environ $10^4$ à $10^6$ $M_\odot$ chacun et d'une température d'environ 10 K pour une densité moyenne d'environ 100 $cm^{-3}$ (Blitz, 1987). Si on ne considère que les forces de gravitation (cas appelé «chute libre»), le temps nécessaire pour que toute la matière des nuages moléculaires géants de la Galaxie s'effondre (si on considère une masse totale de $3\times10^9$ $M_\odot$ (Combes, 1991)) est d'environ $3 \times 10^6$ ans ($t_{ff} = 3.4 \times 10^7\ n^{-0.5}$ ans (Spitzer, 1978) [i]). Cela donne un taux de formation stellaire de $10^3$ $M_\odot.an^{-1}$, bien supérieur à ce qui est observé. Cela vient du fait que les nuages moléculaires géants sont fortement inhomogènes et sont supportés gravitationnellement par des mouvements turbulents rapides. Les plus petits objets liés par la gravitation, où les mouvements turbulents supersoniques sont d'une certaine manière diminués, sont généralement nommés «cœur dense». Les étoiles de faible masse se forment par l'effondrement de ces cœurs.

Ces cœurs sont soutenus contre leur propre gravité par un ensemble de forces, dues à l'agitation thermique, la turbulence, le mouvement global de rotation et le champ magnétique. L'effondrement gravitationnel est possible si la condition suivante est vérifiée :

$$E_{gr} > E_{th} + E_{turb} + E_{rot} + E_{mag} \tag{4.1}$$

où $E_{gr}$, $E_{th}$, $E_{turb}$, $E_{rot}$ et $E_{mag}$ désignent respectivement l'énergie gravitationnelle, l'énergie thermique, l'énergie turbulente, l'énergie de rotation et l'énergie magnétique. L'importance de chacun des termes de l'équation 4.1 dans le processus d'effondrement est développée par exemple dans Natta (2000) et Hartmann (2009).

### 4.1.2 Effondrement en chute libre

Le cas de l'effondrement en chute libre (appelé «free-fall» en anglais) est très utile puisqu'il permet d'estimer relativement facilement, moyennant des hypothèses simplificatrices, l'ordre de grandeur des variables caractéristiques d'un effondrement (temps, vitesse, etc). Je présente ici l'obtention de ces variables.

Considérons un nuage homogène à symétrie sphérique, de masse $M$ et de rayon $R$. On parle d'effondrement en chute libre lorsqu'on suppose que les énergies thermique,

i. Cette équation peut se déduire de l'équation 4.9 où $n = \frac{\rho_0}{\mu m_{\rm H}}$. $\mu$ est le poids moléculaire moyen et $m_{\rm H}$ la masse de l'atome d'hydrogène.

turbulente, rotationnelle et magnétique sont négligeables devant l'énergie gravitationnelle. A partir de ces hypothèses, on peut estimer le temps caractéristique d'effondrement $t_{ff}$ appelé temps de chute libre (Spitzer, 1978), c'est-à-dire le temps que met le nuage pour s'effondrer sous le seul effet de sa propre gravité, ainsi que la vitesse $v_{ff}$ et la masse volumique $\rho_{ff}$ de la matière en effondrement.

### Vitesse de chute libre

Une coquille sphérique de matière, de masse $m_c$ et de rayon $r$, est soumise à la seule force de gravitation de la masse ponctuelle $M$ située au centre de la coquille. Le principe fondamental de la dynamique nous donne l'équation du mouvement :

$$m_c \frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{GMm_c}{r^2} \tag{4.2}$$

où $G$ est la constante de gravitation. Considérant la vitesse de cette coquille $v_{ff} = dr/dt$, appelée vitesse de chute libre, on peut réécrire l'équation du mouvement :

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(v_{ff}(r)\right) = \frac{dr}{dt}\frac{d}{dr}v_{ff} = v_{ff}\frac{d}{dr}v_{ff} = \frac{1}{2}\frac{d}{dr}v_{ff}^2 \tag{4.3}$$

La coquille a initialement (pour $v = 0$) un rayon $R$, et a une vitesse $v_{ff}$ au rayon $r$, ce qui donne :

$$\int_0^{v_{ff}} \frac{1}{2} d\left(v_{ff}^2\right) = -\int_R^r \frac{GM}{r^2} dr \tag{4.4}$$

$$\Rightarrow v_{ff}^2 = 2GM\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) \tag{4.5}$$

Pour $R \gg r$, on trouve la vitesse de chute libre [ii] :

$$\boxed{v_{ff}(M, r, t) = \sqrt{\frac{2GM}{r}}} \tag{4.6}$$

### Temps de chute libre

A partir de l'équation 4.5, et en utilisant $v_{ff} = dr/dt$, on obtient :

$$dt = \pm \frac{dr}{\sqrt{\left(\frac{2GM}{R}\right)\left(\frac{R}{r} - 1\right)}} \tag{4.7}$$

On choisit la solution négative, et avec la substitution $\zeta = r/R$ ($d\zeta = dr/R$), on obtient :

$$\int_0^{t_{ff}} dt = -\left(\frac{2GM}{R^3}\right)^{-1/2} \int_1^0 \left(\frac{\zeta}{1-\zeta}\right)^{1/2} d\zeta \tag{4.8}$$

ii. La vitesse de chute libre peut aussi se retrouver en considérant la vitesse d'échappement $v_e(r)$ définie par $v_e(r) = \sqrt{2|\Phi(r)|}$ (l'énergie cinétique dépasse l'énergie potentielle), où $\Phi = -GM/r$ est le potentiel généré par une masse ponctuelle à une distance $r$ de cette masse (Binney and Tremaine, 1987). La vitesse de chute libre est alors le cas inverse où l'énergie potentielle dépasse l'énergie cinétique : $v_{ff}(r) \equiv v_e(r)$.

En utilisant la substitution $\zeta = \sin^2\phi$, l'identité $\cos 2\theta = 1 - 2\sin^2\theta$ et sachant que $4\pi R^3/3 = M/\rho_0$, on obtient le temps de chute libre, c'est-à-dire le temps qui s'est écoulé entre le début de l'effondrement du nuage, et sa contraction en un point (ou $r \ll R$) :

$$\boxed{t_{ff}(M,R) = \sqrt{\left(\frac{3\pi}{32G\rho_0}\right)}} \tag{4.9}$$

où $\rho_0$ est la masse volumique initiale du nuage.

### Masse volumique de chute libre

La masse volumique $\rho_{ff}$ de la matière en effondrement s'obtient à partir de l'équation de continuité (équation de conservation de la masse) :

$$\frac{\partial \rho_{ff}}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\rho_{ff}\vec{v}_{ff}\right) = 0 \tag{4.10}$$

En utilisant le théorème de Green-Ostrogradsky

$$\iiint_V \mathrm{div}\vec{A}\; d^3V = \oiint_S \vec{A}.d\vec{S} \tag{4.11}$$

on obtient :

$$\iiint_V \left(\frac{\partial \rho_{ff}}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\rho_{ff}\vec{v}_{ff}\right)\right) d^3V = \frac{\partial M}{\partial t} + \oiint_S \rho_{ff}\vec{v}_{ff}.d\vec{S} = 0 \tag{4.12}$$

$$\Rightarrow \qquad \dot{M}_{acc} + \rho_{ff}\vec{v}_{ff}S = 0 \tag{4.13}$$

Le flux de matière $(\rho_{ff}\vec{v}_{ff})$ qui traverse la surface $S$ est égale au taux d'accrétion $\dot{M}_{acc}$. A partir de l'équation 4.13, la masse volumique s'écrit :

$$\boxed{\rho_{ff}(M,r,t) = \frac{\dot{M}_{acc}}{4\pi r^2 v_{ff}}} \tag{4.14}$$

## 4.1.3 Effondrement d'une sphère de gaz isotherme

Considérons un cœur de forme sphérique, composé de gaz isotherme à la température $T$, de masse $M$, de rayon $R$ et de masse volumique $\rho$, sans rotation, et soumis aux seules forces de gravitation et de pression thermique. A l'équilibre entre ces forces, la solution de la sphère singulière isotherme [iii] (Chandrasekhar, 1939) permet d'exprimer la masse volumique du cœur telle que :

$$\rho = \frac{c_s^2}{2\pi G R^2} \tag{4.15}$$

iii. Notons que la solution 4.15 de la sphère singulière isotherme diverge en $R = 0$. Si on adopte une condition aux limites finie ($\rho(R=0) = \rho_c = constante$), on obtient la solution de la sphère de Bonnor-Ebert (Bonnor, 1956; Ebert, 1955), où $\rho(r) = \rho_c \exp\left(\left(\Phi_c - \Phi(r)\right)/c_s^2\right)$ où $\Phi$ est le potentiel gravitationnel. Cette solution peut se retrouver en partant de l'équation de l'équilibre hydrostatique ($\frac{1}{\rho}\partial_r P = -\partial\Phi$) et de l'expression de la pression $P$ d'un fluide barotrope ($P = c_s^2\rho$).

où $c_s = \sqrt{\frac{kT}{\mu m_H}}$ est la vitesse du son. $k$ est la constante de Boltzmann, $\mu$ le poids moléculaire moyen et $m_H$ la masse de l'atome d'hydrogène.

Un tel cœur n'est pas stable gravitationnellement, et donc une petite perturbation peut amorcer l'effondrement. La partie la plus interne s'effondre en premier car elle a un temps de chute libre plus court ($t_{ff} \propto \rho^{-1/2}$, voir équation 4.9) tandis que les parties plus éloignées mettent plus longtemps à s'effondrer. C'est ce qu'on appelle l'effondrement «inside-out» : une «vague de raréfaction», c'est-à-dire la limite externe de la zone en effondrement, se déplace de l'intérieur vers l'extérieur du cœur à la vitesse du son. Un premier cœur à l'équilibre hydrostatique se forme au centre, et accrète [iv] la matière voisine issue de l'enveloppe à un taux $\dot{M}_{acc} = \frac{m_0 c_s^3}{G}$, avec $m_0$ un facteur numérique constant égal à 0,975 (Shu, 1977).

Le système est alors constitué de trois régions :

1. le cœur central à l'équilibre hydrostatique, dont la masse $M_\star \sim \dot{M}_{acc} t$, où $t$ est le temps depuis le début de l'effondrement ;
2. l'enveloppe en effondrement, avec une vitesse $v \sim v_{ff} \sim \sqrt{\frac{2GM_\star}{R}}$, et une masse volumique $\rho \sim \rho_{ff} \sim \frac{\dot{M}_{acc} R^{-3/2}}{4\pi\sqrt{2GM_\star}}$ ;
3. l'enveloppe externe, avec une masse volumique $\rho \propto R^{-2}$ (équation 4.15).

La frontière $R_{inf}$ entre l'enveloppe en effondrement et l'enveloppe externe est appelée rayon d'«infall».

### 4.1.4 Formation d'un disque : rôle de la rotation

La rotation du cœur dense affecte sa structure lors de l'effondrement, à cause de la conservation du moment angulaire. Comme la taille d'un cœur est bien plus grande que celle d'une étoile, de l'ordre de plusieurs milliers d'unités astronomiques contre environ $10^6$ km pour une étoile comme le Soleil, même une faible vitesse de rotation initiale du cœur va entrainer un effondrement de la matière en priorité sur le disque et non directement sur l'étoile. Le cas de l'effondrement d'un nuage sphérique en rotation uniforme a d'abord été traité par Ulrich (1976). Cassen and Moosman (1981) ont étudié la formation d'un disque, et Terebey et al. (1984), le cas de l'effondrement d'une sphère de gaz isotherme.

Le paramètre qui définit la taille caractéristique d'un disque est appelé rayon centrifuge $R_c$. Pour $r \lesssim R_c$, l'effondrement est fortement modifié par la formation d'un disque d'accrétion, de rayon environ égal au rayon centrifuge (voir figure 4.1). On peut calculer la valeur de ce paramètre de la manière suivante. Dans le cas de l'effondrement «inside-out», un élément de matière est atteint par la «vague de raréfaction» au rayon $R_{inf}$, et commence à s'effondrer tout en conservant son moment angulaire $h = R_{inf} v_{rot,i} = \Omega R_{inf}^2$, où $\Omega$ est le taux de rotation du cœur initial (supposé constant) et $v_{rot,i}$ la vitesse initiale de rotation de l'élément. La vitesse de rotation à l'instant $t$ s'écrit :

$$v_{rot} = \frac{h}{r(t)} = \frac{\Omega R_{inf}^2}{r(t)} \tag{4.16}$$

iv. L'accrétion est de façon simplificatrice supposée constante en fonction du temps. En réalité, il semble qu'elle soit plus importante durant les phases précoces (Classe 0) que les phases plus avancées (Classe 1) : $\dot{M}_{acc} \sim 10^{-5} - 10^{-7}$ $M_\odot.an^{-1}$ (André, 2002).

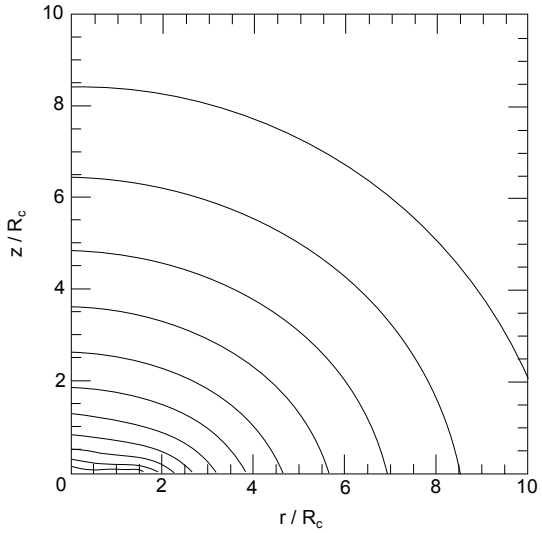



**Figure 4.1** – Courbes d'isodensité dans le cas d'un effondrement avec rotation. Chaque courbe représente une augmentation en densité d'un facteur $\sqrt{2}$ (augmentation de l'extérieur vers l'intérieur). $z$, situé sur l'axe de rotation de l'objet, et $r$, rayon cylindrique, sont donnés en unité de rayon centrifuge $R_c$. Figure adaptée de Hartmann (2009).

La vitesse de rotation augmente plus vite ($\propto r^{-1}$) que la vitesse d'effondrement en chute libre ($\propto r^{-1/2}$, équation 4.6), donc l'élément de matière va rencontrer une barrière centrifuge lorsque $v_{rot} = v_{ff}$. Cette égalité donne le rayon centrifuge :

$$R_c = \frac{\Omega^2 R_{inf}^4}{GM_\star} \tag{4.17}$$

où $M_\star$ est la masse de l'objet central. Dans le cas d'un cœur supporté par la pression thermique, on peut estimer que la vitesse de chute libre au début de l'effondrement est proche de la vitesse du son, ce qui donne :

$$\begin{cases} R_{inf} \sim c_s t \\ v_{ff} \sim c_s \end{cases} \tag{4.18}$$

$$\Rightarrow R_c \sim \Omega^2 c_s t^3 \tag{4.19}$$

En considérant le fait que $M_\star$ augmente au cours du temps, un calcul exact donne (Terebey et al., 1984) :

$$R_c = \frac{m_0^3 \Omega^2 c_s t^3}{16} \tag{4.20}$$

On voit que le rayon centrifuge augmente rapidement avec le temps. Donc, au début de l'effondrement, la plupart de la matière va se diriger vers le centre (cela vient aussi du fait que la matière est plus proche du centre donc possède un moment angulaire plus faible). Si on regarde ce processus pour des temps plus avancés, c'est-à-dire pour de la matière plus éloignée du centre, le rayon centrifuge a considérablement augmenté, et la matière elle-même a un moment angulaire plus important à cause d'une distance initiale plus importante. Alors la matière est préférentiellement accrétée sur le disque et non le cœur central.

Dans le cas d'un effondrement décrit dans cette section, on peut alors différencier plusieurs régions :

1. un cœur central de rayon $R_\star$ [v] ;
2. un disque d'accrétion pour $R_\star < r < R_c$ ;
3. de la matière en effondrement (en chute libre) sous une forme grossièrement sphérique pour $R_c < r < R_{inf}$ ;
4. une coquille de matière quasiment statique pour $R_{inf} < r < R_{out}$, avec $R_{out}$ le rayon du cœur dense.

v. Le cœur central peut être défini comme étant la région où l'énergie thermique est supérieure à l'énergie cinétique (voir section 5.2.1 de la page 114). Avec cette définition, le rayon $R_\star$ est alors le rayon en dessous duquel cette hypothèse est vérifiée et au delà duquel elle est infirmée.

## 4.2 Histoire chimique d'une particule

Afin de modéliser l'évolution chimique lors de l'effondrement d'un cœur préstellaire, je me suis tout d'abord basé sur les résultats du modèle semi-analytique à deux dimensions de Visser et al. (2009) (noté par la suite V09). La dynamique de l'effondrement ainsi que les effets de la rotation utilisés dans ce modèle sont basés sur les travaux de Shu (1977), Cassen and Moosman (1981) et Terebey et al. (1984). Ils sont mentionnés dans la section 4.1. Le code numérique calcule des trajectoires de particules lors de l'effondrement, et la température et la densité en fonction du temps associées à chacune de ces particules. Seules les molécules CO et $H_2O$ et les processus de désorption et d'adsorption sont inclus dans le modèle de V09. Il n'y a pas de réactions chimiques. C'est pourquoi une étude de l'évolution chimique avec le modèle Nautilus peut apporter des informations supplémentaires sur les processus chimiques mis en jeu lors de l'effondrement. Afin d'avoir une première estimation de l'évolution chimique du système, l'analyse décrite dans cette section porte sur une trajectoire extraite de V09. Une seule trajectoire a été étudiée en raison de la difficulté d'exploitation des résultats de V09 (l'information manquante sur la densité en fonction du temps m'a contraint à la calculer à partir de la trajectoire (voir section 4.2.1), ce qui serait devenu très approximatif pour certaines trajectoires dont la représentation en figures 5 et 6 de V09 n'est pas assez précise). Cependant j'ai commencé entre temps une collaboration avec Benoît Commerçon dans laquelle j'avais accès à toutes les informations d'un modèle physique d'effondrement bien plus complet : un modèle à trois dimensions spatiales prenant en compte un million de trajectoires (voir chapitre 5).

La première section (4.2.1) présente l'extraction des informations sur la température et la densité en fonction du temps associées à la trajectoire d'une particule lors de l'effondrement, à partir des résultats de V09. La seconde section (4.2.2) présente les résultats du modèle Nautilus sur la composition et l'évolution chimique du gaz et de la glace de la particule le long de sa trajectoire.

### 4.2.1 Evolution de la température et de la densité le long de la trajectoire

Afin de calculer les taux de production et de destruction des espèces chimiques, Nautilus a besoin de certains paramètres d'entrée dont la température et la densité. Puisque le système étudié évolue en fonction du temps, la température et la densité associées à la trajectoire ne sont pas constantes. Le code Nautilus fonctionnait initialement avec des paramètres d'entrée constants. Un premier travail a consisté en l'adaptation du code afin qu'il soit capable de traiter des paramètres physiques d'entrée (température et densité) dépendant du temps.

La trajectoire extraite de V09 (en rouge sur Figure 4.2) est celle où la particule de matière arrive au temps final dans le plan médian du disque, à 30 UA de l'étoile (zone supposée de formation des comètes, voir section 4.4.2). La température de la particule est directement prise de la figure 13 de V09 (voir Figure 4.2). Le profil de densité n'est pas donné. J'explicite maintenant la démarche pour l'obtenir.

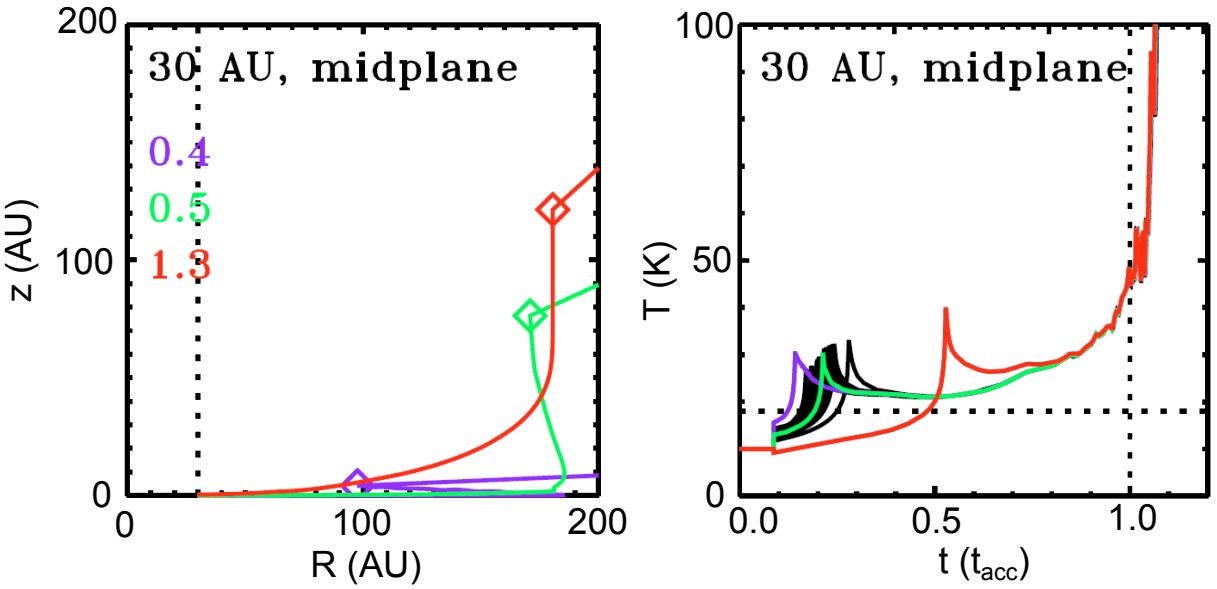



**FIGURE 4.2** – A gauche : trajectoires d'un échantillon de particules lors de l'effondrement, arrivant dans le plan médian à 30 UA du centre, au temps $t_{acc} = M/\dot{M}_{acc}$ (voir section 4.1.3). $t_{acc}$ est le temps de fin de la première phase d'accrétion, lorsque la coquille extérieure de l'enveloppe a atteint l'étoile et le disque (l'accrétion de l'enveloppe sur l'étoile et le disque est alors terminée). Il est égal à $2.4 \times 10^5$ ans. Le symbole indique le point d'entrée dans le disque ; le temps d'entrée est donné en unité de $10^5$ ans. A droite : températures associées aux trajectoires, en fonction du temps exprimé en unité $t_{acc}$. Figure extraite de V09.

### Profil de densité

La particule commence par suivre une trajectoire dictée par l'effondrement de l'enveloppe. En parallèle de ce processus, à cause de la rotation du système, un disque se forme à l'intérieur du rayon centrifuge. L'accrétion de matière et la conservation du moment cinétique font augmenter la taille du disque au cours du temps. V09 définit la frontière entre l'enveloppe et le disque comme étant l'ensemble des points où la densité du disque (équation 4.36) est égale à la densité de l'enveloppe (équation 4.21). Lorsque la particule entre dans le disque, elle suit le mouvement radial causé par l'évolution visqueuse du disque (voir note vi en bas de page 81) et l'accrétion de la matière de l'enveloppe sur ce dernier (voir équation (18) de V09). L'évolution de la densité le long de la trajectoire peut alors se diviser en deux parties : une première où elle est égale à celle de l'enveloppe en effondrement, et une deuxième donnée par le profil de densité du disque.

La densité dans l'enveloppe est donnée par Cassen and Moosman (1981) (équation (12) de V09) :

$$\boxed{\rho\left(r,\theta,t\right) = -\frac{\dot{M}_{acc}}{4\pi r^2 u_r}\left(1 + 2\frac{R_c}{r}P_2\left(\cos\theta_0\right)\right)} \tag{4.21}$$

où $P_2\left(x\right) = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)$ est le polynôme de Legendre d'ordre 2, $\theta_0$ l'angle initial entre la droite $(OM_0)$ définie par la position de l'étoile en formation $(O)$ et la position initiale de la particule $M_0$ et le projeté de cette droite sur le plan du disque, $r$ le rayon sphérique, $\dot{M}_{acc}$ le taux d'accrétion de l'enveloppe sur l'étoile et le disque (voir section 4.1.3), $R_c$ le rayon centrifuge (équation 4.20), et $t$ le temps écoulé depuis le début de l'effondrement.

La vitesse radiale $u_r$ est donnée par :

$$u_r\left(r,\theta,t\right) = -\sqrt{\frac{GM}{r}}\sqrt{1+\frac{\cos\theta}{\cos\theta_0}} \tag{4.22}$$

où $M$ est la masse du système (environ une masse solaire). La relation entre $\theta(t)$ et $\theta_0 = \theta(t=0)$ est donnée par :

$$\frac{\cos\theta_0 - \cos\left(\theta\left(t\right)\right)}{\sin^2\theta_0\cos\theta_0} = \frac{R_c\left(t\right)}{r\left(t\right)} \tag{4.23}$$

L'information manquante pour exprimer la densité $\rho$ est le rayon sphérique $r$ en fonction du temps. On peut le déduire de la vitesse radiale $u_r$ :

$$u_r = \frac{dr}{dt} = -\sqrt{\frac{GM}{r}}\sqrt{1+\frac{\cos\theta}{\cos\theta_0}} \tag{4.24}$$

$$\Leftrightarrow dr\sqrt{r} = -\sqrt{GM\left(1+\frac{\cos\theta}{\cos\theta_0}\right)}\,dt \tag{4.25}$$

$\theta$ est très proche d'une constante en fonction du temps dans l'enveloppe (V09, Fig.5 et Fig.6), donc en intégrant l'équation précédente on obtient :

$$\frac{2}{3}\left[r^{\frac{3}{2}}\right]_{r(t_1)}^{r(t_2)} = -\sqrt{GM\left(1+\frac{\cos\theta}{\cos\theta_0}\right)}\left(t_2-t_1\right) \tag{4.26}$$

$$\Leftrightarrow r\left(t_1\right) = \left(r^{\frac{3}{2}}\left(t_2\right) + \frac{3}{2}\sqrt{GM\left(1+\frac{\cos\theta}{\cos\theta_0}\right)}\left(t_2-t_1\right)\right)^{\frac{2}{3}} \tag{4.27}$$

Ainsi, connaissant la position $r(t_2)$ et le temps $t_2$ pour un point de la trajectoire (par exemple, le temps est indiqué pour la position d'entrée dans le disque en Figure 4.2), on peut calculer la densité en ce point, puis on peut remonter à une position antérieure $r(t_1)$ pour un temps choisi $t_1$, calculer sa vitesse $u_r(r_1,\theta,t_1)$ et donc sa densité $\rho(r_1,\theta,t_1)$. Pas à pas, on reconstruit le profil de densité dans l'enveloppe.

La densité dans le disque peut se retrouver en partant de l'équilibre hydrostatique (les forces de gravitation sont compensées par les forces de pression) :

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial_z}P = -g \tag{4.28}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial_z}\Phi\left(R,z\right) \tag{4.29}$$

$$= \frac{\partial}{\partial_z}\frac{GM}{\sqrt{R^2+z^2}} \tag{4.30}$$

$$= -\frac{GMz}{\left(\sqrt{R^2+z^2}\right)^3} \tag{4.31}$$

Dans le cas d'un disque mince (pour tout couple $(R,z)$, $R \gg z$), on trouve :

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial_z}P = -\frac{GMz}{R^3} \tag{4.32}$$

En utilisant l'égalité des gaz parfaits $\left(P = \frac{kT}{\mu m_H}\rho = c_s^2\rho\right)$ et l'hypothèse que le disque est verticalement isotherme $\left(\frac{\partial}{\partial_z}T = 0\right)$, on obtient :

$$\frac{c_s^2}{\rho}\frac{\partial}{\partial_z}\rho = -\Omega^2 z \tag{4.33}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial_z}\ln\rho = -\frac{\Omega^2}{c_s^2}z \tag{4.34}$$

avec $\Omega = \sqrt{\frac{GM}{R^3}}$ le taux de rotation. En intégrant sur $z$ cela donne :

$$\ln\frac{\rho}{\rho_c} = -\frac{\Omega^2}{c_s^2}\frac{z^2}{2} = -\frac{1}{H^2}\frac{z^2}{2} \tag{4.35}$$

où $H$ est l'échelle de hauteur. On obtient finalement la densité dans le disque, en fonction du temps et de la position, avec un profil gaussien $\left(f_{gaussien}\,(x) \propto e^{-x^2}\right)$ pour la structure verticale (Shakura and Sunyaev, 1973) :

$$\boxed{\rho\,(R,z,t)) = \rho_c \exp\left(-\frac{z^2}{2H^2}\right)} \tag{4.36}$$

La densité $\rho_c$ dans le plan médian est donnée par (voir équation (25) de V09) :

$$\rho_c(R,t) = \frac{\Sigma}{H\sqrt{2\pi}} \tag{4.37}$$

En supposant un taux d'accrétion constant (en fonction du rayon, à un temps donné) et en utilisant la paramétrisation $\alpha$ pour la viscosité [vi] (Shakura and Sunyaev, 1973), on obtient une relation entre la densité de surface $\Sigma$ et les autres variables du système (Hartmann, 2009, sections 7.3 et 7.4) :

$$\alpha c_s H\Sigma = \frac{\dot{M}}{3\pi}\left(1 - \sqrt{\frac{R_*}{R}}\right) \tag{4.38}$$

où $R_*$ est le rayon de l'étoile. Les observations et les simulations suggèrent que $\alpha \sim 0,1 - 0,01$ (King et al., 2007). Pour $R \gg R_*$, on a :

$$\dot{M} = 3\pi\alpha c_s H\Sigma \tag{4.39}$$

$$= 3\pi\alpha c_s^2\Sigma/\Omega \tag{4.40}$$

$$= \frac{3\pi\alpha kT\Sigma R^{3/2}}{\mu m_H\sqrt{GM}} \tag{4.41}$$

$$\Leftrightarrow \Sigma = \frac{\dot{M}\mu m_H\sqrt{GM}}{3\pi\alpha kTR^{3/2}} \tag{4.42}$$

vi. La viscosité est une caractéristique d'un milieu liée à ses propriétés d'écoulement et aux interactions des éléments du milieu lorsque celui-ci est mis en mouvement. On peut l'assimiler à un frottement entre les éléments d'un fluide. On distingue plusieurs viscosités dont la viscosité dynamique $\eta$, ou viscosité de cisaillement, et la viscosité cinématique $\nu$ (ici $\nu = \alpha c_s H$). La première (exprimée en Pa.s) caractérise la réponse d'un fluide sous l'action d'une contrainte de cisaillement, et aussi le transport de quantité de mouvement dans le fluide. La seconde est définie comme le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique $\rho$ du fluide : $\nu \equiv \eta/\rho$. Extrait de Taillet et al. (2008).

L'inconnu restant est le rayon $R(t)$ en fonction du temps. Connaissant la position et le temps correspondant en deux points de la trajectoire (entrée dans le disque et fin de la première phase d'accrétion, voir Figure 4.2), on peut déterminer $R(t)$ en supposant, pour simplifier, une vitesse radiale constante.

Le calcul développé ci-dessus permet de fournir à Nautilus les deux paramètres d'entrée en fonction du temps : la température et la densité de la particule le long de sa trajectoire (Figure 4.3, trait plein). On observe une transition en densité lors de l'entrée de la particule dans le disque. La température suit par contre une évolution différente : elle augmente lors de l'effondrement, puis chute lors de l'entrée dans le disque car la particule est protégée du rayonnement de l'étoile centrale, puis elle augmente de nouveau au fur et à mesure que la particule se rapproche de l'étoile.

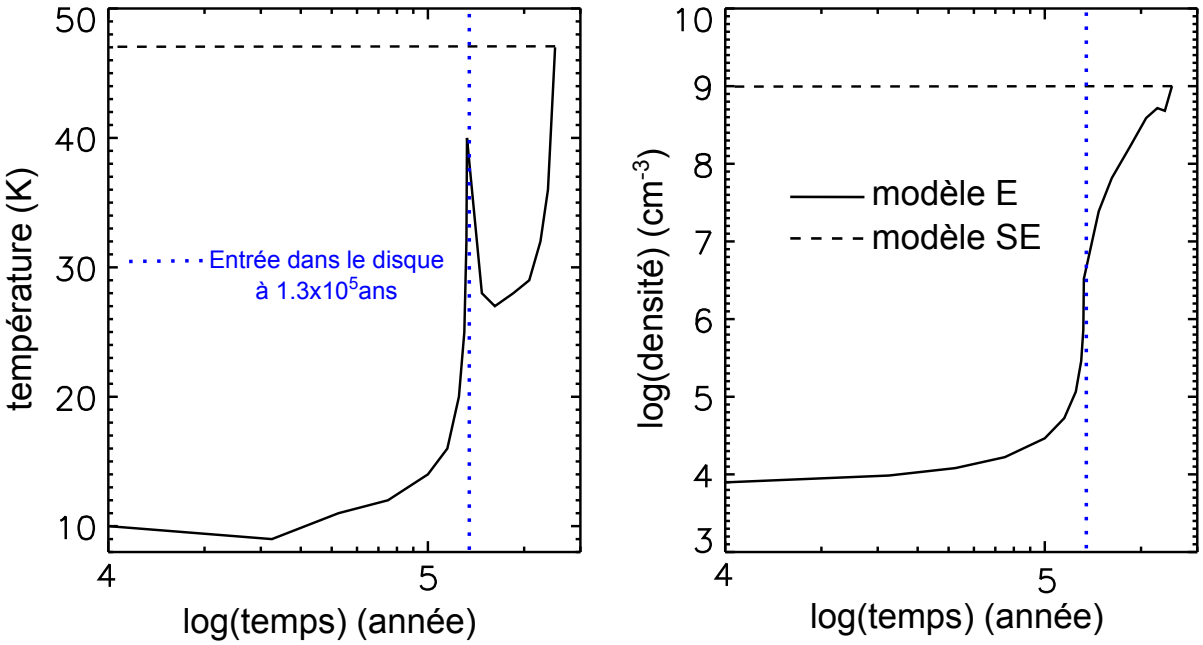



**Figure 4.3** – Trait plein : modèle E (Evolution). Evolution de la température $T$ et de la densité $n$ de la particule le long de la trajectoire (en rouge sur Figure 4.2). L'augmentation de la densité se produit lors de l'entrée de la particule dans le disque. La montée en température se produit lors de la traversée de l'enveloppe, et lorsque la particule entre dans le disque, la température chute brutalement. Dans son mouvement radial, la particule se rapproche de l'étoile, donc sa température augmente de nouveau. Température adaptée de V09. Densité calculée (détails en section 4.2.1). Trait en pointillé : modèle SE (Sans Evolution). La température et la densité sont constantes en fonction du temps, fixées à la valeur finale correspondante du modèle E.
Le temps initial correspond au début de l'effondrement. Le temps final est égal à $t_{acc}$. La température et la densité avant $10^4$ ans sont égales à 10 K et $10^4$ cm$^{-3}$ pour le modèle E, et 48 K et $10^9$ cm$^{-3}$ pour le modèle SE.

### 4.2.2 Evolution chimique associée à la trajectoire

Le calcul de l'évolution chimique se fait en deux étapes. Une première étape consiste à modéliser la chimie dans le nuage moléculaire. Les conditions initiales de cette étape correspondent à une composition chimique de nuage diffus. Les éléments sont sous une forme atomique sauf l'hydrogène qui est sous sa forme moléculaire. Ceux dont le potentiel

d'ionisation est inférieur à l'énergie maximale des photons UV ambiants (13, 6 eV, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène) sont sous une forme ionisée : C, S, Si, Fe, Na, Mg, Cl et P. Les abondances élémentaires utilisées pour cette étude sont données dans la table 4.1. Des conditions typiques de nuage dense sont utilisées : une température de 10 K, une densité totale en atome d'hydrogène $n_{\mathrm{H}}$ de $2.10^4$ cm$^{-3}$ ($n_{\mathrm{H}} \simeq n(\mathrm{H}) + 2n(\mathrm{H_2}) \simeq 2n(\mathrm{H_2}) = 2 \times 10^4$ cm$^{-3}$), une extinction visuelle [vii] de 10, et un taux d'ionisation par le rayonnement cosmique de $1,3.10^{-17}$ s$^{-1}$, sur un temps d'intégration de $10^5$ ans (correspondant à l'âge approximatif du nuage [viii] ). La deuxième étape consiste à utiliser les résultats de cette première simulation comme conditions initiales de l'effondrement gravitationnel. On calcule alors l'évolution chimique de la particule le long de sa trajectoire, en utilisant ses paramètres physiques dépendant du temps (densité et température de la Figure 4.3). Comme la particule en question se trouve dans les régions les plus denses du nuage (où le rayonnement UV est très faible), l'extinction visuelle est fixée à 30 (Lequeux, 2002, planche 12).

| Elément | Abondance [a] | Référence |
|---|---|---|
| He | 9,00(-2) | Wakelam and Herbst (2008) |
| N | 7,60(-5) | Cardelli et al. (1993) |
| O | 2,56(-4) | Meyer et al. (1998) |
| C | 1,20(-4) | Cardelli et al. (1993) |
| S | 8,00(-8) | low-metal [b] |
| Si | 8,00(-9) | low-metal [b] |
| Fe | 1,50(-8) | Flower and Pineau des Forêts (2003) |
| Na | 2,00(-7) | Savage and Sembach (1996) |
| Mg | 7,00(-9) | low-metal [b] |
| Cl | 1,80(-8) | Blake et al. (1985) |
| P | 1,17(-7) | Savage and Sembach (1996) |

*a.* $a(-b)$ signifie $a.10^{-b}$
*b.* Abondance dite «low-metal» (Graedel et al., 1982; Morton, 1974)

**Table 4.1** – Abondances élémentaires par rapport à H total.

### Impact de l'histoire passée de la particule sur sa composition chimique finale

Lorsque la particule traverse l'enveloppe en effondrement et arrive dans le disque, elle subit des variations de température et de densité. Ces variations ont un impact plus ou moins important sur la composition chimique finale. Une première question que l'on peut

vii. «La diminution de la luminosité d'une étoile vue au travers d'un nuage de poussières est due à deux phénomènes physiques : l'absorption des photons par le matériau de la poussière, et la diffusion des photons dans d'autres directions que la direction incidente. L'ensemble de ces phénomènes constitue l'extinction [...]. L'extinction $A_\lambda$, qui exprime le rapport de flux $I(\lambda)$ après traversée d'un nuage de poussières au flux initial $I_0(\lambda)$, est donnée en magnitude par : $I(\lambda) = I_0(\lambda)10^{-A_\lambda/2,5}$.» (extrait de Lequeux (2002)). L'extinction peut s'exprimer en fonction de la magnitude relative $m(\lambda)$, la magnitude absolue $M(\lambda)$ et la distance $d$ (en parsec, depuis l'observateur) d'une étoile : $m(\lambda) = M(\lambda) + 5\log(d) - 5 + A_\lambda$ (Tielens, 2005). $\lambda$ est la longueur d'onde. L'extinction visuelle $A_V$ concerne la bande V, c'est-à-dire une longueur d'onde médiane $\lambda = 551$ nm associée à une largeur spectrale $\Delta\lambda = 88$ nm.
viii. Une étude de l'impact de ce paramètre est détaillée en section 4.3.

se poser est la suivante : est-ce que la composition chimique finale (lorsque la particule se retrouve dans le disque) est influencée par les variations en température et densité passées ? Ou est-ce que les conditions finales régissent cette composition, quelque soit l'histoire passée de la particule ? Pour répondre à cette question, j'ai construit deux modèles : un premier (modèle E) où la particule subit des variations en température et densité (Figure 4.3, trait plein), et un deuxième modèle (modèle SE) où la particule ne subit aucune variation lors de l'effondrement (du début à la fin de l'effondrement, la particule reste dans les conditions finales de l'effondrement) (Figure 4.3, trait en pointillé). Pour les deux modèles, les conditions finales sont identiques ($T = 48$ K et $n = 10^9$ cm$^{-3}$).

La Figure 4.4 montre les abondances de CO, $H_2O$ et $CO_2$ (en phase gaz et sur la surface des grains), pour les deux modèles E et SE. On voit que les abondances finales ne sont pas identiques pour les deux modèles, avec des écarts variables selon l'espèce, pouvant atteindre deux ordres de grandeur pour les espèces considérées. D'un point de vue général, les abondances des espèces en phase gazeuse sont augmentées, tandis que l'inverse est vrai pour les espèces sur la surface des grains, quand on passe du modèle E au modèle SE. Les abondances de CO, $CO_2$ et $H_2O$ sur les grains sont respectivement diminuées d'un facteur 20, 7 et 2, tandis que leurs abondances en phase gaz sont augmentées d'un facteur 10, 200 et 10. On remarque aussi une plus grande variation d'abondance pour le dioxyde de carbone, comparé à l'eau et le monoxyde de carbone.

Pour le modèle SE, la température dépasse celle de désorption du CO depuis le début de la simulation, donc on retrouve plus de CO en phase gaz (ou moins de JCO) que dans le cas du modèle E. En même temps, cette grande température accélère les réactions de surface ce qui a pour effet de former $JCO_2$ plus rapidement. Comme il y a moins de JCO disponible dans le cas du modèle SE, la quantité maximale de $JCO_2$ formée est moindre. En parallèle, la forte densité permet de maintenir un équilibre entre l'adsorption et la désorption. Cela se voit sur la figure 4.4 si on suit les évolutions des abondances de CO et JCO à partir de $10^2$ ans calculées avec le modèle SE : ces évolutions suivent les mêmes variations.

Lorsqu'on regarde les réactions qui produisent et détruisent le plus $CO_2$ pour le modèle SE, trois ressortent du lot : l'adsorption et la désorption du $CO_2$ ($CO_2 \longrightarrow JCO_2$ ; $JCO_2 \longrightarrow CO_2$), et la formation de $CO_2$ sur les grains à partir de OH et CO ($JOH + JCO \longrightarrow JCO_2$). Les taux de réaction associés à ces réactions, calculés à $1.8 \times 10^5$ ans (nombre de molécules produites ou détruites par unité de temps et unité de volume, à un instant donné) sont respectivement $1.676 \times 10^{-8}$, $1.668 \times 10^{-8}$ et $1.327 \times 10^{-9}$ cm$^{-3}$.s$^{-1}$. La haute température des grains permet une plus grande mobilité des espèces sur leur surface, ce qui favorise la formation de $CO_2$. En parallèle, la compétition entre l'adsorption et la désorption permet le transfert du $CO_2$, produit sur la surface des grains, vers la phase gaz.

J'ai poursuivi le calcul de l'évolution chimique jusqu'à $10^9$ ans, en gardant les mêmes conditions physiques qu'au temps final $2.4 \times 10^5$ ans, pour voir s'il existe une divergence dans les résultats ou des phénomènes de bistabilité (existence de deux états d'équilibre différents pour un même jeu de paramètres (Pineau des Forets et al., 1992; Le Bourlot et al., 1993)). Les abondances des deux modèles convergent à partir d'environ $2 \times 10^7$ ans : on obtient un état stationnaire. Cela montre aussi qu'à partir d'un certain temps, l'information sur l'histoire passée est perdue. Mais ce temps est bien plus long que le temps d'effondrement et de formation du disque du modèle E, donc à ce dernier temps, on garde une trace de l'histoire passée de la particule. Nous verrons aussi en section 4.3 que

les résultats dépendent des conditions initiales utilisées (au niveau de l'étape du nuage moléculaire parent).

### Evolution chimique le long de la trajectoire

Regardons maintenant l'évolution chimique le long de la trajectoire (modèle E). Les raisons de cette évolution peuvent être multiples : réactions en phase gaz, adsorption ou désorption de la surface de grains, ou encore réactions sur la surface des grains. Une analyse à partir des figures 4.3 et 4.4 permet de comprendre une partie des raisons. L'augmentation de la densité lors de l'arrivée dans le disque va augmenter les interactions entre le gaz et les grains c'est-à-dire l'adsorption à la surface des grains. L'augmentation de la température lorsque la particule arrive proche du disque va favoriser la diffusion des espèces à la surface des grains et donc aider les réactions de surface, et selon la température de désorption des espèces va entrainer une désorption. Lorsque la particule rentre dans le disque, on observe une diminution de la température (la particule devient protégée du rayonnement de l'étoile centrale) suivie d'une augmentation de la température, ce qui peut entrainer une succession d'adsorption et de désorption.

Dès 60 000 ans, l'abondance de $JCO_2$ augmente, pour se stabiliser à partir de 150 000 ans. Durant ce laps de temps, son abondance a varié d'environ 5 ordres de grandeur. $JCO_2$ est produit par les réactions de surface des grains. Les principales le produisant sont JO + JHCO $\longrightarrow$ $JCO_2$ + JH et JOH + JCO $\longrightarrow$ $JCO_2$ + JH. La densité élevée augmente les rencontres entre le gaz et les grains, et la température élevée diminue le temps de diffusion des espèces à la surface des grains, ce qui favorise les réactions chimiques de surface des grains. En première approximation, la température de désorption de $JCO_2$ est de 47 K, et en tenant compte de la densité élevée ($10^9$ cm$^{-3}$), la désorption commence à être efficace vers 50 K [ix], donc l'abondance en $JCO_2$ ne diminue pas dans les conditions physiques présentes.

Les abondances en phase gaz de l'eau et du dioxyde de carbone diminuent au fur et à mesure que la densité augmente principalement à cause des interactions $H_2O \longrightarrow JH_2O$ et $CO_2 \longrightarrow JCO_2$. L'augmentation de densité favorise les rencontres entre le gaz et les grains, et donc ces espèces se retrouvent à la surface des grains. La température n'est pas assez élevée pour faire désorber ces espèces.

L'abondance de l'eau sous forme de glace à la surface des grains augmente légèrement à partir de quelques $10^4$ ans grâce aux réactions de surface JH + JOH $\longrightarrow$ $JH_2O$ et JH + $JH_2O_2$ $\longrightarrow$ $JH_2O$ + JOH et à l'adsorption de l'eau sur la surface ($H_2O \longrightarrow JH_2O$). La température n'est pas non plus assez élevée pour faire désorber l'eau.

Regardons maintenant l'évolution de CO et JCO. Jusqu'à l'arrivée proche du disque, la densité augmente doucement. CO est alors adsorbé sur les grains et réagit avec JOH pour former $JCO_2$ et JOH : on observe une petite diminution de l'abondance de CO et JCO jusqu'à un peu plus de $1.5 \times 10^5$ ans. Juste avant l'entrée dans le disque, la température augmente fortement et dépasse la température de désorption de CO ce qui a pour effet de faire plonger l'abondance de JCO et de faire remonter l'abondance de

ix. On peut déterminer au premier ordre la température de désorption d'une espèce $i$ en calculant la température à laquelle le taux d'évaporation thermique $k_{evap}(i)$ égale la «constante» d'adsorption $\sigma_d \langle v(i) \rangle P_{acc}$ (équations 2.11 et 2.8 de la section 2.2). Une valeur plus précise de cette température est obtenue en pondérant par les densités en jeu. La température s'obtient alors par l'égalité $\sigma_d \langle v(i) \rangle n(i) n_d P_{acc} = k_{evap}(i) n_s(i)$, où $n_s(i)$ est la densité de l'espèce $i$ à la surface des grains. On voit ici que la densité de grain dans le milieu $n_d$ va influencer la température de désorption.

CO. Après l'entrée dans le disque, la température diminue de nouveau et donc CO est de nouveau adsorbé, d'autant plus que la densité augmente et favorise les interactions gaz-grain. A partir d'environ $1.6 \times 10^5$ ans, on atteint un équilibre entre l'adsorption et la désorption du CO dû à la forte densité : le rapport des abondances CO/JCO est alors fixé majoritairement par la température (voir section 2.2.2). Pour JCO, l'augmentation finale de la température favorise les réactions de surface et l'abondance de JCO diminue pour former d'autres espèces comme $JCO_2$ et JOCS. Quand à CO, il est lentement consommé par un ensemble de réactions ion/neutre en phase gaz, dont $N_2H^+ + CO \longrightarrow HCO^+ + N_2$, $H_3^+ + CO \longrightarrow HCO^+ + H_2$ et $CH_5^+ + CO \longrightarrow HCO^+ + CH_4$.

V09 a étudié le rapport $R_{gaz/(gaz+grain)}$ de l'abondance en phase gaz de l'eau et du monoxyde de carbone, sur leur abondance totale respective (somme de l'abondance en phase gaz et de celle à la surface des grains) (voir Fig.10. de V09). En dessous de 500 U.A. de rayon dans le plan du disque à la fin de la simulation, le CO est sous forme gazeuse. L'eau est présente sous forme de glace sur tout le rayon du disque, sauf dans les 5-10 U.A. centraux où un mélange existe. La particule étudiée arrivant à 30 U.A. de l'étoile, dans le plan du disque, elle se situe dans la zone où $R_{gaz/(gaz+grain)}$ vaut 1 pour CO et 0 pour $H_2O$. Mes résultats montrent que le monoxyde de carbone est sous forme de gaz et que l'eau est sous forme de glace pour cette particule. Ils sont qualitativement compatibles avec ceux de V09 (je ne fais pas de comparaison quantitative car seuls CO et $H_2O$ sont présents dans le modèle de V09 alors que notre modèle chimique possède bien plus d'espèces et prend en compte tout un ensemble de réactions chimiques).

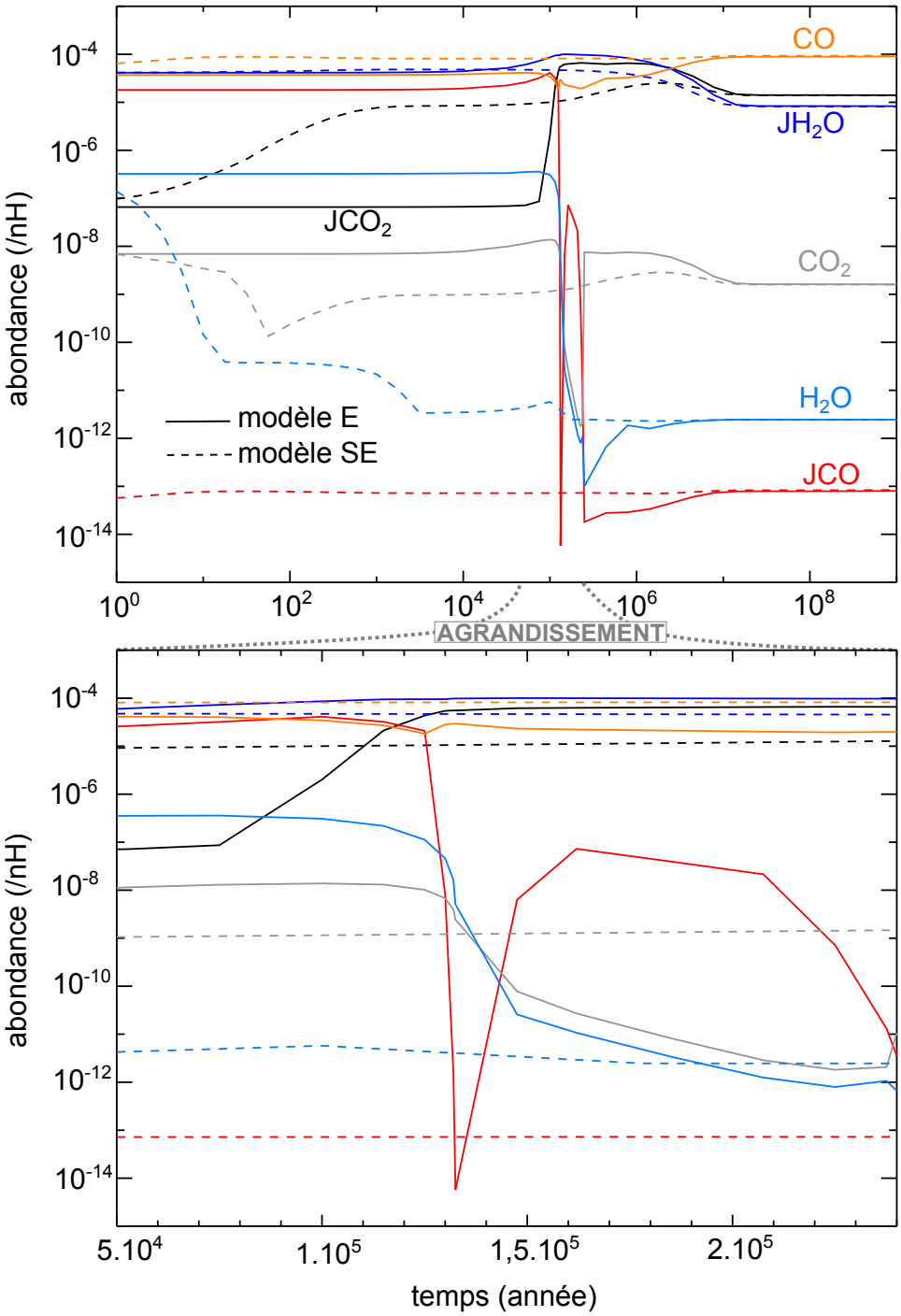



**Figure 4.4** – Abondances de CO, $H_2O$ et $CO_2$ en phase gaz et sur la surface des grains (JX désigne l'espèce X sur les grains), en fonction du temps, de la particule décrivant la trajectoire de la Figure 4.3. Le temps final est égal à $2,4.10^5$ ans. Sur le graphique du haut, le temps d'intégration a été prolongé jusqu'à $10^9$ ans (avec une température de 48 K et une densité de $9.10^9$ cm$^{-3}$), pour vérifier l'existence de convergence. Le graphique du bas est un agrandissement entre $5 \times 10^4$ ans et la fin de la simulation à $t_{acc} = 2.4 \times 10^5$ ans.

## 4.3 Impact de l'âge du nuage parent sur la chimie du disque

Dans la section précédente (4.2.2), on a vu que l'histoire passée (en température et en densité) de la particule a une influence sur sa composition chimique finale, lorsqu'elle se retrouve dans le disque protoplanétaire. L'idée est maintenant de remonter un cran plus loin dans le passé.

Avant de s'effondrer pour former une étoile et un disque, la matière évolue au sein d'un nuage moléculaire, qu'on peut appeler «nuage parent» du système étoile/disque. Quel est l'âge de ces nuages ? La réponse est relativement incertaine. Les modèles chimiques permettent de déterminer un âge «optimum» où la composition chimique simulée est la plus proche des observations (voir par exemple figure 3.10 de la page 53 où l'optimum est d'environ $6 \times 10^5$ ou $10^6$ ans selon le nuage en question). Une étude sur la faible abondance observée de $DCO^+$ dans les nuages donne un âge limite supérieur aux nuages moléculaires de 6 millions d'années (Pagani et al., 2011). Les conclusions d'autres études indiquent des valeurs de quelques millions d'années (Hartmann et al., 2001; Ballesteros-Paredes and Hartmann, 2007) à dix millions d'années (Mouschovias et al., 2006).

Quelle est l'influence de l'âge du nuage parent sur la composition du disque ? Cette section tente de répondre à cette question. Comme nous allons le voir, ce paramètre va jouer sur la composition chimique du nuage, donc la problématique sous-jacente est de savoir si la composition du nuage va influencer celle du disque.

Rappelons que le disque en question est jeune (au final quelques $10^5$ ans après l'effondrement du cœur dense), c'est-à-dire qu'il entoure une proto-étoile de Classe I.

La figure 4.5 montre les variations d'abondance d'une sélection d'espèces, en fonction du temps, dans les conditions physiques d'un nuage moléculaire (T=10 K, n=$2 \times 10^4$ $cm^{-3}$, voir le premier paragraphe de la section 4.2.2 pour les autres paramètres). On voit que pour ces espèces, aucun état stationnaire n'est atteint, les abondances calculées dépendent du temps (pour comparaison, la figure 4.4 montre un exemple d'état stationnaire, atteint après un temps d'intégration de $2.10^7$ ans, à beaucoup plus haute densité et température). Selon le temps de calcul, c'est-à-dire l'âge du nuage, la composition chimique du nuage est différente, donc les conditions initiales de l'effondrement sont différentes.

Afin de tester l'influence de l'âge du nuage parent sur la composition finale du disque, j'ai utilisé le modèle E (voir section 4.2.2) décrivant la physique de l'effondrement, et j'ai calculé l'évolution chimique lors de cet effondrement pour trois conditions initiales différentes : des nuages moléculaires parents ayant $10^4$, $10^5$ et $10^6$ ans. Seul le paramètre «temps» a été modifié entre ces différentes conditions initiales. Les figures 4.6 et 4.7 montrent l'abondance de la particule, au temps final lorsqu'elle se trouve dans le plan médian du disque à 30 U.A. de l'étoile, pour les trois nuages parents d'âges différents. De façon générale, la composition de la particule dépend de l'âge du nuage parent. Cette dépendance est fonction de l'espèce considérée et de la phase de l'espèce (dans le gaz ou à la surface des grains), et peut se diviser en deux tendances : une augmentation ($HC_3N$, $JCH_3OH$...) ou une diminution (HNCO, JHCOOH...) de l'abondance lorsque l'âge du nuage augmente. Si on regarde maintenant l'amplitude de ces variations, on peut faire ressortir trois groupes d'espèces : celles pour lesquelles l'abondance ne varie quasiment pas, c'est-à-dire moins d'un facteur 5 (CO, $JH_2O$...), celles où la variation est d'un ordre

de grandeur et plus ($NH_2CHO$, $JHCOOCH_3$...), et un troisième groupe où la composition est extrêmement dépendante de l'âge du nuage, avec des variations dépassant cinq ordres de grandeur ($CH_3OH$, $JH_2CO$...). Les tables 4.2 et 4.3 montrent un classement des espèces sélectionnées dans les figures 4.6 et 4.7 en différents groupes mentionnés précédemment. Selon ce classement, on voit que la majorité des espèces en phase gaz est quantitativement sensible à l'âge du nuage parent (20 espèces) dont une minorité (6) qui est extrêmement sensible, sur les 28 espèces étudiées. La répartition de la population des espèces à la surface des grains est plus homogène (par rapport aux critères pris en compte), avec 17 espèces sensibles à l'âge du nuage dont 6 extrêmement sensibles.

| | |
|---|---|
| Abondances croissantes avec l'âge du nuage | CO, $CH_4$, $C_2H_2$, $C_2H_6$, $CH_3C_2H$, $CH_3OH$, $H_2CO$, $HCOOCH_3$, $CH_3OCH_3$, $NH_2CHO$, $HC_3N$ |
| Abondances décroissantes avec l'âge du nuage | $H_2O$, $H_2O_2$, $CO_2$, HCOOH, $CH_3CHO$, $NH_3$, HCN, HNCO, HNC, $CH_3CN$, $H_2S$, OCS, $SO_2$, SO, $H_2CS$, NS, $S_2$ |

**Table 4.2** – Espèces en phase gaz regroupées selon la variation de leur abondance, dans le disque à l'instant final, en fonction de l'âge du nuage moléculaire parent. Les abondances des espèces surlignées en gris et en jaune varient respectivement de moins d'un facteur 5 et de plus de 5 ordres de grandeur. Les abondances des espèces non surlignées varient entre les deux valeurs mentionnées précédemment.

| | |
|---|---|
| Abondances croissantes avec l'âge du nuage | $JH_2O$, JCO, $JCH_4$, $JC_2H_6$, $JCH_3C_2H$, $JCH_3OH$, $JH_2CO$, $JHCOOCH_3$, $JCH_3OCH_3$, $JNH_2CHO$, $JNH_3$, $JH_2CS$ |
| Abondances décroissantes avec l'âge du nuage | $JH_2O_2$, $JCO_2$, $JC_2H_2$, JHCOOH, $JCH_3CHO$, JHCN, JHNCO, JHNC, $JCH_3CN$, $JHC_3N$, $JH_2S$, JOCS, $JSO_2$, JSO, JNS, $JS_2$ |

**Table 4.3** – Espèces à la surface des grains regroupées selon la variation de leur abondance, dans le disque à l'instant final, en fonction de l'âge du nuage moléculaire parent. Les abondances des espèces surlignées en gris et en jaune varient respectivement de moins d'un facteur 5 et de plus de 5 ordres de grandeur. Les abondances des espèces non surlignées varient entre les deux valeurs mentionnées précédemment.

On pourrait se dire que cette tendance est directement corrélée aux abondances des nuages parents calculées en fonction du temps (présentées en figure 4.5). Par exemple, si l'abondance d'une espèce donnée augmente au fil du temps dans le nuage, arrêter la simulation du nuage plut tôt donne une abondance plus faible pour l'espèce, et donc utiliser cette condition initiale entrainera une abondance finale dans le disque plus faible pour l'espèce en question. En figure 4.5, on voit que les abondances de $H_2CO$, $CH_3OH$ (gaz et glace) et $JNH_3$ augmentent dans le nuage parent en fonction du temps. Les résultats montrent que dans le disque, ces espèces sont plus abondantes pour un nuage plus vieux, donc la relation est directe. Une différence malgré tout réside dans l'ampleur de l'augmentation : pour $CH_3OH$ par exemple, l'abondance dans le nuage parent passe d'environ $8 \times 10^{-11}$ à $2 \times 10^{-9}$ entre $10^5$ ans et $10^6$ ans, soit une augmentation d'un facteur 25, alors que la variation d'abondance dans le disque pour des nuages parents de $10^5$ ans et $10^6$ ans

est 4 millions. Par contre, on observe l'inverse pour certaines espèces comme HNC, HCN, $CO_2$ (gaz et glace) ou $NH_3$. Alors que leurs abondances dans le nuage parent augmente avec le temps, prendre un nuage parent plus vieux comme condition initiale, entraine une diminution de leurs abondances finales dans le disque.

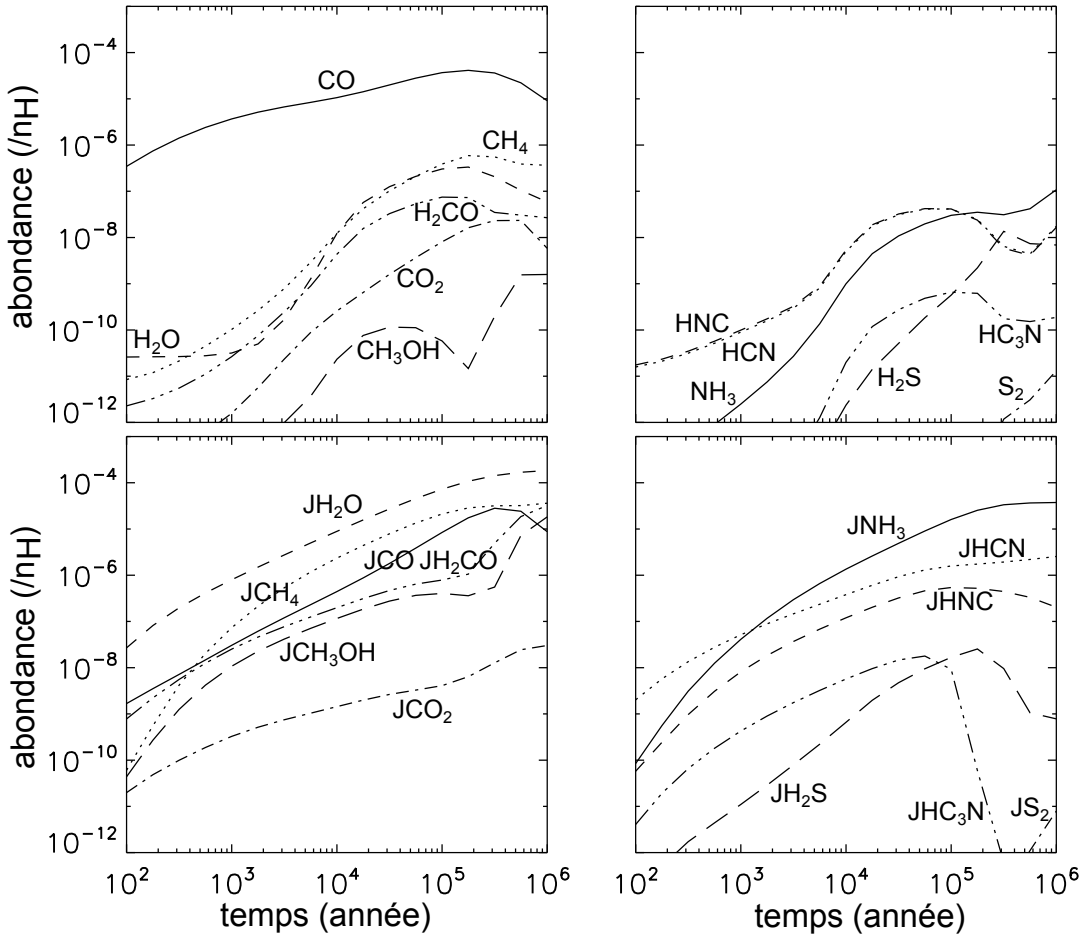



**Figure 4.5** – Abondances d'une sélection d'espèces (par rapport à H total) en fonction du temps, du nuage moléculaire parent. En haut : abondances de quelques espèces en phase gaz. En bas : abondances des espèces sur la surface des grains. On voit que l'abondance d'une espèce donnée n'est pas la même pour des temps de $10^4$, $10^5$ et $10^6$ ans.

L'existence d'espèces très sensibles à l'âge du nuage parent permettrait par des observations d'avoir des contraintes sur ce paramètre «âge du nuage parent». Les abondances minimales par rapport à $H_2$ observées dans les disques sont environ de $10^{-13}$ [x], ce qui veut

x. Les densités de surface des espèces chimiques détectées à l'heure actuelles sont supérieures à environ $10^{11}$ cm$^{-2}$ (Piétu et al., 2005; Guilloteau et al., 2006; Dutrey et al., 2007; Piétu et al., 2007). Le problème est que la densité de surface de $H_2$ est mal connue, donc il est difficile de parler de l'abondance $X(i) = \frac{N(i)}{N(H_2)}$ ($N(i)$ est la densité de surface de l'espèce $i$). Malgré tout, on peut calculer un ordre de grandeur de l'abondance minimale observée. Prenons une estimation de la densité de surface de $H_2$ de Piétu et al. (2005) (Table 1.), pour un disque à 100 U.A. de l'étoile centrale : $N(H_2) = (6{,}3 \pm 0{,}8).10^{23}$ cm$^{-2}$. Ce disque entoure l'étoile AB Aurigae, dans la constellation du Cocher. L'abondance minimale correspondante est $X(i) = \frac{N(i)}{N(H_2)}$. Son incertitude est $\Delta X = N(i) \left| \frac{\partial}{\partial N(H_2)} \frac{1}{N(H_2)} \right| = N(i) \frac{\Delta N(H_2)}{N(H_2)^2}$, ce qui donne $X(i) = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-13}$.

dire qu'une molécule comme $H_2CO$ est observable [xi], si on ne tient compte que de cette information. Cette molécule est très sensible à l'âge du nuage parent, donc elle pourrait être un bon traceur de ce paramètre. Par exemple, observer une forte abondance en $H_2CO$ (gaz et glace) couplée à une faible abondance en HNC (glace), SO (gaz et glace) et $H_2S$ (gaz et glace) dans un disque, et observer l'inverse dans un autre disque, pourrait indiquer que le nuage parent du premier disque est plus âgé que celui du second. On peut aussi remarquer une forte variation du rapport HCN/HNC dans le disque selon l'âge du nuage parent : pour un nuage jeune (âgé de $10^5$ ans), le rapport calculé est d'environ 10, tandis qu'il passe à $10^6$ dans le cas d'un nuage parent âgé de $10^6$ ans, que ce soit dans le gaz ou dans les glaces.

xi. $H_2CO$ est d'ailleurs déjà observée dans les disques plus vieux, entourant des étoiles de type TTauri. Les espèces gazeuses fermement détectées jusqu'à aujourd'hui dans les disques protoplanétaires entourant des étoiles de type TTauri sont : CO, $^{13}CO$, $C^{17}O$, $C^{18}O$, $HCO^+$, $H^{13}CO^+$, $DCO^+$, $H_2CO$, $H_2O$, CS, $C_2H$, $N_2H^+$, HCN, $HC_3N$, HNC, CN et DCN (Chapillon et al., 2012). Voir la section 4.4.1 pour les détections d'espèces glacées dans les disques.

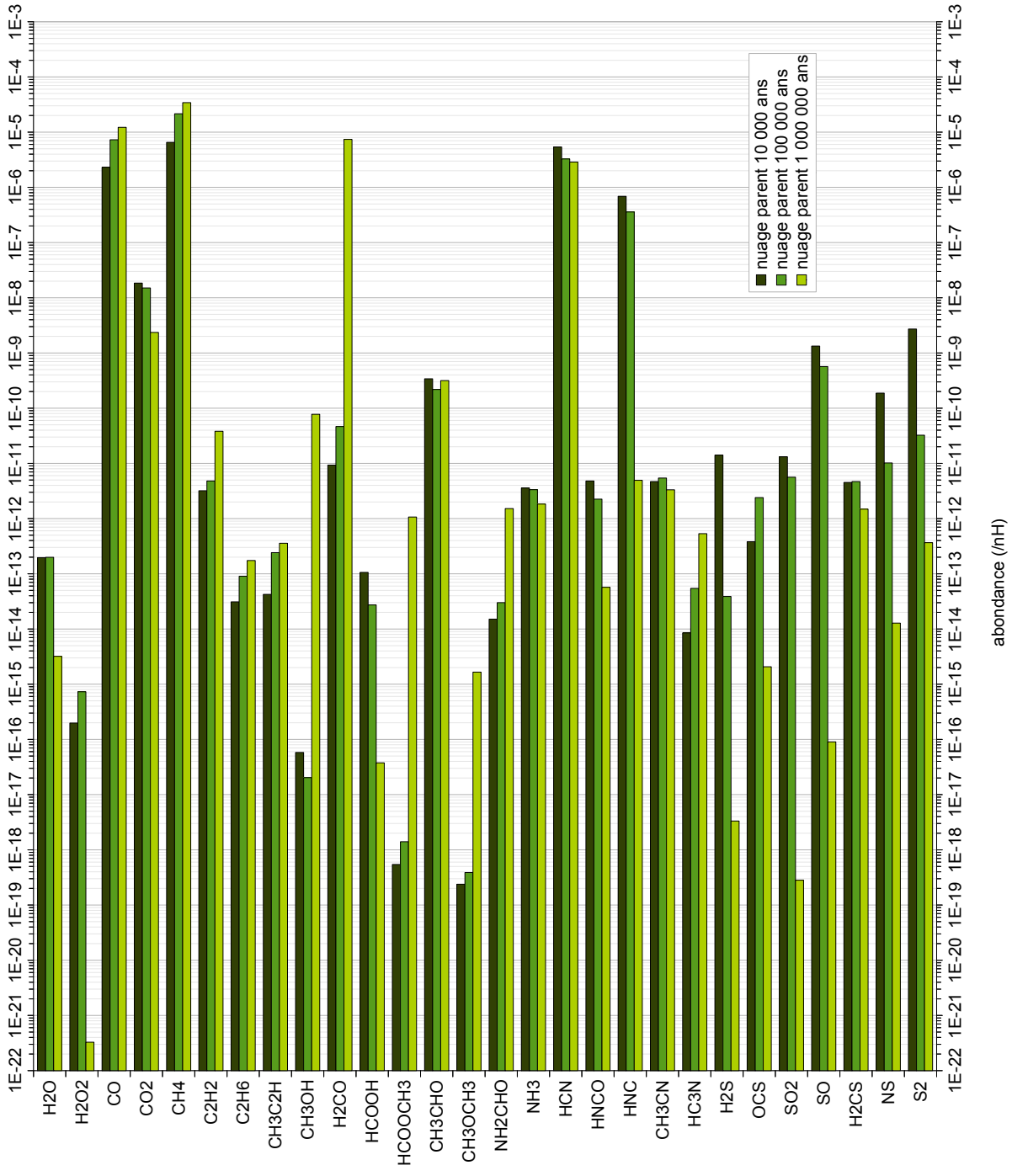



**Figure 4.6** – Abondances en phase gaz ($/n_H$) d'une sélection d'espèces au temps final du modèle E (c'est-à-dire lorsque la particule se trouve dans le plan médian du disque à 30 U.A. de l'étoile centrale) pour trois différentes conditions initiales : trois nuages moléculaires parents âgés respectivement de $10^4$, $10^5$ et $10^6$ ans. Les autres paramètres des nuages sont identiques, et décrits en section 4.2.2.

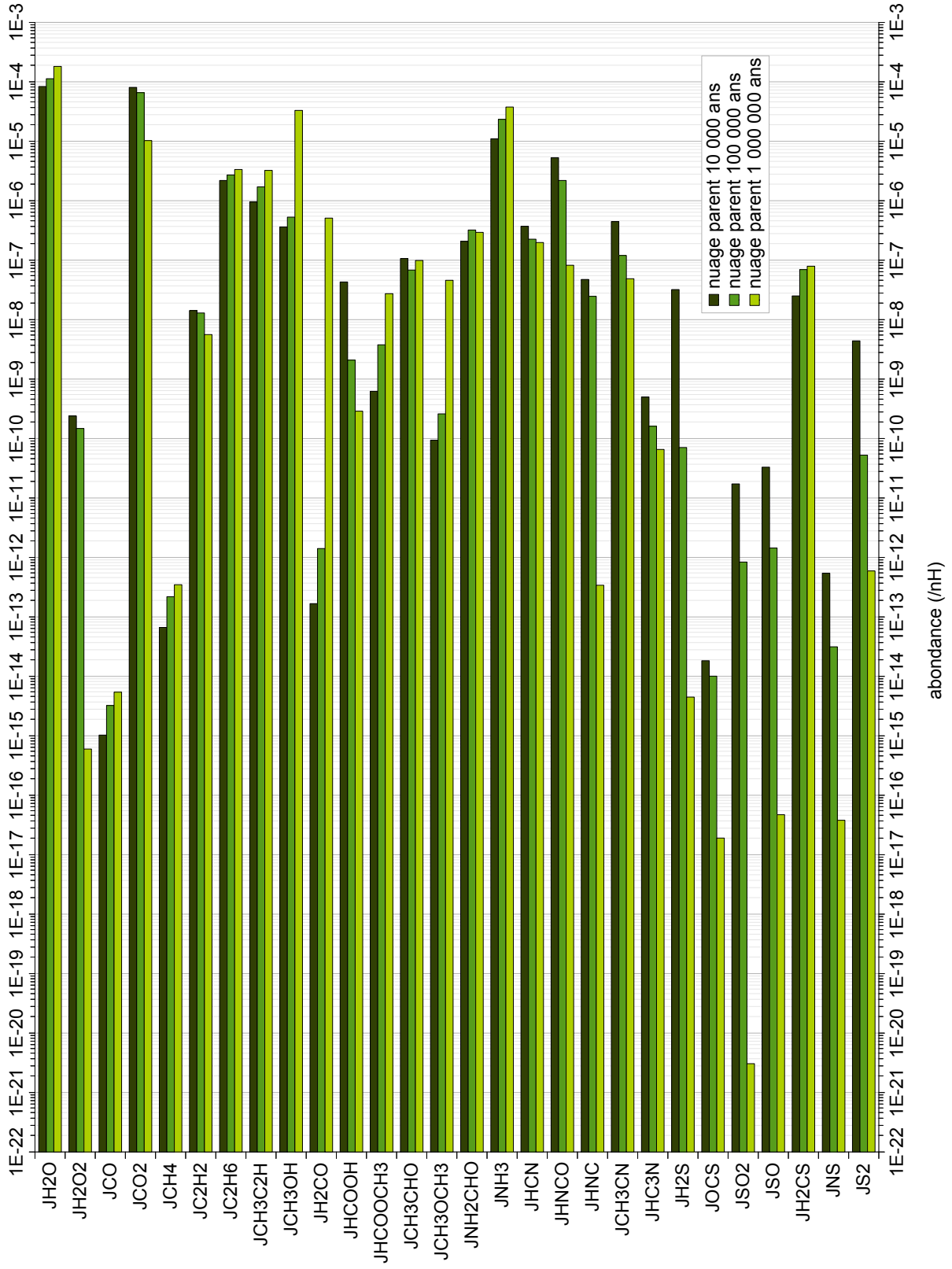



**Figure 4.7** – Abondances sur la surface des grains ($/n_H$) d'une sélection d'espèces au temps final du modèle E (c'est-à-dire lorsque la particule se trouve dans le plan médian du disque à 30 U.A. de l'étoile centrale) pour trois différentes conditions initiales : trois nuages moléculaires parents âgés respectivement de $10^4$, $10^5$ et $10^6$ ans. Les autres paramètres des nuages sont identiques, et décrits en section 4.2.2.

## 4.4 Discussion : comparaison avec les observations

Dans cette section, je compare les résultats des modèles avec quelques observations des glaces, vues dans des objets de classe 0, I et II, et dans les comètes.

### 4.4.1 Objets de classe 0, I et II

Aikawa et al. (2012) présentent des observations de composés glacés contenus dans des objets de classe 0 à II. Certains de ces objets sont entourés de disques protoplanétaires vus par la tranche. Ces espèces sont vues en absorption dans le domaine de l'infrarouge proche (2,5 $\mu$m à 5 $\mu$m), grâce à une caméra infrarouge à bord du télescope spatial japonais AKARI, lancé en 2006. La table 4.4 montre un extrait des résultats de ces observations, pour $H_2O$, $CO_2$ et CO. En considérant le temps écoulé après le début de l'effondrement des modèles (environ $3 \times 10^5$ ans), l'objet modélisé dans ce chapitre appartient à la Classe I. L'intervalle d'abondance observée du $CO_2$ par rapport à la glace d'eau est de $[21-28]\%$ pour les objets de classe 0-I. Les abondances calculées, présentées en figure 4.8, encadrent cet intervalle. Elles sont donc compatibles. Par contre, les observations de CO ne sont pas reproduites par le modèle. Cela vient du fait que la température finale de la particule, lorsqu'elle se retrouve dans le disque à 30 U.A. de l'étoile, est assez grande pour désorber le CO de la surface des grains, donc l'abondance de CO sur la surface des grains chute brutalement et se retrouve bien inférieure aux observations.

Zasowski et al. (2009) présentent des observations de glaces circumstellaires, effectuées avec le télescope spatial SPITZER. Les objets observés sont de classe I/II, et se trouvent dans la région du Taureau. Ils sont observés à des longueurs d'onde comprises entre 6 et 15,2 $\mu$m. La table 4.5 montre les résultats de ces observations pour $H_2O$, $CO_2$, $H_2CO$, HCOOH, $NH_3$, $SO_2$, $CH_4$ et $CH_3OH$. Les moyennes des observations, en pourcentage par rapport à la glace d'eau dominante, sont $\sim$12% pour $CO_2$, $\sim$2% pour $H_2CO$, $\sim$0,6% pour HCOOH, $\sim$14% pour $NH_3$, $\sim$0,5% pour $SO_2$, $\sim$3% pour $CH_4$ et $\gtrsim$(2-9)% pour $CH_3OH$. La différence entre ces observations et les abondances calculées (la figure 4.8 montre l'abondance des glaces par rapport à la glace d'eau), est inférieure à un facteur 2 pour $CH_3OH$, $NH_3$ et $CO_2$, est d'environ d'un facteur 7 pour $H_2CO$, un peu plus d'un ordre de grandeur pour HCOOH. Pour $CH_4$ et $SO_2$, les différences dépassent trois ordres de grandeur. Les observations montrent une certaine dispersion des résultats. Par exemple, les abondances par rapport à la glace d'eau du $CO_2$ et du $CH_4$ sont respectivement $[4{,}9\pm1{,}5\,;\ 19{,}5\pm4{,}5]\%$ et $[0{,}3\pm0{,}3\,;\ 23{,}2\pm9{,}1]\%$. Si on prend en compte cette dispersion, alors $CO_2$, $H_2CO$ et $NH_3$ ont des abondances calculées comprises dans les intervalles de mesure, et l'abondance de $H_2CO$ se rapproche des observations (environ moins d'un facteur 2 de différence).

### 4.4.2 Composition des comètes

Les comètes sont des agrégats de glaces et de grains réfractaires de quelques kilomètres de diamètre. Leur origine et leur histoire sont mal connues. Elles se sont formées en même temps que le Soleil, probablement dans les régions froides du disque protoplanétaire (entre quelques U.A. et quelques dizaines d'U.A.), et ont peu évolué depuis ce moment grâce à l'absence de chauffage interne et de leur importante distance au Soleil. Elles ont piégé des éléments volatils sous forme de glace, lors de leur formation, et ces éléments

| | $H_2O$ | $^{12}CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| Absorption peak [$\mu$m] | 3.05 | 4.27 | 4.67 |
| Column density | $10^{17}$ [cm$^{-2}$] | $10^{17}$ [cm$^{-2}$] | $10^{17}$ [cm$^{-2}$] |
| L1527(04368+2557) | 47±13 | 10±1.1 (21%)[a] | 18±2.6 (38 %) |
| IRC-L1041-2 | 39±6.6 | 9.4±1.6 (24 %) | 18±4.0 (46%) |
| IRAS04302+2247 | 24±0.82 | 6.8±0.64 (28 %) | 3.1±0.55 (13 %) |
| ASR 41 | 7.8±2.2 | - | - |
| 2MASSJ1628137-243139 | 6.7±2.6 | - | - |
| HV Tau | 5.4±0.23 | 0.72 ±0.11 (13 %) | - |
| HK Tau | 2.1±0.23 | 0.9±0.11 (43 %) | - |
| UY Aur | 0.61±0.20 | 0.54±0.086 (89 %) | - |

[a] Abundance relative to $H_2O$ ice.

**Table 4.4** – Pic d'absorption, densité de colonne, et abondance par rapport à la glace d'eau de huit sources observées par AKARI. Les trois premières sources (L1527 à IRAS04302+2247) sont de classe 0-I ; les cinq suivantes sont de classe II. Extrait de la Table 2. de Aikawa et al. (2012).

sont maintenant observés. Ainsi, la composition des glaces et la structure des noyaux cométaires permettent d'avoir des indices sur la formation et l'évolution de la matière lors de la formation du Système Solaire (voir Mumma and Charnley (2011) pour une récente revue). Dans cette section, je compare les observations des comètes avec les résultats de mes simulations.

La figure 4.8 montre l'abondance des glaces par rapport à la glace d'eau à la fin de la simulation, calculée pour la particule arrivant dans le plan du disque, pour des conditions initiales différentes : des nuages moléculaires parents d'âge différent. Elle montre aussi les résultats des observations des comètes. La moitié des espèces (11 sur 23) sont reproduites par les modèles, en prenant en compte la dispersion des mesures dans les comètes (barres oranges) et les différents âges de nuage. Dans ces résultats, on voit que le CO est largement sous-produit par les modèles, par rapport aux observations. Cela est dû à la trop haute température de la particule vers les temps finaux de la simulation (40-50 K), qui provoque une désorption du CO de la surface des grains, diminuant l'abondance des glaces. Si on regarde maintenant les conditions initiales pour lesquelles il y a concordance entre les simulations et les observations, on voit qu'elles sont diversifiées : 7, 5 et 8 espèces sont reproduites respectivement pour les nuages âgés de $10^6$, $10^5$ et $10^4$ ans. Il n'y a pas d'unique modèle permettant de reproduire les observations.

La présence de silicates sous forme cristalline dans les comètes est une preuve d'un séjour à haute température (plus de 1300 K). En même temps, la présence de glace montre que les comètes se sont formées dans des régions froides. Bockelée-Morvan et al. (2002) ont proposé une explication de ces observations en faisant appel à un processus de mélange radial turbulent. On peut alors imaginer que certaines cellules de matière se retrouvent dans des régions plus chaudes du disque, où les réactions chimiques sont alors plus rapides, et donc évoluent vite, puis par des processus de mélange se retrouvent dans des régions plus froides au contact de matière moins évoluée. Dans ce chapitre n'est considéré qu'une trajectoire, et les comètes observées sont diverses. De plus, les comètes sont à priori formées de mélange, donc il semble plus approprié d'utiliser des modèles contenant un grand ensemble de trajectoires, comme celui présenté dans le chapitre 5.

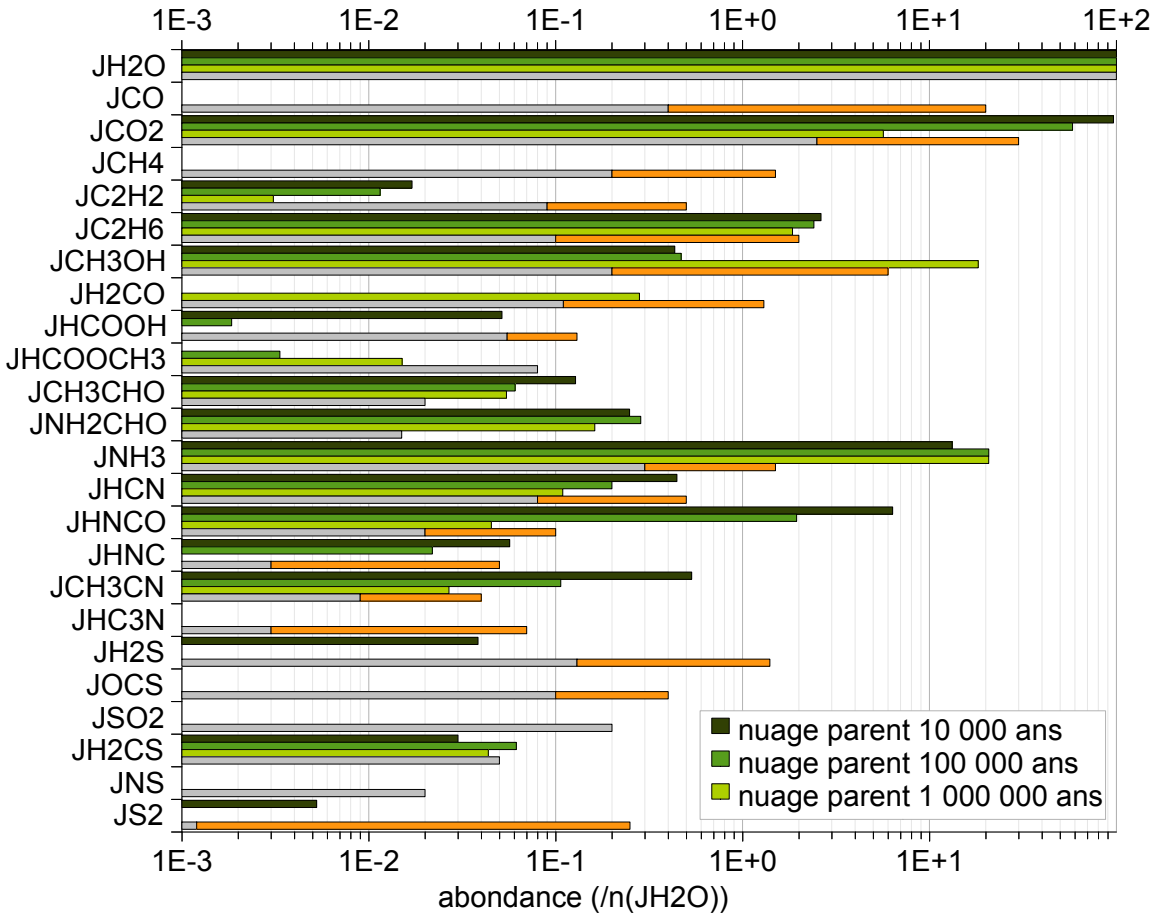



**Figure 4.8** – Abondances calculées (par rapport à la glace d'eau) d'une sélection d'espèces sur la surface des grains, pour la particule arrivant dans le disque à la fin de la simulation, en fonction des trois conditions initiales différentes : des nuages moléculaires parents âgés de $10^4$ ans (vert foncé), $10^5$ ans (vert) et $10^6$ ans (vert clair). L'intervalle des mesures observationnelles dans les comètes est réprésenté en orange et gris ; l'orange est absent lorsqu'une seule mesure a été effectuée (adapté de Bockelée-Morvan et al. (2004) et Mumma and Charnley (2011)).

| Object | $N(H_2O)$ $10^{18}cm^{-2}$ | $N(CO_2)$ % $H_2O$ | $N(H_2CO)$ % $H_2O$ | $N(HCOOH)$ % $H_2O$ | $N(NH_3)$ % $H_2O$ | $N(SO_2)$ % $H_2O$ | $N(CH_4)$ % $H_2O$ | $N(CH_3OH)$ % $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| IRAS 04016+2610 | 5.91 ± 0.2 | 17.4 ± 1.4 | 1.9 | 1.8 | <12.1 | <0.1 | 0.4 ± 0.4 | 8.3 ± 1.4 |
| IRAS 04108+2803A | 2.90 ± 0.3 | 9.5 ± 2.4 | 0.3 | 0.6 | <9.0 | 1.7 ± 1.1 | 8.0 ± 2.6 | ··· |
| IRAS 04108+2803B | 4.44 ± 0.2 | 11.1 ± 1.5 | 2.2 | 0.8 | <9.0 | <0.7 | 5.6 ± 1.2 | 6.3 ± 1.5 |
| IRAS 04154+2823 | 1.07 ± 0.2 | 19.3 ± 7.9 | 0.1 | 0.0 | <28.4 | <0.5 | 23.2 ± 9.1 | ··· |
| IRAS 04169+2702 | 4.33 ± 0.2 | 10.1 ± 1.5 | 2.4 | 1.0 | <9.0 | <0.5 | 3.9 ± 1.2 | ··· |
| IRAS 04181+2654A | 3.63 ± 0.2 | 11.4 ± 1.8 | 3.6 | 0.2 | <9.0 | <0.1 | 3.1 ± 1.4 | ··· |
| IRAS 04181+2654B | 4.18 ± 0.4 | 15.6 ± 2.3 | 7.1 | 0.7 | <25.6 | <0.3 | 4.5 ± 2.0 | ··· |
| IRAS 04239+2436 | 4.44 ± 0.2 | 12.6 ± 1.5 | 2.4 | 0.0 | <12.5 | 0.6 ± 0.2 | <0.5 | 3.8 ± 1.5 |
| IRAS 04295+2251 | 2.82 ± 0.3 | 9.4 ± 2.3 | 1.7 | 0.4 | <15.3 | <1.0 | 2.4 ± 1.8 | ··· |
| IRAS 04361+2547 | 7.38 ± 0.3 | 4.9 ± 1.5 | 0.0 | 0.9 | <9.0 | <0.1 | 4.3 ± 0.7 | 1.7 ± 1.5 |
| IRAS 04365+2535 | 5.31 ± 0.2 | 15.2 ± 1.6 | 1.8 | 0.5 | <13.0 | <0.1 | 0.8 ± 0.7 | 8.5 ± 1.6 |
| IRAS 04381+2540 | 7.92 ± 0.2 | 11.8 ± 0.8 | 0.8 | 0.5 | <9.2 | 0.2 ± 0.1 | 0.3 ± 0.3 | ··· |
| DGTauB | 5.65 ± 0.6 | 7.5 ± 1.5 | 0.0 | 0.5 | <17.7 | 1.2 ± 0.6 | <0.4 | 3.5 ± 1.5 |
| HLTau | 1.91 ± 0.2 | 7.3 ± 2.8 | 5.9 | 0.7 | <11.0 | 1.0 ± 0.5 | <1.2 | 4.0 ± 2.8 |
| IC2087IR | 2.13 ± 0.2 | 19.5 ± 4.5 | 0.8 | 0.1 | <26.7 | <0.2 | 1.8 ± 2.2 | 8.7 ± 4.5 |
| L1551IRS5 | 10.90 ± 0.2 | 8.0 ± 1.3 | 0.0 | 0.0 | <9.0 | <0.0 | 1.7 ± 0.4 | 3.2 ± 1.3 |

**Table 4.5** – Abondances des glaces dérivées des observations d'objets de classe I/II. La première colonne indique les sources. La deuxième colonne indique la densité de colonne de $H_2O$. Les colonnes suivantes indiquent l'abondance par rapport à la glace d'eau de $CO_2$, $H_2CO$, HCOOH, $NH_3$, $SO_2$, $CH_4$ et $CH_3OH$. Extrait de la Table 5 de Zasowski et al. (2009).

## 4.5 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre est présenté une étude de l'évolution chimique d'une particule, dont le point de départ est le nuage moléculaire parent, et qui arrive à la fin de la simulation dans le plan médian d'un disque protoplanétaire, qui entoure une protoétoile de classe I. L'impact de l'histoire passée de la particule est testé par l'intermédiaire de différents modèles : deux qui modèlisent une évolution et une absence d'évolution des conditions physiques passées ; et trois autres dans lesquels le nuage parent a des âges différents. Les résultats de cette étude sont les suivants :

- La variation en température et densité passées d'une particule arrivant en un point du disque protoplanétaire en formation a une influence sur sa composition chimique finale (par rapport à un cas où la température et la densité sont fixes). La sensibilité de l'abondance des espèces à ces variations est fonction de l'espèce considérée. Il y a convergence des résultats (un état stationnaire est atteint) pour les deux cas à partir de $2 \times 10^7$ ans.
- Modifier l'âge du nuage parent (de $10^4$ à $10^6$ ans) peut modifier jusqu'à sept ordres de grandeur les abondances des espèces en phase gaz et jusqu'à dix ordres de grandeur celles présentes sous forme de glace à la surface des grains. Certaines espèces sont quasiment insensibles à ce changement de conditions initiales alors que d'autres (que ce soit en phase gaz ou sur la surface des grains) sont extrêmement sensibles à ce changement.
- Une partie des observations des régions de formation stellaire (objets de classe 0, I et II) et des comètes est reproduite par les modèles, mais un unique modèle ne permet pas de les reproduire en même temps.

# Chapitre 5

# Modélisation physico-chimique tridimensionnelle (3D) de l'effondrement d'un cœur dense prestellaire

Afin d'étudier l'évolution de la composition chimique d'un cœur dense lors de son effondrement, il est nécessaire de connaître l'évolution de la température et de la densité de la matière composant le cœur lors de ce processus. En effet, les réactions chimiques en phase gazeuse, l'interaction entre le gaz et les grains (menant à une possible formation de glaces sur la surface des grains) et les réactions chimiques à la surface des grains dépendent notamment de la température et de la densité du milieu.

L'évolution physique et chimique des cœurs en effondrement a été étudiée à l'aide de modèles numériques unidimensionnels par Ceccarelli et al. (1996), Rodgers and Charnley (2003), Lee et al. (2004), Garrod and Herbst (2006), Aikawa et al. (2008) et Garrod et al. (2008). La symétrie sphérique empêchait cependant l'étude des disques. Visser et al. (2009), van Weeren et al. (2009), Visser and Dullemond (2010) et Visser et al. (2011) ont présenté des modèles axisymétriques (donc à deux dimensions) de l'effondrement d'un nuage jusqu'à la formation d'une proto-étoile entourée d'un disque. Contrairement à van Weeren et al. (2009) qui ont utilisé un réseau chimique relativement complet (chimie phase gaz, interaction gaz-grain et chimie de surface), les modèles de Visser et al. (2009) et Visser and Dullemond (2010) ne prennent en compte que CO et $H_2O$ et les phénomènes d'adsorption et de désorption, sans réaction chimique. Le modèle de Visser et al. (2011) possède un réseau phase gaz complet sans chimie de surface. Afin de ne pré-supposer aucune symétrie dans le système, Furuya et al. (2012), avec qui nous collaborons, présentent un modèle radiatif hydrodynamique à trois dimensions. Leur méthode pour calculer l'évolution chimique est similaire à la notre qui est présentée dans ce chapitre.

Afin d'aller un cran plus loin, j'ai réalisé, en collaboration avec Benoit Commerçon, un modèle physico-chimique à trois dimensions, en interfaçant Nautilus avec le code radiatif magnétohydrodynamique `RAMSES`, code à l'heure actuelle à la pointe dans son domaine. Le code `RAMSES` prend en compte les effets du champ magnétique et du transfert de rayonnement sur l'évolution de la structure physique en effondrement. Du côté de Nautilus, j'ai mis à jour les constantes de vitesse et les rapports de branchement des réactions en phase gaz du réseau chimique, à l'aide de la base de données KIDA (en date de Septembre

2011). Ce modèle nous permet de simuler l'effondrement du cœur jusqu'à la formation du premier cœur de Larson et de calculer les abondances des espèces chimiques, en phase gaz et à la surface des grains de poussière, associées à l'évolution de la structure physique.

Dans un premier temps (section 5.1), je présente le modèle physico-chimique. Dans un deuxième temps (section 5.2), j'explicite la procédure que j'ai utilisée pour extraire du cœur dense ses différentes composantes (le cœur central, les flots bipolaires, le disque, le «pseudo-disque» et l'enveloppe), et je décris leurs caractéristiques physiques et l'histoire passée de la matière les constituant. Dans un troisième temps (section 5.3), je présente la composition chimique calculée des différentes composantes du cœur dense. J'y présente également une étude sur l'évolution chimique de la matière, en apportant quelques éléments de réponse sur une des questions principales de ce travail de thèse, à savoir sur la survie des molécules du milieu interstellaire au processus de formation des disques. Cette dernière étude fait l'objet d'un article soumis à la revue *Astrophysical Journal* (reproduction de l'article en annexe A.1.3).

## 5.1 La modélisation physico-chimique 3D

Dans cette section je présente notre modèle physico-chimique à trois dimensions. Cette modélisation a fait appel à deux codes : `RAMSES` et Nautilus. `RAMSES` a permis de calculer la structure physique du cœur dense en effondrement, pour différentes intensités et configurations du champ magnétique. Nautilus a permis de calculer l'évolution chimique associée à la matière en effondrement. Je présente dans un premier temps le code `RAMSES`, puis le calcul de la structure physique avec ce code. J'explicite l'interface réalisée entre ces deux codes, puis donne quelques aspects techniques et un exemple de données en sortie du modèle. Enfin, je décris quelques limitations de cette modélisation.

### 5.1.1 Le modèle physique tri-dimensionnel radiatif magnétohydrodynamique (3D RMHD) `RAMSES`

La structure physique du cœur dense en effondrement est calculée à l'aide du code `RAMSES` (Teyssier, 2002). Ce code permet de simuler l'effondrement du cœur dense jusqu'à la formation du premier cœur de Larson, et d'obtenir les informations (température et densité de la matière) du système en trois dimensions spatiales, informations qui seront utiles au calcul de la composition et de l'évolution chimique. Je décris dans cette partie le code `RAMSES` et les principales hypothèses du modèle.

#### Description du code

Il existe actuellement deux méthodes largement utilisées en astrophysique numérique pour traiter l'hydrodynamique : une première utilisant une approche dite Eulérienne et une seconde utilisant une approche dite Lagrangienne.

La première fait appel à une grille. La grille est fixe, et dans chaque cellule de cette grille sont calculées la densité du gaz, sa vitesse et son énergie interne. L'évolution de ces quantités est calculée à partir des équations d'Euler, qui peuvent s'écrire sous la forme conservative générale :

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \mathrm{div}\mathbf{F}\left(\mathbf{U}\right) = \mathbf{S} \tag{5.1}$$

où le vecteur $\mathbf{U} = (\rho, \rho\mathbf{u}, E)$, le vecteur $\mathbf{F}\left(\mathbf{U}\right) = (\rho\mathbf{u}, \rho\mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + P\mathbf{I}, \mathbf{u}(E + P))$, le vecteur $\mathbf{S} = (0, -\rho\nabla\Phi_G, -\rho\mathbf{u}\nabla\Phi_G)$, $\rho$ est la densité, $\mathbf{u}$ est le vecteur vitesse, $P$ la pression du gaz, $\mathbf{I}$ la matrice identité, $\Phi_G$ le potentiel gravitationnel et $E$ est la densité d'énergie totale, c'est-à-dire la somme de la densité d'énergie cinétique $\rho\mathbf{u}^2/2$ et de la densité d'énergie thermique $1/(\gamma - 1) \times (\rho kT)/(\mu m_H)$. $\gamma$ est le coefficient adiabatique[i], $k$ est la constante de Boltzmann, $\mu$ le poids moléculaire moyen et $m_H$ la masse de l'atome d'hydrogène. Cette équation résulte d'un bilan des flux entrants et sortants sur un élément de volume (l'élément de volume est la cellule). Elle exprime la conservation locale de la quantité $\mathbf{U}$. Le terme de source $\mathbf{S}$ permet de prendre en compte les gains ou pertes de masse, d'impulsion ou d'énergie.

La seconde méthode ne fait pas appel à une grille, mais à des particules. La méthode dite SPH (pour «Smoothed Particles Hydrodynamics» (Gingold and Monaghan, 1977;

i. Le coefficient adiabatique $\gamma$ est le rapport entre la capacité calorifique à volume constant et la capacité calorifique à pression constante (exprimées en J.K$^{-1}$) : $\gamma = C_p/C_v$. Il vaut 5/3 pour un gaz parfait monoatomique et 7/5 pour un gaz parfait diatomique.

Lucy, 1977)) qui utilise une approche Lagrangienne est la plus populaire grâce à sa simplicité pour les codes 3D. Chaque particule a des coordonnées, une vitesse, une masse et une énergie thermique. L'évolution du fluide est déterminée par le suivi du mouvement des particules qui interagissent par des forces représentant par exemple les effets de la pression et de la gravité.

`RAMSES` est un code hydrodynamique en trois dimensions basé sur une approche Eulérienne. Il est largement utilisé en astrophysique numérique : cosmologie (but historique de sa création), formation des grandes structures, des galaxies, des nuages moléculaires et des cœurs denses. Il est utilisé ici pour simuler l'effondrement d'un cœur dense prestellaire, depuis le début de l'effondrement jusqu'à la formation du premier cœur de Larson. Il permet d'obtenir la structure physique du cœur dense en fonction du temps (température, densité et vitesse du fluide dans chaque cellule). Le code utilise une méthode de raffinement adaptatif de grille (dite méthode «AMR» en anglais pour «Adaptative Mesh Refinement» (Berger and Oliger, 1984)). Le critère de raffinement porte sur la longueur de Jeans [ii]. Dans les présentes simulations est imposé un minimum de douze cellules par longueur de Jeans (suivant les études Commerçon et al. (2008) et Commerçon et al. (2010)), quatre étant le minimum défini par Truelove et al. (1997) pour des simulations sur grille d'effondrement de cœur dense. L'intérêt principal de la méthode AMR est de pouvoir raffiner la grille seulement dans les régions voulues, qui peuvent n'être qu'une petite fraction de la grille entière (voir figure 5.1), et ainsi gagner en résolution sans augmenter trop fortement la quantité de calculs nécessaire. Un solveur magnétohydrodynamique [iii] (MHD) idéale (voir section 5.1.1), et un solveur radiatif hydrodynamique (RHD) utilisant l'approximation de diffusion à flux limité d'un corps gris (voir section 5.1.1) ont été ajoutés dans `RAMSES` respectivement par Fromang et al. (2006) et Commerçon et al. (2011c) afin d'intégrer les équations [iv] de la MHD idéale et de la RHD et ainsi traiter les effets du champ magnétique et du transfert radiatif sur la physique de l'effondrement. Le modèle utilisé dans les présentes simulations est donc qualifié de RMHD.

### Hypothèses du modèle

La MHD traitée par le modèle est idéale, et le calcul du transfert de rayonnement utilise une approximation dite de diffusion à flux limité d'un corps gris. J'explicite ici ce que cela implique pour nos simulations.

**MHD idéale** Le champ magnétique a un impact sur le processus d'effondrement. Par exemple, selon l'intensité du champ magnétique, le processus de fragmentation peut être altéré (voir figure 5.1 pour un exemple de fragmentation du cœur). Hennebelle and Teyssier (2008) ont montré que la fragmentation pouvait être supprimée par la présence d'un champ magnétique : le moment angulaire qui amorce la fragmentation est diminué par des effets magnétiques comme le freinage magnétique et la génération de flots bipolaires (Joos et al., 2012).

ii. Pour une densité donnée, lorsque le rayon d'un nuage dépasse un rayon critique appelé longueur de Jeans, l'agitation thermique du nuage n'est plus assez importante pour contrer les forces de gravitation, et le nuage s'effondre. La longueur de Jeans est proportionnelle à $\sqrt{T/\rho}$, où $T$ et $\rho$ sont la température et la densité du nuage.

iii. La magnétohydrodynamique est la mécanique des fluides conducteurs.

iv. Voir par exemple Commerçon et al. (2011b) pour une liste des équations traitées par le code RMHD.

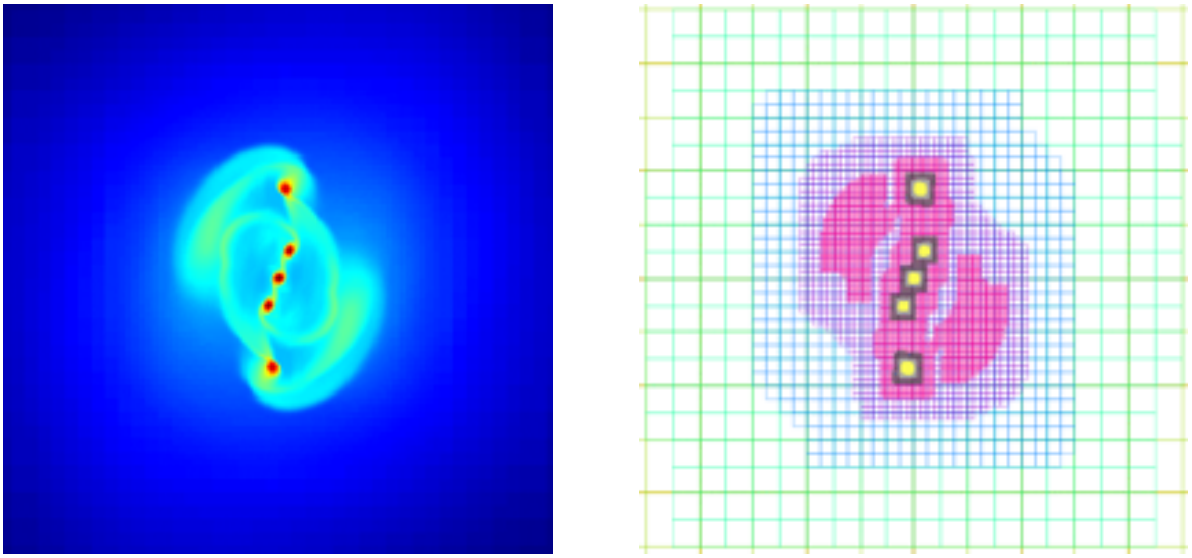


**Figure 5.1** – Gauche : carte de densité dans le plan équatorial, pour un calcul d'effondrement avec fragmentation. Droite : grille AMR correspondante. Le critère de raffinement est basé sur la longueur de Jeans. Extrait de Commerçon (2009).

Pour les simulations, nous utilisons le solveur de MHD idéale de `RAMSES`. En MHD idéale le milieu est considéré comme parfaitement conducteur. Dans ce cas là, les lignes de champ suivent la matière, et vice-versa. On dit que les lignes de champ magnétique sont gelées dans le fluide. Durant la phase d'effondrement, les lignes de champ sont alors compressées et tordues à cause de la rotation (voir figure 5.2). Si on considère un milieu non parfaitement conducteur, c'est-à-dire une MHD non idéale ou résistive, une partie de la matière peut traverser les lignes de champ : la matière neutre. La matière ionisée reste cependant sur les lignes. Se créent alors des collisions entre la matière neutre et la matière ionisée, qui ralentissent la matière neutre dans son mouvement vers le centre du système. C'est ce qu'on appelle la diffusion ambipolaire (Mestel and Spitzer, 1956; Mouschovias, 1991). Les effets de la MHD non idéale ne sont donc pas pris en compte dans les présentes simulations.

**Approximation de diffusion à flux limité d'un corps gris** L'approximation de diffusion à flux limité d'un corps gris (en anglais «grey FLD» pour «grey flux-limited diffusion» (Minerbo, 1978)) permet de simplifier la résolution de l'équation du transfert radiatif, imposée par les limites actuelles de puissance de calculs informatiques (voir par exemple Commerçon (2009) pour un calcul détaillé). Elle suppose que le rayonnement est isotrope. Le cas simplifié du «corps gris» indique que toutes les quantités dépendantes de la fréquence du rayonnement sont intégrées en fréquence. Un limiteur de flux est utilisé afin que les photons ne dépassent pas la vitesse de la lumière dans le cas optiquement mince. Cette approximation est valide pour un milieu optiquement épais (profondeur optique[v] supérieure à 1). Mais elle n'est probablement pas la mieux adaptée pour des étapes avancées de la formation stellaire (postérieures à nos simulations), où le milieu peut

v. La profondeur optique $\tau$ rend compte de l'intensité résultante d'un rayonnement après traversée d'un milieu. L'intensité résultante observée $I$ d'un rayonnement peut être exprimée en fonction de l'intensité initiale $I_0$ par la relation : $I = I_0 \exp(-\tau)$.

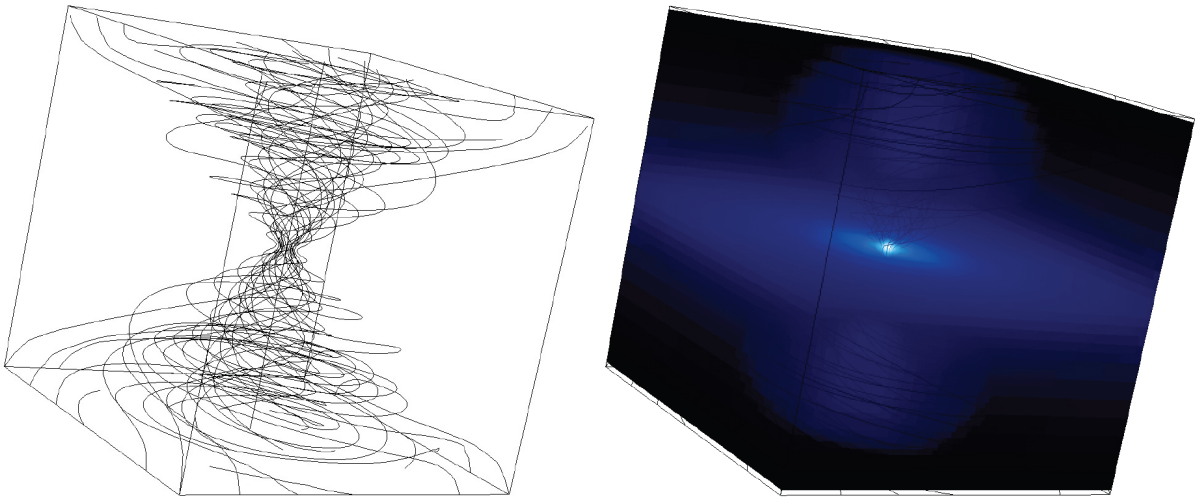


**Figure 5.2** – Lignes de champ magnétique après la formation de flots bipolaires (à gauche). Les lignes de champ magnétique sont compressées et tordues dans la région équatoriale. La figure de droite montre la densité associée à la figure de gauche. Extrait de Commerçon (2009).

être optiquement mince (profondeur optique inférieure à 1) et anisotrope. Cependant, il a été montré que cette méthode est bien adaptée à l'étude des phases jeunes de formation stellaire (au moins pour le premier effondrement du cœur dense et la formation du premier cœur de Larson) par comparaison avec des modèles multi-fréquences (Commerçon et al., 2011a; Vaytet et al., 2012).

### 5.1.2 Modélisation de la structure physique avec RAMSES

Je présente ici les conditions initiales utilisées pour modéliser l'effondrement du cœur dense, et les données en sortie du code RAMSES.

#### Conditions initiales de la modélisation

Les conditions initiales de la structure physique du cœur dense sont celles utilisées dans Commerçon et al. (2012). Le cœur est modélisé par une sphère de masse $M_0 = 1 M_\odot$ [vi], de rayon initial $R_0 = 4.93 \times 10^{16}$ cm ($\approx$ 3300 U.A.), homogène en masse volumique ($\rho_0 = 3.97 \times 10^{-18}$ g.cm$^{-3}$ ce qui équivaut à environ $n = 10^6$ particules.cm$^{-3}$ [vii]) et en température ($T_0 = 11$ K). Pour enlever tout effet de bord, la sphère initiale est modélisée dans une boîte de calcul qui est un cube dont le côté est deux fois plus grand que le rayon de la sphère. La grille initiale est composée de $64^3$ cellules. 10 niveaux de raffinement de la grille sont possibles au cours du calcul, ce qui porte la résolution maximale de nos simulations à 0.2 U.A. [viii]. Afin d'amorcer la fragmentation, une perturbation azimutale $m = 2$ en densité est introduite, avec une amplitude $A = 10$ % :

$$\rho(\theta) = \rho_0 \left(1 + A \cos\left(m\theta\right)\right) \tag{5.2}$$

vi. Symbole de la masse solaire. $M_\odot \approx 1.989 \times 10^{30}$ kg.

vii. $n = \rho/(\mu m_{\rm H})$, où $\mu \approx 2.4$ est le poids moléculaire moyen. $n_{\rm H} = \rho X/m_{\rm H}$, où $n_{\rm H}$ est la densité de protons et $X$ la fraction massique de H ($X \approx 0.733$). La densité de $H_2$ vaut $n_{\rm H_2} \approx 0.5 n_{\rm H}$. Alors, $n \approx n_{\rm H_2}$.

viii. Le côté de la boite de calcul fait $3300 \times 4 = 13200$ U.A.. Lorsque le niveau de raffinement augmente de 1, une cellule donnée est divisée en $2^3 = 8$ cellules. Si on raisonne sur une dimension, on obtient la résolution maximale $R_{max}$ par le calcul : $R_{max} = 13200/(64 \times 2^{10}) = 0.2$ U.A..

où $\theta$ est l'angle azimutal (en coordonnées cylindriques). La perturbation peut se voir comme une surdensité en forme de sablier (le centre du sablier est le centre de la boîte de calcul, où le premier cœur de Larson se formera). La sphère est en rotation solide selon l'axe vertical $z$, avec un taux de rotation initial $\Omega_0$ défini par $\beta = 0.045$, où $\beta$ est le rapport entre l'énergie rotationnelle et l'énergie gravitationnelle :

$$\beta = \frac{\frac{1}{5} M_0 R_0^2 \Omega_0^2}{\frac{3}{5} \frac{G M_0^2}{R_0}} \tag{5.3}$$

La force du champ magnétique est exprimée par

$$\mu = \frac{\frac{M_0}{\Phi}}{\left(\frac{M_0}{\Phi}\right)_c} \tag{5.4}$$

où $\Phi$ est le flux du champ magnétique et $\left(\frac{M_0}{\Phi}\right)_c$ indique le rapport critique auquel le cœur est soutenu contre sa propre gravité par le champ magnétique (le même symbole $\mu$ est ici utilisé, mais ne désigne pas le poids moléculaire moyen). Dans ces simulations, nous explorons trois degrés de magnétisation : $\mu = 2$ qui correspond à un cas fortement magnétisé (modèle MU2), $\mu = 10$ pour un cas intermédiaire (modèle MU10), et $\mu = 200$ qui correspond à un cas faiblement magnétisé, quasiment hydrodynamique (modèle MU200). Le champ magnétique est initialement uniforme et parallèle à l'axe de rotation de la sphère pour ces trois modèles. Un quatrième modèle a été utilisé où l'axe du champ magnétique fait un angle $\Theta$ de 45° avec l'axe de rotation du système, pour un champ magnétique intermédiaire (modèle MU10$\Theta$45). Une liste des modèles utilisés est donnée en figure 5.1.

| Modèle | $\mu$ | $\Theta$ (°) |
|---|---|---|
| MU2 | 2 (champ fort) | 0 |
| MU10 | 10 (champ intermédiaire) | 0 |
| MU10$\Theta$45 | 10 (champ intermédiaire) | 45 |
| MU200 | 200 (champ faible) | 0 |

**Table 5.1** – Liste des modèles utilisés pour les présentes simulations. La première colonne indique le nom du modèle, la deuxième colonne indique la valeur du paramètre $\mu$ (qui renseigne sur le degré de magnétisation), et la troisième colonne indique la valeur de l'angle $\Theta$ exprimée en degré (angle entre l'axe du champ magnétique initial et l'axe de rotation du système).

### Données en sortie du code et exemple de résultats

Le code RMHD `RAMSES` permet de calculer l'évolution physique d'un cœur dense, à partir de son effondrement jusqu'au premier cœur de Larson (Larson, 1969), environ $4 \times 10^4$ ans plus tard. Les calculs s'arrêtent lorsque la température atteint environ 2000 K, température à laquelle la molécule $H_2$ est dissociée en atomes d'hydrogène (voir figure 1.1 de la page 19), car ce processus n'est pas encore intégré dans le code. En sortie du code, nous avons accès à la température, la densité et la vitesse du fluide dans toutes les cellules de la grille AMR 3D, en fonction du temps.

La figure 5.3 montre la structure en densité et température du modèle MU10 à $3.7 \times 10^4$ ans après le début de l'effondrement. On voit le premier cœur de Larson au centre,

avec un rayon d'environ 10 U.A.. Un disque de rayon $\sim$ 100 U.A. entoure ce cœur central, visible dans le plan (xOy) sur les cartes (a) et (c). On peut le discerner de deux façons : 1) identifier le support rotationnel (les vecteurs vitesse décrivent plus ou moins un cercle sur la carte (a) ; 2) identifier le choc lors de l'arrivée de la matière dans le disque, ce qui fait monter la température (présence d'un anneau bleu à une température de $[10^{1.10}; 10^{1.15}] = [12.6; 14.1]$ K sur la carte (c)). Notons que ce choc ne fait pas beaucoup augmenter la température du milieu (passage de 11 à 12-14 K). Sur les cartes (b) et (d) sont présentées des coupes de la densité et de la température dans le plan vertical (xOz). On voit sur la carte (b) l'organisation de la matière sous la forme d'un disque dans le plan $z = 0$. On discerne sur la carte (b) les flots bipolaires par les vecteurs vitesse (ceux dont la composante verticale est opposée à l'effondrement, c'est-à-dire vers le haut lorsque $z$ est positif et vers le bas lorsque $z$ est négatif). On peut voir sur la carte (d) l'interface entre les flots bipolaires et l'enveloppe en effondrement matérialisée par une coquille dont la température est légèrement plus haute que celle de la matière de part et d'autre de cette interface, et dont la distance au centre est d'environ 150 à 250 U.A.. En section 5.2.1 est présentée une méthode systématique pour différencier chacune de ces composantes (cœur, disque, flots...) du système total, pour pouvoir les étudier séparément.

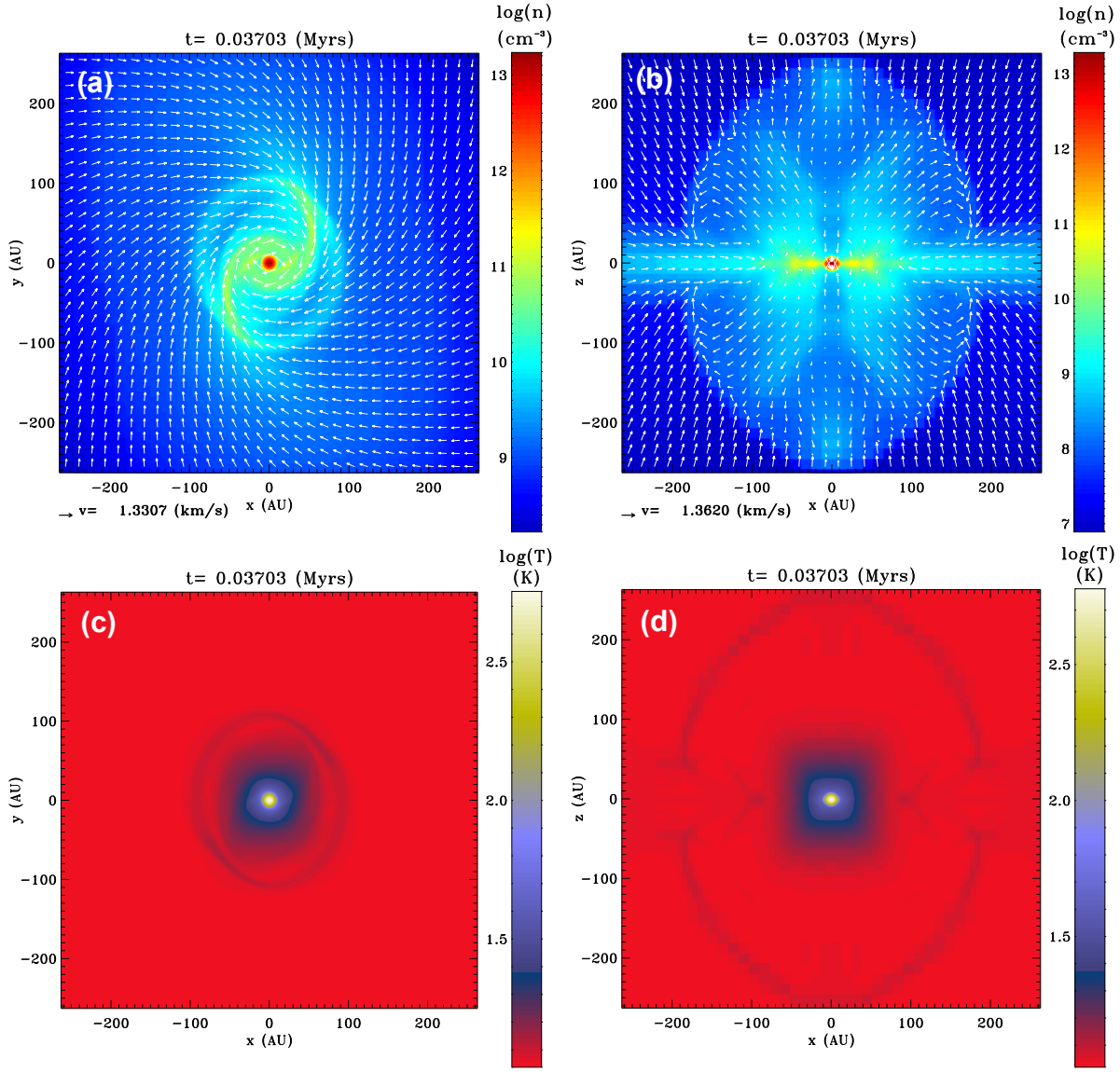



**FIGURE 5.3** – Coupes du cube de données RAMSES selon $z = 0$ U.A. (plan médian ; cartes (a) et (c)) et $y = 0$ U.A. (plan vertical ; cartes (b) et (d)) du modèle MU10 au temps $t = 3.7 \times 10^4$ ans après le début de l'effondrement. La densité (en haut) et la température (en bas) sont données pour chacune des cellules de la grille AMR. Un vecteur donné (cartes du haut) représente la norme et la direction (projetées dans le plan de la carte) de la vitesse du fluide.

### 5.1.3 Calcul de la chimie : interfacer RAMSES et Nautilus

Les données fournies par RAMSES sur la température et la densité de la matière en fonction du temps sont utilisées par le code Nautilus afin de calculer la composition et l'évolution chimique associées à cette matière. Afin de simplifier les simulations qui sont déjà très gourmandes en temps de calcul, le calcul de la chimie se fait après celui de la structure physique : la physique est donc indépendante de la chimie (pas de rétroaction de la chimie sur la physique de l'effondrement). Dans cette section 5.1.3 je décris les conditions initiales chimiques et l'interface établie entre les codes RAMSES et Nautilus nécessaire au calcul de l'évolution chimique de la matière.

#### Conditions initiales de Nautilus

Pour calculer la composition chimique initiale de la sphère (juste avant le début de l'effondrement), nous utilisons le code Nautilus dans les conditions d'un nuage moléculaire (une température de 10 K, une densité d'hydrogène atomique égale à $2 \times 10^5$ cm$^{-3}$ [ix], un taux d'ionisation par le rayonnement cosmique de $1.3 \times 10^{-17}$ s$^{-1}$ et une extinction visuelle de 30 [x]) pour un temps $t \sim 6 \times 10^5$ ans. Le temps $t$ choisi correspond à l'accord maximal entre les observations de nuages moléculaires et nos simulations d'évolution chimique du nuage (voir figure 3.10 de la page 53). Tous les éléments chimiques sont sous forme monoatomique excepté l'hydrogène qui est sous sa forme moléculaire $H_2$. Les éléments avec un potentiel d'ionisation en dessous de l'énergie maximale des photons UV ambiants (13.6 eV, l'énergie d'ionisation des atomes d'hydrogène) sont initialement sous une forme ionisée une fois. Les éléments concernés sont C, S, Si, Fe, Na, Mg, Cl et P. Nous utilisons les abondances élémentaires de la table 3.3 de la page 45, avec une abondance par rapport à H de l'élément oxygène de $1.5 \times 10^{-4}$.

Une fois la composition chimique initiale du cœur dense obtenue, il faut calculer son évolution chimique lors de l'effondrement. Ce calcul se fait en deux étapes. Une première étape consiste à extraire la température et la densité de la matière en différents points du cœur lors de l'effondrement. En deuxième étape, Nautilus utilise ces variables pour calculer l'évolution chimique de cette matière.

#### Structure physique 3D dépendante du temps

Le cœur initial est modélisé dans un cube de $64^3 = 262144$ cellules. A chaque raffinement de grille, chaque cellule concernée est divisée en $2^3 = 8$ cellules plus petites (côté de la cellule divisé par 2, dans les 3 directions de l'espace). Le nombre total de cellules de la grille peut atteindre plusieurs millions (typiquement de 1 à 4 millions pour nos simulations), donc calculer la chimie dans chaque cellule implique des grands temps de calcul. Mais surtout, la matière n'est pas figée dans chaque cellule, au contraire, de la matière en sort et y rentre par advection [xi]. Calculer la chimie dans chacune des cellules demanderait

ix. La plupart des simulations de nuages moléculaires utilisent une valeur de $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$. Notre plus grande valeur utilisée prend en compte le fait que la matière est dans la région la plus dense du nuage moléculaire, où le cœur dense est formé et est sur le point de s'effondrer.

x. Nous supposons que le cœur est enfoui dans le nuage et donc que les processus de dissociation dus à l'exposition directe aux UV sont négligés.

xi. Transport d'une quantité dû à son entraînement par le mouvement d'un milieu.

donc d'insérer dans le code Nautilus des phénomènes de mélange, et donc d'étendre le code à trois dimensions, ou de le coupler à RAMSES (ce qui n'est pas envisageable dans l'état actuel du réseau chimique : il faudrait réduire le réseau pour diminuer les temps de calcul).

Nous avons donc choisi d'introduire dans RAMSES $10^6$ particules «traceur» pour lesquelles la chimie sera calculée (le code Nautilus sera utilisé en 0D pour chaque particule individuellement). Elles sont initialement uniformément distribuées dans la sphère, puis vont suivre le mouvement du fluide en effondrement. Ces particules permettent d'extraire la température, la densité et la vitesse du fluide en fonction du temps à travers une approche Lagrangienne. Pour une particule donnée, à chaque pas de temps de RAMSES, la position est enregistrée, la température, la densité et la vitesse du fluide sont extraites des propriétés locales du fluide, la position au pas de temps suivant est calculée, et le processus recommence. A la fin du processus, nous avons les positions, les vitesses, les températures $T(t)$ et les densités $n(t)$ en fonction du temps pour les $10^6$ particules du modèle, du début de l'effondrement jusqu'à la formation du premier cœur de Larson. La figure 5.4 montre un exemple de trajectoire calculée pour une particule du modèle, avec sa température et sa densité associée.

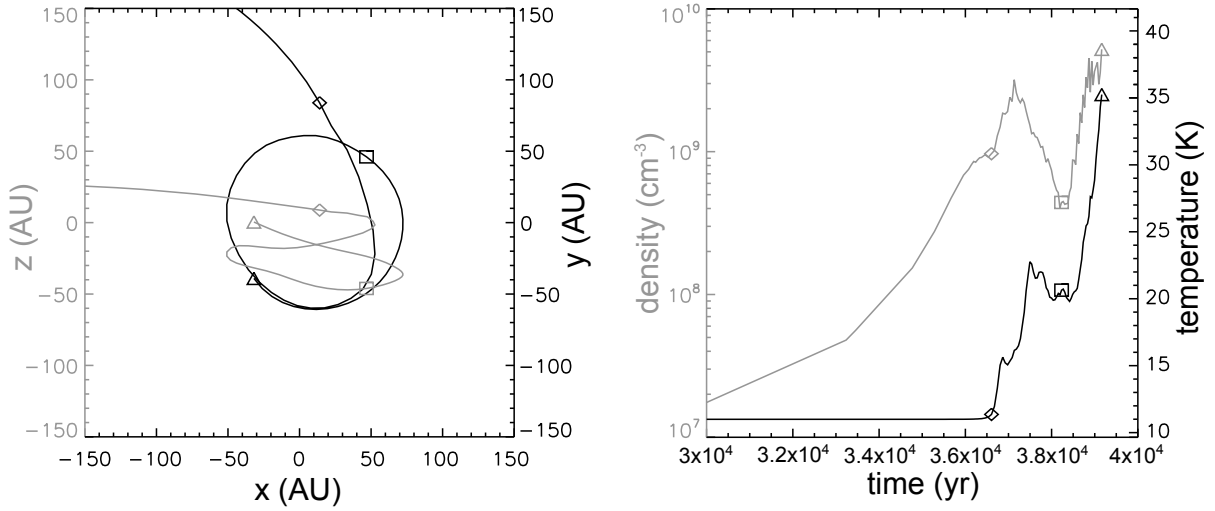



**Figure 5.4** – Exemple de la trajectoire d'une particule du modèle MU10Θ45 lors de l'effondrement. A gauche sont données ses coordonnées cartésiennes dans le plan (xOy) (en noir) et le plan (xOz) (en gris), où le centre est la position du cœur central. A droite sont données la température $T(t)$ (en noir) et la densité $n(t)$ (en gris) de la particule en fonction du temps $t$. Le triangle, le carré et le losange indiquent les positions (à gauche), la température et la densité de la particule pour certains temps (à droite). L'évolution chimique de la particule est calculée à partir de cette température et de cette densité en fonction du temps. Extrait de Hincelin et al. (en préparation).

### Calcul de la chimie associée à la structure physique 3D

Pour calculer la chimie, Nautilus a besoin de deux paramètres d'entrée : la température et la densité. On suppose ici que tous les autres paramètres sont constants. Initialement, Nautilus imposait que ces paramètres soient indépendants du temps. J'ai donc dans un premier temps adapté le code pour qu'il puisse calculer l'évolution chimique avec des paramètres d'entrée variables dans le temps. A chaque modification de la température $T$ et de la densité $n$ en fonction du temps, c'est-à-dire à chaque pas de temps de calcul de

RAMSES, le solveur numérique de Nautilus prend en compte les nouvelles valeurs de $T$ et $n$. Ce solveur a cependant son propre pas de temps d'intégration qui dépend de la variation des abondances calculées, qui peut être plus court que celui de RAMSES mais qui ne peut pas être plus long. Ainsi, entre deux pas de temps de calcul de RAMSES, $T$ et $n$ sont des paramètres fixes pour le solveur de Nautilus.

En partant de la composition chimique de la sphère initiale, l'évolution chimique est calculée pour chaque particule (en 0D), en utilisant les conditions en température et densité en fonction du temps de chaque particule le long de sa trajectoire (figure 5.4). Les autres paramètres (taux d'ionisation par le rayonnement cosmique et extinction visuelle) sont maintenus constants.

### 5.1.4 Parallélisation des calculs et données en sortie du modèle physico-chimique 3D

Je présente ici quelques aspects techniques sur les calculs et un exemple de données en sortie de la modélisation.

#### Calculs au CINES

Nautilus met entre 30 s et 1 min pour calculer l'évolution chimique d'une particule le long de sa trajectoire. Nous avons utilisé quatre modèles contenant chacun $10^6$ particules, ce qui donne un temps total de calcul entre 33000 et 66000 h. Nous avons fait une demande de temps de calcul au GENCI-CINES (Grand Equipement National de Calcul Intensif - Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur) qui a été acceptée. 65000 h nous ont été données pour travailler sur le cluster JADE (JADE est un cluster qui comprend 23040 cœurs répartis sur 2880 nœuds de calculs ; chaque nœud contient 2 processeurs quadri-cœurs.). Un travail technique a été nécessaire afin d'exploiter au mieux l'architecture de JADE, et afin de gérer la quantité importante de données écrites (plusieurs centaines de millions de fichiers pour un total d'environ 1 To). J'ai écrit un script shell [xii] pour paralléliser l'exécution des calculs (un calcul correspond à l'exécution de Nautilus sur une trajectoire) afin qu'ils puissent s'effectuer par groupe de huit en parallèle sur chaque nœud (script disponible en annexe F). Chaque simulation (de $10^6$ particules) était divisée en 100 «jobs» travaillant en parallèle sur 100 nœuds. Chaque «job» avait un total de 10000 calculs à réaliser sur un nœud, les calculs s'effectuant 8 par 8 (un pour chaque cœur des processeurs).

#### Données en sortie du modèle physico-chimique 3D

En sortie d'un modèle donné (MU2, MU10, MU200, MU10Θ45), nous avons accès à l'abondance d'environ 650 espèces chimiques pour les $10^6$ particules dans un espace à trois dimensions, en fonction du temps (depuis le début de l'effondrement jusqu'à la formation du premier cœur de Larson). La figure 5.5 présente une vue en trois dimensions de l'abondance ($/n_H$) de CO en phase gaz, pour le modèle MU10 à la fin de la simulation. Dans ce cube de 200 U.A. de côté, on peut remarquer une grande diversité d'abondance, allant de $10^{-12}$ dans les bras spiraux à quelques $10^{-5}$ dans la région centrale (bord interne

xii. Un script shell se présente sous la forme d'un fichier contenant un ensemble de commandes exécutées de manière séquentielle. Il permet d'automatiser une série d'opérations.

du disque et cœur central). Nous verrons dans la suite de ce chapitre les raisons de cette diversité.

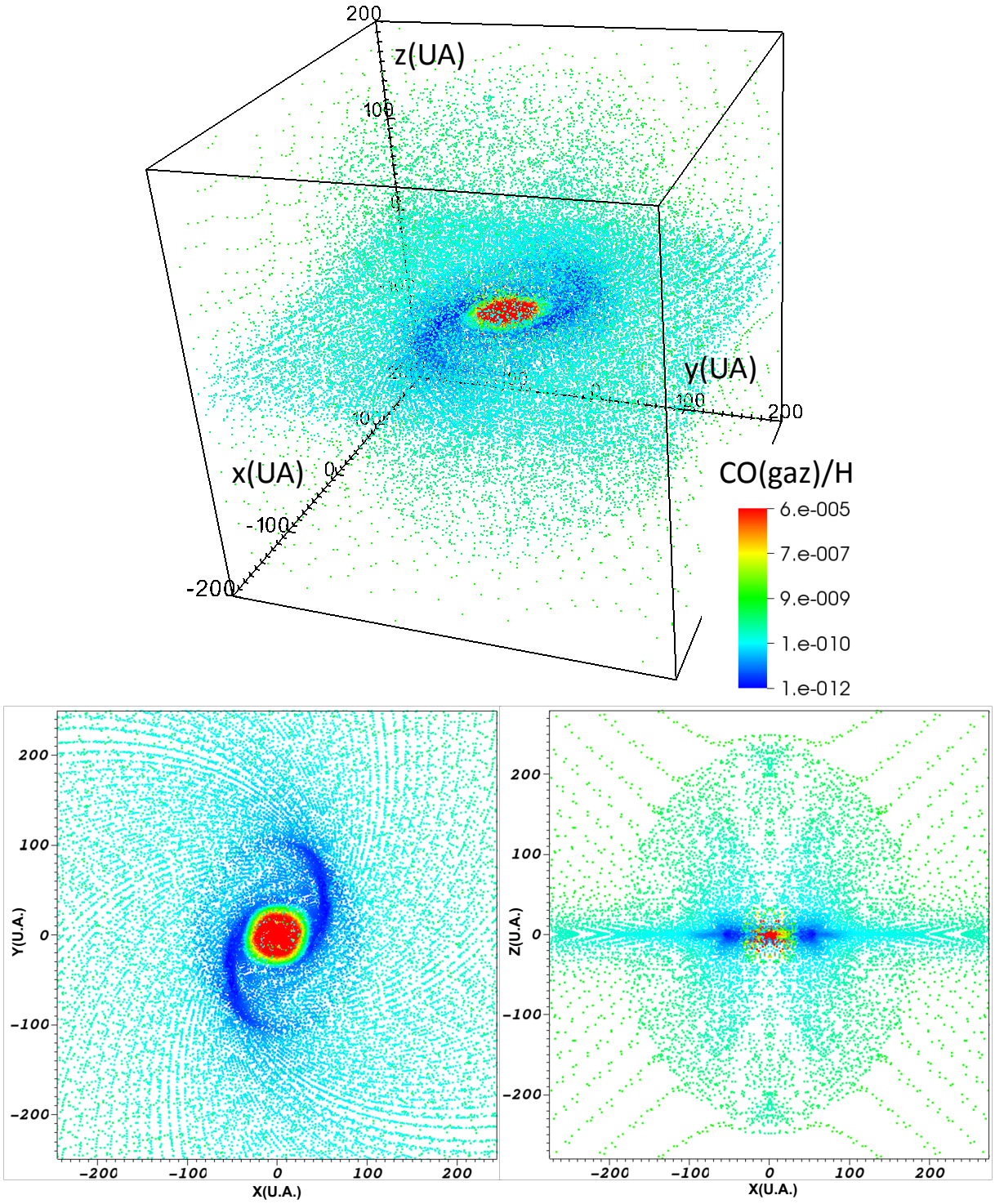



**Figure 5.5** – Abondance calculée en phase gaz par rapport à H de la molécule CO, au temps final de la simulation $t = 3.7 \times 10^4$ ans pour le modèle MU10. La figure du haut est une représentation en trois dimensions. Les deux figures du bas sont des coupes de 100 U.A. d'épaisseur dans les plans (xOy) (à gauche) et (xOz) (à droite). La structure physique correspondante est donnée en figure 5.3.

### 5.1.5 Limites de la modélisation

Je présente ici quelques limitations liées à notre procédure de modélisation.

#### Rétroaction de la chimie sur la structure physique

Afin de simplifier dans un premier temps nos simulations, Nautilus est utilisé après `RAMSES`. Il n'y a pas de rétroaction de la chimie sur la structure physique. Cependant, un refroidissement du milieu peut avoir lieu par émission de rayonnement : certains atomes et molécules comme CO, $CH_4$, $H_2O$, C et O peuvent diminuer l'énergie thermique du milieu en rayonnant. Les taux de refroidissement d'une espèce chimique sont notamment dépendant de la température et de la densité du milieu et de l'abondance de l'espèce, et donc varient selon la région du système (région plus ou moins dense et chaude) (voir par exemple Neufeld and Kaufman (1993) et Dedes et al. (2011)). Afin d'explorer l'influence de ce phénomène, un travail de couplage entre chimie et physique (insertion d'un solveur numérique de la chimie dans le code `RAMSES`) sera nécessaire (c'est travail qui sera entrepris par Benoît). Cependant, l'obligation de réduire le réseau chimique semble inévitable pour diminuer les temps de calculs, ce qui peut augmenter l'incertitude sur les abondances calculées des espèces. Notons malgré tout qu'aux fortes densités, le refroidissement se fait principalement par l'émission radiative des poussières.

#### Mélange

Dans notre modélisation, chaque particule, parmi l'ensemble des $10^6$ particules d'un modèle donné, est indépendante du point de vue chimique de ses voisines. C'est-à-dire que nous ne considérons pas de phénomènes de mélange par diffusion. La diffusion tend à homogénéiser les abondances des espèces chimiques dans un milieu. Ce phénomène est fonction de l'agitation thermique. Plus un milieu est chaud, plus la diffusion est efficace et plus cette dernière homogénéise les abondances des espèces. On peut estimer l'importance de ce phénomène pour nos modélisations en comparant la vitesse d'agitation thermique (équation 2.10 de la page 29) à la vitesse d'effondrement. La vitesse des particules est de l'ordre de 1000 $m.s^{-1}$ (voir la norme des vecteurs de la figure 5.3). La vitesse d'agitation thermique dépasse cette valeur à une température de 100, 600, 900 et 1400 K respectivement pour les espèces $H_2$, C, $H_2O$ et CO. La diffusion semble donc efficace pour les régions les plus internes de notre objet, à savoir le cœur central, où la température est la plus importante. Dans le disque par exemple, la diffusion ne semble pas être efficace à cette étape de sa formation.

#### Chimie à haute température

Notre réseau chimique contient des réactions dont les constantes de vitesse ont été évaluées dans une gamme de températures allant d'environ 10 K à 300 K. Au delà de 300 K, d'autres réactions qui possèdent une barrière d'activation importante ou qui sont endothermiques (voir section 2.1) deviennent efficaces. En effet, à haute température l'agitation thermique du milieu est suffisante et apporte l'énergie nécessaire à ces réactions pour avoir lieu. Ces réactions ne sont pas inclues dans notre réseau. Certaines régions du cœur en effondrement dépassent 300 K. Dans ces régions là, la chimie n'est pas correctement calculée par notre modèle. Cependant, les particules qui voient leur température

dépasser 300 K sont seulement celles qui arrivent dans le cœur central. Comme on peut le voir sur la figure 5.3 du modèle MU10, la zone concernée se trouve dans les 10 U.A. centrales de rayon. Donc notre réseau chimique est valide pour toutes les autres régions, dont notamment le disque. Afin de mieux modéliser les régions les plus chaudes, le réseau phase gaz à haute température de Harada et al. (2010) pourra être inclus pour de futures simulations.

## 5.2 Caractéristiques physiques des composantes du cœur dense et histoire de la matière

La structure physique du cœur dense en effondrement peut être divisée en plusieurs composantes : le cœur central, les flots bipolaires, le disque supporté par la force centrifuge, le «pseudo-disque» supporté par le champ magnétique, et l'enveloppe. Je présente dans un premier temps la méthode d'extraction de ces composantes, puis leurs caractéristiques physiques, et je finis par une étude de l'histoire passée de la matière pour chacune de ces composantes.

### 5.2.1 Extraction des différentes composantes du cœur dense : flots bipolaires, cœur central, disque, «pseudodisque» et enveloppe

Afin de pouvoir extraire et étudier séparément les différentes composantes du cœur, il est nécessaire d'avoir une définition la plus rigoureuse possible de chacune d'entre elles. Je me suis pour cela appuyé sur les critères [xiii] donnés par Joos et al. (2012) pour la définition d'un disque et d'un «pseudo-disque». J'ai appliqué ces critères aux particules de chaque modèle (MU2, MU10, MU200, MU10Θ45), au temps final des simulations.

**Flots bipolaires** Une particule qui appartient aux flots bipolaires doit vérifier un critère de vitesse : si elle se trouve dans la partie haute du cœur ($z > 0$), la composante verticale de sa vitesse doit être positive ($v_z > v_{seuil}$), et inversement si elle se trouve dans la partie basse du cœur (si $z < 0$, alors $v_z < -v_{seuil}$). Autrement dit, toute particule dont la vitesse est opposée à l'effondrement est considérée comme appartenant aux flots.

**Disque** Une particule qui appartient au disque doit suivre les critères suivants :

1. Sa vitesse azimutale (vitesse de rotation autour du centre du cœur) est plus grande que sa vitesse radiale ($v_\phi > f_{seuil} v_r$). La matière ne doit pas s'effondrer trop vite par rapport à sa vitesse de rotation.
2. Sa vitesse azimutale est plus grande que sa vitesse verticale ($v_\phi > f_{seuil} v_z$). Ce critère exclut les parois de la cavité des flots qui tournent rapidement.
3. Le support rotationnel (la densité d'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2}\rho v_\phi^2$, où $\rho$ est la masse volumique de la matière) est plus grand que le support thermique (la densité d'énergie interne $E_i = 1/(\gamma-1) \times (\rho k T)/(\mu m_{\rm H})$, où $k$, $T$, $\mu$, $m_{\rm H}$ et $\gamma$ sont respectivement la constante de Boltzmann, la température de la matière, le poids moléculaire moyen, la masse du proton et l'indice adiabatique [xiv]) d'un facteur $f_{seuil}$. Ce critère exclut le

xiii. Remarquons que dans ces critères, certaines vitesses sont exprimées en coordonnées sphériques (radiale et azimutale). Les vitesses extraites du modèle `RAMSES` sont en coordonnées cartésiennes, d'où la nécessité d'une conversion. En annexe E est présentée une méthode mathématique pour exprimer les composantes d'un vecteur en coordonnées sphériques, à partir de ses composantes en coordonnées cartésiennes.

xiv. L'indice adiabatique $\gamma$ (appelé aussi coefficient adiabatique) est le rapport entre la capacité calorifique du gaz à pression constante $C_p$ et la capacité calorifique du gaz à volume constant $C_v$ : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Il est relié au nombre de degré de liberté $n$ du gaz : $\gamma = \frac{n+2}{n}$. Il vaut 5/3 pour un gaz parfait monoatomique et 7/5 pour un gaz parfait diatomique.

cœur central qui est lui aussi en rotation, mais qui n'est pas supporté par la rotation.

4. La densité est plus grande que $10^9$ cm$^{-3}$.

**Pseudo-disque** Une particule qui appartient au «pseudo-disque» respecte le critère 3 mais ne respecte pas les critères 1 ou 2, et le critère 4 est relaxé à une valeur de $10^7$ cm$^{-3}$.

**Cœur central** Une particule qui appartient au cœur central respecte le critère suivant : $E_i > f_{seuil} E_c$. Certaines particules ont une vitesse azimutale assez faible pour qu'elles soient sélectionnées dans la composante du cœur central malgré leur faible température ($\sim 11 - 15$ K) et leur éloignement du centre (quelques centaines à quelques milliers d'unités astronomiques). Une température et une densité minimales sont donc fixées pour la sélection des particules appartenant au cœur égales respectivement à 100 K et $10^9$ cm$^{-3}$.

**Enveloppe** Toute particule qui n'appartient à aucune des composantes précédentes est considérée comme appartenant à l'enveloppe.

La frontière entre ces différentes composantes n'est pas forcément bien marquée. Pour exclure toute particule appartenant à une interface entre plusieurs composantes, un critère de densité est utilisé pour l'enveloppe ($\rho < 10^7$ cm$^{-3}$), un facteur «seuil» $f_{seuil} = 2$ est utilisé pour le disque, le «pseudo-disque» et le cœur central, et une vitesse «seuil» $v_{seuil} = 0.2$ km.s$^{-1}$ est utilisée pour les flots. Naturellement, il est vérifié qu'aucune particule n'appartient à deux composantes à la fois.

| Modèle | Cœur central | Flots bipolaires | Disque | Pseudo-disque | Enveloppe | Temps final (an) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MU10 | 2.6 | 1.2 | 1.8 | 10.8 | 83.5 | $3.7 \times 10^4$ |
| MU2 | 2.4 | 0.05 | 0.13 | 18.3 | 79.0 | $5.1 \times 10^4$ |
| MU200 | 7.3 | 0.2 | 2.9 | 7.3 | 79.6 | $3.9 \times 10^4$ |
| MU10Θ45 | 5.6 | 3.7 | 3.1 | 7.7 | 79.8 | $3.9 \times 10^4$ |

**Table 5.2** – Rapport du nombre de particules sélectionnées pour une composante donnée sur le nombre total de particules du modèle (en %), au temps final de la simulation.

La table 5.2 présente le nombre de particules sélectionnées (en %) parmi l'ensemble des particules ($10^6$) d'un modèle donné.

Le modèle MU2 ne possède pas de disque à cause du fort champ magnétique. En effet, celui ci génère un fort freinage magnétique qui diminue considérablement la vitesse azimutale de la matière, et donc empêche à la matière de tourner suffisamment vite autour du coœur central pour générer un support rotationnel. En conséquence le «pseudo-disque» est bien plus grand que pour les autres modèles. Notons pour ce modèle que la faible quantité de particules sélectionnées comme appartenant aux flots provient de la vitesse de ces derniers. En effet, comme les flots sont relativement rapides, peu de particules restent présentes dans cette région, elles sont rapidement expulsées dans l'enveloppe.

Le modèle MU200 contient un champ magnétique de très faible intensité. Le champ magnétique permet de générer des flots (par des effets magnéto-centrifuges (Blandford and Payne, 1982; Pudritz and Norman, 1983; Uchida and Shibata, 1985)), d'où l'absence

de flots pour ce modèle (les 0.2 % de la table 5.2 proviennent probablement de particules qui traversent le plan (xOy) et qui sont donc sélectionnées comme appartenant aux flots). Remarquons aussi que pour ce modèle, le cœur central est plus important. En réalité, cela vient du fait qu'ils sont «plus nombreux» : la fragmentation a généré quatre cœurs orbitant autour du cœur central.

Lorsque l'axe de rotation du système n'est pas parallèle à l'axe du champ magnétique, c'est-à-dire dans le cas du modèle MU10Θ45 où les deux axes font un angle Θ de 45°, on voit que le disque est plus imposant. En effet, une tendance générale montre une augmentation de la masse du disque lorsque l'angle Θ augmente (Joos et al., 2012). Lorsque l'angle Θ est nul, le freinage magnétique est plus important, ce qui entraine une diminution du moment angulaire, et donc limite la masse du disque.

### 5.2.2 Caractéristiques physiques des différentes composantes

Toutes les dimensions que je vais mentionner dans cette section sont dépendantes des valeurs prises par les critères (vus en section 5.2.1). Par exemple, plus on relaxe le critère en densité du «pseudo-disque», plus le rayon de ce dernier est grand. Cependant, des changements dans les valeurs des critères (dans une certaine mesure) ne changent pas fortement la taille et la forme des différentes composantes, ni les températures minimales et maximales observées. La figure 5.10 donne une vue schématique des différentes composantes constituant le système. Une définition des différentes dimensions (rayon intérieur, rayon extérieur, épaisseur, largeur, hauteur, etc) que je vais mentionner est donnée dans cette figure. Les tables 5.3 et 5.4 donnent les mensurations des différentes composantes, ainsi que leurs densités et leurs températures.

#### Composantes du modèle MU10

Les figures 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9 présentent une vue en deux dimensions des différentes composantes du modèle MU10. Elles permettent d'avoir un aperçu de la forme et de la taille des composantes. Les informations représentées en couleur sont la température en K (figures 5.6 et 5.7) et la densité de $H_2$ en $cm^{-3}$ (figures 5.8 et 5.9). D'un point de vue général, la température est relativement basse dans la majorité de la matière : au delà d'environ 40 U.A. du centre, la température est en dessous de 20 K. Au contraire, la densité totale en hydrogène moléculaire ($H_2$) présente des variations sur des échelles bien plus grandes : d'environ $10^{13}$ $cm^{-3}$ dans le cœur central jusqu'à quelques $10^4$ $cm^{-3}$ à plusieurs milliers d'U.A., en passant par environ $10^7$ $cm^{-3}$ vers 800 U.A. du centre.

Voyons maintenant un peu plus en détail les caractéristiques de chacune des composantes du cœur dense en effondrement, pour le modèle MU10 (qui possède toutes les composantes).

**Cœur central** Le cœur central a un rayon équatorial (dans le plan (xOy)) d'environ 8 U.A., pour un rayon vertical (selon l'axe Oz) de 6 U.A.. Sa forme légèrement aplatie provient probablement de la rotation du système. La température du cœur monte jusqu'à 622 K, pour une moyenne d'environ 430 K. On peut remarquer que ces températures sont au delà de ce que peut correctement modéliser notre code Nautilus (le réseau chimique contient des constantes de vitesse établies dans une gamme de température d'environ 10 à 300 K). Comme mentionné dans la section 5.1.5, une étude plus approfondie de

la chimie dans cette composante pourra être menée après l'introduction d'un réseau de chimie à haute température dans le code Nautilus. Les densités dans le cœur varient de $2 \times 10^{11}$ cm$^{-3}$ à $2 \times 10^{13}$ cm$^{-3}$ pour une moyenne de $7 \times 10^{12}$ cm$^{-3}$.

**Disque** Le disque a un rayon intérieur d'environ 9 U.A. et un rayon extérieur entre 90 et 120 U.A., pour une épaisseur d'environ 60 U.A.. La température et la densité maximales se retrouvent sur le bord intérieur du disque, respectivement égales à 120 K et $3 \times 10^{11}$ cm$^{-3}$. La température et la densité minimales se retrouvent sur le bord extérieur du disque, respectivement égales à 11 K et $10^9$ cm$^{-3}$. Si l'on fait une moyenne de la température et de la densité de toutes les particules composant le disque, on obtient des valeurs de 17 K et $10^{10}$ cm$^{-3}$. Le disque contient donc des zones relativement froides, autour de 11 K, et des zones relativement chaudes, vers 100 K, ce qui laisse penser que l'on devrait voir une différence notable dans la composition chimique selon la région en question, ce que nous verrons un peu plus loin dans ce chapitre. Notons également l'existence de bras spiraux à une densité de quelques $10^{10}$ cm$^{-3}$, qui nous le verrons a un impact sur la composition chimique dû à l'augmentation des interactions entre le gaz et les grains de poussière.

**«Pseudo-disque»** Le rayon intérieur du «pseudo-disque» varie entre 60 et 110 U.A., et son rayon extérieur est d'environ 800 U.A.. Si on compare ces valeurs à celles du disque, on remarque un léger chevauchement (d'une dizaine à une trentaine d'unités astronomiques) du bord externe du disque avec le bord interne du «pseudo-disque». Autrement dit, il existe une région où la matière commence à être partiellement supportée contre la gravité par sa vitesse de rotation autour du cœur central. L'épaisseur du «pseudo-disque» est d'environ 400 U.A.. Le «pseudo-disque» est globalement froid (11 K en moyenne pour une gamme allant de 11 à 98 K) et sa densité moyenne est inférieure de deux ordre de grandeurs à celle du disque ($10^8$ cm$^{-3}$ pour une gamme de $10^7$ à $2 \times 10^{11}$ cm$^{-3}$). Remarquons que la densité et la température maximales proviennent de la région proche du cœur central, à l'intérieur même du disque, où la matière tombe sur le cœur et n'est plus soutenue par la force centrifuge (visible et mentionné par le terme «trou» en figure 5.6).

**Flots bipolaires** Les flots bipolaires ont une hauteur d'environ 250 U.A. au dessus (et en dessous) du cœur central, et une largeur vers la mi-hauteur d'environ 300 U.A.. La vitesse moyenne de ces flots est de 1.4 km.s$^{-1}$, ce qui est relativement faible comparé aux vitesses typiques observées pour les protoétoiles de faible masse (10-100 km.s$^{-1}$ (Arce et al., 2007)). Dans nos simulations, nous voyons le départ des flots, à une étape moins avancée que celles observées, ce qui doit probablement expliquer ces différences de vitesses. Les flots sont froids (entre 11 et 31 K pour une moyenne de 12 K), moins denses que le disque d'un facteur 33 et plus dense que le «pseudo-disque» d'un facteur 3 (entre $3 \times 10^7$ et $10^{10}$ cm$^{-3}$ pour une moyenne égale à $3 \times 10^8$ cm$^{-3}$).

**Enveloppe** L'enveloppe est légèrement aplatie selon l'axe vertical à cause de la rotation selon cet axe. Son rayon selon l'axe (Ox) est d'environ 5000 U.A. et celui selon l'axe (Oz) est d'environ 4500 U.A.. L'enveloppe est froide et isotherme (à 11 K). Une augmentation en densité est visible de l'extérieur ($\approx 10^4$ cm$^{-3}$) vers l'intérieur ($\approx 10^7$ cm$^{-3}$), pour une moyenne de $10^5$ cm$^{-3}$.

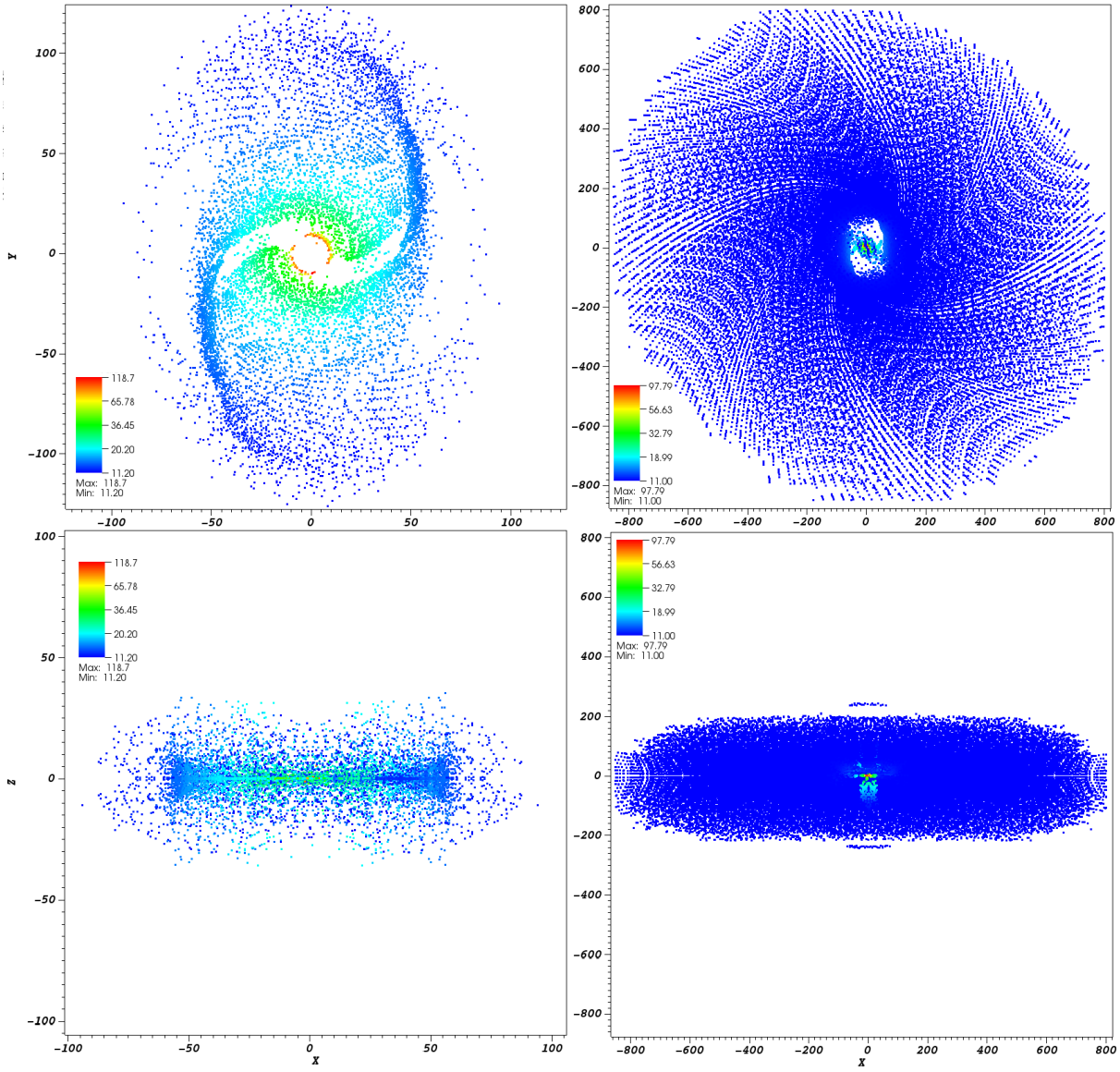



**Figure 5.6** – Température (en K) du disque (à gauche) et du «pseudo-disque» (à droite). Vue dans le plan (xOy) (en haut), et vue dans le plan (xOz) (en bas). Les distances sont en U.A.. Notons la différence d'échelle spatiale entre le disque et le «pseudo-disque». Le «trou» dans le disque correspond à des particules qui ne respectent pas les critères énoncés en section 5.2.1 (c'est-à-dire qui appartiennent au cœur ou qui chutent dans ce dernier).

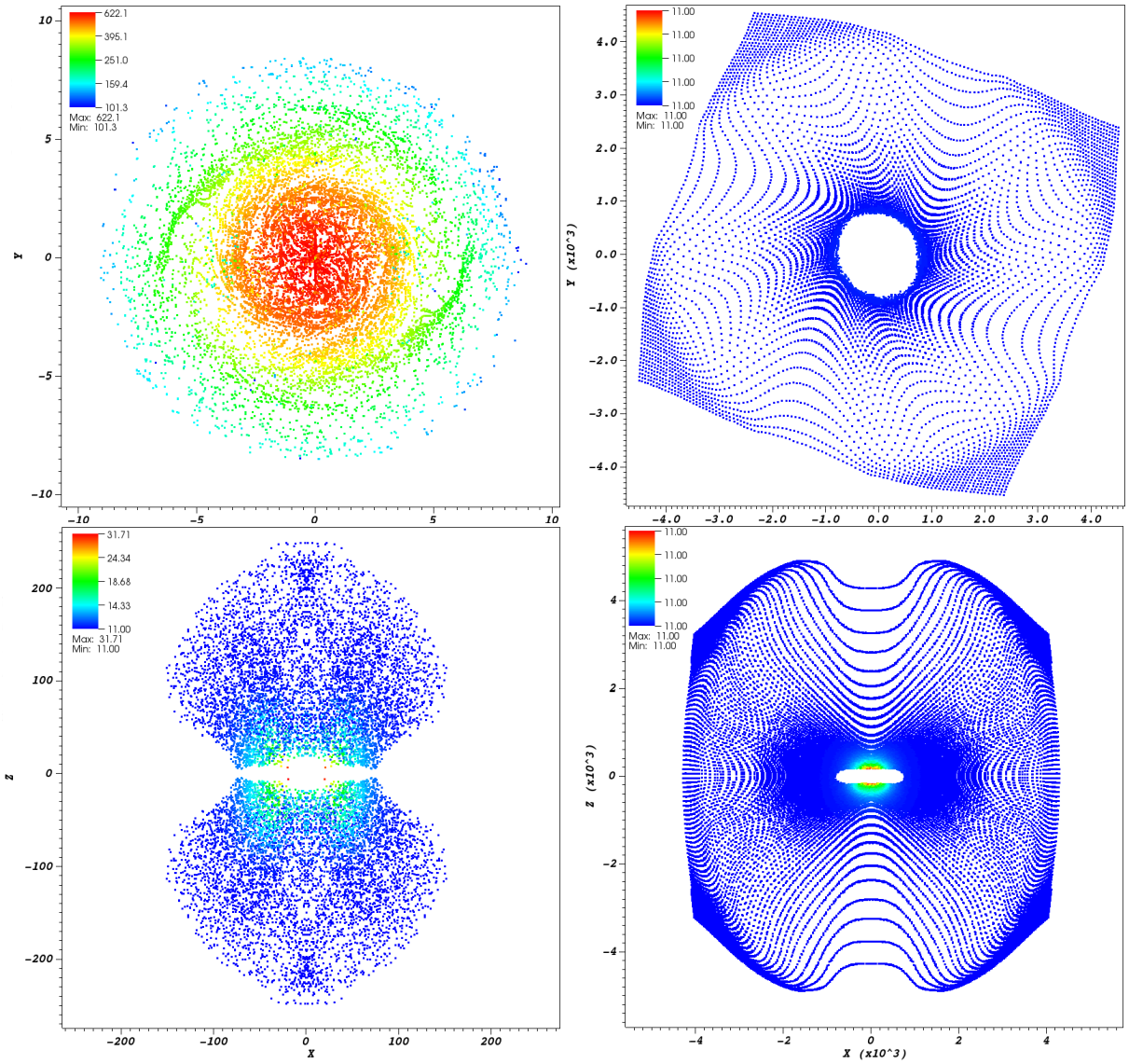



**Figure 5.7** – Température (en K) du cœur central (en haut à gauche), des flots bipolaires (en bas à gauche) et de l'enveloppe (à droite). Vue dans le plan (xOy) (en haut), et vue dans le plan (xOz) (en bas). Les distances sont en U.A.. Les deux figures de droite sont des coupes d'une épaisseur de 200 U.A.. On y discerne une cavité centrale correspondant aux particules sélectionnées pour les autres composantes (cœur central, disque, flots et «pseudo-disque»). Le motif composé de courbes est le vestige de la répartition uniforme initiale des particules. Il n'est visible qu'à l'échelle de l'enveloppe.

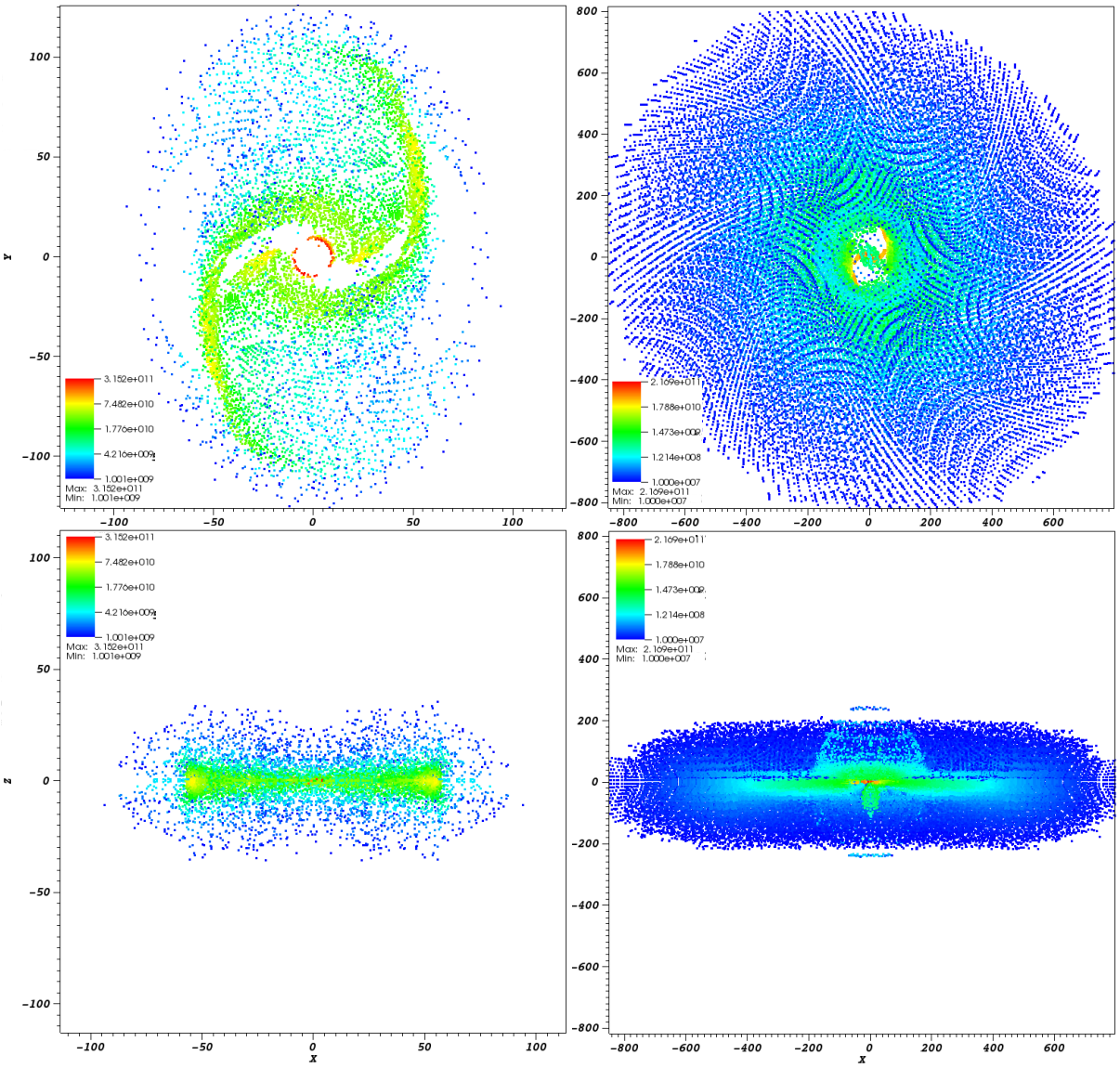



**Figure 5.8** – Densité (en $cm^{-3}$) du disque (à gauche) et du «pseudo-disque» (à droite). Vue dans le plan (xOy) (en haut), et vue dans le plan (xOz) (en bas). Les distances sont en U.A.. L'apparente dissymétrie de la densité du «pseudo-disque» vue par la tranche (en bas à droite) provient de la représentation : les couleurs des points sont plus ou moins superposées. Une analyse en 3D sous différents angles ne montre en réalité aucune dissymétrie.

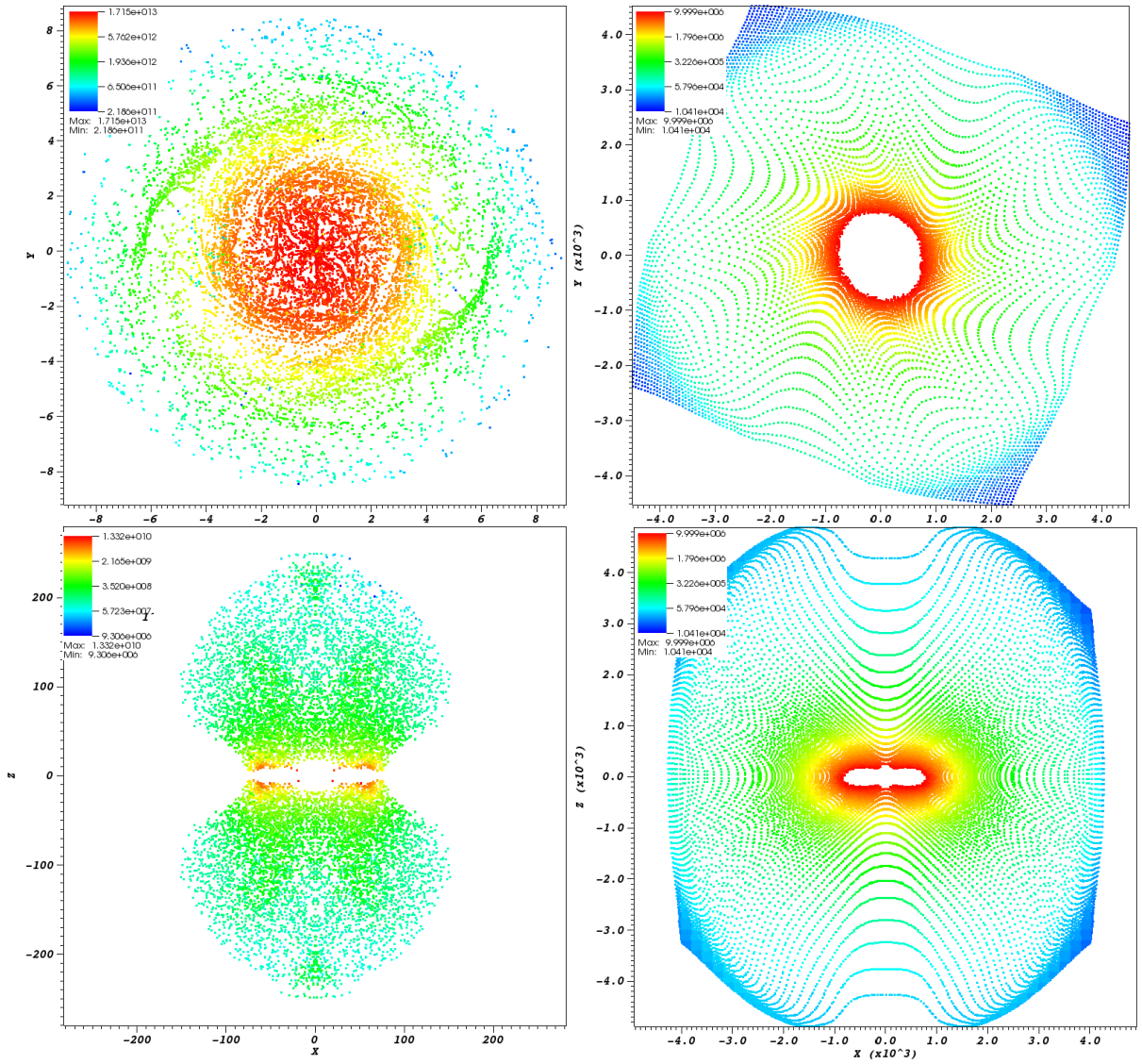



**Figure 5.9** – Densité (en $cm^{-3}$) du cœur central (en haut à gauche), des flots bipolaires (en bas à gauche) et de l'enveloppe (à droite). Vue dans le plan (xOy) (en haut), et vue dans le plan (xOz) (en bas). Les distances sont en U.A.. Les deux figures de droite sont des coupes d'une épaisseur de 200 U.A..

### Composantes des modèles MU2, MU200 et MU10Θ45

En annexe G.1 sont données des cartes de température et de densité des différentes composantes des modèles MU2, MU200 et MU10Θ45.

**Cœur central** Le cœur central des différents modèles sont de tailles similaires. A noter cependant l'existence de plusieurs cœurs pour le modèle MU200, due à la présence de fragmentation en raison du faible champ magnétique. Les conditions en température et en densité sont proches, excepté pour le modèle MU10Θ45 qui possède un cœur plus chaud et plus dense. La raison vient du temps de simulation : nous avons laissé évoluer ce système légèrement plus longtemps (2000 ans de plus que le modèle MU10). Les temps d'intégration des autres modèles (où $\Theta = 0$) ont été raccourcis de quelques milliers d'année, à cause d'un phénomène vu aux temps finaux des simulations. Quatre «trous» en densité apparaissent, de quelques dizaines d'unités astronomiques, de part et d'autre du cœur central dans une disposition tout à fait symétrique. Nous pensons que ces «trous» sont artificiels et sont dus à une très forte pression magnétique, sans toutefois avoir clairement identifié leurs origines. Nous avons donc choisi d'arrêter les simulations `RAMSES` juste avant l'apparition de ce phénomène, ce qui en terme de temps d'intégration reste minoritaire (arrêt à 37000 ans au lieu de 39000 ans pour le modèle MU10).

**Disque** Le modèle MU2 ne possède pas de disque à cause du fort champ magnétique. Pour le modèle MU200, un petit disque est observé autour du cœur central d'environ 40 U.A. de rayon. Le disque du modèle MU10Θ45 est plus grand que celui du modèle MU10 (son rayon externe est d'environ 190 U.A.), et a une forme plus complexe (en biais par rapport à l'axe (Oz), si l'on peut dire en forme de «chips»). Il est aussi en moyenne plus chaud (à 24 K, contre 17 K pour le modèle MU10).

**«Pseudo-disque»** Notons que le modèle MU2 possède un très grand «pseudo-disque» : un rayon intérieur de 10 U.A. et un rayon extérieur de 1500 U.A.. C'est pour ce modèle que les températures et densités extrêmes de cette composante sont les plus importantes, car le «pseudo-disque» est au plus près du cœur central. Les densités et températures moyennes pour les différents modèles sont proches (11 à 14 K et $8 \times 10^7$ à $3 \times 10^8$ cm$^{-3}$).

**Flots bipolaires** Le modèle MU2 possède les flots les plus puissants, avec une vitesse d'environ 4 km.s$^{-1}$, à cause du fort champ magnétique. Les températures moyennes pour les différents modèles sont proches (12 à 14 K). La gamme de densité pour MU2 est plus large, variant de $8 \times 10^5$ à $6 \times 10^{11}$ cm$^{-3}$. La gamme de température pour MU10Θ45 est plus large (11 à 291 K), probablement à cause du cœur central plus chaud. Le modèle MU200 ne possède pas de flots à cause de sont faible champ magnétique.

**Enveloppe** Les enveloppes de tous les modèles sont similaires. Elles sont froides (11 K) et leur densité moyenne varie entre $9 \times 10^4$ et $10^5$ cm$^{-3}$.

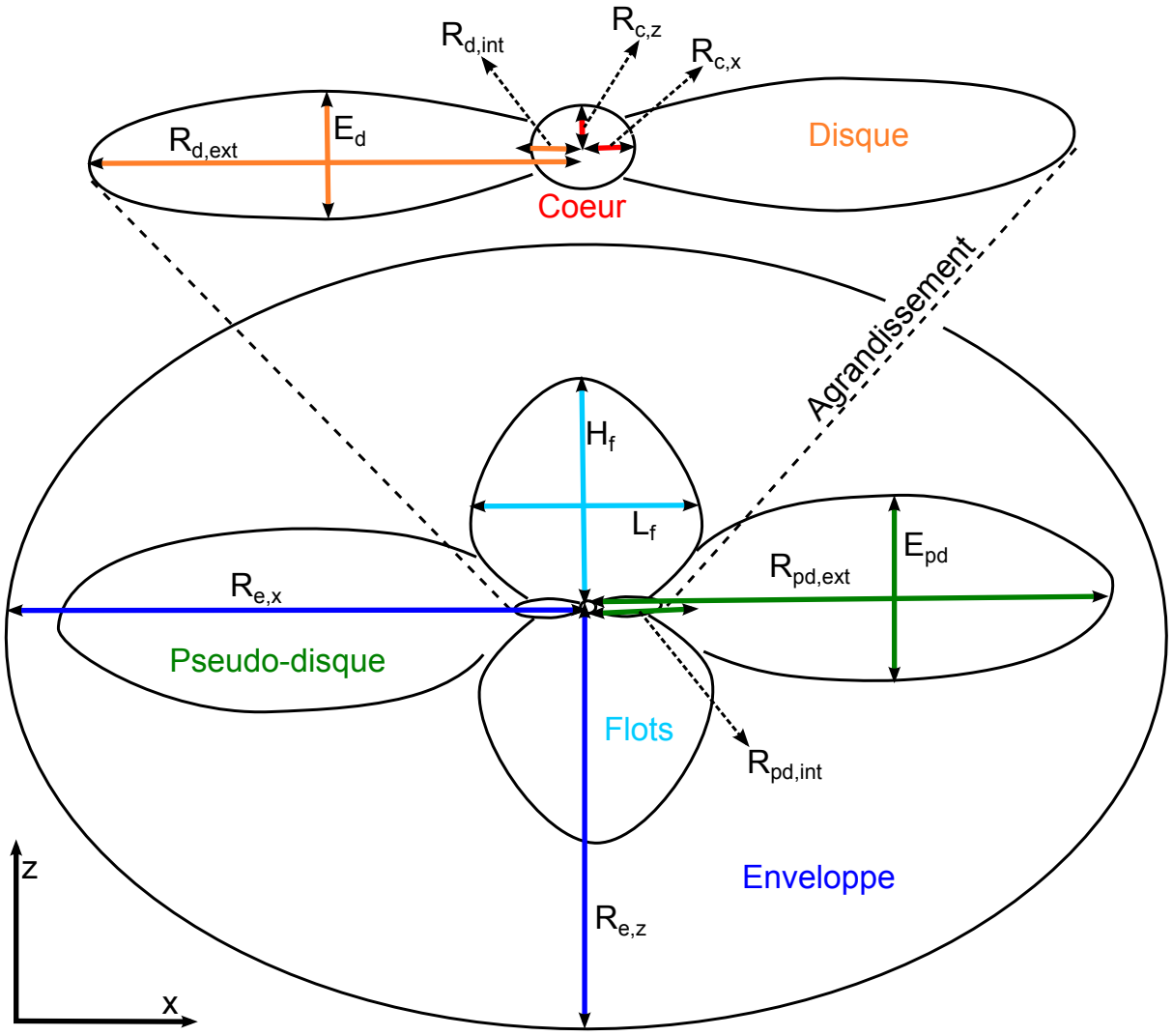



**Figure 5.10** – Vue schématique des différentes composantes du cœur dense. $R_{c,x}$ et $R_{c,z}$ sont les rayons selon l'axe x et l'axe z du cœur central. $H_f$ et $L_f$ sont la hauteur et la largeur des flots bipolaires. $R_{d,int}$, $R_{d,ext}$ et $E_d$ sont les rayons intérieur et extérieur et l'épaisseur du disque. $R_{pd,int}$, $R_{pd,ext}$ et $E_{pd}$ sont les rayons intérieur et extérieur et l'épaisseur du «pseudo-disque». $R_{e,x}$ et $R_{e,z}$ sont les rayons selon l'axe x et l'axe z de l'enveloppe. Les valeurs de ces dimensions sont données en table 5.3.

| Modèle | Cœur central $R_{c,x}$ | $R_{c,z}$ | Flots bipolaires $H_f$ | $L_f$ | Disque $R_{d,int}$ | $R_{d,ext}$ | $E_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MU10 | 8 | 6 | 250 | 300 | 9 | 90 - 120 [a] | 60 |
| MU2 | 10 | 3 | 400 | 350 | | | |
| MU200 | 6 (8) [b] | 5 (6) | | | 6 | 40 | 40 |
| MU10Θ45 | 9 | 7 | 460 | 500 | 10 | 190 | 180 |

| Modèle | Pseudo - disque $R_{pd,int}$ | $R_{pd,ext}$ | $E_{pd}$ | Enveloppe $R_{e,x}$ | $R_{e,z}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| MU10 | 60 - 110 | 800 | 400 | 5000 | 4500 |
| MU2 | 10 | 1500 | 400 | 4500 | 4400 |
| MU200 | 40 | 700 | 300 | 5500 | 5000 |
| MU10Θ45 | 60 - 80 | 600 | 600 | 5000 | 4500 |

*a.* minimum - maximum
*b.* rayon des «autres coeurs» (fragmentation présente) entre parenthèses

**Table 5.3** – Mensurations (en U.A.) des différentes composantes des modèles associées à la figure 5.10.

| Modèle | Cœur central | Flots bipolaires | Disque | Pseudo-disque | Enveloppe |
|---|---|---|---|---|---|
| MU10 | 101 [a] - 622 [b] | 11 - 31 | 11 - 119 | 11 - 98 | 11 - 11 |
| | 431 [c] | 12 | 17 | 11 | 11 |
| | 2(11) [d] - 2(13) [e] | 3(7) - 1(10) | 1(9) - 3(11) | 1(7) - 2(11) | 1(4) - 1(7) |
| | 7(12) [f] | 3(8) | 1(10) | 1(8) | 1(5) |
| MU2 | 102 - 529 | 11 - 136 | | 11 - 234 | 11 - 12 |
| | 377 | 13 | | 11 | 11 |
| | 5(11) - 2(13) | 8(5) - 6(11) | | 1(7) - 2(12) | 1(4) - 1(7) |
| | 8(12) | 7(6) | | 1(8) | 1(5) |
| MU200 | 100 - 517 | | 11 - 240 | 11 - 198 | 11 - 11 |
| | 319 | | 34 | 14 | 11 |
| | 2(11) - 1(13) | | 1(9) - 3(12) | 1(7) - 2(12) | 2(4) - 1(7) |
| | 5(12) | | 4(10) | 3(8) | 9(4) |
| MU10Θ45 | 140 - 1332 | 11 - 291 | 12 - 217 | 11 - 66 | 11 - 12 |
| | 1177 | 14 | 24 | 12 | 11 |
| | 5(10) - 8(13) | 1(7) - 4(11) | 1(9) - 2(11) | 1(7) - 6(9) | 1(4) - 1(7) |
| | 5(13) | 2(8) | 4(9) | 8(7) | 9(4) |

*a.* température minimale
*b.* température maximale
*c.* moyenne sur le nombre de particules sélectionnées pour la composante
*d.* densité minimale ; $a(b)$ se lit $a \times 10^b$
*e.* densité maximale
*f.* moyenne sur le nombre de particules sélectionnées pour la composante

**Table 5.4** – Moyennes et gammes de température (en K) et de densité (de $H_2$, en $cm^{-3}$) des différentes composantes pour chaque modèle à la fin des simulations. Pour un modèle donné, les $1^{\text{ère}}$, $2^{\text{ième}}$, $3^{\text{ième}}$ et $4^{\text{ième}}$ lignes donnent respectivement les températures minimale et maximale, la température moyenne, les densités minimale et maximale et la densité moyenne de la composante. Les moyennes présentées dans ce tableau sont les moyennes du logarithme des températures $T(p)$ et des densités $n(p)$ des particules $p$ constituant une composante donnée : les nombres affichés sont donc $10\hat{}\left(\sum_{p=1}^{N} \frac{1}{N} \log T(p)\right)$ et $10\hat{}\left(\sum_{p=1}^{N} \frac{1}{N} \log n(p)\right)$, où $N$ est le nombre total de particules constituant une composante donnée.

### 5.2.3 L'histoire passée de la matière constituant les différentes composantes

Dans la section précédente, nous avons regardé l'état de la matière à un instant donné, plus précisément au temps final. Dans cette section, nous allons voir quelle a été l'évolution de cette matière, en terme de température et de densité, depuis le début de l'effondrement jusqu'à la formation du premier cœur de Larson. Je présente ici les résultats du modèle MU10. Les résultats des autres modèles se trouvent en annexe G.2.

La figure 5.11 présente l'histoire moyenne (en terme de température et de densité) de la matière qui compose à la fin de la simulation les différentes composantes. Comme l'évolution est au départ lente puis s'accélère relativement tardivement, j'ai représenté la température et la densité en fonction du temps par rapport au temps final de la simulation. D'un point de vue général, on peut dire que l'histoire de la matière dépend des composantes : la matière qui composera le cœur monte bien plus en température et en densité que celle des autres composantes ; au contraire, les conditions physiques de la matière qui constituera l'enveloppe n'évoluent pas au cours du temps. Nous avons là les deux cas extrêmes. La matière du disque, celle du «pseudo-disque» et celle des flots ont des histoires passées relativement plus proches, sans pour autant être identiques. La densité de la matière du disque augmente plus vite que celle du «pseudo-disque» et celle des flots, pour atteindre une valeur maximale 10 à 100 fois supérieure à celles des deux autres composantes. La température moyenne du disque augmente aussi un peu plus. La matière du «pseudo-disque» et celle des flots ont l'histoire passée la plus proche. On remarque cependant une petite caractéristique qui différencie l'histoire des flots par rapport à l'histoire de la matière des autres composantes : l'existence d'un léger pic en densité environ 600 ans avant la fin. Cette augmentation suivie d'une diminution doit probablement correspondre au passage d'une partie de la matière dans des zones proches du plan médian ($z = 0$) où la densité est élevée, suivi de l'éloignement de cette matière de part et d'autre du cœur central où la densité est plus faible.

On remarque une autre tendance générale : la densité augmente progressivement au cours du temps, alors que la température reste très basse et n'augmente qu'environ 1000 ans avant la fin de la simulation. Ceci peut se comprendre en regardant les cartes de densité et de température du système (de la figure 5.6 à la figure 5.9) : l'élévation de la température est très localisée (au centre du système) et le reste de la matière est essentiellement froid, alors que des variations en densité sont visibles à plus grande échelle spatiale.

La figure 5.12 présente la répartition des températures et des densités des particules pour les différentes composantes, à la fin de la simulation (correspondant au temps $t - t_{final} = 10^0$ ans de la figure 5.11). La figure 5.13 présente la répartition de ces mêmes variables (pour la même sélection de particules) à un temps antérieur, 1000 ans avant la fin de la simulation (donc correspondant au temps $t - t_{final} = 10^3$ ans de la figure 5.11). Cette dernière figure permet d'avoir une information sur l'état passé des particules composant au final les différentes composantes. Ces figures permettent de vérifier s'il existe plusieurs populations pour une composante donnée et une variable donnée (c'est le cas par exemple en figure 5.13 où la densité des particules qui composeront le cœur forme trois populations), et permettent d'avoir une information sur la pertinence de la moyenne présentée en figure 5.11. Par exemple, la moyenne de la température et de la densité rencontrées dans

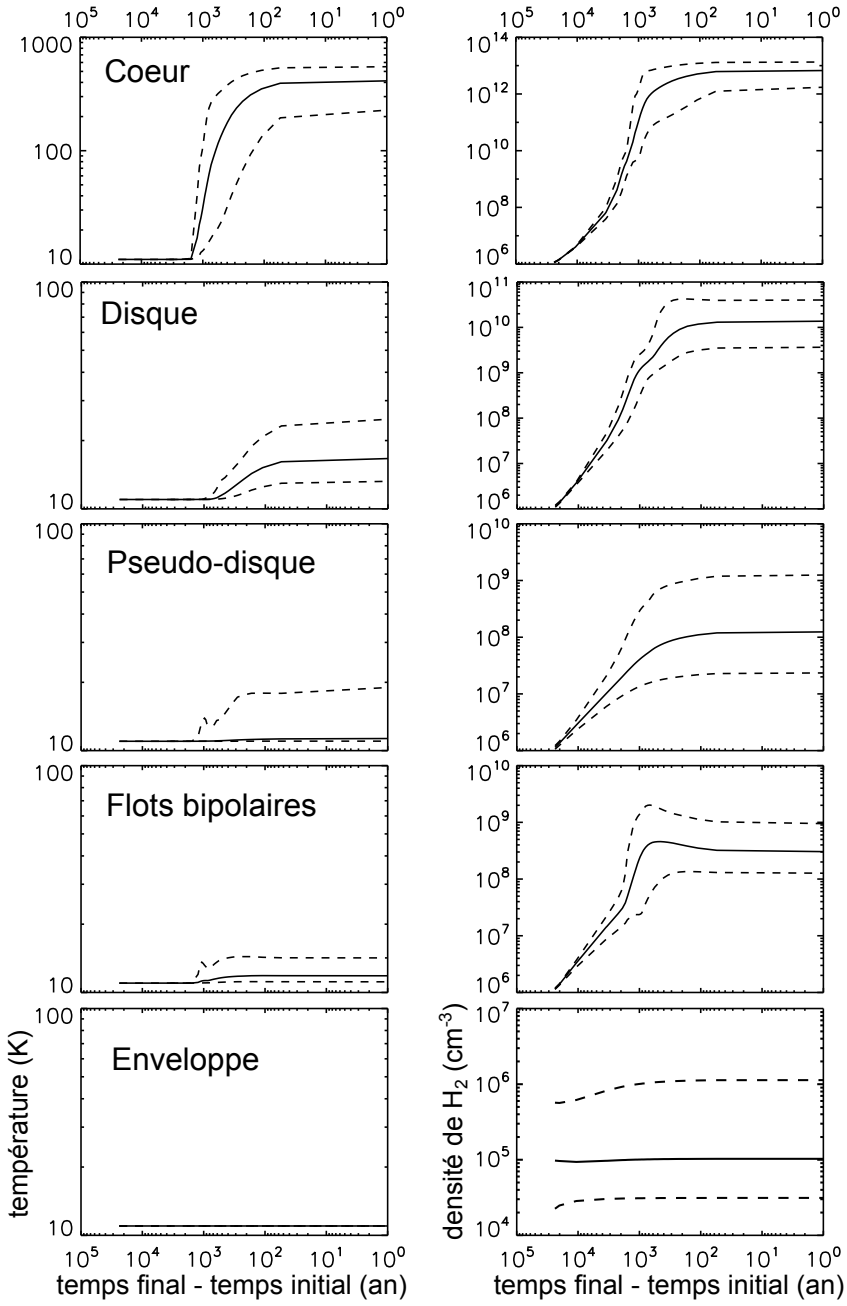



**Figure 5.11** – Evolution passée de la moyenne du logarithme de la température (à gauche, en K) et de la moyenne du logarithme de la densité (à droite, en $\mathrm{cm}^{-3}$) de la matière (en trait plein), matière qui constitue une composante donnée au temps final de la simulation. Modèle MU10. L'axe des abscisses indique le temps final $t_{final}$ (en année) soustrait au temps $t$ (c'est-à-dire $t - t_{final}$, avec $t_{final} = 3.7 \times 10^4$ ans). Les courbes en pointillés indiquent l'écart-type autour de la moyenne $\sigma(t) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(X_i(t) - \langle X(t)\rangle\right)^2}$, avec $\langle X(t)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} X_i(t)$ la moyenne sur les particules $i$ de la densité $X \equiv n$ et de la température $X \equiv T$. $N$ est le nombre total de particules d'une composante donnée. La distribution de la variable $X$ n'est pas centrée sur sa moyenne (voir figure 5.12), donc un écart-type différent est calculé pour les variables supérieures ($\sigma_+$) et celles inférieures ($\sigma_-$) à la valeur moyenne : $\sigma_+(t) = \sigma(t)$ pour $X_i(t) - \langle X(t)\rangle \geq 0$ et $\sigma_-(t) = \sigma(t)$ pour $X_i(t) - \langle X(t)\rangle < 0$.

les flots reflète bien les populations au temps final et 1000 ans auparavant. Par contre, la

densité moyenne de la matière constituant le cœur ne reflète pas très bien les conditions rencontrées, car nous voyons que 1000 ans avant la fin, trois populations ressortent bien qu'elles soient décrites par une seule et même moyenne. Cet exemple montre les limites d'utilisation des histoires moyennes en densité et température.

Si nous regardons d'un peu plus prés l'histogramme de la densité de la matière composant le disque (figure 5.12), nous voyons une quasi-équipartition (de $10^9$ à $10^{11}$ cm$^{-3}$) auquel se superpose un pic à $10^{10.6} = 4 \times 10^{10}$ cm$^{-3}$. Le pic en taille de population correspond à la zone des bras spiraux du disque, où le nombre de particules se trouve être plus important. On voit aussi un pic de population dans le disque pour une température entre 11 et 17 K. Ces deux pics (température et densité) ne correspondent pas à la même population : la population du pic en température ne correspond pas à une densité particulière, mais au contraire «se répartie» de façon plus ou moins uniforme en terme de valeurs de densité.

La répartition de la population du pseudo-disque est elle aussi divisée plus ou moins en deux zones : un pic vers $10^9$ cm$^{-3}$ et un autre plus important à $10^7$ cm$^{-3}$. Ce genre de répartition laisse suggérer que plusieurs histoires moyennes seraient probablement mieux adaptées dans certains cas pour décrire l'histoire de la matière d'une composante donnée. Chaque histoire moyenne correspondrait à une région d'une composante donnée.

En remontant le temps jusqu'à 1000 ans avant la fin de la simulation, on voit que les températures sont majoritairement basses pour toutes les composantes, et les populations des valeurs prises par les densités sont relativement similaires en terme de profil à leur état final (mais ne sont bien sûr pas centrées sur les même valeurs). Notons cependant une différence pour le cœur, comme cité plus haut. Les trois populations en densité correspondent en fait à trois régions différentes du système : la population dont la densité est entre $10^{12}$ et $10^{13}$ cm$^{-3}$ correspond à la matière déjà présente au sein du cœur central (en formation) 1000 ans avant la fin de la simulation. Les températures associées s'étalent entre quelques dizaines de kelvin et environ 200 K. La population vers $10^{11.4} = 2.5 \times 10^{11}$ cm$^{-3}$ correspond à de la matière contenue dans la partie interne (en terme de rayon) du disque et qui va être accrétée par le cœur. La température de cette population correspond au petit pic en population vers 20 K. Enfin, le pic de population à plus basse densité ($10^{9.6} = 4 \times 10^9$ cm$^{-3}$) correspond à la matière présente dans la partie externe de la région précédente, avec une température d'environ 11-12 K.

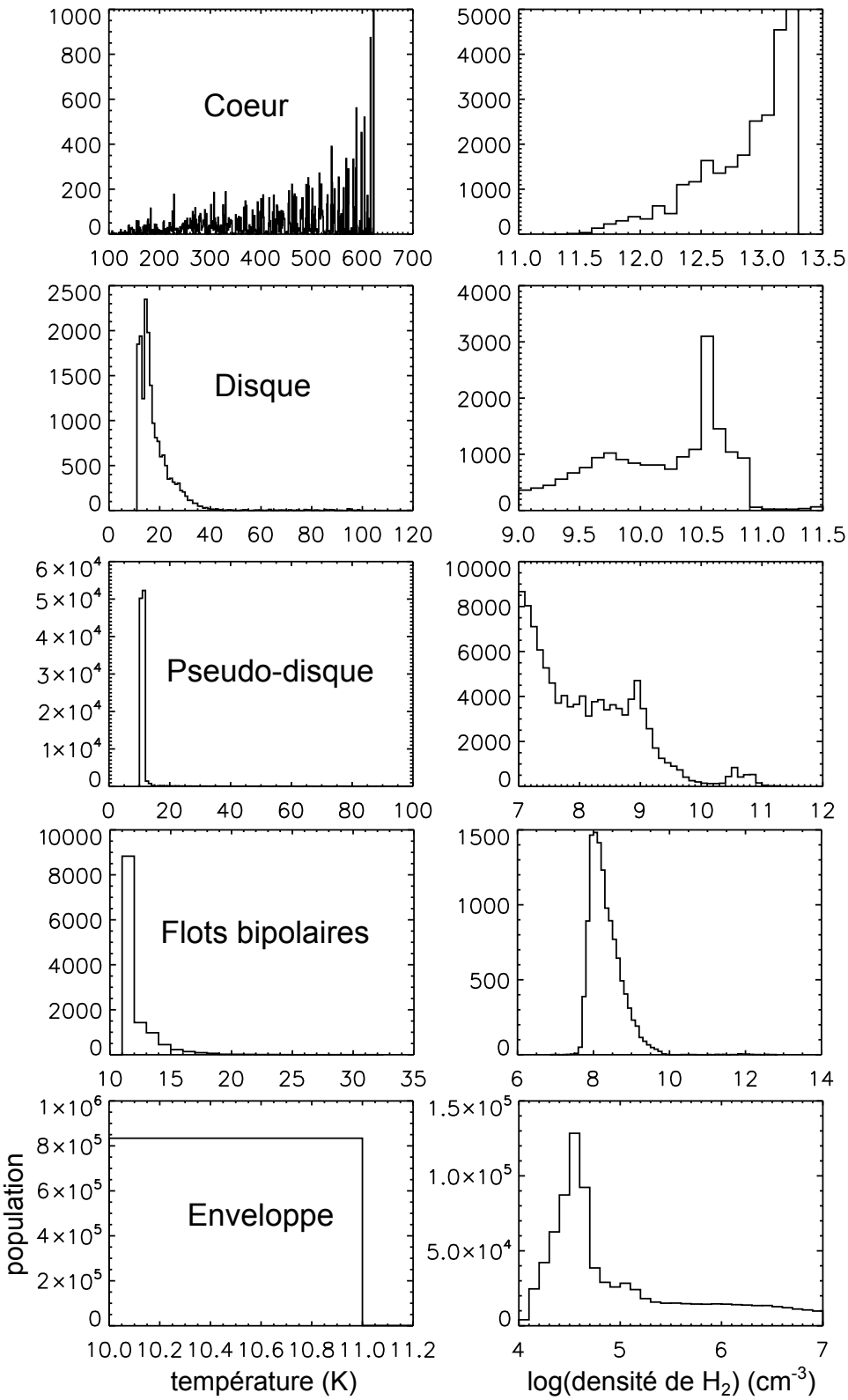



**Figure 5.12** – Distribution de la température (en K, à gauche) et du logarithme de la densité (en $cm^{-3}$, à droite) au temps final de la simulation $t_{final}$, pour les différentes composantes. Modèle MU10. L'axe des ordonnées indique le nombre de particules sélectionnées, appartenant à la composante donnée. La moyenne et l'écart-type correspondants peuvent être vus en figure 5.11, pour $t - t_{final} = 10^0$ ans.

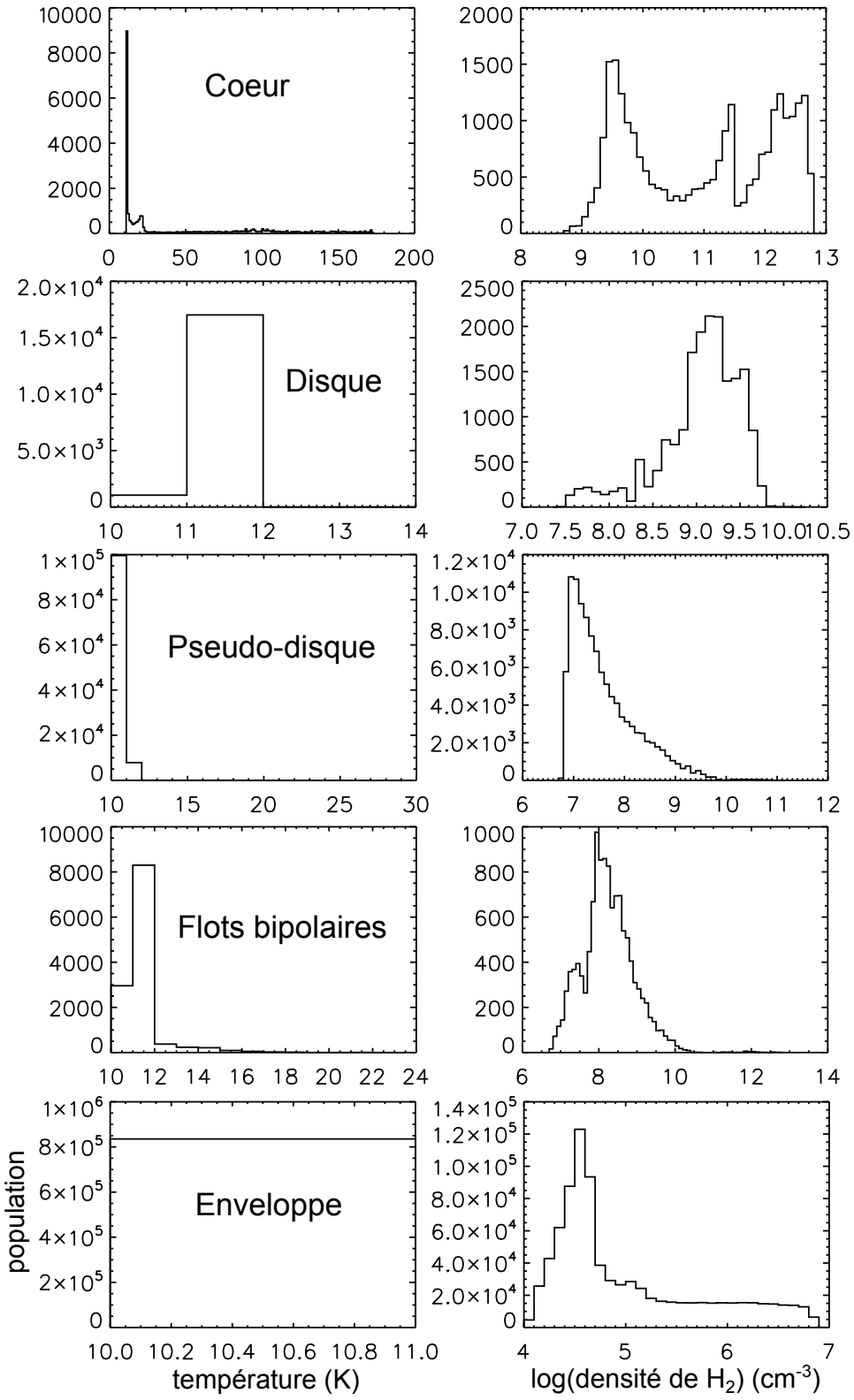



**Figure 5.13** – Même légende que celle de la figure 5.12, mais 1000 ans avant la fin de la simulation. La moyenne et l'écart-type correspondants peuvent être vus en figure 5.11, pour $t - t_{final} = 10^3$ ans. Cette figure indique l'état de la même matière que celle présentée en figure 5.12, 1000 ans avant de constituer les différentes composantes. Elle ne donne donc pas d'information sur l'état d'une composante donnée 1000 ans avant, mais donne une information l'état passé de la matière constituant ces composantes au temps final de la simulation.

## 5.3 Composition et évolution chimique de la matière

Avant d'étudier la composition chimique des différentes composantes du cœur dense, voyons les tendances générales de cette composition sur l'ensemble de l'objet.

La figure 5.14 présente l'abondance de CO en fonction de la distance au cœur central, dans le plan équatorial du système (c'est-à-dire que toutes les particules pour lesquelles $|z| < 10$ U.A. sont sélectionnées), à la fin de la simulation (modèle MU10) lorsque le cœur central, le jeune disque, le «pseudo-disque» et les flots sont présents. La température et la densité de $H_2$ sont aussi présentées afin de pouvoir vérifier s'il existe des corrélations entre les conditions physiques et la composition chimique.

On constate une tendance générale sur la forme des courbes d'abondances. Pour la majorité des espèces chimiques, on observe une diminution constante (en logarithme) de l'abondance en phase gazeuse au fur et à mesure que la distance au centre du cœur central diminue, jusqu'à un rayon particulier variable selon l'espèce (quelques dizaines d'unités astronomiques pour la molécule CO), pour lequel cette abondance augmente brusquement. En parallèle, l'abondance à la surface des grains est plus ou moins constante et supérieure à l'abondance en phase gazeuse, de l'enveloppe jusqu'à ce même rayon particulier, puis chute brutalement.

Deux phénomènes expliquent cette tendance générale : l'adsorption des espèces gazeuses à la surface des grains et la désorption thermique de cette surface. Le premier permet d'augmenter l'abondance à la surface des grains et de diminuer l'abondance en phase gazeuse, tandis que le second a l'effet inverse. L'adsorption dépend essentiellement de la densité du milieu (équation 2.8), et la désorption thermique dépend fortement de la température de surface des grains (équation 2.11). Partons des grands rayons, et rapprochons nous vers le cœur central. La densité augmente lorsque le rayon diminue, avec une température fixe (11 K), ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de rencontres entre le gaz et les grains et donc le taux d'adsorption. L'abondance de CO en phase gaz diminue avec le rayon, au profit d'une augmentation de l'abondance à la surface des grains (non visible sur la figure 5.14 car l'abondance des glaces est déjà bien plus importante que celle en phase gazeuse). Un minimum en abondance phase gazeuse est observé pour un rayon d'environ 60 U.A.. A ce rayon, on observe une disparité dans l'abondance de CO(gaz) de deux ordres de grandeur. Cela vient de la présence de bras spiraux où la densité est plus importante que dans le reste du disque (pouvant atteindre un facteur cent de différence). Vers un rayon de 20 U.A., le monoxyde de carbone passe en phase gazeuse à cause de l'augmentation de température. L'abondance en phase gazeuse augmente brusquement tandis que celle à la surface des grains chute également. Les tables 5.5 et 5.6 indiquent les temps caractéristiques de désorption et d'adsorption. On voit qu'à 10 K, le temps de désorption thermique est bien supérieur à celui d'adsorption, donc l'adsorption de CO(gaz) n'est pas compensée par la désorption de CO(grain). Jusqu'à environ 150 U.A., le temps d'adsorption est de plus en plus faible tout en étant inférieur au temps de désorption : l'adsorption est de plus en plus efficace sans que la désorption thermique ne puisse contrer cela. Le taux de désorption varie selon $\exp(-1/T)$ donc est très sensible à la température. A partir d'environ 25 K, la désorption devient efficace et désorbe tout le CO de la surface des grains. Notons que la désorption par les rayons cosmiques joue sur une échelle de temps plus grande que l'échelle de temps de désorption thermique lorsque la température approche et dépasse 20 K pour CO, donc est relativement peu influente (pour CO, le

temps caractéristique de désorption par les rayons cosmiques $1/k_{crd}$ (équation 2.13) est de l'ordre de $10^6$ ans).

Le rayon auquel une espèce donnée va désorber va dépendre aussi de l'énergie d'adsorption. Par exemple $H_2CO$, qui possède une énergie d'adsorption sur la glace d'eau de 2050 K, désorbe à un rayon d'environ 10 U.A., contrairement à CO qui possède une énergie d'adsorption de 1150 K [xv] et qui passe en phase gazeuse à partir d'environ 20 U.A..

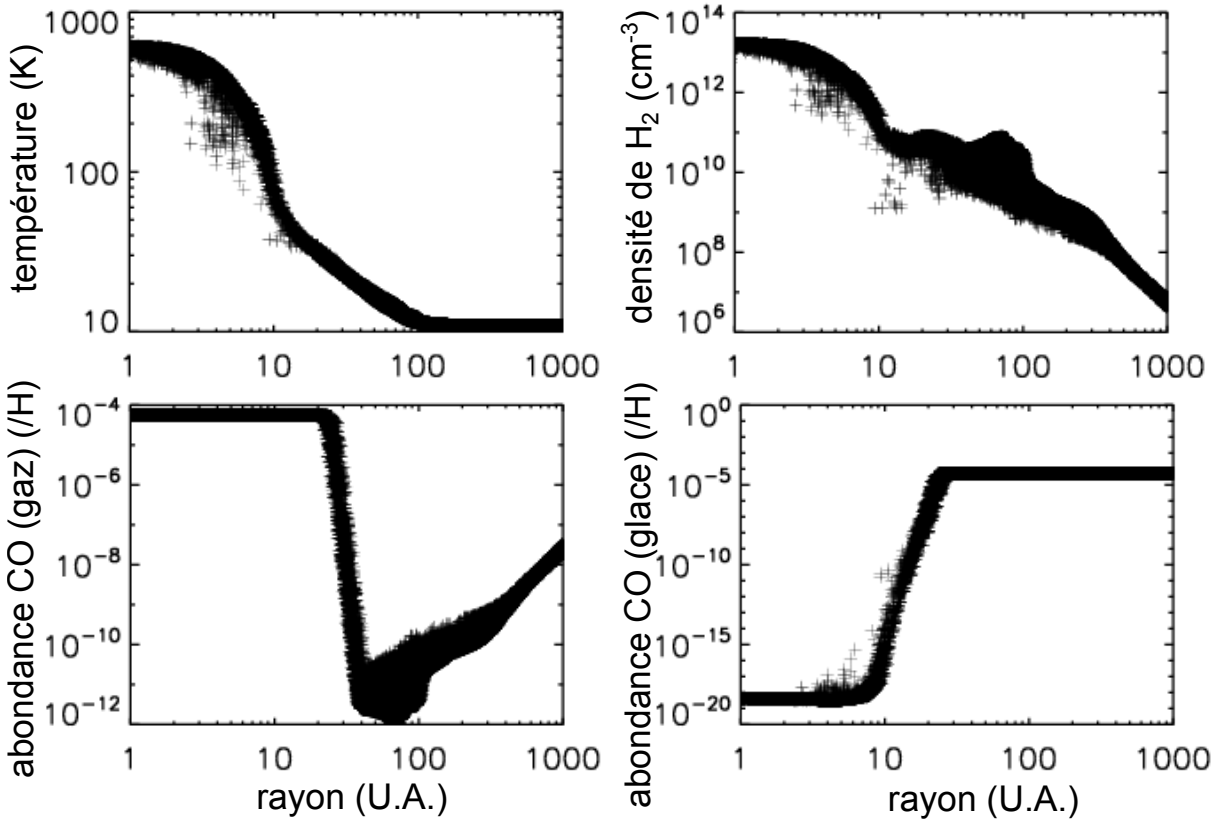



**Figure 5.14** – Température (en haut à gauche, en K) et densité (de $H_2$, en haut à droite, en $cm^{-3}$) des particules appartenant au plan équatorial d'une épaisseur de 20 U.A. (région où $|z| < 10$ U.A.) en fonction du rayon équatorial (U.A.), à la fin de la simulation. Modèle MU10. Abondances, par rapport à H, de CO en phase gazeuse (en bas à gauche) et à la surface des grains (en bas à droite) en fonction du rayon équatorial, associées aux particules citées précédemment.

xv. Valeurs des énergies d'adsorption utilisées pour les simulations avec Nautilus.

| Température des grains $T_d$ (K) | Temps de désorption thermique $t_{evap}(T_d)$ de CO |
|---|---|
| 10 | $2 \times 10^{30}$ ans |
| 20 | $3 \times 10^{5}$ ans |
| 25 | 3 ans |
| 30 | 12 h |
| 35 | 3 min |
| 40 | 3 s |

**Table 5.5** – Temps caractéristiques de désorption thermique ($t_{evap} = 1/k_{evap}$, voir équations 2.11 et 2.20) du monoxyde de carbone CO de la surface des grains de poussière, en fonction de la température des grains.

| Température du gaz $T$ (K) | Densité du gaz $n_{H_2}$ (cm$^{-3}$) | Temps d'adsorption $t_{ads}(T, n_{H_2})$ de CO | Rayon équatorial correspondant (U.A.) sur la figure 5.14 |
|---|---|---|---|
| 10 | $10^6$ | $3.6 \times 10^3$ ans | $\sim 1000$ |
| 20 | $10^8$ | 36 ans | $\sim 450$ |
| 25 | $10^9$ | 3.6 ans | $\sim 150$ |
| 30 | $10^{10}$ | 3 mois | $\sim 21$ |
| 35 | $10^{11}$ | 7.6 jours | $\sim 18$ |
| 40 | $10^{11}$ | 6.6 jours | $\sim 15$ |

**Table 5.6** – Temps caractéristiques d'adsorption ($t_{ads} = 1/(k_{acc} n_d)$, voir équation 2.30) du monoxyde de carbone CO de la surface des grains de poussière, en fonction de la température et de la densité du gaz. Chaque valeur du couple ($T$,$n_{H_2}$) correspond à un rayon donné sur la figure 5.14.

### 5.3.1 Composition chimique des différentes composantes du cœur dense

Voyons maintenant l'abondance de chacune des composantes du cœur dense en effondrement, pour le modèle MU10 puis les autres modèles.

Cette étude sur la caractérisation chimique du cœur dense en effondrement est en cours, un article est en préparation (Hincelin, Commerçon, Wakelam et al.). Je ne présente donc dans cette section 5.3.1 que les principaux résultats, sans entrer dans les détails des processus chimiques. Cependant, nous verrons que seulement par des arguments de température et de densité, il est possible de comprendre les tendances générales de ces résultats.

#### MU10

Les figures 5.15 et 5.16 présentent la moyenne du logarithme des abondances [xvi](que je désignerai par commodité «moyenne des abondances» ou «abondance moyenne» dans la suite du manuscrit), par rapport à H, d'une sélection d'espèces chimiques en phase gazeuse (figure 5.15) et à la surface des grains (figure 5.16) avec les abondances maximales et minimales pour les différentes composantes du système : le cœur central, les flots, le disque, le «pseudo-disque» et l'enveloppe.

Le premier résultat est la différence dans la diversité des abondances entre les espèces en phase gazeuse et celles à la surface des grains selon les composantes : pour une espèce chimique donnée, son abondance moyenne à la surface des grains est similaire quelque soit la région du cœur dense (à l'exception du cœur central), alors que son abondance en phase gazeuse peut fortement varier en fonction de la composante. Par exemple, l'abondance moyenne de la glace d'eau est d'environ $5 \times 10^{-5}$ dans les flots, le disque, le «pseudo-disque» et l'enveloppe, alors que son abondance moyenne en phase gazeuse passe de $2 \times 10^{-9}$ dans l'enveloppe à $10^{-16}$ dans le disque. Le milieu est globalement froid (11 K) et dense, donc l'abondance moyenne de glace est importante, d'autant plus grande que les interactions entre le gaz et les grains sont nombreuses (elles augmentent avec la densité). La forte abondance moyenne de glace minimise ses variations relatives avec la densité. Au contraire, l'abondance moyenne en phase gazeuse est plus sensible à la densité du milieu, et l'est relativement plus à cause des faibles abondances en jeu. Notons cependant que pour certaines espèces ($C_2H_2$, $HC_3N$, OCS, $SO_2$ et $N_2$), l'abondance moyenne à la surface des grains est variable selon la composante : OCS présente la plus grande variation, avec une abondance moyenne de $5 \times 10^{-17}$ dans l'enveloppe et une abondance moyenne de $3 \times 10^{-15}$ dans le disque.

Ce premier résultat en amène à un deuxième sur la diversité des abondances en phase gazeuse. Si on regarde d'un peu plus près l'allure des abondances moyennes en phase gazeuse, on observe un même profil quelque soit l'espèce : les abondances moyennes sont maximales dans le cœur (la température est grande, les espèces désorbent), puis on observe une diminution des abondances de plus en plus importante dans l'ordre suivant :

xvi. J'ai utilisé une moyenne du logarithme des abondances et non directement une moyenne des abondances afin de donner un poids plus «équitable» aux valeurs, puisque ces abondances peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur. Voici un exemple. Prenons deux particules pour lesquelles l'abondance d'une espèce est de $10^{-5}$ pour une particule et $10^{-7}$ pour l'autre particule. La moyenne des abondances est de $(10^{-5} + 10^{-7})/2 \approx 10^{-5}$. La moyenne du logarithme des abondances donne : $10^{(-5-7)/2} = 10^{-6}$. La moyenne sur les abondances ne permet pas de bien rendre compte de la disparité des valeurs.

enveloppe, «pseudo-disque», flots puis disque. Autrement dit, les abondances en phase gazeuse sont quasiment toujours minimales dans le disque (une espèce sur les 25 présentées, OCS, voit son abondance légèrement moins grande dans le «pseudo-disque» que dans le disque). On peut expliquer cette tendance avec les conditions physiques moyennes (température et densité) des composantes, reportées en tableau 5.4. Le cœur présente les plus fortes températures, ce qui a pour effet de désorber toutes les espèces. L'enveloppe est la région la plus froide, mais aussi la moins dense : les interactions gaz/grain y sont plus faibles et donc les espèces sont relativement plus présentes en phase gazeuse. En continuant ce raisonnement, c'est-à-dire en regardant la corrélation entre la densité moyenne d'une composante et l'abondance moyenne en phase gazeuse, on voit que plus cette densité est grande, plus l'abondance est faible (tant que la température reste faible).

En ne tenant compte que de ces informations, il est donc possible de différencier le cœur des autres composantes par l'observation de l'abondance des glaces et du gaz. Par contre, l'observation des glaces ne permet pas de facilement différencier le disque, le «pseudo-disque», les flots et l'enveloppe. Cependant, les abondances des espèces en phase gazeuse peuvent être très différentes selon la composante, ce qui est en faveur d'une possible différenciation par les observations.

Notons que je raisonne sur l'abondance moyenne et les conditions physiques moyennes. Mais dans une même composante, comme le disque, des disparités existent au sein même de la composante (voir table 5.4). La région externe du disque est froide et relativement moins dense (11 K et $10^9$ cm$^{-3}$), tandis que la région interne est plus chaude et plus dense (120 K et $10^{11}$ cm$^{-3}$), sans oublier les bras spiraux qui sont une région de surdensité (visibles sur les figures 5.6 à 5.9). Ceci explique au moins en partie les écarts observés entre les minima et les maxima d'abondances des espèces au sein d'une même composante donnée.

### Comparaison avec les autres modèles : MU2, MU200 et MU10Θ45

Cette partie tente d'apporter quelques éléments de réponse à la question suivante : est-il possible théoriquement de différencier d'un point de vue chimique un premier cœur de Larson dont le champ magnétique est fort (modèle MU2) d'un autre cœur où le champ magnétique est plus faible (modèle MU10) ou quasiment inexistant (modèle MU200) ? Pour apporter ces quelques éléments de réponse, je me base sur les abondances moyennes.

Les figures 5.17 à 5.22 présentent les abondances moyennes, pour la même sélection d'espèces que celle présentée en figures 5.15 et 5.16, calculées en phase gazeuse et à la surface des grains pour les trois autres modèles, MU2, MU200 et MU10Θ45, à la fin de la simulation.

Les abondances moyennes des glaces calculées pour les modèles MU10 et MU2 sont très similaires. Il semble donc difficile de pourvoir différencier ces deux cas par l'étude des glaces. On observe cependant un plus grand écart entre les maxima et les minima d'abondance des glaces dans les flots pour le modèle MU2 que le modèle MU10. Par contre, une différence notable apparait dans le gaz. L'abondance moyenne des espèces est globalement plus importante dans les flots du modèle MU2 que celui du modèle MU10, au moins de deux ordres de grandeur pour la plupart des espèces : l'abondance moyenne du CO passe de $4 \times 10^{-10}$ dans les flots du modèle MU10 à $10^{-7}$ dans les flots du modèle MU2, celle de l'eau passe de $3 \times 10^{-14}$ à $8 \times 10^{-11}$, ou encore celle de $H_2CO$ passe de

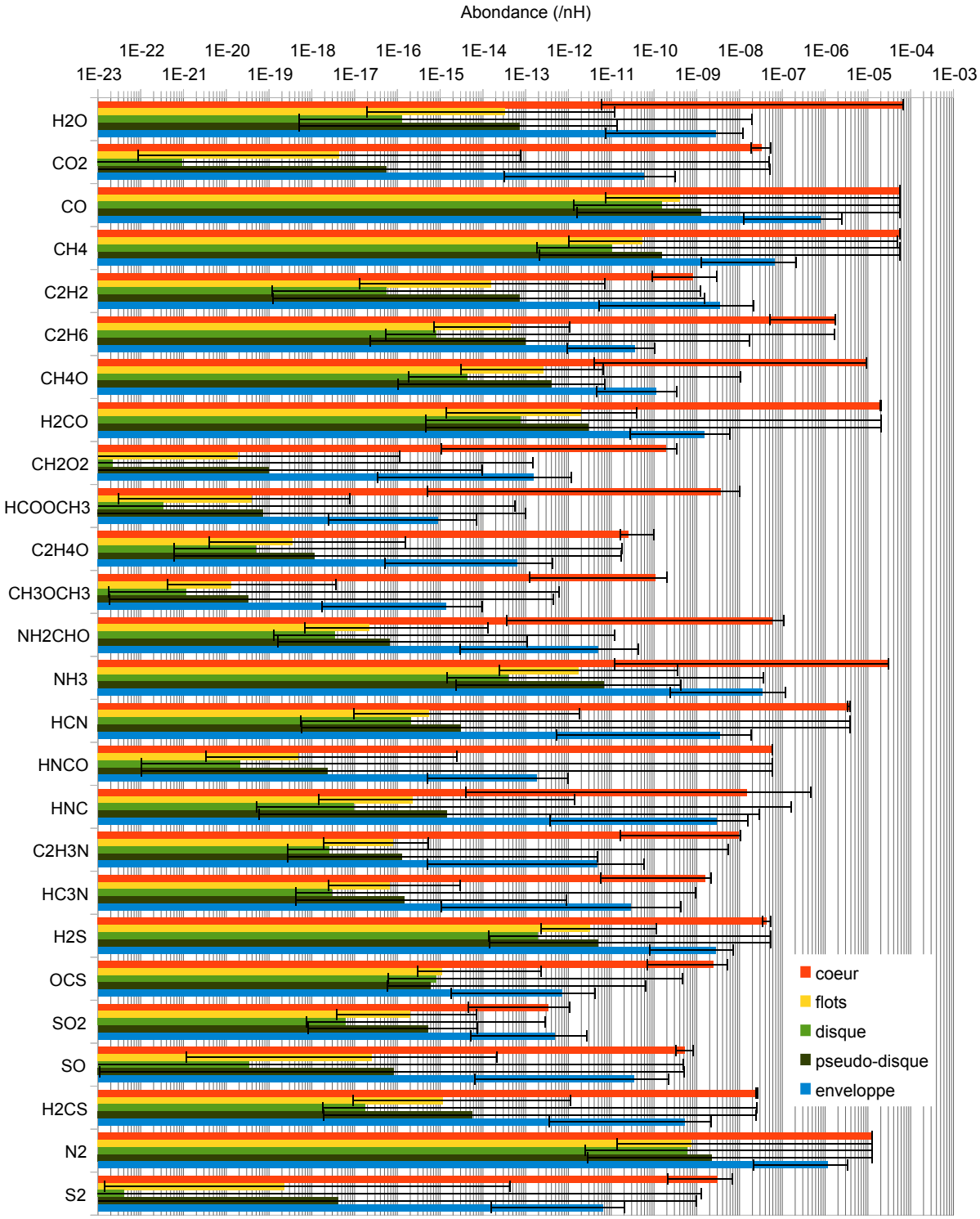



**Figure 5.15** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces de la phase gazeuse appartenant au cœur, aux flots, au disque, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU10. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. CH4O, CH2O2, C2H4O et C2H3N équivalent respectivement à $CH_3OH$, HCOOH, $CH_3CHO$ et $CH_3CN$.

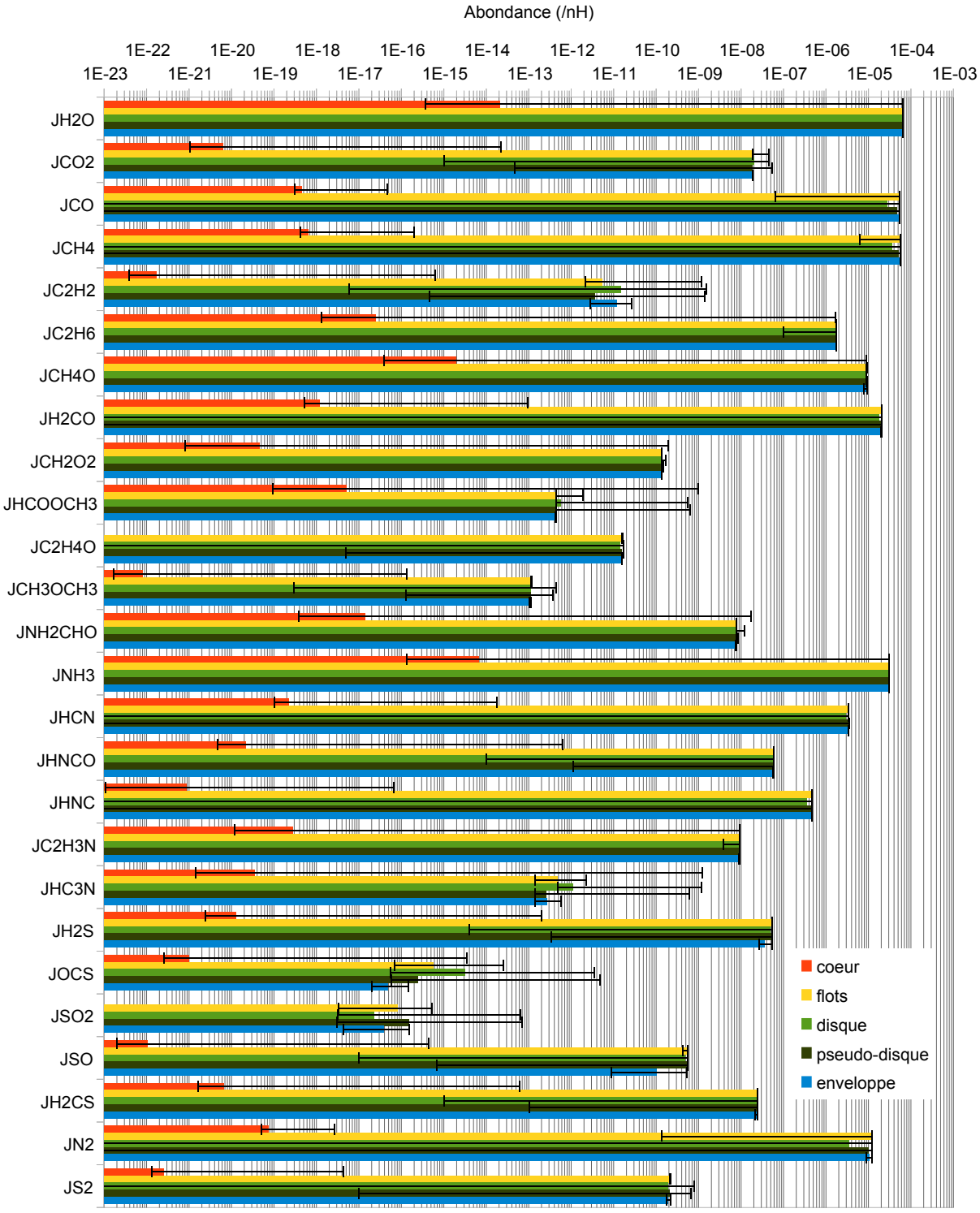



**Figure 5.16** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces à la surface des grains appartenant au cœur, aux flots, au disque, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU10. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. JCH4O, JCH2O2, JC2H4O et JC2H3N équivalent respectivement à $JCH_3OH$, JHCOOH, $JCH_3CHO$ et $JCH_3CN$.

$2 \times 10^{-12}$ à $2 \times 10^{-10}$. L'étude de la phase gazeuse pourrait donc en théorie permettre de différencier ces deux modèles. Les flots du modèle MU2 sont en moyenne légèrement plus chauds (de quelques Kelvins) et moins denses (d'un facteur 40) que les flots du modèle MU10, ce qui peut expliquer les abondances moyennes calculées.

Les abondances des glaces calculées pour le modèle MU200 montrent une plus grande variation selon la composante considérée, pour une espèce donnée. La différence majeure entre le modèle MU200 et les autres provient de la présence de fragmentation. Le cœur central n'est pas unique, mais entouré de «cœurs secondaires» aussi chauds et denses que le cœur central (voir les cartes en annexe G.1). La présence de ces cœurs secondaires augmentent la température moyenne du «disque» et du «pseudo-disque» et a donc tendance à diminuer les abondances des glaces dans ces composantes, par rapport à celle de l'enveloppe. La hausse de ces températures moyennes a par contre comme effet de former plus de méthanoate de méthyle («methyl formate» en anglais) $HCOOCH_3$ sur la surface des grains dans ces composantes qu'avec le modèle MU10, car la diffusion à la surface des grains est amplifiée.

Les abondances moyennes des glaces calculées pour le modèle MU10Θ45 sont similaires à celles du modèle MU10, avec cependant des diminutions de plus d'un ordre de grandeur pour les glaces de CO, $CH_4$, HNC et $N_2$. L'abondance en phase gazeuse dans le disque est par contre augmentée pour toutes les espèces par rapport au disque du modèle MU10, d'un ordre de grandeur pour par exemple $C_2H_6$ à quatre ordre de grandeurs pour par exemple $CO_2$. Le disque du modèle MU10Θ45 est en moyenne plus chaud et moins dense que celui du modèle MU10 (23 contre 17 K et $4 \times 10^9$ contre $10^{10}$), ce qui peut expliquer les différences obtenues. Mais il faut rester prudent sur ces conclusions car le temps d'intégration de la simulation du cas MU10Θ45 est 2000 ans plus long que celui du cas MU10, ce qui est suffisant pour faire passer la température du centre du cœur du modèle MU10Θ45 d'environ 600 K à environ 1300 K. Une comparaison pour des temps identiques entre le modèle MU10 et le modèle MU10Θ45 sera nécessaire pour vérifier l'existence de ces différences d'abondances.

Les abondances moyennes (dans le gaz et à la surface des grains) calculées dans l'enveloppe sont similaires pour les différents modèles, ce qui semble logique puisque les conditions physiques (densité et température) qui y règnent sont indépendantes du modèle considéré. Les maxima et minima d'abondance pour une espèce donnée proviennent des variations en densité entre le bord externe de l'enveloppe (environ $10^4$ cm$^{-3}$) et le bord interne (à $10^7$ cm$^{-3}$).

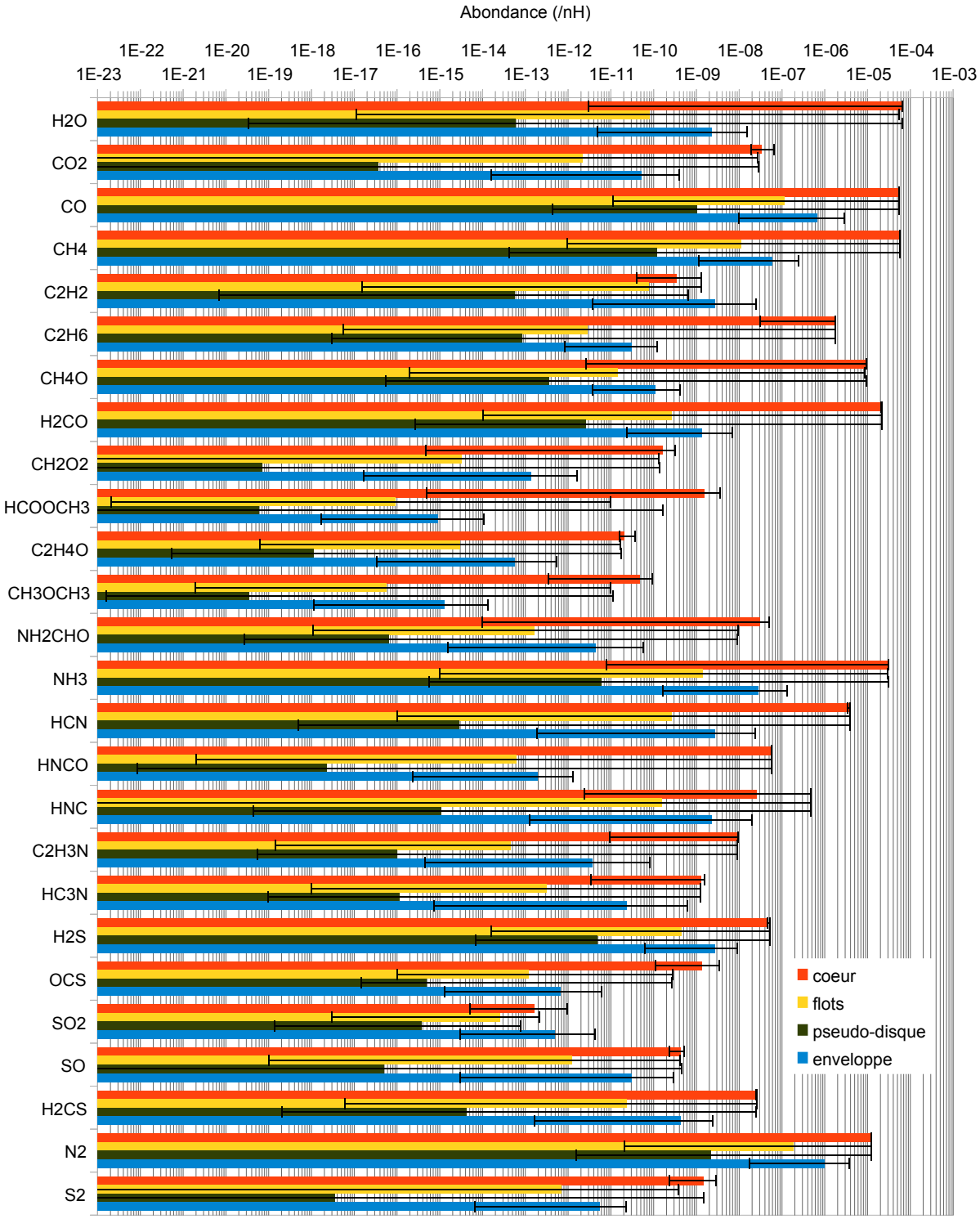



**Figure 5.17** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces de la phase gazeuse appartenant au cœur, aux flots, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU2. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. CH4O, CH2O2, C2H4O et C2H3N équivalent respectivement à $CH_3OH$, HCOOH, $CH_3CHO$ et $CH_3CN$.

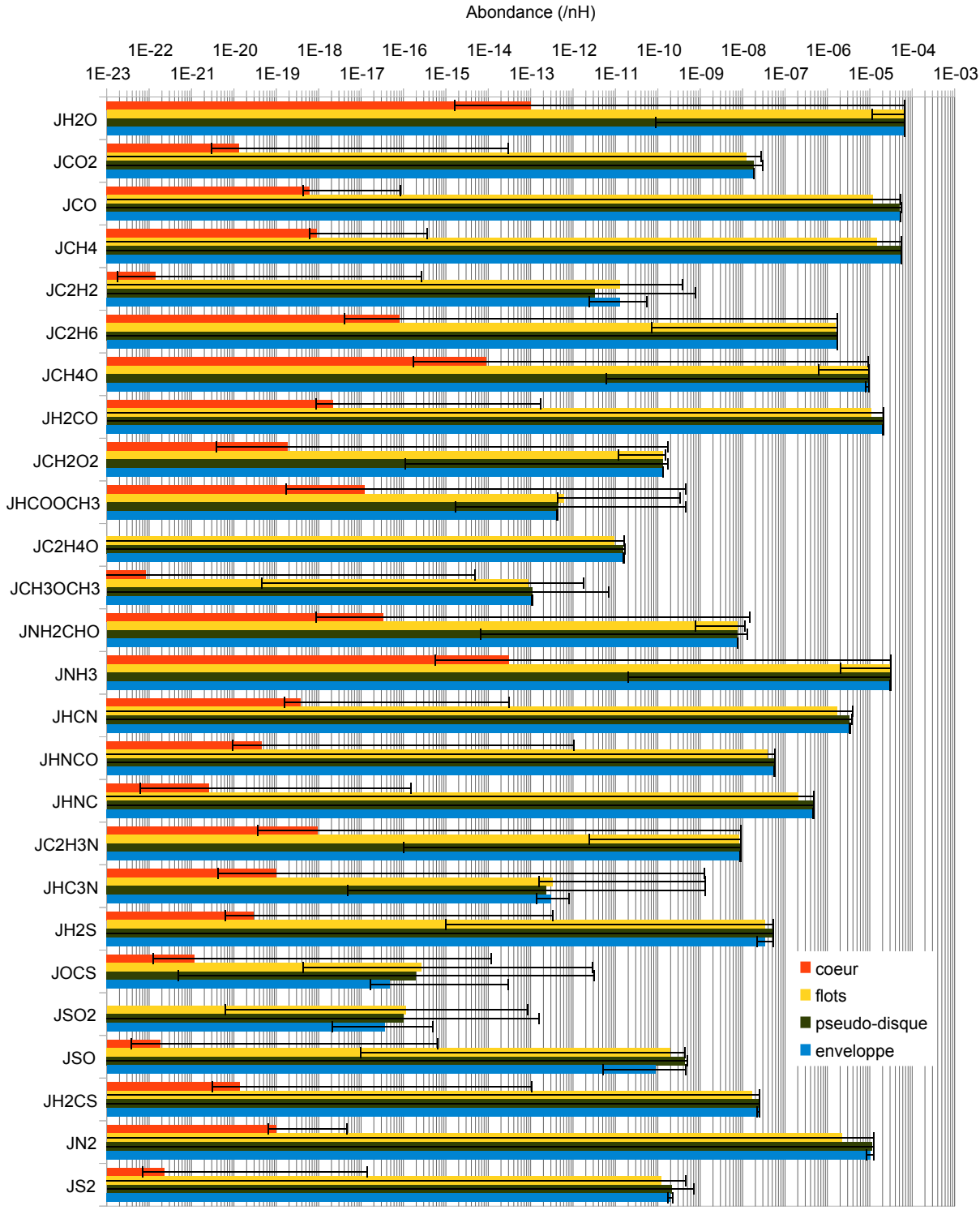



**Figure 5.18** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces à la surface des grains appartenant au cœur, aux flots, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU2. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. JCH4O, JCH2O2, JC2H4O et JC2H3N équivalent respectivement à $JCH_3OH$, JHCOOH, $JCH_3CHO$ et $JCH_3CN$.

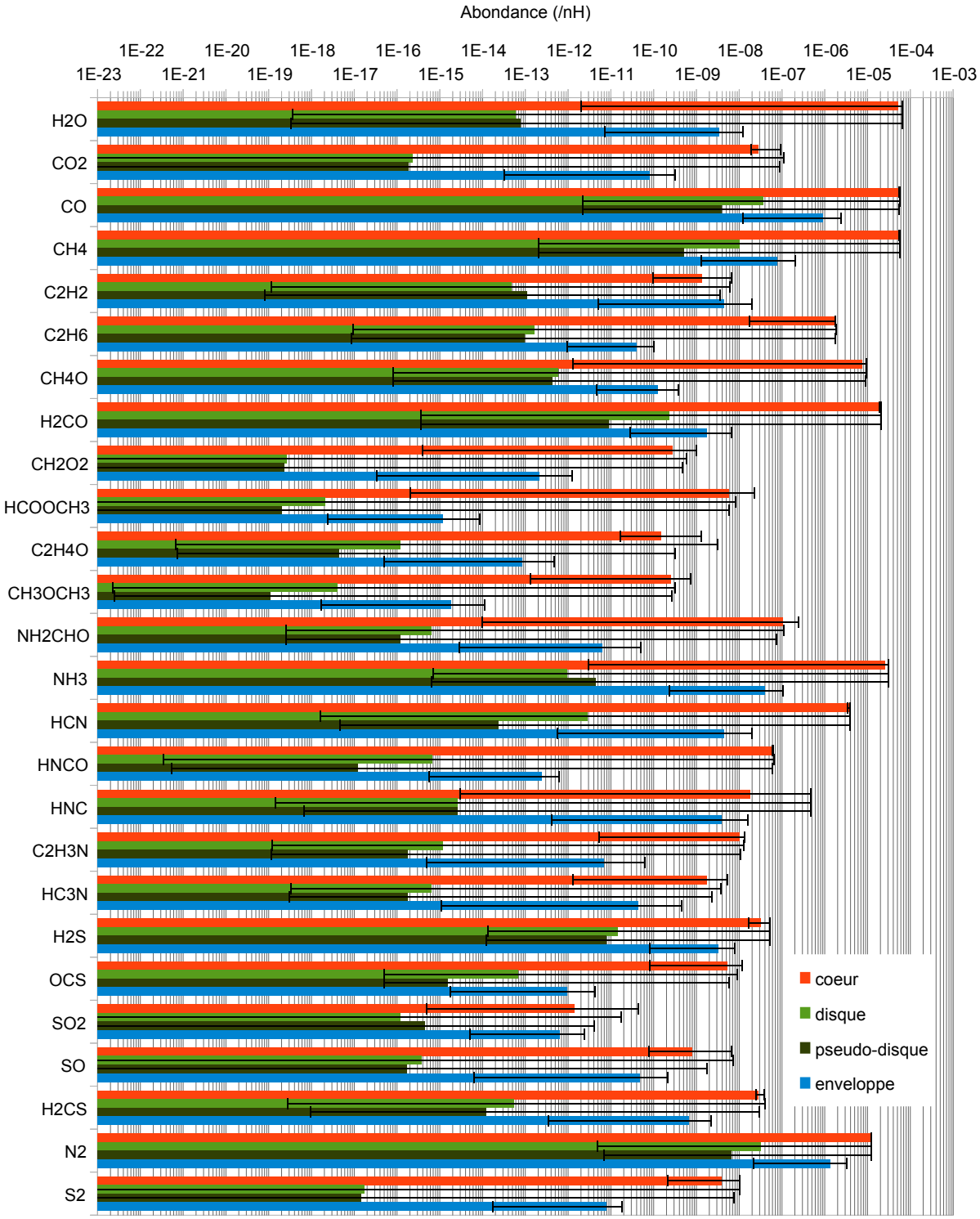



**Figure 5.19** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces de la phase gazeuse appartenant au cœur, au disque, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU200. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. CH4O, CH2O2, C2H4O et C2H3N équivalent respectivement à $CH_3OH$, HCOOH, $CH_3CHO$ et $CH_3CN$.

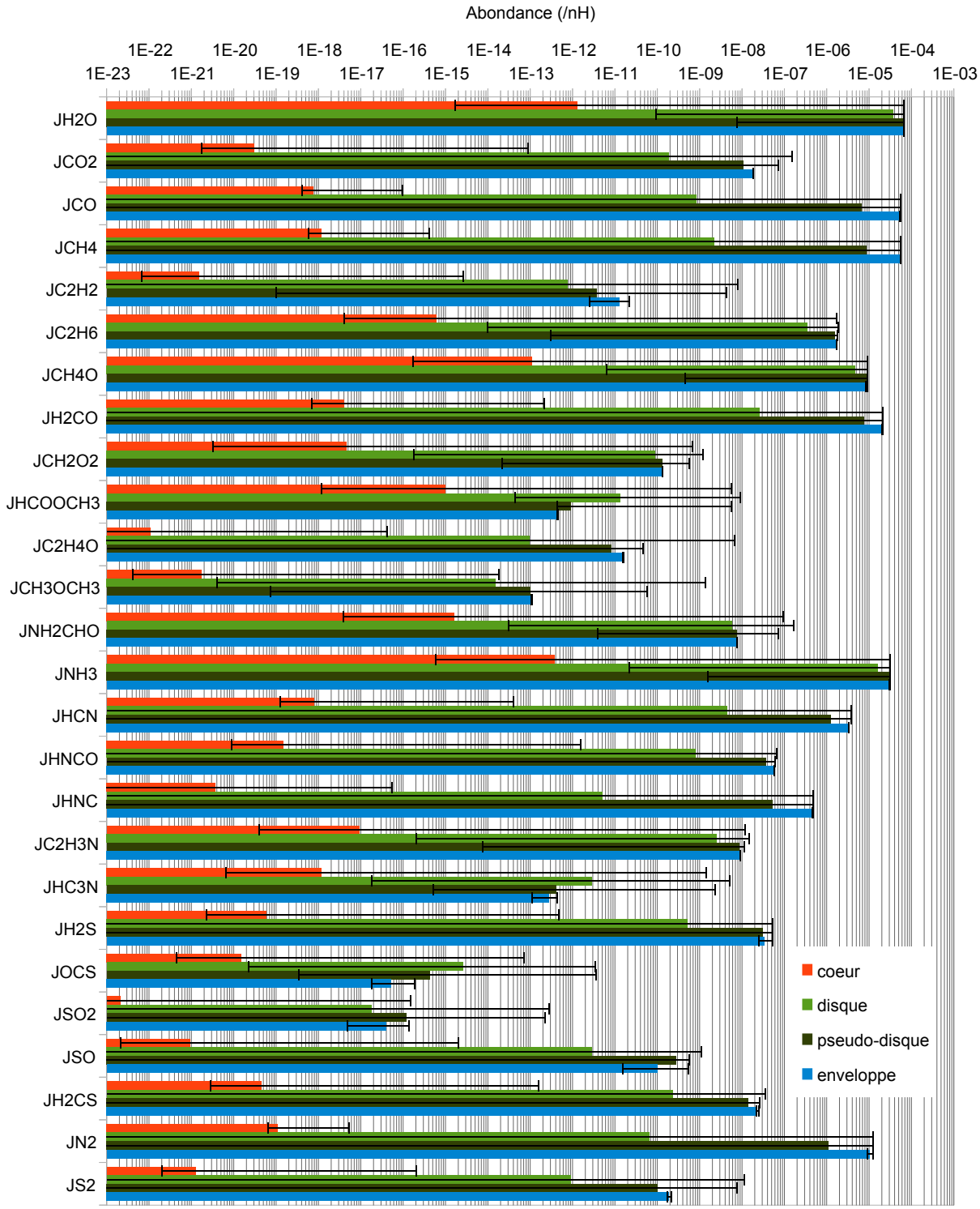



**Figure 5.20** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces à la surface des grains appartenant au cœur, au disque, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU200. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. JCH4O, JCH2O2, JC2H4O et JC2H3N équivalent respectivement à $JCH_3OH$, JHCOOH, $JCH_3CHO$ et $JCH_3CN$.

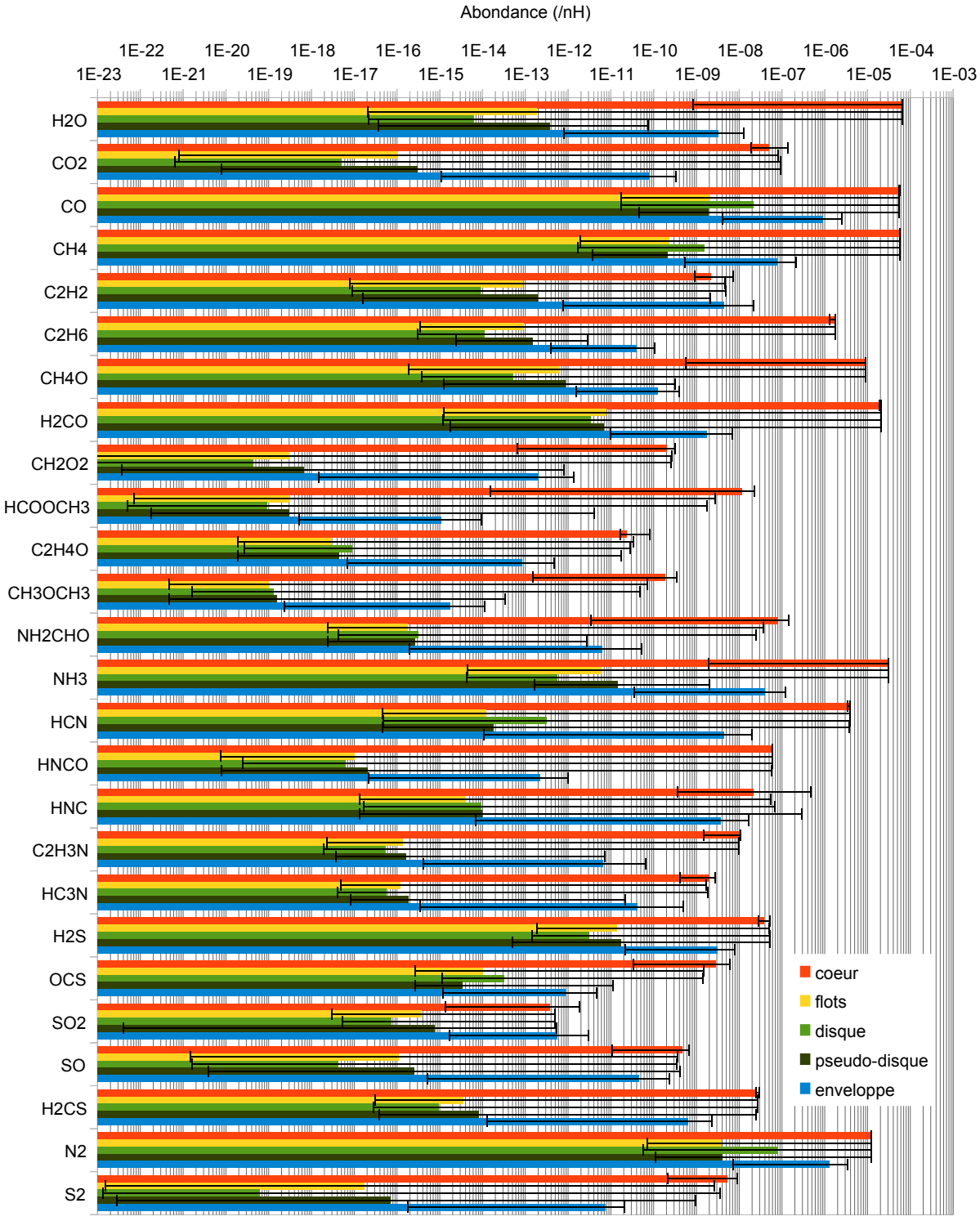



**Figure 5.21** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces de la phase gazeuse appartenant au cœur, aux flots, au disque, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU10Θ45. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. CH4O, CH2O2, C2H4O et C2H3N équivalent respectivement à $CH_3OH$, HCOOH, $CH_3CHO$ et $CH_3CN$.

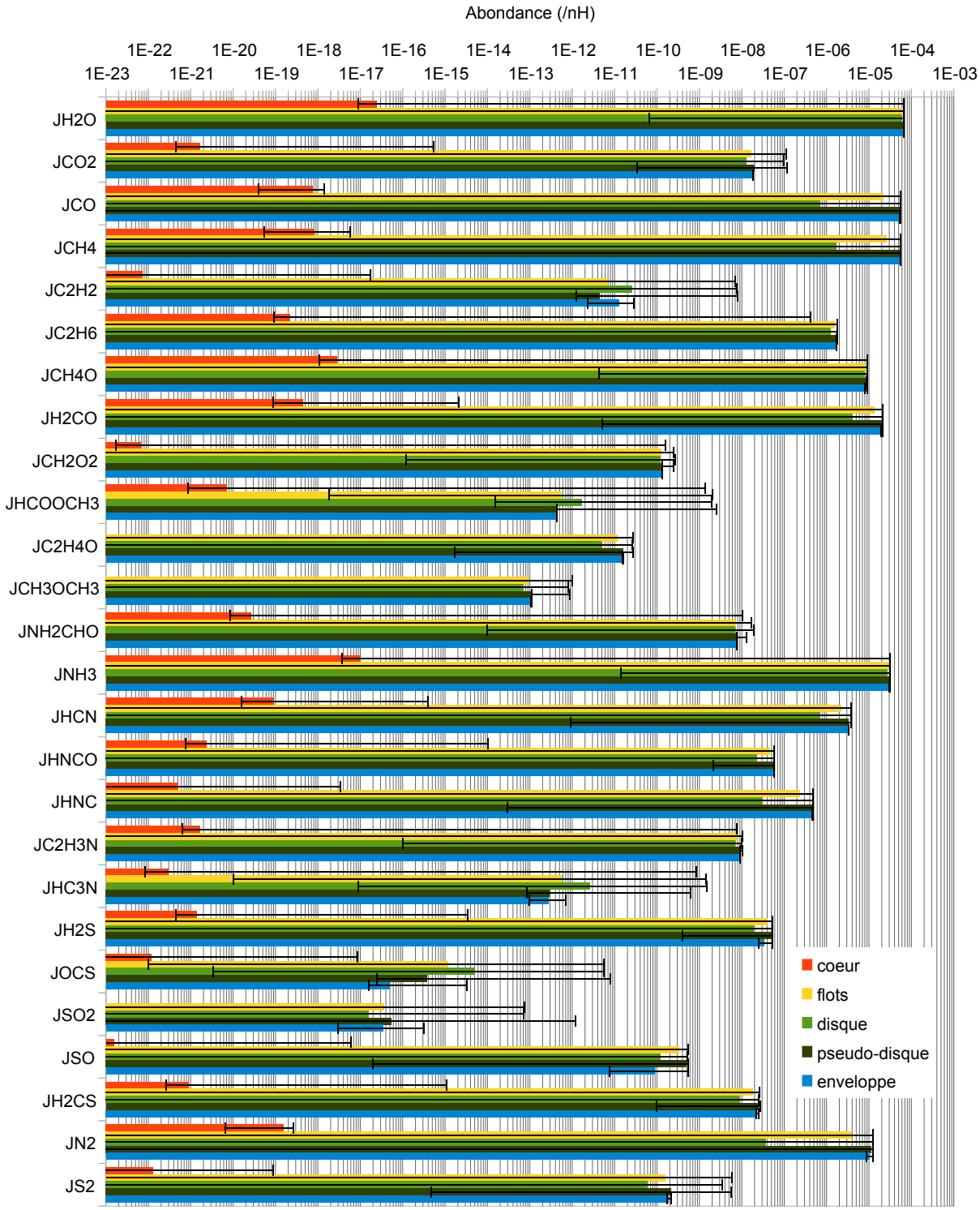



**Figure 5.22** – Moyenne du logarithme des abondances (par rapport à H) d'une sélection d'espèces à la surface des grains appartenant au cœur, aux flots, au disque, au «pseudo-disque» et à l'enveloppe, à la fin de la simulation. Modèle MU10Θ45. La moyenne pour une composante donnée est effectuée sur le nombre de particules la constituant. Chaque extrémité d'un segment indique l'abondance minimale et l'abondance maximale d'une espèce donnée, pour une composante donnée. JCH4O, JCH2O2, JC2H4O et JC2H3N équivalent respectivement à $JCH_3OH$, JHCOOH, $JCH_3CHO$ et $JCH_3CN$.

### 5.3.2 Evolution chimique : la survie des molécules interstellaires au processus de formation des disques protoplanétaires

Je présente dans cette section 5.3.2 l'article que nous [xvii] avons soumis à la revue *Astrophysical Journal*, reproduit en annexe A.1.3. Cet article apporte des éléments de réponse à la question suivante : est-ce que les molécules formées dans le milieu interstellaire, en l'occurrence les nuages moléculaires, survivent au processus d'effondrement du cœur dense ? Autrement dit, quelle est l'évolution chimique de la matière depuis le nuage jusqu'aux premières phases de formation des disques ?

Nous utilisons le modèle MU10, pour lequel le champ magnétique est d'intensité intermédiaire et l'angle initial entre le champ magnétique et l'axe de rotation du cœur est nul. A l'aide des critères détaillés en section 5.2.1, nous séparons la composante disque du cœur.

#### Résultats

Les températures et les densités du disque projetées dans les plans (xOy) et (xOz) sont données en figures 5.6 et 5.8. La figure 5.23 présente la température et la densité des particules constituant le disque en fonction du rayon équatorial. La température est assez basse dans la majorité du disque, sous 20 K depuis le bord externe du disque jusqu'à environ 40 U.A. au centre du disque, alors que la densité totale de $H_2$ présente des variations entre $10^9$ et $10^{11}$ cm$^{-3}$ depuis le rayon externe jusqu'à environ 15 U.A. du centre. La région interne, sous un rayon de 20 U.A., présente la partie la plus chaude du disque avec des températures allant jusqu'à 120 K.

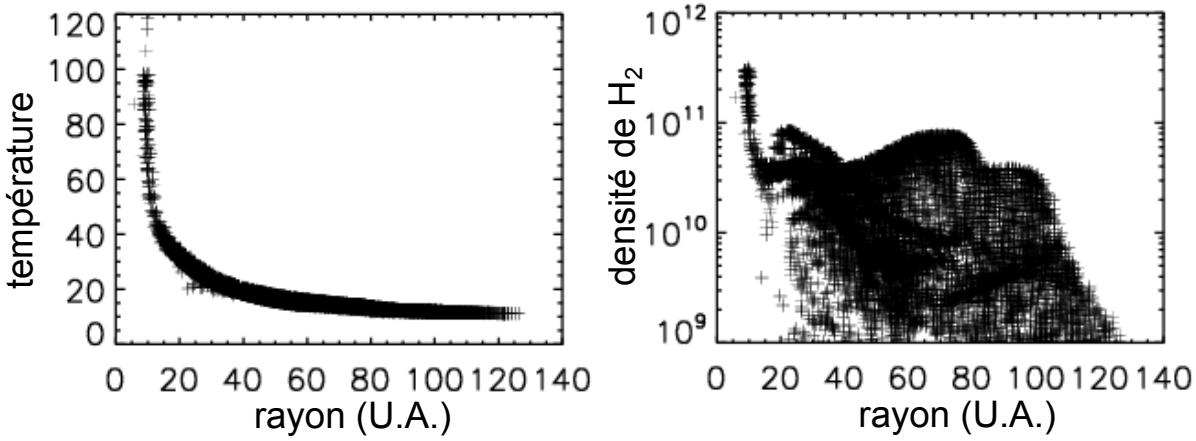



**Figure 5.23** – Température (à gauche, en K) et densité (de $H_2$, à droite, en cm$^{-3}$) des particules appartenant au disque en fonction du rayon équatorial (U.A.) à la fin de la simulation.

La figure 5.24 présente l'abondance de CO à la surface des grains. La diminution de l'abondance de CO à la surface des grains lors de l'arrivée de la matière dans cette région chaude est une conséquence directe de l'évaporation thermique. L'abondance de glace d'eau est par contre constante sur tout le rayon du disque, à une valeur de $6.5 \times 10^{-5}$ par rapport aux protons. Pour une sélection d'espèces observées dans les comètes, nous présentons leur abondance relative à l'abondance de l'eau, sur la surface des grains, en

xvii. Ugo Hincelin, Valentine Wakelam, Benoît Commerçon, Franck Hersant et Stéphane Guilloteau

figure 5.25. Sur cette figure sont représentées les abondances maximales (en bleu) et les abondances minimales (en noir) obtenues dans le disque à la fin de la simulation. Les abondances relatives inférieures à $10^{-3}$ % ne sont pas représentées. Dans certains cas, les abondances sont constantes sur tout le rayon du disque comme pour $NH_3$, donc le minimum recouvre le maximum et seul la bande noire est visible. Dans le cas contraire, si l'abondance d'une espèce montre un gradient dans le disque tel que son minimum est inférieur à $10^{-3}$, seul le maximum, en bleu, est visible sur la figure. Les abondances des espèces dans le nuage moléculaire initial sont montrées en jaune. Dans tous les cas, une absence de bande colorée indique des abondances relatives inférieures à $10^{-3}$ %. En guise d'exemple, l'abondance de glace de méthanol ($CH_3OH$) par rapport à la glace d'eau est d'environ 14 % sur tout le rayon du disque (dans la figure, la bande noire (minimum) recouvre la bande bleue (maximum)). L'abondance de la glace de monoxyde de carbone (CO) est élevée à partir du rayon externe du disque jusqu'à environ 30 U.A. du premier cœur de Larson au centre du disque (la bande bleue atteint 84 %). En dessous de ce rayon, le CO désorbe de la surface des grains et l'abondance de la glace chute à $10^{-11}$ % (cette valeur est en dessous de 0.001 %, elle n'est donc pas représentée). L'abondance de la glace d'acide formique (HCOOH) est basse ($2 \times 10^{-4}$ %) sur tout le rayon du disque (cette valeur est en dessous de 0.001 % et n'est donc pas visible).

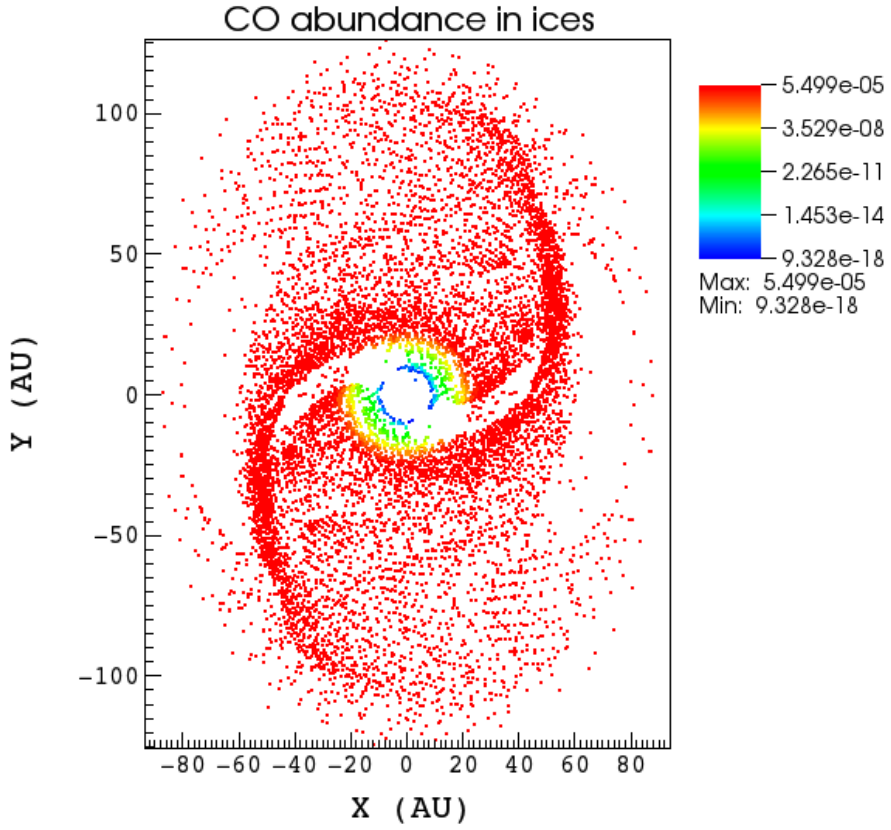



**Figure 5.24** – Abondance de CO, par rapport aux protons, à la surface des grains dans le disque. Extrait de Hincelin et al. (soumis à *Astrophysical Journal*, reproduit en annexe A.1.3).

Excepté pour $C_2H_2$, $HC_3N$, OCS et $SO_2$ les abondances des espèces chimiques sur la surfaces des grains n'ont pas changé significativement durant la formation du disque, en grande partie à cause de l'absence de fortes variations de la température. Dans la partie

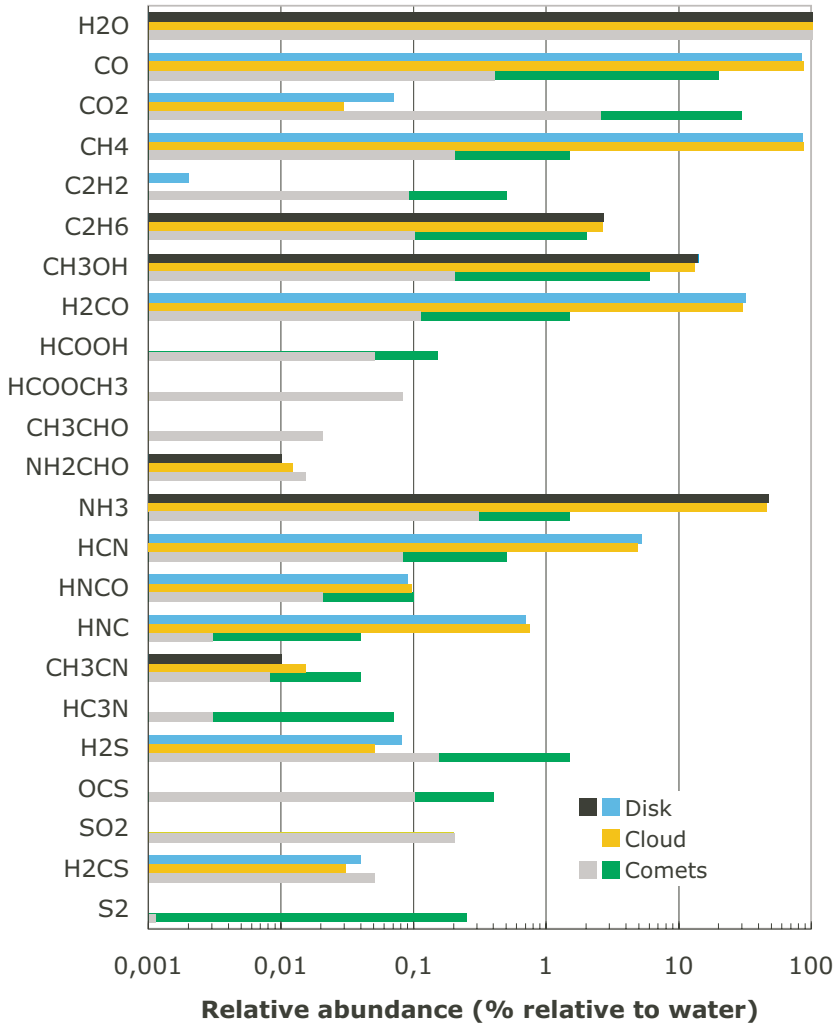



**Figure 5.25** – Composition des glaces. Abondances par rapport à celle de la glace d'eau, sur la surface des grains (en %). Les abondances des espèces calculées dans le nuage moléculaire parent sont présentées en jaune (elles correspondent aux conditions initiales de la formation du disque). Les abondances maximales et minimales calculées dans le disque sont respectivement montrées en bleu et en noir. La bande correspondant au minimum peut recouvrir celle correspondant au maximum. Les valeurs en dessous de 0.001 % ne sont pas représentées. La variété des mesures de la composition des comètes est montrée en vert (Mumma and Charnley, 2011). La bande grise pour une espèce donnée indique le minimum mesuré, ou éventuellement l'unique mesure de cette espèce dans les comètes. Extrait de Hincelin et al. (soumis à *Astrophysical Journal*, reproduit en annexe A.1.3).

interne du disque, où la température augmente, quelques espèces ont vu leur abondance changer. Les espèces de la figure 5.25 peuvent être divisées en trois groupes (voir table 5.7). Le premier groupe contient les espèces dont l'abondance est uniforme sur tout le rayon. Ces espèces là ne sont pas significativement affectées par l'augmentation de température aux petits rayons. Le deuxième groupe contient les espèces qui sont plus abondantes dans la partie externe du disque (au delà de 25 U.A.), région froide du disque (environ 25 K et moins). Le troisième groupe contient les espèces qui sont au contraire plus abondantes dans la partie interne du disque (moins de 25 U.A.) où la température est comprises entre environ 25 K et 120 K. La raison de la diminution de l'abondance aux petits rayons des espèces du deuxième groupe est l'évaporation thermique à cause de la hausse des tempé-

ratures. La phase gazeuse reflète alors l'abondance initiale des glaces, avec cependant une exception, HNC, qui désorbe de la surface des grains comme les autres espèces, mais qui est ensuite détruit par des réactions chimiques en phase gazeuse lorsque la température excède environ 50 K (en dessous d'environ 12 U.A. du centre). La figure 5.26 montre l'abondance des espèces à la surface des grains par rapport à la glace d'eau en fonction du rayon, à la fin de la simulation. L'abondance des espèces à la surface des grains diminue lorsque la température est suffisamment élevée pour que la désorption soit efficace. Le rayon auquel une espèce donnée désorbe est directement relié à sont énergie d'adsorption $E_D$ (voir section 3.3.2). Cette énergie vaut 1150 et 1300 K pour respectivement CO et $CH_4$, 2050 K pour $H_2CO$, HNC et HCN, 2700 et 2850 K pour respectivement $H_2CS$ et HNCO, et 5584 K pour $NH_3$. On voit que plus l'énergie d'adsorption est grande, plus l'espèce désorbe à un petit rayon.

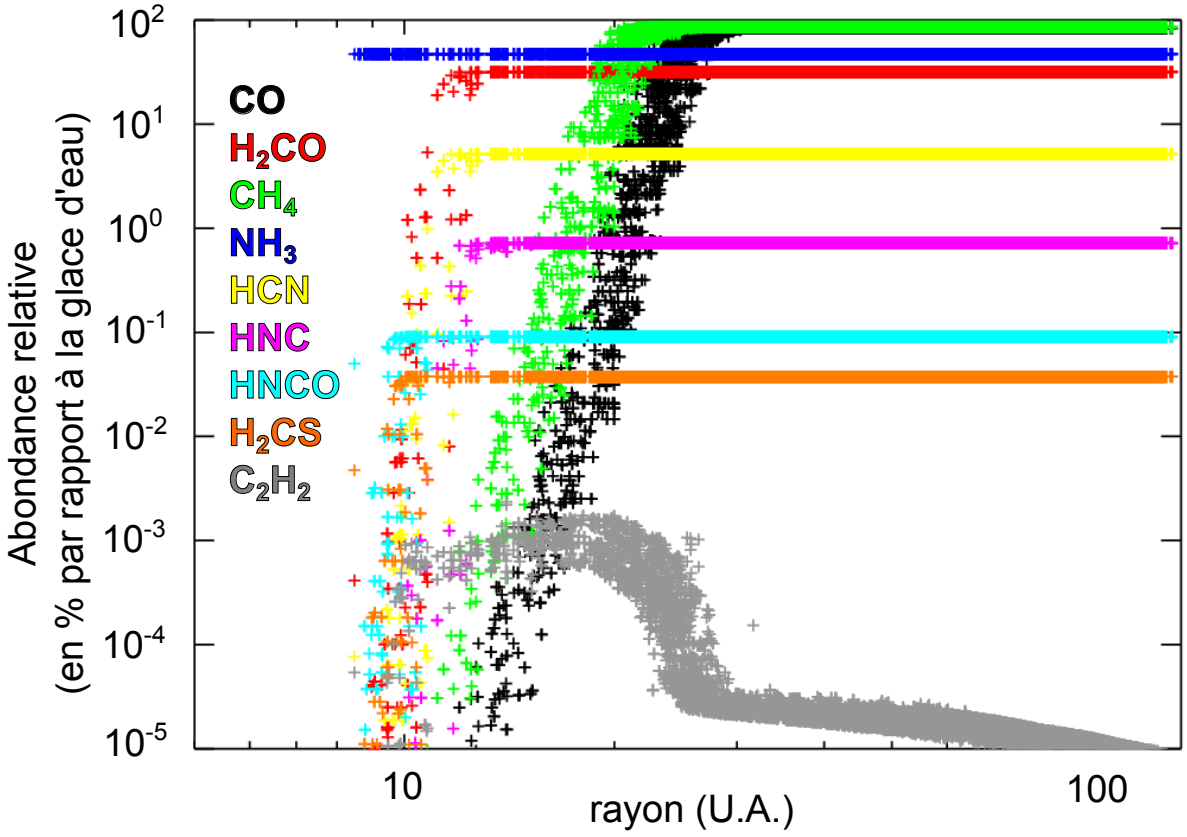



**Figure 5.26** – Abondance d'une sélection d'espèces à la surface des grains en fonction du rayon équatorial (en U.A.) dans le disque, en pourcentage par rapport à l'abondance de la glace d'eau.

### Discussion : comparaison avec les abondances observées dans les comètes

Une des clés de la compréhension de la formation de notre Système Solaire se trouve dans la composition des comètes (Mumma and Charnley, 2011). L'observation de la composition des comètes a montré qu'elles contenaient probablement un mélange de matière primitive et de matière ayant séjourné dans des régions à haute température (Irvine et al., 2000). Une hypothèse pour expliquer cela est l'action d'un mélange radial turbulent qui se serait produit dans le disque primitif durant la formation du Système Solaire (Bockelée-Morvan et al., 2002). Un argument pour l'origine interstellaire des espèces observées dans

| Présence de glace | Espèce |
|---|---|
| Homogène (à tout rayon) | $H_2O$, $C_2H_6$, $CH_3OH$, HCOOH, $NH_2CHO$, $NH_3$, $CH_3CN$ |
| Disque externe (>25 U.A. ; <25 K) | $CH_4$, $H_2CO$, HCN, HNCO, $H_2CS$, HNC, $H_2S$, CO, $CH_3CHO$, $S_2$, $CO_2$ |
| Disque interne (<25 U.A. ; >25 K) | $C_2H_2$, $HCOOCH_3$,$HC_3N$, OCS $SO_2$ |

**Table 5.7** – Espèces regroupées selon leur abondance en fonction du rayon dans le disque. Les espèces surlignées ont une abondance calculée «compatible» (voir texte) avec les abondances observées dans les comètes.

les comètes est la ressemblance entre la composition des comètes et les abondances observées en phase gazeuse dans les régions de formation stellaire ou dans les nuages denses (Bockelée-Morvan et al., 2000; Mumma and Charnley, 2011). Dans le but de comprendre le lien entre la matière interstellaire et celle observée dans les comètes, une approche par modélisation de l'effondrement du cœur dense permet d'avoir quelques éléments de réponse.

Les abondances calculées, présentées en figure 5.25, peuvent être comparées avec celles dérivées des observations des comètes (voir par exemple Fig.4 de Mumma and Charnley (2011), et Crovisier (2006)). Nous trouvons quelques similarités entre la composition calculée des glaces et les abondances cométaires. Nos abondances calculées englobent les abondances cométaires pour la moitié des espèces observées (espèces surlignées en table 5.7) : pour une espèce donnée de ce groupe, l'intervalle des abondances calculées (c'est-à-dire l'intervalle des valeurs entre l'abondance maximale et l'abondance minimale calculées dans le disque) est plus grande que (et contient) la variété des mesures cométaires. Parmi ces espèces, $C_2H_6$, $CH_3OH$, $NH_2CHO$ et $CH_3CN$ ont des abondances calculées de moins d'un facteur deux de différence avec les abondances cométaires. D'un autre côté, $CO_2$, $C_2H_2$, HCOOH, $HCOOCH_3$, $CH_3CHO$, $HC_3N$, OCS, $SO_2$ et $S_2$ sont fortement sous-produits par notre modèle par rapport aux abondances cométaires. Parmi ces espèces, le dioxyde de carbone ($CO_2$) et l'oxysulfure de carbone (OCS) sont connus pour être abondants dans les glaces interstellaires (Palumbo et al., 1997; Gibb et al., 2000) mais sont peu produits à faible température par les modèles astrochimiques parce que le carbone, l'oxygène et le soufre ne diffusent que lentement à la surface des grains (Ruffle and Herbst, 2001). Dans nos résultats, $CH_4$ et $NH_3$ sont les réservoirs de carbone et d'azote alors que ce sont des espèces minoritaires dans les comètes. Le méthane ($CH_4$) est probablement surproduit dans notre modèle car nous sous-estimons la formation de $CO_2$. Pour l'azote, le réservoir n'est pas connu dans les comètes (Bockelée-Morvan et al., 2004) et il manque probablement à notre modèle certains mécanismes pour former d'autres espèces azotées (Daranlot et al., 2012). Enfin, HCOOH, $CH_3CHO$ et $HCOOCH_3$ sont connus pour tracer les régions chaudes où les radicaux peuvent se déplacer à la surface des grains (Herbst and van Dishoeck, 2009), et sont typiquement observés dans des régions plus chaudes de formation stellaire (Herbst and van Dishoeck, 2009).

Les comètes semblent être composées d'espèces formées dans différentes régions où les conditions physiques ne sont pas similaires. La molécule de HNC par exemple est une signature forte de chimie interstellaire à basse température et nos abondances calculées

de cette molécule sont compatibles avec les abondances cométaires. Mais au contraire, certaines molécules comme $HCOOCH_3$ requièrent une température de 40 à 60 K pendant suffisamment longtemps pour être formées sur la surface des grains (Garrod and Herbst, 2006), et par conséquent ne sont pas produites en quantité suffisante par notre modèle dans le disque. Cette composition mixte semble corroborer la nécessité d'un mélange radial dans le disque, mais ce processus n'est pas inclus dans notre modèle.

En fait, nous trouvons que la composition des glaces est quasiment constante dans les régions externes du disque, jusqu'à un rayon d'environ 30 U.A. où un gradient en abondance apparait à cause de la désorption, un rayon proche de la région supposée de formation des comètes dans notre Système Solaire. Ce mécanisme de désorption en fonction du rayon engendre des variations d'abondances plus importantes que celles observées dans les comètes, et pourrait donc expliquer en partie la variabilité de composition entre une comète donnée et une autre.

Notre simulation s'arrête juste avant l'effondrement du premier cœur de Larson, appelé «deuxième effondrement». La formation du deuxième cœur de Larson pourrait augmenter la température du disque. De plus, une partie de la matière du disque à la fin de notre simulation est probablement accrétée par la future étoile, et remplacée par de la matière présente à plus grand rayon. Par rapport à notre simulation, cela devrait juste déplacer la rayon auquel les espèces sont désorbées, sans changer la nature de ce mécanisme de désorption. L'importance de ce deuxième effondrement pourra être testée dans un avenir probablement proche, puisque des études sont en cours afin d'inclure la dissociation de $H_2$ dans le code `RAMSES`, et ainsi traiter la formation du deuxième cœur de Larson.

### Conclusions

Notre principal résultat est que la composition chimique des glaces du jeune disque protoplanétaire dans ses régions externes reflète la composition initiale du nuage moléculaire parent, jusqu'à ce que la température du disque atteigne la température d'évaporation des espèces chimiques. Pour cette raison, la composition du jeune disque dépend des conditions initiales de la simulation.

Nous avons aussi montré qu'un mécanisme de désorption en fonction du rayon, dans la zone de formation supposée des comètes, permet d'obtenir une variation dans les abondances des glaces supérieure à celle observée dans les comètes, et donc pourrait participer à la variété des comètes observées. Il semble cependant nécessaire d'invoquer un mécanisme de mélange afin de former les espèces demandant des hautes températures de surface des grains.

Les abondances de glace calculées sont partiellement en accord avec les abondances cométaires : pour la moitié des espèces observées, les abondances calculées sont compatibles avec les abondances observées. Pour ces espèces, il n'est pas nécessaire d'invoquer une formation dans le disque, car les abondances cométaires peuvent refléter la composition initiale de l'enveloppe.

Nos simulations s'arrêtent cependant assez tôt dans la formation du disque, et nous ne savons pas dans quelles mesures la composition des glaces pourra être modifiée dans les étapes suivantes de la vie du premier cœur de Larson. Mais de futures simulations, prenant en compte la formation du deuxième cœur, pourront être réalisées afin de vérifier s'il existe de fortes modifications de la composition chimique de la matière.

## 5.4 Conclusions du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre est exposé le fruit d'une collaboration entre des membres de mon laboratoire et moi-même, spécialisés dans la modélisation chimique gaz-grain du milieu interstellaire et de la formation stellaire, et Benoît Commerçon, spécialisé dans les modèles radiatif magnétohydrodynamiques de formation stellaire. Ce genre de collaboration semble au moins fortement recommandée, si ce n'est inévitable, vue la complexité croissance des modèles chimiques et des modèles de formation stellaire, afin de pouvoir réaliser aujourd'hui des modèles physico-chimiques de formation stellaire robustes.

Benoît et moi-même avons interfacé les codes `RAMSES` et Nautilus afin de réaliser un modèle physico-chimique 3D, qui au niveau de la chimie prend en compte les réactions gaz-grain et les interactions entre le gaz et les grains, et au niveau physique de l'effondrement prend en compte le transfert radiatif et l'influence du champ magnétique. Ce modèle est un nouveau pas vers l'étude du lien entre la matière du milieu interstellaire et la matière des disques protoplanétaires.

Nos premiers résultats montrent qu'il est théoriquement possible de différencier chimiquement des cœurs denses fortement magnétisés d'autres cœurs dont le champ magnétique est plus faible. Nos simulations montrent aussi qu'il est possible de différencier les différentes composantes du cœur en effondrement, à savoir le cœur central, les flots, le disque, le «pseudo-disque» et l'enveloppe. Ces résultats font l'objet d'un article en préparation (Hincelin et al.).

En collaboration avec François Levrier, nous avons récemment interfacé nos résultats chimiques avec le code de transfert radiatif RadMC3D, afin de réaliser des cartes d'observabilité et de voir s'il est possible par des observations avec l'interféromètre ALMA de différencier les résultats de nos modèles MU2, MU10, MU200 et MU10Θ45. Ces cartes permettront de préparer de futures observations. Dans cette optique, nous prévoyons de répondre à l'appel de projet ALMA du cycle 2.

Enfin, nos simulations ont permis d'apporter quelques éléments de réponse sur la survie des molécules aux premières phases de formation du disque. Nos résultats montrent que la glace n'est globalement pas modifiée. Un mécanisme de désorption en fonction du rayon pouvant expliquer la variation des mesures cométaires a été identifié. Cette étude fait l'objet d'un article soumis à *Astrophysical Journal*.

L'étude de l'évolution chimique après le deuxième effondrement pourra être réalisée dans un futur proche grâce au travail en cours sur l'incorporation de la dissociation de $H_2$ dans le code `RAMSES`. Afin de tester la rétro-action de la chimie sur le processus d'effondrement, un projet post-doctoral mené par Benoît va commencer à la fin de cette année, dans lequel un solveur chimique sera intégré au code `RAMSES`. Enfin, nous collaborons avec Yuri Aikawa qui travaille sur la chimie du deutérium. Elle nous a donné son réseau deutéré et il a été intégré à notre code Nautilus. Nous allons donc pouvoir effectuer des simulations afin d'étudier l'évolution des espèces deutérées lors du processus d'effondrement. Ces études nous donneront des informations sur notamment l'évolution du rapport D/H, et des comparaisons aux observations cométaires pourront être réalisées.

# Chapitre 6

# Conclusion et Perspectives

Dans ce travail de thèse, je me suis concentré sur le processus de formation des étoiles de faible masse, du nuage moléculaire, composante dense du milieu interstellaire, au jeune disque protoplanétaire, région mère des planètes, des comètes, et des autres objets du Système Solaire observables aujourd'hui. Mon principal outil d'investigation a été la modélisation numérique. D'une part la modélisation chimique pour prendre en compte les réactions chimiques en phase gazeuse, les réactions de surface des grains de poussière, les interactions entre le gaz et les grains et les interactions de la matière avec le rayonnement ultra-violet et les rayons cosmiques ; d'autre part la modélisation physique pour principalement prendre en compte l'évolution de la température et de la densité de la matière lors du processus d'effondrement menant à la formation d'un cœur, ou d'une proto-étoile, entouré(e) d'un jeune disque.

Deux mots clés ressortent de mon travail de thèse : *évolution*, et *interdisciplinarité*. Le premier, *évolution*, vient de l'absence d'équilibre chimique. La chimie gaz-grain déplace l'équilibre des réactions à des âges supérieurs au temps de vie des nuages moléculaires et des disques. Modéliser la formation stellaire nécessite donc une attention toute particulière aux conditions initiales, à la durée des temps d'intégration du code chimique, mais aussi à la durée de certains processus sensibles à certains paramètres (comme par exemple la diminution de la probabilité d'adsorption qui décale dans le temps la diminution des abondances des espèces dans la phase gazeuse par adsorption de ces espèces à la surface des grains). Ce terme d'*évolution* fait aussi référence à l'évolution physique de la matière (température et densité), qui est critique dans les résultats du calcul d'une composition chimique à un instant donné. Le second terme, *interdisciplinarité*, fait notamment référence à la nécessité de contraindre au mieux les paramètres des modèles de chimie gaz-grain, en collaborant avec des physico-chimistes. Comme je le montre dans ce manuscrit, les résultats peuvent être fortement sensibles à certains paramètres comme les constantes de vitesse des réactions et les paramètres d'interaction gaz-grain. La non-linéarité des résultats d'un code de chimie gaz-grain renforce cette nécessité. Ces paramètres peuvent être contraints par des mesures expérimentales, puis les valeurs, diffusées par l'intermédiaire de base de données (comme KIDA pour les vitesses des réactions). Ce terme d'*interdisciplinarité* fait aussi référence, dans une autre mesure, à mon travail sur le modèle physico-chimique 3D. Interfacer ou coupler des modèles à la pointe dans leur domaine ne peut passer vraisemblablement que par des collaborations entre des spécialistes de chaque domaine, car la maîtrise par une seule et même personne de plusieurs

domaines différents comme la chimie gaz-grain et la magnétohydrodynamique n'est pas à première vue évidente.

On peut diviser mon travail de thèse en deux composantes principales.

La première porte sur l'étude des objets astrophysiques : l'étude de l'évolution physique et chimique de la matière, matière qui constitue un nuage moléculaire, un cœur dense, un jeune disque protoplanétaire, une enveloppe en effondrement, un «pseudo-disque» ou encore des flots bipolaires.

La deuxième composante porte sur l'outil lui-même, à savoir le modèle de chimie gaz-grain Nautilus. En effet, ce modèle (comme tout modèle) possède des paramètres qui sont plus ou moins bien contraints. En étudiant la sensibilité du modèle à des variations de certains de ses paramètres, j'ai pu montrer leur impact sur les résultats du modèle, et l'importance d'une meilleure estimation de la valeur d'un certain nombre de paramètres, étape indispensable pour une meilleure compréhension de la nature des objets astrophysiques.

Ces deux composantes sont intimement liées, et se retrouvent au sein des différentes étapes de mon travail de thèse.

## Première étape
## Le nuage moléculaire : condition initiale de la formation d'un disque

Afin d'étudier la composition et l'évolution chimique d'un disque, la première étape a été de modéliser l'évolution chimique d'un nuage moléculaire, condition initiale de la formation d'un disque. J'ai mené et participé à plusieurs études à ce niveau.

Une première étude porte sur la chimie de l'oxygène dans les nuages (Hincelin et al., 2011a), qui découle d'une seule et simple question : quelles abondances élémentaires dois-je utiliser pour modéliser l'évolution chimique d'un nuage moléculaire ? De récentes études ont montré l'existence d'une déplétion des éléments chimiques en fonction de la densité du milieu, et en me basant sur ces résultats, nous avons montré qu'il était possible de reproduire les limites observationnelles de l'abondance du dioxygène dans la phase gazeuse. Au delà de ce résultat sur le dioxygène, nous avons remarqué que considérer cette déplétion permettait de bien mieux reproduire d'un point de vue général les observations des nuages. Pour cette étude, j'ai mis à jour notre réseau chimique gaz-grain à l'aide de la base de donnée KIDA. Nous avons alors identifié une forte sensibilité du modèle Nautilus à un changement de l'abondance élémentaire en oxygène, sensibilité qui était bien moindre auparavant. Nous avons là un exemple direct de la non-linéarité du comportement du réseau chimique. De plus, parmi les réactions mises à jour, la réaction $\mathrm{N} + \mathrm{CN} \longrightarrow \mathrm{C} + \mathrm{N_2}$ s'est révélée importante pour la chimie de l'oxygène. C'est pourquoi nous recommandons une grande prudence dans l'utilisation de réseaux réduits.

La deuxième étude porte sur la chimie de l'azote (Daranlot et al., 2012). La plupart des modèles de chimie appliqués aux nuages moléculaires prédisent une forte abondance en $\mathrm{N_2}$. En utilisant de récentes mesures expérimentales des vitesses de réactions chimiques, nous avons montré que la forme majoritaire sous laquelle l'azote se trouve dans le milieu interstellaire n'est probablement pas $\mathrm{N_2}$. Nos résultats sont en faveur de la glace de $\mathrm{NH_3}$, espèce moins stable que $\mathrm{N_2}$, qui pourrait alors faciliter la formation des molécules

organiques azotées.

Ces deux études mettent l'accent sur l'importance d'une forte collaboration entre physico-chimistes, qui font des mesures expérimentales des vitesses des réactions chimiques, et astrophysiciens.

La troisième étude porte sur la sensibilité du modèle Nautilus à différents paramètres d'interaction gaz-grain, la probabilité d'adsorption et l'énergie d'adsorption. Les résultats montrent qu'il est nécessaire de mieux contraindre ces paramètres car les résultats sont sensibles, voire très sensibles, à des variations mineures des valeurs de ces paramètres.

## Deuxième étape
## L'effondrement du cœur dense : la formation du disque

La deuxième étape de ma thèse a consisté à modéliser l'évolution physique et chimique de la matière depuis le nuage moléculaire jusqu'au disque.

J'ai dans un premier temps utilisé un modèle d'effondrement relativement simple, afin de pouvoir réaliser un certain nombre de tests comme la dépendance de la composition chimique d'un disque à l'évolution de la température et de la densité, ou encore les modifications de la composition du disque lorsque plusieurs conditions initiales différentes sont utilisées (des nuages moléculaires parents d'âge différent). D'une part, la température et la densité finale de la matière n'efface pas son histoire passée, c'est-à-dire que les conditions initiales ont un impact sur la composition chimique du disque. D'autre part, modifier l'âge du nuage moléculaire parent modifie la composition chimique du disque fils, ceci sur plusieurs ordres de grandeur selon l'espèce chimique. Les espèces chimiques ne sont pas toutes sensibles de façon équivalente à l'âge du nuage parent. En ne prenant en compte que ces résultats, certaines espèces pourraient alors servir de traceur pour contraindre l'âge du nuage moléculaire parent. Enfin, une partie des observations des régions de formation stellaire (Classe 0, I et II) et des comètes est reproduite par les modèles, mais un seul modèle ne permet pas de les reproduire toute.

Dans un deuxième temps, en collaboration avec Benoît Commerçon, j'ai réalisé un modèle physico-chimique à trois dimensions, en interfaçant le code de chimie gaz-grain Nautilus et le code radiatif magnétohydrodynamique `RAMSES`. Cette approche est la plus complexe et la plus robuste, et constitue un nouveau pas vers l'étude du lien entre la chimie du milieu interstellaire et la chimie des disques. Le modèle permet de modéliser l'effondrement d'un cœur dense jusqu'à la formation du premier cœur de Larson.

Nos premiers résultats montrent qu'il est théoriquement possible de différencier, par la composition chimique, des cœurs qui n'ont pas une même intensité de champ magnétique. De plus, les différentes composantes du cœur dense (cœur central, flots, disque, «pseudo-disque» et enveloppe) possèdent des abondances moyennes pouvant être différentes. Il est donc possible de différencier ces différentes composantes par l'étude de leur composition chimique (Hincelin, Commerçon, Wakelam et al., en préparation).

Enfin, nous montrons que la glace présente au sein du nuage moléculaire parent n'est globalement pas modifiée pendant le processus d'effondrement. Une comparaison aux abondances cométaires suggère qu'une partie de la matière cométaire a pu ne subir que très peu de modification sans formation nécessaire in situ dans le disque. Par contre, d'autres espèces nécessitant notamment de fortes températures pour être formées ne sont

pas reproduites par nos simulations, suggérant un processus de mélange afin qu'une partie de la matière séjourne assez longtemps dans des régions chaudes. Nous montrons que par un mécanisme de désorption en fonction du rayon, il est possible d'obtenir une variation d'abondance importante pouvant expliquer les variations observées entre les différentes comètes (Hincelin, Wakelam, Commerçon et al., soumis à *Astrophysical Journal*).

## Perspectives

Afin d'estimer des signatures observables des premiers cœurs de Larson dans les raies spectrales, nous avons commencé à calculer des cartes d'observables à l'aide du modèle radiatif RadMC3D, en se basant sur la composition chimique du cœur calculée par notre modèle tri-dimensionnel. Ces cartes nous permettront de préparer de futures observations avec notamment l'interféromètre ALMA.

Des études sont en cours pour inclure la dissociation du dihydrogène dans le code `RAMSES`. Une fois ce travail réalisé, il nous sera possible de calculer l'évolution chimique jusqu'au deuxième cœur de Larson.

Nous collaborons avec Yuri Aikawa, qui travaille en particulier sur la chimie du deutérium. Nous avons intégré son réseau deutéré dans notre code Nautilus, et sommes donc prêt pour commencer une étude de l'évolution des espèces deutérées durant le processus de formation des disques. Ce travail pourra probablement apporter des résultats importants sur l'évolution du rapport D/H et son lien avec par exemple les comètes.

La mise-à-jour du réseau chimique à l'aide de la base de données KIDA sera un travail continu après mon travail de thèse. L'identification de réactions importantes à l'instar de la réaction N + CN fera parti des futurs résultats potentiels.

Enfin, selon ma future orientation post-doctorale, je pourrai étudier l'évolution chimique lors de la formation des nuages moléculaires, en créant une interface similaire au modèle tri-dimensionnel développé au cours de ma thèse. Des codes SPH simulent l'évolution des grandes structures menant à la formation des nuages, et il serait très intéressant de coupler cette évolution avec le code Nautilus afin d'étudier de façon plus réaliste l'évolution chimique des nuages moléculaires lors de leur formation.

Je pourrai aussi, selon mon orientation post-doctorale, créer un réseau chimique gaz-grain de référence en rassemblant au sein d'un unique réseau toutes les améliorations existantes. En effet, les différentes personnes travaillant ou ayant travaillé avec Eric Herbst ont apporté de nombreuses améliorations au réseau gaz-grain du groupe d'Eric (nouvelles réactions chimiques de surface, modifications des constantes de vitesse), et un rassemblement de ces différentes améliorations couplé à l'ajout de certains processus comme le mécanisme Eley-Rideal aurait un intérêt certain pour les simulations de chimie gaz-grain des régions de formation stellaire.

# Annexe A

# Publications et communications

## A.1 Publications

### A.1.1 Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low $O_2$ abundance ?

Reproduction d'un article publié en 2011 :
Astronomy & Astrophysics
volume 530
numéro A61
(version éditeur)

A&A 530, A61 (2011)
DOI: 10.1051/0004-6361/201016328
© ESO 2011

Astronomy & Astrophysics

# Oxygen depletion in dense molecular clouds: a clue to a low $O_2$ abundance?

U. Hincelin[1,2], V. Wakelam[1,2], F. Hersant[1,2], S. Guilloteau[1,2], J. C. Loison[3,4], P. Honvault[5,6], and J. Troe[7,8]

[1] Université de Bordeaux, Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers, 2 rue de l'Observatoire, BP 89, 33271 Floirac Cedex, France
e-mail: Ugo.Hincelin@obs.u-bordeaux1.fr
[2] CNRS, UMR 5804, Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, 2 rue de l'Observatoire, BP 89, 33271 Floirac Cedex, France
[3] Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France
[4] CNRS UMR 5255, Institut des Sciences Moléculaires, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France
[5] Université de Franche-Comté, Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, 25030 Besançon Cedex, France
[6] Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 5209, Université de Bourgogne, 9 Av. A. Savary, 21078 Dijon Cedex, France
[7] Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie, Tammannstrasse 6, 37077 Göttingen, Germany
[8] Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Am Fassberg 11, 37077 Göttingen, Germany

Received 15 December 2010 / Accepted 21 March 2011

**ABSTRACT**

*Context.* Dark cloud chemical models usually predict large amounts of $O_2$, often above observational limits.
*Aims.* We investigate the reason for this discrepancy from a theoretical point of view, inspired by the studies of Jenkins and Whittet on oxygen depletion.
*Methods.* We use the gas-grain code Nautilus with an up-to-date gas-phase network to study the sensitivity of the molecular oxygen abundance to the oxygen elemental abundance. We use the rate coefficient for the reaction O + OH at 10 K recommended by the KIDA (KInetic Database for Astrochemistry) experts.
*Results.* The updates of rate coefficients and branching ratios of the reactions of our gas-phase chemical network, especially N + CN and $H_3^+$ + O, have changed the model sensitivity to the oxygen elemental abundance. In addition, the gas-phase abundances calculated with our gas-grain model are less sensitive to the elemental C/O ratio than those computed with a pure gas-phase model. The grain surface chemistry plays the role of a buffer absorbing most of the extra carbon. Finally, to reproduce the low abundance of molecular oxygen observed in dark clouds at all times, we need an oxygen elemental abundance smaller than $1.6 \times 10^{-4}$.
*Conclusions.* The chemistry of molecular oxygen in dense clouds is quite sensitive to model parameters that are not necessarily well constrained. That $O_2$ abundance may be sensitive to nitrogen chemistry is an indication of the complexity of interstellar chemistry.

**Key words.** astrochemistry – ISM: abundances – ISM: molecules – ISM: individual objects: L134N – ISM: individual objects: TMC-1

## 1. Introduction

Chemical models predict that gas-phase oxygen should be mainly in the form of $O_2$ and CO in the cold interstellar medium (see for instance Wakelam et al. 2006a; Quan et al. 2008). Since the 1980's, there have been searches for $O_2$ in the interstellar medium using ground-based and space telescopes (see Pagani et al. 2003, and references therein). First, analyses of data from the SWAS satellite gave an upper limit of about $10^{-6}$ in dense clouds (Goldsmith et al. 2000). The ODIN satellite also initially gave negative results (Pagani et al. 2003) with improved upper limits of $\approx(1-2) \times 10^{-7}$ for nine sources. However, a reanalysis by Larsson et al. (2007), using more precise knowledge of the telescope behavior, resulted in a detection of $O_2$ in $\rho$ Ophiuchi cloud, with a beam-averaged abundance of $5 \times 10^{-8}$ relative to $H_2$. Using ground-based observations of $^{16}O^{18}O$ and $C^{18}O$ lines, Liseau et al. (2010) argue that the emitting region may be much smaller than the beam of ODIN thus the $O_2$ abundance could be larger by one or two orders of magnitude. Regardless of the exact numbers, the sparsity of $O_2$ detections in the various target molecular clouds is an indication that this molecule may not be a reservoir of oxygen.

Many explanations have been proposed to reconcile observations and models. From a chemical modeling point of view, pure gas-phase chemical models can explain the observed upper limits for clouds younger than $10^5$ yr (Wakelam et al. 2006a). Viti et al. (2001) explored the possibility that chemical models can display bistabilities (Le Bourlot et al. 1993). In the parameter space where bistability exists, one of the solutions is characterized by a very low abundance of $O_2$. In this solution however, all molecular specie abundances are very small, including the CO abundance (Wakelam et al. 2006b), which is not what is observed. As another possibility, the effect of uncertainties in the rate coefficient of the main reaction of production of $O_2$ (O + OH $\longrightarrow$ $O_2$ + H) was explored by Quan et al. (2008). One needs however to decrease this rate coefficient by a considerable amount to modify the predicted abundance of $O_2$.

In the presence of dust, molecular oxygen in the gas phase can be adsorbed onto grain surfaces. Adsorption of $O_2$ onto dust grains is insufficient in itself to lower the $O_2$ abundance after $10^6$ yr, because of the balance with thermal evaporation

and cosmic-ray-induced desorption. However, the adsorbed $O_2$ molecule can be successively hydrogenated to form $HO_2$ and $H_2O_2$. Then $H_2O_2$ reacts with H to form water (see also Roberts & Herbst 2002), which is more difficult to release from the grains. This surface chemistry allows one to decrease the abundance of $O_2$ after $10^6$ years, but a peak in the abundance larger than observational limits remains between $10^5$ and $10^6$ years. Unfortunately, this time range encompasses the "age" of cold cores determined by the comparison between large network chemical models and observations of more than 30 species in TMC-1CP and L134N (N) (see Wakelam et al. 2006a; Garrod et al. 2007; Smith et al. 2004). Bergin et al. (2000) found a small abundance of $O_2$ in the gas at all times, in agreement with observations, using a simplified version of grain surface chemistry assuming conversion of O to $H_2O$ and C to $CH_4$, and choosing the branching ratio of the reaction $H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$ that equals 0.33 to reproduce the $H_2O$ abundance. Experimental measurements from Jensen et al. (2000) showed that this branching ratio is 0.25. Finally, Hollenbach et al. (2009) studied the chemistry of $O_2$ as a function of the depth in molecular clouds using a one-dimensional steady-state PDR model. The authors studied the influence of many parameters and found that the $O_2$ abundance peaks at $A_v$ between 4 and 6 and that molecules would be strongly depleted at larger $A_v$.

In this paper, we revisit the question of the $O_2$ abundance in dark clouds using the gas-grain model Nautilus with the most recent gas-phase network from the KIDA database and new insight into the oxygen elemental abundances provided by Jenkins (2009). In the next two sections, we introduce the problem of the choice of oxygen elemental abundance for dense cloud chemical modeling and describe our chemical model. The results of our simulations and comparisons with observations in the two dark clouds L134N and TMC-1CP are shown in Sect. 4. We present our conclusions about our work in the last section.

## 2. Carbon and oxygen depletion

The depletion of oxygen related to cosmic reference values has been investigated for many years. For instance, Meyer et al. (1998) concluded that there was no evidence for density-dependent oxygen depletion from the gas phase based on the analysis of their observations of 13 stars using the Goddard High Resolution Spectrograph (GHRS) onboard the *Hubble* Space Telescope (HST). They thus proposed a mean interstellar gas-phase oxygen abundance (O/H) of $3.19 \times 10^{-4}$. A few years later, Cartledge et al. (2004) found a weak correlation between the oxygen gas-phase abundance and the density of the clouds, analyzing a larger sample of sources observed with the Space Telescope Imaging Spectrograph (STIS) of HST and Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer (FUSE ). At densities below 1 $cm^{-3}$, they found an O/H abundance of $3.9 \times 10^{-4}$ and an abundance of $2.8 \times 10^{-4}$ at densities above 1 $cm^{-3}$.

A comprehensive study of the depletion problem by Jenkins (2009) brought additional findings to light. Jenkins re-analyzed archival data of atomic lines in more than two hundred lines of sight. The main result of his analysis is that all elements (except nitrogen), and even sulphur, seem to deplete with density. The depletion factor for carbon is much smaller than for oxygen (but mostly less certain) so that one expects an increase in the C/O gas-phase elemental ratio with the density of the cloud. The main mechanism capable of explaining this depletion is accretion onto grains. The depletion of oxygen, however, cannot be accounted for by the formation of silicates and oxides since the oxygen depletion appears to be larger than that of Mg + Si + Fe. In the diffuse medium, densities are so low that the collision probability between grains and gas-phase species cannot explain the depletion. It is usually assumed that depletion occurs in denser regions and that the mass exchange between the dense and diffuse medium explains these observations (Draine 1990). In a sense, the observation of the elemental depletion as a function of the cloud density traces the survival of refractory compounds to the UV radiation in the ISM. This may indicate that depletion of the elements is stronger in denser regions. There is indirect evidence of this high depletion, such as the small abundance of SiO in dense clouds (Ziurys et al. 1989) compared to that of cosmic silicon. To reproduce observations of gas-phase molecules in dense clouds, Graedel et al. (1982) proposed to use a "depletion factor" of ten on observed atomic abundances in diffuse clouds for all elements except He, C, N, and O. These elemental abundances constitute the largely used "low metal" elemental abundances. The value of the "depletion factor" is however poorly constrained and remains a free parameter in chemical models. A sensitivity analysis by Wakelam et al. (2010a) show that this is one of the most important parameters.

Carbon and oxygen are usually assumed not to display additional depletion compared to diffuse clouds but this view is now changing. Additional depletion of oxygen in an organic refractory component of interstellar dust seems to be the most probable way of accounting for all oxygen in dense environments as shown by Whittet (2010). Following fresh insight from Jenkins about oxygen depletion, Whittet compiled an inventory of the different forms of O-bearing species as a function of cloud density from an observational point of view (see his Fig. 3). In diffuse clouds, oxygen is partly depleted in silicates and oxides (this is the fraction of cosmic oxygen already depleted in the diffuse gas), in atomic form (which is observed), and in an unidentified form (i.e. "unidentified depleted oxygen" called UDO, possibly organic refractory compounds). As the density increases, the fraction of UDO increases whereas that of atomic oxygen decreases. At densities high enough for chemistry to be efficient (atomic oxygen then cannot be observed anymore), oxygen goes into gas-phase CO and ice compounds (mainly CO, $CO_2$ and $H_2O$). At hydrogen densities of around 1000 $cm^{-3}$, 28% of oxygen would be in gas-phase CO and icy species, 19% would be in refractory silicate and oxide forms, and presumably 49% would in UDO. The net result of this is that only 32% of the oxygen would be available for the chemistry. We note that the missing oxygen in the dust phase has been debated in Voshchinnikov & Henning (2010).

## 3. The model

### 3.1. Nautilus

We used the Nautilus chemical model described in Hersant et al. (2009). The model solves the kinetic equations for gas-phase and grain surface chemistries. Details of the physical and chemical processes included in the model are given in a benchmark paper by Semenov et al. (2010). We use typical dense cloud conditions: a gas and dust temperature of 10 K, an H density of $2 \times 10^4$ $cm^{-3}$, a visual extinction of 10, and a cosmic-ray ionization rate of $1.3 \times 10^{-17}$ $s^{-1}$. A single grain size of 0.1 $\mu$m is used to compute adsorption rates following Hasegawa et al. (1992). The cross-section per H nucleus used is $5.72 \times 10^{-22}$ $cm^2$ and we assumed thermal velocities. The adsorption energy used for $O_2$ is 1000 K (Herma Cuppen private communication). As cosmic rays can penetrate deep into grains, we do not restrict the evaporation of species by cosmic rays to the surface layer of molecules. The

species are assumed to be initially in an atomic form as in diffuse clouds except for hydrogen, which is converted entirely into $H_2$. Elements with an ionization potential below the maximum energy of ambient UV photons (13.6 eV, the ionization energy of H atoms) are initially in a singly ionized state, i.e., C, S, Si, Fe, Na, Mg, Cl, and P.

### 3.2. Chemical network

The chemical network, adapted from Garrod et al. (2007), includes 6142 reactions, of which 4394 are pure gas-phase reactions and 1748 are grain-surface and gas-grain interaction reactions. The model follows the chemistry of 458 gas-phase species and 196 species on grains. The gas-phase network has been updated according to the recommendations from the experts of the KIDA database[1]. KIDA, for KInetic Database for Astrochemistry, is a recently opened online database of gas-phase reactions of interest for astrochemical (interstellar medium and planetary atmospheres) studies (see Wakelam 2010; Wakelam et al. 2010b). Recommendations on rate coefficients by experts in physico-chemistry are given for key reactions.

The rate coefficient of the reaction O + OH $\longrightarrow$ $O_2$ + H is a subject of debate (see Quan et al. 2008). The KIDA experts suggest that the rate coefficient at 10 K is between $2 \times 10^{-11}$ and $8 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ (see Sect. 3.2.1). In the rest of the paper, we use the lower limit for this rate coefficient. Results using the upper limit are discussed in Sect. 4.2.

#### 3.2.1. Experimental and theoretical determination of the rate coefficient of the reaction O + OH $\longrightarrow$ $O_2$ + H

The study of this reaction has attracted considerable experimental attention (Howard & Smith 1980, 1981; Lewis & Watson 1980; Brune et al. 1983; Smith & Stewart 1994; Robertson & Smith 2002, 2006; Carty et al. 2006), and there have also been a large number of theoretical studies using a variety of methods (Harding et al. 2000; Troe & Ushakov 2001; Xu et al. 2007; Lin et al. 2008; Lique et al. 2009; Quéméner et al. 2009; Maergoiz et al. 2004; Jorfi et al. 2009; Li et al. 2010). The experimental rate constant is well determined between 140 and 300 K decreasing from $7 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ at 140 K to $3 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ at 300 K. Between 40 and 140 K, the reaction has been studied in a CRESU (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) apparatus (Carty et al. 2006) leading to a value of around $3.5(\pm1.0) \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ which however has large uncertainties. Quasi-classical trajectory calculations give good agreement with experiment between 300 K and 3000 K (Troe & Ushakov 2001) and between 40 K and 140 K (Jorfi et al. 2008) but the relatively good agreement at low temperature may be fortuitous. The reaction, which proceeds through a relatively long-lived $HO_2$ complex, should be amenable to a statistical treatment and the statistical adiabatic channel model should be appropriate (Harding et al. 2000; Troe & Ushakov 2001) but has to deal with dynamical barriers. Surface hopping forward and backward between adiabatic channel potentials on several electronic states allows the system to avoid the dynamical bottleneck to some extent leading to a marked increase in the rate constant around 50 K. The rate constant calculated by this method (Harding et al. 2000) may be considered as an upper value. Time-dependent wave packet methods are unsuitable for the low temperature regime leading to an unreliably low rate that is constant at low temperature (Xu et al. 2007; Lin et al. 2008). Time-independent quantum mechanical calculations, supposed to be the more accurate at low temperature, have been applied to this system leading to value around $4 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ at 10 K (Lique et al. 2009; Quéméner et al. 2009). However, they neglect spin orbit coupling and electronic fine structure of O and OH, as well as surface hopping dynamics between the ground and excited potentials at large O-OH distances. Among these effects, surface hopping dynamics is suspected to be important at low temperature (Maergoiz et al. 2004; Li et al. 2010) and the rate constant may be as high as $8 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ at 10 K. Taking into account the various calculations and measurements, the KIDA experts recommend that the rate coefficient at 10 K is between $2 \times 10^{-11}$ and $8 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$.

[1] http://kida.obs.u-bordeaux1.fr

**Table 1.** Elemental abundances (/H).

| Element | Abundance | Element | Abundance |
|---|---|---|---|
| He | 0.09[a] | N | 6.2(–5)[b] |
| C | 1.7(–4)[b] | O | (3.3–2.8–1.8–1.4)(–4)[c] |
| S | 8(–8)[d] | Si | 8(–9)[d] |
| Fe | 3(–9)[d] | Na | 2(–9)[d] |
| Mg | 7(–9)[d] | Cl | 1(–9)[d] |
| P | 2(–10)[d] | | |

**Notes.** [(a)] See Wakelam & Herbst (2008); [(b)] from Jenkins (2009); [(c)] see text; [(d)] low metal elemental abundances.

### 3.3. Elemental abundances

For each element, we define the elemental abundance as the ratio of the number of nuclei both in the gas and on the dust grains to the total number of H nuclei. This excludes the nuclei locked in the refractory part of the grains. With this definition, the elemental abundance would be the "gas phase elemental abundance" at high temperature, when all ices are sublimated. Since the amount of the oxygen depletion is only based on indirect measurements, we consider four values for the oxygen elemental abundance: 1) $3.3 \times 10^{-4}$: a "low depletion" case, using the gas-phase abundance observed in the diffuse cloud $\zeta$ Oph, frequently used as a reference derived by Jenkins (2009) (this is also the mean abundance observed by Meyer et al. 1998); 2) $2.4 \times 10^{-4}$: an "intermediate depletion"; 3) $1.8 \times 10^{-4}$, following Whittet (2010): this value is very close to the "low metal" case; 4) $1.4 \times 10^{-4}$: a "high depletion" case determined from Fig. 16 of Jenkins (2009) with an extrapolation to a density of $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$.

For simplicity, we use the "low metal" elemental abundances for the other elements except for He, C, and N. Carbon is in a similar situation as oxygen in the sense that no additional depletion is usually assumed, although Jenkins (2009) showed that it does exist the trend being much weaker and less robust. From the observations, Jenkins (2009) determined an atomic carbon abundance of $1.7 \times 10^{-4}$ in $\zeta$ Oph. We use this value, as the extrapolation to a density of $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$ using Jenkins' relations would only reduce the carbon abundance to $1.2 \times 10^{-4}$. The C/O elemental ratio corresponding to our four models are 0.5, 0.7, 0.9, and 1.2. Nitrogen is the only element that was not found by Jenkins (2009) to deplete with density. Although it may be an observational bias as argued by Jenkins, we use the gas-phase abundance observed in $\zeta$ Oph of $6.2 \times 10^{-5}$. The helium abundance is assumed to be 0.09 (see Wakelam & Herbst 2008, for discussion). All elemental abundances are listed in Table 1.

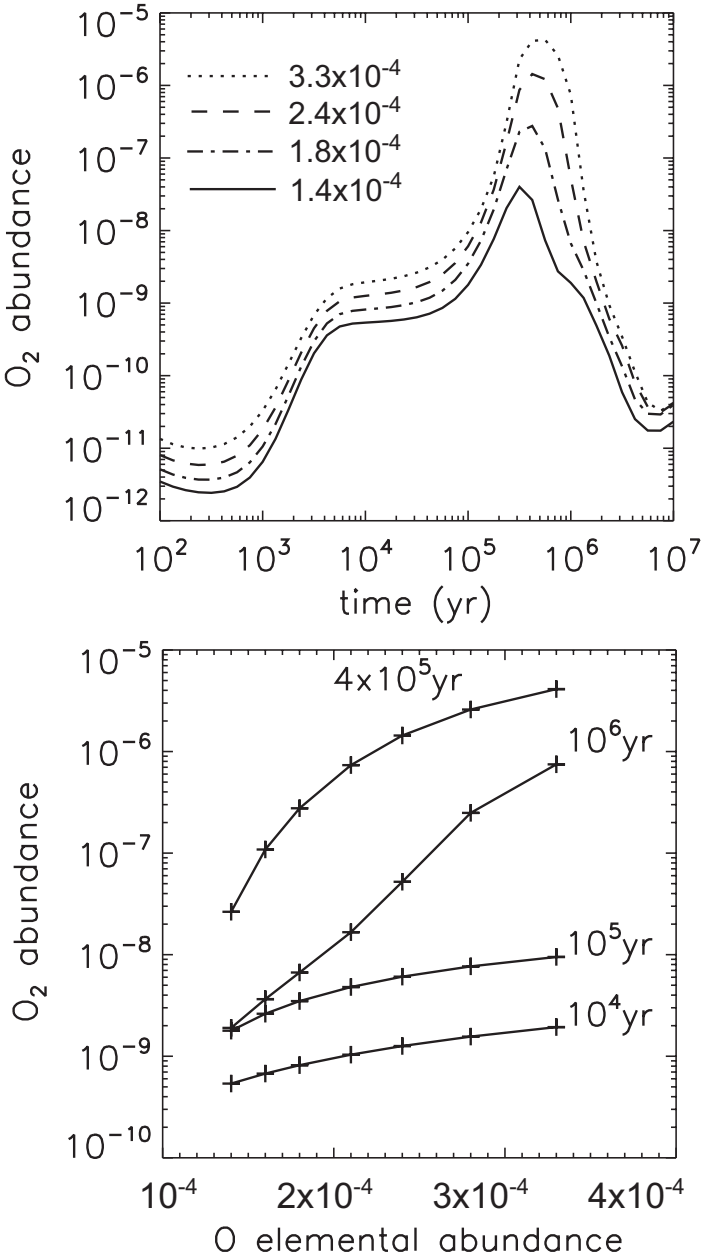



**Fig. 1.** $O_2$ abundance (/H) as a function of time for four values of oxygen depletion (*top*) and as a function of oxygen elemental abundance for four ages (*bottom*).

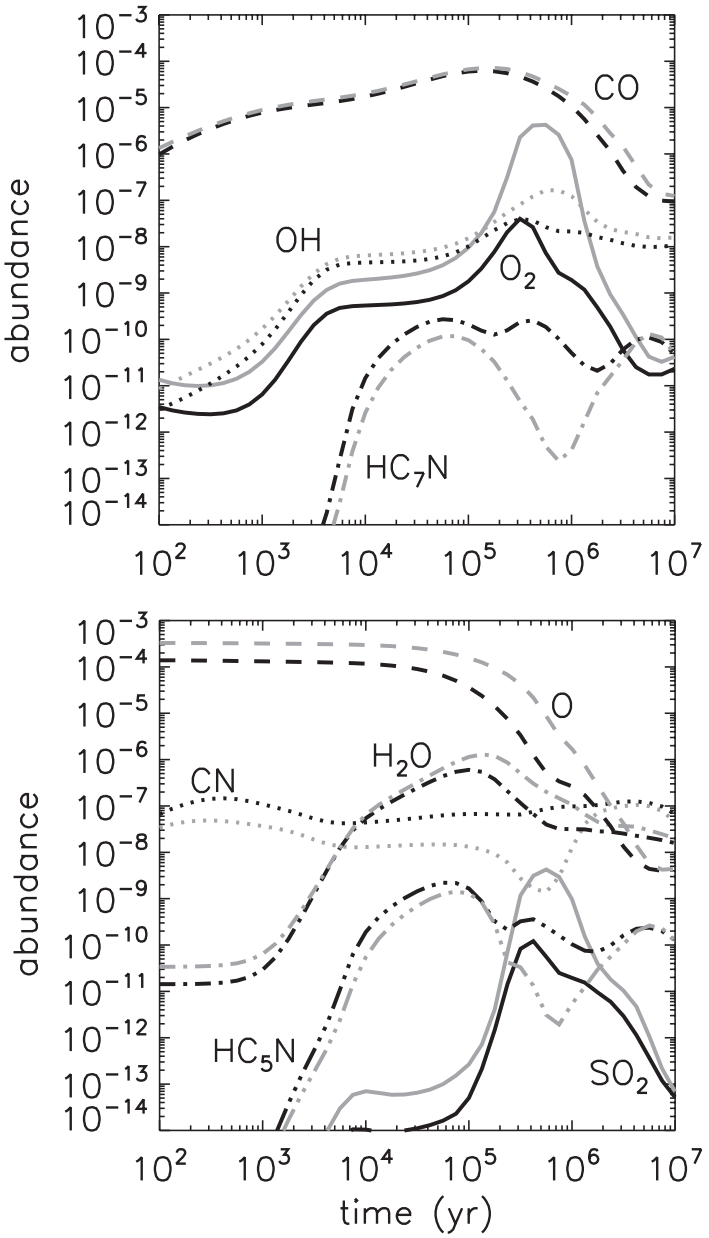



**Fig. 2.** Gas-phase abundances relative to total hydrogen of a selection of species as a function of time computed for two different oxygen elemental abundances: $3.3 \times 10^{-4}$ (grey line) and $1.4 \times 10^{-4}$ (black line).

## 4. Results of the chemical simulations

### 4.1. Computed abundances

Figure 1 shows the computed abundances of $O_2$ in the gas phase as a function of time for the four elemental abundances of oxygen described in Sect. 3.3 (left panel) and as a function of the oxygen elemental abundance for different times (right panel). A decrease in the oxygen elemental abundance produces a general decrease in the $O_2$ abundances at any time, although the effect is stronger between $3 \times 10^5$ and $2 \times 10^6$ yr. Assuming that $O_2$ has been searched for in a variety of clouds with ages across this range, the non-detection of $O_2$ with abundances above $10^{-7}$ compared to total hydrogen would require the elemental abundance of oxygen to be smaller than $1.6 \times 10^{-4}$.

Figure 2 shows the computed abundances of a selection of gas phase species as a function of time, for the extreme "low" and "high depletion" cases. As expected, the abundances of carbon-rich species (such as cyanopolyynes) are higher in the "high oxygen depletion" case (higher C/O ratio), whereas the abundance of O-bearing species is lower. The various O-bearing species are however not influenced to the same extent. CO, OH, and $H_2O$ are changed only slightly. $O_2$ and $SO_2$ are lower by two orders of magnitude and more than one order of magnitude, respectively, at the peak abundance ($\sim 4 \times 10^5$ yr).

In our four cases, the elemental C/O ratio varies over a large range. Pure gas-phase chemical models would be very sensitive to these variations: for example, Wakelam et al. (2010a) show that the $HC_7N$ abundance can be modified by four orders of magnitude at $10^7$ yr when C/O goes from 0.7 to 1. In our present study and at $10^7$ yr, the $HC_7N$ abundance does not depend much on the different values of C/O that we adopted, as can be seen in Fig. 2. When the C/O ratio increases, this occurs because the available C is mainly used to form C-rich molecules, e.g. $C_nH_m$,

on the grains (see also Garrod et al. 2007). However, the modeled abundances are not only sensitive to the elemental C/O ratio but also to the elemental abundances themselves. Increasing both elemental abundances by a factor of two would for instance increase the CO gas-phase abundance by two orders of magnitude at $5 \times 10^6$ yr in all the models, but the $O_2$ abundance at the peak ($\sim 4 \times 10^5$ yr) remains unchanged. In this dense cloud modeling, the CO abundance in the gas phase decreases after a few $10^5$ because CO sticks onto grains and is then hydrogenated to form $H_2CO$ and $CH_3OH$. When the C and O elemental abundances are increased, the gas phase CO abundance, and as a consequence the solid CO abundance, increases and takes longer to decrease its abundance. If we allow the system to evolve up to $10^8$ yr, the CO gas phase abundance is only two times larger than the one obtained with our previous elemental abundances. Decreasing C and O elemental abundance by a factor of two would slightly decrease the $O_2$ abundance.

We started our chemistry assuming that all species were initially atomic, except for hydrogen. If we instead assume that all carbon is initially in carbon monoxide, the results change drastically before $10^5$ years. Carbon chains are obviously the most affected species. Using these initial abundances increases the time taken to form the carbon-bearing molecules observed in dense clouds by a factor of between $10^2$ and $10^6$ depending on the molecule.

### 4.2. Effects of the new rate coefficients

Among the updates of the network, the new values for the rate coefficients and branching ratios of the reactions O + $C_nH$ ($n$ = 2, 3), O + $C_2$, $C^+$ + $H_2$ and particularly O + $H_3^+$ (see also Wakelam et al. 2010b) and N + CN have changed the model sensitivity to the oxygen elemental abundance. In the "high depletion" case, the new rates result in smaller $O_2$ abundances ($4 \times 10^{-8}$ instead of $3.3 \times 10^{-7}$ at the abundance peak near $\sim 4 \times 10^5$ yr), while this abundance is not affected in the "low depletion" case. The $O_2$ abundance is also unexpectedly sensitive to the reaction N + CN. Decreasing the N + CN rate coefficient by a factor 3 increases the CN abundance at $3 \times 10^5$ yr by a factor of 2.3, and the reaction CN + $O_2$ becomes an efficient destruction channel reducing the $O_2$ abundance (see also discussion about CN + $O_2$ reaction in Sect. 4.3). This shows that the chemistry of a relatively simple molecule can be difficult to predict, and that unexpected reactions can be important. These results underline the importance of using accurate rate coefficients in all circumstances. Note that using the upper limit instead of the lower one for O + OH rate coefficient increases the abundance peak of $O_2$ by a factor two in the high depletion case, and the maximum elemental abundance of oxygen required to reproduce $O_2$ abundance in dark cloud is changed to $1.5 \times 10^{-4}$.

### 4.3. Agreement with observations in dark clouds

We compared the abundances predicted by our model for different depletion cases ("high", "intermediate" and "low") with observations of gas-phase molecules in two cold clouds TMC-1CP (the so-called cyanopolyyne peak) and L134N (N) (north peak) to check for the effects of oxygen depletion. The observed abundances of some relevant species are listed in Table 2. A more complete list can be found in Garrod et al. (2007). The observational limits on the $O_2$ abundance relative to total hydrogen in TMC-1CP and L134N are $3.85 \times 10^{-8}$ and $8.5 \times 10^{-8}$ (see Pagani et al. 2003), respectively, and they are reproduced by our models. $SO_2$ is less efficiently produced in the gas-phase, which is in closer agreement with the observations, whereas CN is now overproduced (CN abundance relative to total hydrogen in TMC-1CP and L134N (N) are, respectively, $2.5 \times 10^{-9}$, see Smith et al. 2004; and $4.1 \times 10^{-10}$, see Ohishi et al. 1992). Because of the importance of CN to the destruction of $O_2$ underlined in Sect. 4.2, this excess of CN may artificially destroy $O_2$. However, reducing the rate coefficient of CN + $O_2$ by a factor of 10 (to simulate a lower abundance of CN) does not affect the $O_2$ abundance, because other destruction channels take over, in particular C + $O_2 \longrightarrow$ CO + O. Raising the rate coefficient of CN + $O_2$ would however continue to lower $O_2$ abundance.

For a more global view, we define a pseudo-distance $D$ between the models and the observations

$$D(t) = \frac{1}{N} \sum_j \left| \log\left(X_j^{\rm mod}(t)\right) - \log\left(X_j^{\rm obs}\right) \right|, \quad (1)$$

where $X_j^{\rm obs}$ is the observed abundance of species $j$ and $X_j^{\rm mod}(t)$ the abundance of species j computed by the model at the time $t$, and $N$ is the number of observed species, i.e., 53 in TMC-1CP and 42 in L134N. The smaller the value of D, the closer the agreement. D is displayed for our three main models in Fig. 3.

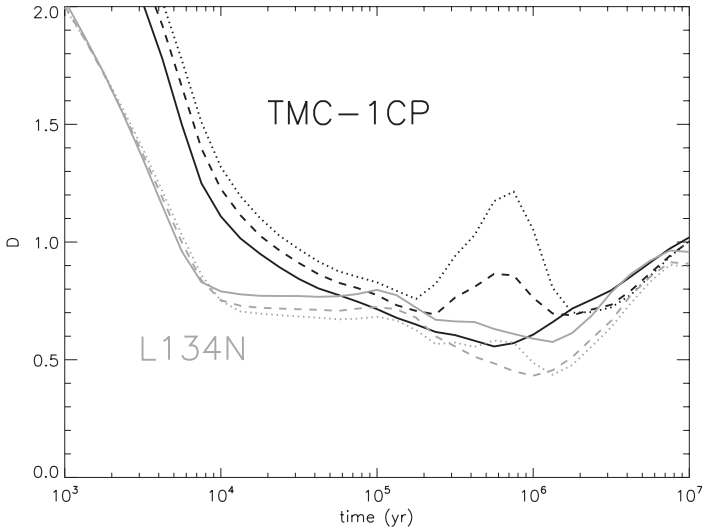



**Fig. 3.** Parameter $D$ as a function of time for TMC-1CP (black lines) and L134N (grey lines) and three different oxygen elemental abundances: $3.3 \times 10^{-4}$ (dotted line), $2.4 \times 10^{-4}$ (dashed line), and $1.4 \times 10^{-4}$ (solid line).

**Table 2.** Observational values of abundances relative to total hydrogen in TMC-1CP and L134N (N) for some species.

| Species | $n$(i)/$n$H[a] observed (TMC-1CP) | $n$(i)/$n$H[a] observed (L134N (N)) |
|---|---|---|
| $O_2$ | ≤3.9(–8)[b] | ≤8.5(–8)[b] |
| CO | 4(–5)[e] | 4(–5)[e] |
| OH | 1(–7)[c] | 3.8(–8)[e] |
| $H_2O$ | ≤3.5(–8)[d] | ≤1.5(–7)[d] |
| $SO_2$ | <5(–10)[e] | ≤8(–10)[f] |
| CN | 2.5(–9)[c] | 4.1(–10)[e] |
| $HC_5N$ | 2(–9)[g] | 5(–11)[e] |
| $HC_7N$ | 5(–10)[g] | 1.0(–11)[e] |

**Notes.** [a] $a(b) = a \times 10^b$; [b] from Pagani et al. (2003); [c] see Smith et al. (2004); [d] from Snell et al. (2000); [e] from Ohishi et al. (1992); [f] from Dickens et al. (2000); [g] from Ohishi & Kaifu (1998).

The $O_2$ abundance predicted by our model for the "low", "intermediate" and "high" depletion cases at the time of maximum agreement are, respectively, $4 \times 10^{-9}$, $3 \times 10^{-9}$, and $8 \times 10^{-9}$ for TMC-1CP and $3 \times 10^{-8}$, $7 \times 10^{-8}$, and $10^{-9}$ for L134N. The elemental O abundance does not significantly affect the agreement in the case of L134N. However, as expected, the agreement in TMC-1CP is closer in the "high" oxygen depletion case between $2 \times 10^5$ and $2 \times 10^6$ years. This closer agreement comes from the higher abundance of cyanopolyynes during this range of time.

We must keep in mind that the data obtained by observations indicate that the average abundance along the line of sight, and the abundances of species varies very considerably from the cloud surface to the cloud interior where the photodesorption is less important, as pointed out by Hollenbach et al. (2009).

## 5. Conclusions

Our study has demonstrated that the low abundance of $O_2$ in dark clouds can be explained by gas-grain chemical models based on the fresh insight into elemental oxygen depletion obtained by Jenkins (2009) and Whittet (2010). High oxygen depletion also improves the overall agreement between models and observations for other molecules. We have found that gas-grain models are less critically sensitive to the C/O ratio than pure gas chemistry. This is fortunate because the elemental C depletion remains poorly constrained by current observational studies. This limited sensitivity makes our conclusion more robust.

Besides this important result about the impact of the O depletion on the $O_2$ abundance, our study has also revealed that unexpected reactions may become very significant when the elemental abundances are modified. The example of the N + CN reaction is notable in this respect. This may have consequences for models using limited reaction networks: while they may be valid over a limited range of input parameters (and for a limited number of predicted species), they should not be utilized in other conditions without re-assessing their performance.

*Acknowledgements.* This research was partially funded by the program PCMI from CNRS/INSU. U.H. is funded by a grant from the french "Région Aquitaine". The authors thank Anne Dutrey for helpful discussions. We are grateful to Marcelino Agúndez for helpful comments on the manuscript. The authors also thank the referee for making this paper clearer and more useful to the reader.

## References

Bergin, E. A., Melnick, G. J., Stauffer, J. R., et al. 2000, ApJ, 539, L129
Brune, W. H., Schwab, J. J., & Anderson, J. G. 1983, J. Phys. Chem., 87, 4503
Cartledge, S. I. B., Lauroesch, J. T., Meyer, D. M., & Sofia, U. J. 2004, ApJ, 613, 1037
Carty, D., Goddard, A., Kahler, S. P. K., Sims, I. R., & Smith, I. W. M. 2006, J. Phys. Chem. A, 110, 3101
Dickens, J. E., Irvine, W. M., Snell, R. L., et al. 2000, ApJ, 542, 870
Draine, B. T. 1990, in The Evolution of the Interstellar Medium, ed. L. Blitz, ASP Conf. Ser., 12, 193
Garrod, R. T., Wakelam, V., & Herbst, E. 2007, A&A, 467, 1103
Goldsmith, P. F., Melnick, G. J., Bergin, E. A., et al. 2000, ApJ, 539, L123
Graedel, T. E., Langer, W. D., & Frerking, M. A. 1982, ApJS, 48, 321
Harding, L. B., Maergoiz, A. I., Troe, J., & Ushakov, V. G. 2000, J. Chem. Phys., 113, 11019
Hasegawa, T. I., Herbst, E., & Leung, C. M. 1992, ApJS, 82, 167
Hersant, F., Wakelam, V., Dutrey, A., Guilloteau, S., & Herbst, E. 2009, A&A, 493, L49
Hollenbach, D., Kaufman, M. J., Bergin, E. A., & Melnick, G. J. 2009, ApJ, 690, 1497
Howard, M. J., & Smith, I. W. M. 1980, Chem. Phys. Lett., 69, 40
Howard, M. J., & Smith, I. W. M. 1981, in J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2, 77, 997
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., Halvick, P., Lin, S. Y., & Guo, H. 2008, Chem. Phys. Lett., 462, 53
Jorfi, M., Honvault, P., Bargueño, P., et al. 2009, J. Chem. Phys., 130, 184301
Larsson, B., Liseau, R., Pagani, L., et al. 2007, A&A, 466, 999
Le Bourlot, J., Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Schilke, P. 1993, ApJ, 416, L87
Lewis, R. S., & Watson, R. T. 1980, J. Phys. Chem., 84, 3495
Li, A., Xie, D., Dawes, R., et al. 2010, J. Chem. Phys., 133, 144306
Lin, S. Y., Guo, H., Honvault, P., Xu, C., & Xie, D. 2008, J. Chem. Phys., 128, 014303
Lique, F., Jorfi, M., Honvault, P., et al. 2009, J. Chem. Phys., 131, 221104
Liseau, R., Larsson, B., Bergman, P., et al. 2010, A&A, 510, A98
Maergoiz, A. I., Nikitin, E. E., Troe, J., & Ushakov, V. 2004, in NATO ASI Series, ed. G. Lendvay, 21
Meyer, D. M., Jura, M., & Cardelli, J. A. 1998, ApJ, 493, 222
Ohishi, M., & Kaifu, N. 1998, in Chemistry and Physics of Molecules and Grains in Space, Faraday Discussions, 109, 205
Ohishi, M., Irvine, W. M., & Kaifu, N. 1992, in Astrochemistry of Cosmic Phenomena, IAU Symp., 150, 171
Pagani, L., Olofsson, A. O. H., Bergman, P., et al. 2003, A&A, 402, L77
Quan, D., Herbst, E., Millar, T. J., et al. 2008, ApJ, 681, 1318
Quéméner, G., Balakrishnan, N., & Kendrick, B. K. 2009, Phys. Rev. A, 79, 022703
Roberts, H., & Herbst, E. 2002, A&A, 395, 233
Robertson, R., & Smith, G. P. 2002, Chem. Phys. Lett., 358, 157
Robertson, R., & Smith, G. P. 2006, J. Phys. Chem. A, 110, 6673
Semenov, D., Hersant, F., Wakelam, V., et al. 2010, A&A, 522, A42
Smith, I. W. M., & Stewart, D. W. A. 1994, in J. Chem. Soc., Faraday Transactions, 90, 3221
Smith, I. W. M., Herbst, E., & Chang, Q. 2004, MNRAS, 350, 323
Snell, R. L., Howe, J. E., Ashby, M. L. N., et al. 2000, ApJ, 539, L101
Troe, J., & Ushakov, V. G. 2001, J. Chem. Phys., 115, 3621
Viti, S., Roueff, E., Hartquist, T. W., Pineau des Forêts, G., & Williams, D. A. 2001, A&A, 370, 557
Voshchinnikov, N. V., & Henning, T. 2010, A&A, 517, A45
Wakelam, V. 2010, in SF2A-2010: Proceedings of the Annual meeting of the French Society of Astronomy and Astrophysics, ed. S. Boissier, M. Heydari-Malayeri, R. Samadi, & D. Valls-Gabaud , 239
Wakelam, V., & Herbst, E. 2008, ApJ, 680, 371
Wakelam, V., Herbst, E., & Selsis, F. 2006a, A&A, 451, 551
Wakelam, V., Herbst, E., Selsis, F., & Massacrier, G. 2006b, A&A, 459, 813
Wakelam, V., Herbst, E., Le Bourlot, J., et al. 2010a, A&A, 517, A21
Wakelam, V., Smith, I. W. M., Herbst, E., et al. 2010b, Space Sci. Rev., 156, 13
Whittet, D. C. B. 2010, ApJ, 710, 1009
Xu, C., Xie, D., Honvault, P., Lin, S. Y., & Guo, H. 2007, J. Chem. Phys., 127, 024304
Ziurys, L. M., Friberg, P., & Irvine, W. M. 1989, ApJ, 343, 201

### A.1.2 Elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds.

Reproduction d'un article publié en 2012 :
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
volume 109
numéro 26
(version post-prints, disponible sur http://arxiv.org/)

**Elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds.**

Julien Daranlot,[a,b] Ugo Hincelin,[c,d] Astrid Bergeat,[a,b] Michel Costes,[a,b] Jean-Christophe Loison,[a,b] Valentine Wakelam,[c,d] Kevin M. Hickson[a,b,1]

[a]Univ. Bordeaux, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France.
[b]CNRS, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France.
[c]Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270 Floirac, France.
[d]CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270 Floirac, France.

**Many chemical models of dense interstellar clouds predict that the majority of gas-phase elemental nitrogen should be present as $N_2$, with an abundance approximately five orders of magnitude less than that of hydrogen. As a homonuclear diatomic molecule, $N_2$ is difficult to detect spectroscopically through infrared or millimetre-wavelength transitions so its abundance is often inferred indirectly through its reaction product $N_2H^+$. Two main formation mechanisms each involving two radical-radical reactions are the source of $N_2$ in such environments. Here we report measurements of the low temperature rate constants for one of these processes, the N + CN reaction down to 56 K. The effect of the measured rate constants for this reaction and those recently determined for two other reactions implicated in $N_2$ formation are tested using a gas-grain model employing a critically evaluated chemical network. We show that the amount of interstellar nitrogen present as $N_2$ depends on the competition between its gas-phase formation and the depletion of atomic nitrogen onto grains. As the reactions controlling $N_2$ formation are inefficient, we argue that $N_2$ does not represent the main reservoir species for interstellar nitrogen. Instead, elevated abundances of more labile forms of nitrogen such as $NH_3$ should be present on interstellar ices, promoting the eventual formation of nitrogen-bearing organic molecules.**

**\body**

## Introduction

Elemental nitrogen is present in the atmospheres of telluric planets predominantly in the form of $N_2$. As a stable molecule with a high bond energy, it is hard to break N out of $N_2$, so the amount of nitrogen available for the formation of complex prebiotic molecules in such environments depends on the presence of nitrogen in more labile forms such as $NH_3$. Despite its high abundance in the Solar System, observations of $N_2$ beyond our own planetary system are scarce, as it possesses no allowed rotational or vibrational transitions. Only one direct measurement (1) of $N_2$ in the far ultraviolet wavelength range (thereby accessing its electronic transitions) has been reported in a diffuse interstellar cloud, where low column densities allow light to pass and a star along the line of sight was used to probe the species within. In dense molecular clouds where temperatures as low as 10 K prevail, UV starlight is absorbed long before it can penetrate to the cloud core where $N_2$ is predicted to form efficiently (2, 3). Instead, gas-phase $N_2$ densities are inferred through observations of $N_2H^+$, product of the $N_2 + H_3^+$ reaction (4-6). The major pathways for $N_2$ formation in dense clouds rely on reactions involving neutral radical species:

| | | |
|---|---|---|
| $N + OH \rightarrow NO + H$ | 1 | |
| $N + NO \rightarrow N_2 + O$ | 2 | Mechanism (I) |
| $N + CH \rightarrow CN + H$ | 3 | |
| $N + CN \rightarrow C + N_2$ | 4 | Mechanism (II) |

Recent experimental and theoretical studies of reactions 1 (7) and 2 (8-10) indicate that these reactions are slower than previously thought, suggesting that current astrochemical models overestimate molecular nitrogen abundances produced by mechanism (I) both at steady state and at specific times. The influence of mechanism (II) on interstellar $N_2$ abundances is currently unknown given that neither reaction 3 nor reaction 4 has been studied at temperatures lower than 200 K. Nevertheless, both of these reactions are estimated to react rapidly, even at 10 K.

Unfortunately, the measurement of rate constants for reactions at temperatures below 100 K is far from trivial. Cryogenic cooling methods can be used to attain such temperatures, however these techniques are hampered by the condensation of reactants and precursor molecules onto the reactor walls. As a result, the range of reactions that can be studied is restricted to those between species with substantial vapor pressures at low temperature. During the early 1990s, the CRESU technique (Cinetique de Reaction en Ecoulement Supersonique Uniforme or reaction kinetics in a uniform supersonic flow) that had already been applied to the study of ion-molecule reactions (11) was adapted to study reactions between neutral species at low temperatures (12). This development was largely responsible for proving that reactions between neutral species play an important role in cold regions of interstellar space. The CRESU method uses Laval nozzle expansions to produce cold supersonic flows with a uniform density and temperature profile for a period of several hundreds of microseconds allowing fast reactions to be studied. As the cold jet of gas is isolated from the reactor walls, problems with reagent condensation are avoided. This technique has so far led to the measurement of rate constants for more than 100 radical-molecule reactions to temperatures as low as 6 K (13). In stark contrast, few low temperature investigations of reactions involving two unstable species have been reported (7, 14). These reactions are particularly challenging for experimentalists, requiring the production of one of the radicals in excess (for the pseudo-first-order kinetic analysis to be valid) and the measurement of its concentration for absolute rate constants to be extracted. As a result, current models rely heavily on calculations, extrapolations or estimates to predict their rates. The recent development of the discharge-flow CRESU technique (8) and its application to the study of unstable radical reactions through the relative rate method (7) has furnished low temperature rate constants for reactions 1 and 2 whilst demonstrating that studies of other atom – radical reactions are entirely feasible. Here we report measurements of the rate constant for reaction 4 from 296 K to 56 K using this method. The influence of the new rate constants for reactions 1, 2 and 4 on elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds and in prestellar cores is tested for the first time using chemical models incorporating both gas-phase and grain surface chemistry. Details of both the experimental method and the model are provided in the *Materials and Methods* section whereas the experimental and model cross-checks performed for this study are outlined in the SI Text.

**Results and Discussion**

The measured temperature dependent rate constants for the N + CN reaction are displayed in Fig. 1 alongside earlier experimental work (15, 16) and the recommended values as proposed by the

Kinetic Database for Astrochemistry (KIDA) (17). The measured rate constants are also listed in Table S1 alongside other relevant information. The first step in the measurement of such quantities relies on the application of the pseudo-first-order approximation, where one of the reagent species is held in a large excess so that its concentration remains effectively constant throughout the reaction, thereby facilitating the kinetic analysis. Under circumstances where the excess reagent is a stable molecule, it is a trivial procedure to determine its concentration from its partial pressure. A linear least squares fit to the resulting pseudo-first-order rate constants plotted as a function of the coreagent concentration yields the second-order rate constant directly. For the present experiments however, where the atomic nitrogen concentration, [N], can no longer be determined by this method, rate constants for the N + CN reaction were measured by the relative rate method using the N + OH reaction as the reference process, both reactions occurring concurrently in the same reactor. Fig. 2 shows the temporal evolution of reactant CN and reference OH fluorescence signals recorded simultaneously in the presence of excess atomic nitrogen at 296K and 56 K.

Under these conditions, both reactants decay exponentially to zero, with a characteristic decay time, $\tau$, proportional to the product of [N], and the rate constant $k_1$ or $k_4$. As any single pair of OH and CN decays is measured with the same [N], the difference in $\tau$ directly reflects the differing reactivity of the two reactions. Given that [N] was held in large excess with respect to the OH and CN radical concentrations for all experiments, simple exponential fits to the OH and CN fluorescence signals yield the pseudo-first-order rate constants $k'_1 \equiv k_1[\mathrm{N}]$ and $k'_4 \equiv k_4[\mathrm{N}]$. This procedure was performed at several values of [N] by varying the $N_2$ flow and/or the power of the microwave discharge. The values of $k'_4$ obtained in this way for a specified temperature were plotted as a function of the corresponding values of $k'_1$. A weighted linear least squares fit to the data yields the ratio of the two rate constants $k_4 / k_1$ from the slope, an example of which is shown in Fig. 3.

The temperature dependent rate constants for reaction 4 presented in Fig.1 were finally obtained by multiplying the ratio obtained from the slope of plots similar to the one presented in Fig. 3 by the value of the rate constant previously obtained for reaction 1 at the corresponding temperature. The rate of reaction 1 is approximately constant over the range 296 K – 56 K (7) with $k_1 \approx 4.5 \times 10^{-11}$ cm$^3$ s$^{-1}$ so comparison between the pairs of decays in panels (A) and (B) of Fig. 2 clearly demonstrates that the reactivity of reaction 4 falls as the temperature is lowered. At 296 K, $k_4 = 9 \times 10^{-11}$ cm$^3$ s$^{-1}$, in good agreement with earlier measurements (15, 16) and this value falls to $5 \times 10^{-11}$ cm$^3$ s$^{-1}$ at 56 K.

A simple $A \times (T/300)^B$ fit to the data yields a temperature dependence $T^{(0.42 \pm 0.09)}$ ($A = (8.8 \pm 3.8) \times 10^{-11}$ cm$^3$ s$^{-1}$). As the rate constant varies only weakly with temperature, extrapolation allows us to predict a value of $k_4(10\ \mathrm{K}) = 2 \times 10^{-11}$ cm$^3$ s$^{-1}$, more than an order of magnitude smaller than the value of $3 \times 10^{-10}$ cm$^3$ s$^{-1}$ recommended by current astrochemical databases UMIST (19) and OSU 2008 (Herbst, E. Ohio State University Astrochemical Database (update OSU_09_2008) http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research_files/osu_09_2008).

The recently measured and calculated rate constants for reactions 1 (7), 2 (8-10) and 4 might influence the $N_2$ abundance predicted by chemical models of dark clouds. To test their importance to $N_2$ formation, we used the chemical model Nautilus (20) which solves the kinetic

equations for both gas-phase and grain surface chemistry. This model incorporates gas-phase reactions, the sticking of gas-phase species onto interstellar grains, the evaporation of surface species into the gas-phase and chemical reactions occurring at the surface of the grains. Typical dense cloud conditions were used and species were initially present in their atomic or ionic form at their diffuse cloud abundances as given in Table S2, assuming that dense molecular clouds form from diffuse media, except for hydrogen, which was present as $H_2$. The model runs were initially performed with a depleted oxygen abundance compared to that of carbon as suggested by Jenkins (21) and Whittet (22), yielding an elemental C/O ratio of 1.2 (see the SI Text for further details). Depleted elemental oxygen was required to reproduce the observed low gas-phase abundance of $O_2$ in dense clouds in a recent modeling study (20). However, given the probable model dependence on initial elementary abundances which are themselves poorly constrained, secondary model runs were also undertaken in which the elemental C/O ratio was fixed to 0.7 using a larger oxygen abundance of $2.4 \times 10^{-4}$ with respect to total hydrogen ($n_H = n(H) + 2n(H_2)$) to test the effect of excess elemental oxygen. The gas and dust temperature was fixed at 10 K and a visual extinction ($A_V$) of 10, a cosmic-ray ionization rate of $1.3 \times 10^{-17}$ $s^{-1}$ and a total hydrogen density of $2 \times 10^4$ $cm^{-3}$ were used. The model follows species in the gas-phase and on interstellar grains as a function of time. The gas-phase chemical network used was updated in 2011 according to recommendations made by experts contributing to KIDA (17), and should be the most representative set of input parameters currently available for modeling purposes.

The chemical model was run using three sets of kinetic input parameters: a) the most recently recommended rate constants by the OSU database (OSU_09_2008) ; b) the KIDA recommended values ; c) the KIDA recommended values replacing rate constants for reactions 1, 2 and 4 with the new values of $k_1 = (2.5 \pm 1.0) \times 10^{-11}$, $k_2 = (1.0^{+1.0}_{-0.5}) \times 10^{-11}$ and $k_4 = (2.0 \pm 1.0) \times 10^{-11}$ $cm^3$ $s^{-1}$ from extrapolation of the experimental data to 10 K. The quoted errors on these rate constants were estimated from the spread of the available theoretical and experimental data. The percentage of elemental nitrogen that forms $N_2$ in these models for a C/O ratio of 1.2 are shown in Fig. 4 (**A**). The corresponding models for a C/O ratio of 0.7 are shown in Fig 4 (**C**).

$N_2$ formation is already less efficient for both high and low C/O ratios if we compare the results of models a) and b) as a result of the numerous updates of the original OSU scheme proposed by the KIDA experts. The inclusion of new rate constants for reactions 1, 2 and 4 in model c) reduces $N_2$ yields even further. For model c), 40 % of the initial elemental nitrogen at most is converted to $N_2$ (in the gas-phase and on grain surfaces) for high C/O ratios and an even smaller value of 17 % is obtained for the low C/O ratio case.

Figs. 4 (**B**) and (**D**) show $N_2H^+$ fractional abundances ($/n_H$) (for high and low C/O ratios respectively with model c), alongside the observational constraints on $N_2H^+$ from Taurus Molecular Cloud (TMC-1, CP Peak) of $1.5 \times 10^{-10}$ (5) and $3.5 \times 10^{-10}$ (23). The model c) abundances of gas-phase N, $N_2$ and $NH_3$ ice are also shown.

At times of $2 \times 10^5$ and (3-5) $\times 10^5$ yr, modeled $N_2H^+$ abundances are in good agreement with the observed ones, providing the age constraints for our high and low C/O ratio models respectively. At these times, $N_2$ has a predicted gas-phase abundance of $(6 \pm 2) \times 10^{-6}$ ($/n_H$) for the low oxygen case and $(4 \pm 2) \times 10^{-6}$ ($/n_H$) for the high oxygen case amounting to only (21 ± 6) % and (12 ± 5) % respectively of the total initial nitrogen. Errors on these gas phase $N_2$ values were obtained by performing test model runs with rate constants for reactions 1, 2 and 4 at the limits given by our estimated uncertainties. Instead of producing $N_2$, atomic nitrogen depletes onto interstellar grains, where $NH_3$ ice forms efficiently in both low oxygen and high oxygen models. At long times, the

condensed phase abundance of $N_2$ falls (> $10^6$ yr) as a result of dissociation by cosmic rays, slowly converting it to $NH_3$.

Previous studies have suggested that $N_2$ is mostly produced by mechanism (I) in dark clouds (5, 23). Our analysis suggests that this scheme might be only a minor source of gas-phase $N_2$ compared with mechanism (II). This can be highlighted by the results of the low C/O ratio model where we would expect the presence of excess atomic oxygen to increase the influence of mechanism (I) by promoting OH formation through a series of ion-neutral reactions with $H_3^+$. In this case, the reactive fluxes of reactions 2 and 4 (defined as the product $k$[A][B] where [A] and [B] are the densities of reactants A and B respectively) from (2-5) × $10^5$ yr are similar, producing equivalent quantities of $N_2$ (see Fig. S1(**A**)). In contrast, the reactive flux of reaction 4 is 20 times greater than for reaction 2 in the high C/O ratio model over the same time period resulting in a higher overall $N_2$ yield. Clearly, the updated scheme (I) is now an inefficient $N_2$ production mechanism. To rationalize the model results, we can examine the abundances of the relevant precursor species CN and NO (see Fig S1 (**B)**). CN abundances are reduced by a factor of 10 for the low C/O case as the O + CN reaction (with a recommended rate constant (17) of 4 × $10^{-11}$ $cm^3$ $s^{-1}$ at 10 K) becomes the major CN removal mechanism. In the absence of an efficient removal mechanism for NO (the equivalent O + NO reaction does not occur), its abundance rises by a factor of 10 without significantly increasing $N_2$ yields. One factor that has so far been overlooked is the importance of reaction 3. If the rate constant at 10 K is less than the currently predicted value of 2.3 × $10^{-10}$ $cm^3$ $s^{-1}$, the $N_2$ yield of mechanism (II) would decrease by a corresponding amount, due to the reduced reactive flux of reaction 4. Future low temperature measurements of the rate for reaction 3 are required to resolve this issue and to provide a definitive answer as to which of the two mechanisms is really dominant. In either case, the clear conclusion is that total $N_2$ production falls.

It is interesting to test the effect of our newly determined rate constants on $N_2$ formation in other more dense regions of interstellar space such as prestellar cores; the evolutionary stage following dense clouds but preceding protostar formation. The nitrogen chemistry of prestellar cores, has been the subject of debate in recent years, because models of such regions employing recommended rate constants have been unable to reproduce observed abundances of nitrogen containing species (24-26). One of the most well-known prestellar cores is Barnard 68 (B68). The density structure of B68 observationally determined by Alves et al. (27) was used to compute the abundances of the major nitrogen bearing species as a function of visual extinction Av, which can be related to the radius towards the core center. More details on the prestellar core model parameters can be found in the Materials and Methods section. The predicted abundances of the major nitrogen bearing species are presented in Fig. 5 (**A**) for a time of 5 × $10^6$ yr whilst the results of the time dependent model are shown in Fig. 5 (**B**). The predicted abundances of nitrogen bearing species as a function of Av are very similar to the earlier results of Maret et al. (6). However, the initial conditions used in our model (species in atomic form) did not need to be modified to obtain these results. Moreover, tests in which some of the initial elements were put in molecular form at the outset (notably with 50 % of the available carbon in the form of CO) yielded essentially the same fractional abundances (see the SI Text for more details). Mechanistically, the lower rate constants for our updated scheme (I) lead to less gas phase $N_2$ production and a correspondingly low $N_2H^+$ abundance. In contrast, Maret et al. (6) adjusted the initial fraction of elemental nitrogen present as $N_2$ (thereby allowing $N_2H^+$ formation) whilst blocking the time dependent formation of $N_2$ through low gas phase atomic oxygen abundances,

effectively offsetting the previously high rate constants for reactions 1 and 2. In a similar manner to our dense cloud results presented in Fig. 4, an increase in initial elemental oxygen (with C/O = 0.7) under prestellar core conditions actually results in even lower total $N_2$ yields (see Fig. S2).
In the absence of efficient gas-phase removal mechanisms for atomic nitrogen in our updated model, these atoms deplete onto interstellar grains where surface reactions with atomic hydrogen are predicted to transform them to $NH_3$ ices. This result is supported by observations of dense regions which have so far failed to detect $N_2$ ices (28), whilst observations of gas-phase $NH_3$ originating from the sublimation of icy mantles (29) or direct observations of $NH_3$ ices in young stellar objects (YSOs) (30) indicate that as much as 20 % of total elemental nitrogen could be present as condensed phase $NH_3$. Our model predicts that a larger value of 45% of the elemental nitrogen should be present as $NH_3$ ice (from model c) results with a C/O ratio of 0.7) in TMC-1 at times when the $N_2H^+$ abundance is well reproduced. The remaining elemental nitrogen at these times is partitioned between gas-phase N, gas-phase $N_2$ and $N_2$ ices which are themselves converted to $NH_3$ ice on longer timescales. The predicted amount of $NH_3$ ice is also substantially larger than the observed one in quiescent dark clouds (5% compared to $H_2O$ ices) (31). The only surface reaction mechanism currently considered in our model is the Langmuir-Hinshelwood one whereby two thermalized species are allowed to diffuse across the surface until they react. The inclusion of other surface processes could allow the formation of more complex N-bearing species or even maintain nitrogen in its atomic form. Indeed, the observation of non-hydrogenated surface species, such as $CO_2$ and OCS (32) does indicate that mechanisms other than the diffusive one do exist (33). The predicted $NH_3$ ice abundances are also much larger than the ones observed in comets (34). As in interstellar ices, $NH_3$ is the most abundant N-bearing species observed in comets but it only accounts for a small fraction of the total elemental nitrogen, whose reservoir is currently unknown. Although our study cannot give a definitive answer to this question, the use of lower rate constants for reactions (1), (2) and (4) whilst considering depletion onto grain surfaces, indicates that the ultimate reservoir of nitrogen in interstellar environments is unlikely to be $N_2$ either in the gas-phase or on the grain surfaces. This result has potential consequences for our view of the development of the early Earth, which probably possessed a neutral atmosphere consisting of mostly $CO_2$ and $N_2$. As considerable energy is required to break N out of $N_2$, other nitrogen bearing molecules such as ammonia in interplanetary dust from the primitive nebula have been proposed as possible sources of fixed nitrogen easily usable by the first forms of life on Earth (35).

## Materials and Methods

**Experimental.** Experiments were performed using a miniaturized continuous supersonic flow reactor modified from the original apparatus designed by Rowe et al. (11) The main features of the present system have been previously described (7). Briefly, four Laval nozzles were used to perform kinetic measurements at specified temperatures of 56 K, 87 K, 152 K and 169 K. Measurements at 296 K were performed in the reactor by removing the nozzle and by significantly reducing the flow velocity to eliminate pressure gradients in the observation region. Ground-state atomic nitrogen was generated upstream of the Laval nozzle by the microwave discharge technique. A Vidal type microwave discharge cavity (36) operating at 2.45 GHz and up to 200 W was mounted on one of the quartz inlet tubes entering the Laval nozzle reservoir. In this way, excess concentrations of ground state atomic nitrogen estimated to be as high as $3.3 \times 10^{14}$ $cm^{-3}$ could be produced. An earlier study (7) showed that atomic nitrogen in excited states $N(^2P^0)$

and $N(^2D^0)$ was negligible in the supersonic flow under similar conditions. The high discharge power used to produce excess atomic nitrogen also resulted in elevated gas temperatures within the nozzle reservoir. Moreover, the reservoir temperature was also found to vary as a function of the molecular nitrogen flow through the discharge during some experiments. As a result, for a specified nozzle, the discharge power was varied for different molecular nitrogen flows to maintain a constant reservoir temperature, as verified by a type K thermocouple inserted into the reservoir prior to the experiments. At the same time, the supersonic flow was characterized through the measurement of the impact pressure using a Pitot tube to verify that the microwave discharge did not perturb the downstream flow. The measured reservoir temperatures, impact and stagnation pressures were subsequently employed in the flow calculations.

OH radicals in the $X^2\Pi_i$ state were generated by the in-situ pulsed photodissociation of $H_2O_2$ using the unfocused output of a 10 Hz frequency quadrupled Nd:YAG laser at 266 nm with ~ 22 mJ of pulse energy. $H_2O_2$ was introduced into the flow by bubbling a small flow of the carrier gas through a 50% weight mixture of $H_2O_2$ / $H_2O$. An upper limit of $3.6 \times 10^{13}$ $cm^{-3}$ was estimated for the gas phase concentration of $H_2O_2$ in the supersonic flows and $5.0 \times 10^{13}$ $cm^{-3}$ at 296 K from its saturated vapour pressure, providing OH concentrations lower than $4.3 \times 10^{11}$ $cm^{-3}$ in the supersonic flows and $6.0 \times 10^{11}$ $cm^{-3}$ at 296 K from calculations of the photodissociation efficiency of $H_2O_2$. Simultaneously, CN radicals in the $X^2\Sigma^+$ state were generated by the 266 nm photolysis of ICN molecules entrained in the flow by passing a small flow of carrier gas over a sample of solid ICN held in a separate container. An upper limit of $2.1 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$ was estimated for the gas phase concentration of ICN in the supersonic flows and $5.2 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$ at 296 K from its saturated vapour pressure. CN concentrations in the supersonic flow and at 296 K were estimated to be $8.5 \times 10^{10}$ and $2.0 \times 10^{11}$ $cm^{-3}$ respectively. From the estimated minor reagent densities, reaction between CN and OH should not occur to any great extent in the flow. Nevertheless, test experiments were performed which showed that OH decays recorded in the absence of CN yielded identical first-order rate constants to those obtained when CN was present in the flow, confirming this hypothesis.

The probe laser system for the detection of OH radicals by laser-induced fluorescence (LIF) has been described previously (37). CN radicals were followed by LIF via the R-branch lines of the (1, 0) $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ band. For this purpose, the third harmonic 355 nm radiation of a pulsed single longitudinal mode Nd:YAG laser was used to pump an OPO system to produce tuneable radiation around 538 nm. This radiation was sum frequency mixed with the residual fundamental radiation of the same Nd:YAG laser at 1064 nm in a BBO crystal to produce tuneable radiation around 357.55 nm. CN radicals were observed via the $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ (1, 1) band using a second UV sensitive PMT coupled with a 10 nm FWHM interference filter centred on 390 nm and a second boxcar integrator. Both probe lasers were coaligned and counterpropagated with respect to the photolysis laser in the reactor.

LIF signals from the reactant OH and CN radicals were recorded simultaneously. For a given atomic nitrogen concentration, 30 datapoints were accumulated at each time interval with both temporal profiles consisting of a minimum of 46 time intervals. This procedure was repeated for each atomic nitrogen concentration for a minimum of nine different atomic nitrogen concentrations. As CN and OH signals were potentially non-zero in the absence of the photolysis laser (due to the possible upstream production of CN and OH radicals by the microwave

discharge) several time points were recorded by firing the probe lasers before the photolysis laser. The LIF intensities were measured at a fixed distance from the Laval nozzle; the chosen distance corresponded to the maximum displacement from the nozzle for optimal flow conditions to be still valid thus allowing us to exploit the fluorescence signals over as large a period as possible. Simple exponential fits to the OH and CN temporal profiles yielded the pseudo-first order rates for reactions 1 and 4, $k'_1$ and $k'_4$ respectively. Nevetheless, it should be noted that as $k'_1$ and $k'_4$ contain the additional loss terms $k_{L,OH}$ and $k_{L,CN}$, the losses of OH and CN respectively by diffusion from the zone illuminated by the probe laser (which is smaller than the cross sectional area of the supersonic flow) or through secondary reactions, we do not expect the fits to pass through the origin. In the absence of atomic nitrogen, this y-axis intercept value is equal to $k_{L,CN}$ - m $k_{L,OH}$ where m is the slope. As a result of the increasing value of m, the intercept value is expected to become more negative at higher temperatures.

**Chemical model.** To simulate the interstellar chemistry, the Nautilus gas-grain model was used which allows us to solve numerically a series of coupled differential equations. This model computes the species abundances as a function of time for a given set of physical parameters, starting from an initial chemical composition. A chemical network of 4394 gas-phase reactions and 1748 grain-surface and gas-grain reactions was used with values recommended by the KIDA database with the exceptions being reactions 1, 2 and 4. A more detailed description of the model itself can be found in Semenov et al. (38). This model has been used to study the chemistry in several types of environments such as dark molecular clouds (20) and protoplanetary disks (39, 40). In our model, ammonia is formed on grains by the successive hydrogenation of nitrogen atoms that stick on grain surfaces through the Langmuir-Hinshelwood mechanism (41).
For the prestellar core models, we have taken the example of Barnard 68, whose physical structure has been well studied (27, 42). The density structure is well reproduced by a Bonnor Ebert sphere with a central density of $5 \times 10^5$ cm$^{-3}$ (27). We have used Nautilus in a 1D geometry with this density structure and assumed a constant temperature of 10 K, following Maret et al. (6). The visual extinction is computed as a function of the radius to the centre of the core by integrating the $H_2$ column density. The penetration of the external UV photons (using the standard UV interstellar field) is computed as a function of this visual extinction. The chemical composition of the core is then computed as a function of time assuming that the physical structure does not change during this time. As for dense clouds, we have assumed that species are initially in atomic form, except for $H_2$.

**ACKNOWLEDGEMENTS.** The experimental work was supported by the Agence Nationale de la Recherche (ANR-JC08_311018), the Conseil Régional d'Aquitaine (20091102002), the European Union (PERG03-GA-2008-230805) and the CNRS interdisciplinary program EPOV. The experimental and modeling work were both supported by the INSU-CNRS national program PCMI and the Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers.

Author Contributions: K.M.H, V.W and A.B. designed research. J.D., K.M.H., A.B., M.C., J.-C.L., U.H. and V.W. performed research. K.M.H. and V.W. wrote the paper.
The authors declare no conflict of interest.
This article is a PNAS Direct Submission.
*To whom correspondence should be addressed. E-mail: km.hickson@ism.u-bordeaux1.fr.
This article contains supporting information online at www.pnas.org

**References**


1 Knauth DC, Andersson B-G, McCandliss SR, Moos HW (2004) The interstellar $N_2$ abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. *Nature* 429: 636-638.

2 Viala YP (1986) Chemical equilibrium from diffuse to dense interstellar clouds. I. Galactic molecular clouds. *Astron Astrophys Suppl* 64: 391-437.

3 Bergin EA, Langer WD (1997) Chemical evolution in preprotostellar and protostellar cores. *Astrophys J* 486: 316-328.

4 Herbst E, Klemperer W (1973) The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds. *Astrophys J* 185: 505-533.

5 Womack M, Ziurys LM, Wyckoff, S (1992) Estimates of $N_2$ abundances in dense molecular clouds. *Astrophys J* 393: 188-192.

6 Maret S, Bergin EA, Lada CJ (2006) A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud. *Nature* 442: 425-427.

7 Daranlot J *et al.* (2011) Revealing atom-radical reactivity at low temperature through the N + OH reaction. *Science* 334: 1538-1541.

8 Bergeat A *et al.* (2009) A low temperature investigation of the $N(^4S^0)$ + NO reaction. *Phys Chem Chem Phys* 11: 8149-8155.

9 Jorfi M, Honvault P (2009) State-to-state quantum reactive scattering calculations and rate constant for nitrogen atoms in collision with NO radicals at low temperatures. *J Phys Chem A* 113: 10648–10651.

10 Gamallo P, Martínez R, Sayós R, González M (2010) Quasiclassical dynamics and kinetics of the N + NO → $N_2$ + O, NO + N atmospheric reactions. *J Chem Phys* 132: 144304.

11 Rowe BR, Dupeyrat G, Marquette JB, Gaucherel P (1984) Study of the reactions $N_2^+ + 2N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$ and $O_2^+ + 2O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$ from 20 to 160 K by the CRESU technique. *J Chem Phys* 80: 4915-4921.

12 Sims IR *et al*. (1992) Ultra-low temperature kinetics of neutral-neutral reactions: The reaction CN + $O_2$ down to 26 K. *J Chem Phys* 97: 8798-8800.

13 Berteloite C *et al*. (2010) Kinetics and dynamics of the $S(^1D_2) + H_2 \rightarrow SH + H$ reaction at very low temperatures and collision energies. *Phys Rev Lett* 105: 203201.

14 Carty D, Goddard A, Köhler SPK, Sims IR, Smith IWM (2006) Kinetics of the radical-radical reaction, $O(^3P_J) + OH(X^2\Pi_\Omega) \rightarrow O_2 + H$, at temperatures down to 39 K. *J Phys Chem A* 110: 3101-3109.

15 Whyte AR, Phillips LF (1983) Rate of reaction of N with CN ($v$ = 0, 1). *Chem Phys Lett* 98: 590-593.

16 Atakan B, Kocis D, Wolfrum J, Nelson P (1992) Direct investigations of the kinetics of the reactions of CN radicals with N atoms and $^3CH_2$ radicals with NO. *24th symposium on combustion*, 691-699.

17 Wakelam V *et al.* (2012) A KInetic Database for Astrochemistry (KIDA), *Astrophys J Suppl* 199: 21.

18 Sander SP *et al.* (2006) *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, NASA / JPL Publication*.

19 Woodall J, Agúndez M, Markwick-Kemper AJ, Millar TJ (2007) The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astron Astrophys* 466: 1197-1204.

20 Hincelin U *et al.* (2011) Oxygen depletion in dense molecular clouds: a clue to low $O_2$ abundance? *Astron Astrophys* 530: A61.
21 Jenkins EB (2009) A Unified Representation of Gas-Phase Element Depletions in the Interstellar Medium. *Astrophys J* 700: 1299-1348.
22 Whittet DCB (2010) Oxygen Depletion in the Interstellar Medium: Implications for Grain Models and the Distribution of Elemental Oxygen. *Astrophys J* 710: 1009-1016.
23 Pratap P *et al.* (1997) A study of the Physics and Chemistry of TMC-1. *Astrophys J* 486: 862-885.
24 Akyilmaz M, Flower DR, Hily-Blant P, Pineau des Forêts G, Walmsley M (2007) The depletion of NO in pre-protostellar cores. *Astron Astrophys* 462: 221-230.
25 Hily-Blant P, Walmsley M, Pineau des Forêts G, Flower D (2010) Nitrogen chemistry and depletion in starless cores. *Astron Astrophys* 513: A41.
26 Rodgers SD, Charnley SB (2008) Nitrogen isotopic fractionation of interstellar nitriles. *Astrophys J* 689: 1448-1455.
27 Alves JF, Lada CJ, Lada EA (2001) Internal structure of a cold dark molecular cloud inferred from the extinction of background starlight. *Nature* 409: 159-161.
28 Sandford SA, Bernstein MP, Allamandola LJ, Goorvitch D, Teixeira TCVS (2001) The abundances of solid $N_2$ and gaseous $CO_2$ in interstellar dense molecular clouds. *Astrophys J* 548: 836-851.
29 Cesaroni R, Churchwell E, Hofner P, Walmsley CM, Kurtz S (1994) Hot ammonia towards compact HII regions. *Astron Astrophys* 288: 903-920.
30 Bottinelli S *et al.* (2010) The c2d Spitzer Spectroscopic Survey of Ices around Low-Mass Young Stellar Objects. IV $NH_3$ and $CH_3OH$. *Astrophys J* 718: 1100-1117.
31 Chiar JE *et al.* (2011) Ices in the Quiescent IC 5146 Dense Cloud. *Astrophys J* 731: 9.
32 Gibb EL *et al.* (2000) An Inventory of Interstellar Ices toward the Embedded Protostar W33A. *Astrophys J* 536: 347-356.
33 *Wakelam V et al. (2010)* Reaction Networks for Interstellar Chemical Modelling: Improvements and Challenges. *Space Science Reviews*. 156: 13-72.
34 Bockelée-Morvan D, Crovisier J, Mumma MJ, Weaver HA (2004) The composition of cometary volatiles in *Comets II*, eds Festou MC, Keller HU, Weaver HA (University of Arizona Press, Tucson), pp 391-423.
35 Chyba C, Sagan C (1992) Endogeneous Production, Exogeneous Delivery and Impact-shock Synthesis of Organic Molecules: An Inventory for the Origin of Life, *Nature* 355: 125-132.
36 Vidal B, Dupret C (1976) Experimental study of new microwave cavities to produce plasmas and free radicals to initiate chemiluminescences. *J Phys E: Sci Instrum* 9: 998–1002.
37 Daranlot J *et al.* (2010) Gas-phase kinetics of hydroxyl radical reactions with alkenes: Experiment and theory. *Chem Phys Chem* 11: 4002-4010.
38 Semenov D *et al*. (2010) Chemistry in disks. IV. Benchmarking gas-grain chemical models with surface reactions. *Astron Astrophys* 522: A42.

39 Hersant F, Wakelam V, Dutrey A, Guilloteau S, Herbst E (2009) Cold CO in circumstellar disks. On the effects of photodesorption and vertical mixing. *Astron Astrophys* 493: L49-L52.

40 Dutrey A *et al.* (2011) Sulfur-bearing molecules in the protoplanetary disks surrounding LkCa15, MWC480, DM Tauri, and GO Tauri. *Astron Astrophys* 535: A104.

41 Hasegawa TI, Herbst E, Leung CM (1992) Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *Astrophys J Supp* 82: 167-195.

42 Bergin EA *et al.* (2006) The Thermal Structure of Gas in Prestellar Cores: A Case Study of Barnard 68. *Astrophys J* 645: 369-380.

**Figures**

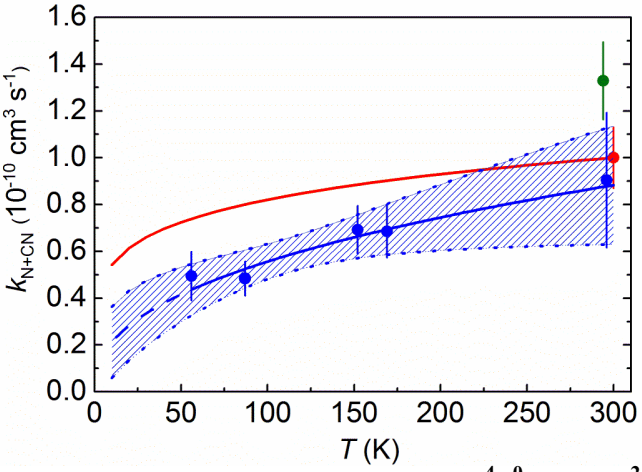



**Figure 1. Rate constants for the N($^4S^0$) + CN($^2\Sigma^+$) reaction as a function of temperature.** Experimental values: (●) Whyte & Phillips (15); (●) Atakan et al. (16); (●) This work. Error bars on the current measurements represent the 1σ statistical uncertainty combined with a systematic uncertainty of 10 % estimated from possible inaccuracies in the measured flow rates, pressures and temperatures. ▬▬ Fit and extrapolation to 10 K of the current data. The shaded area represents 95% confidence intervals for the rate constant fit given by a standard method of propagation of variances and covariances. Recommended values: (▬) KIDA (17).

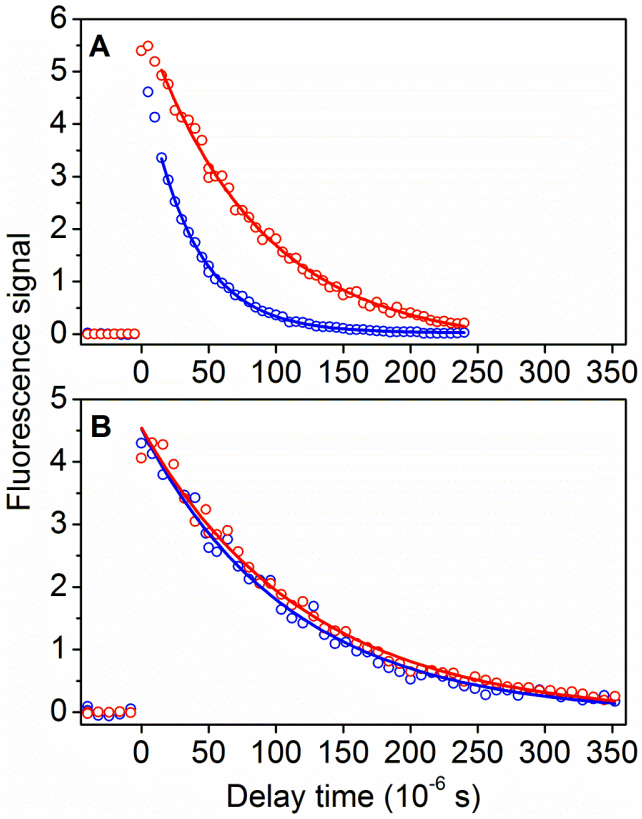



**Figure 2. Exemplary temporal profiles of OH and CN.** (**A**) At 296 K with estimated [N] = 2.4 × $10^{14}$ atom $cm^{-3}$. ○ CN($^2\Sigma^+$) LIF signal. ○ OH($^2\Pi_{3/2}$) LIF signal. (**B**) As in (**A**) but at 56 K with estimated [N] = 1.1 × $10^{14}$ atom $cm^{-3}$.

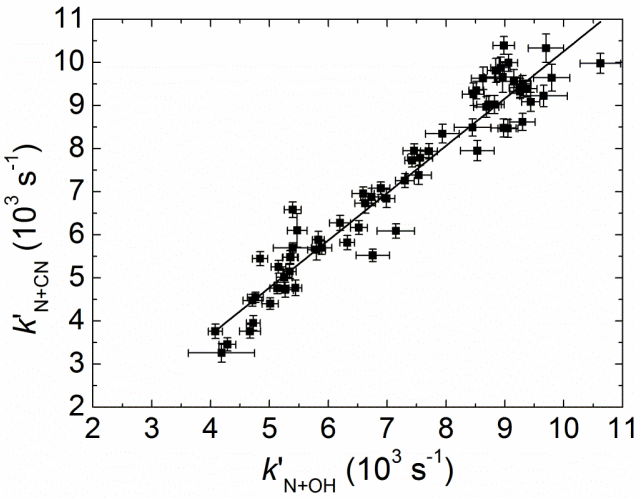



**Figure 3. Pseudo-first-order rate constants for reaction 4 as a function of the pseudo-first-order rate constants for reaction 1 at 56 K.** A weighted linear least squares fit yields the ratio of the second-order rate constants $k_4/k_1$. The error bars on the ordinate reflect the statistical

uncertainties at the level of a single standard deviation obtained by fitting to OH LIF profiles such as those shown in Fig. 2. The error bars on the abscissa were obtained in the same manner by fitting to the CN LIF profiles.

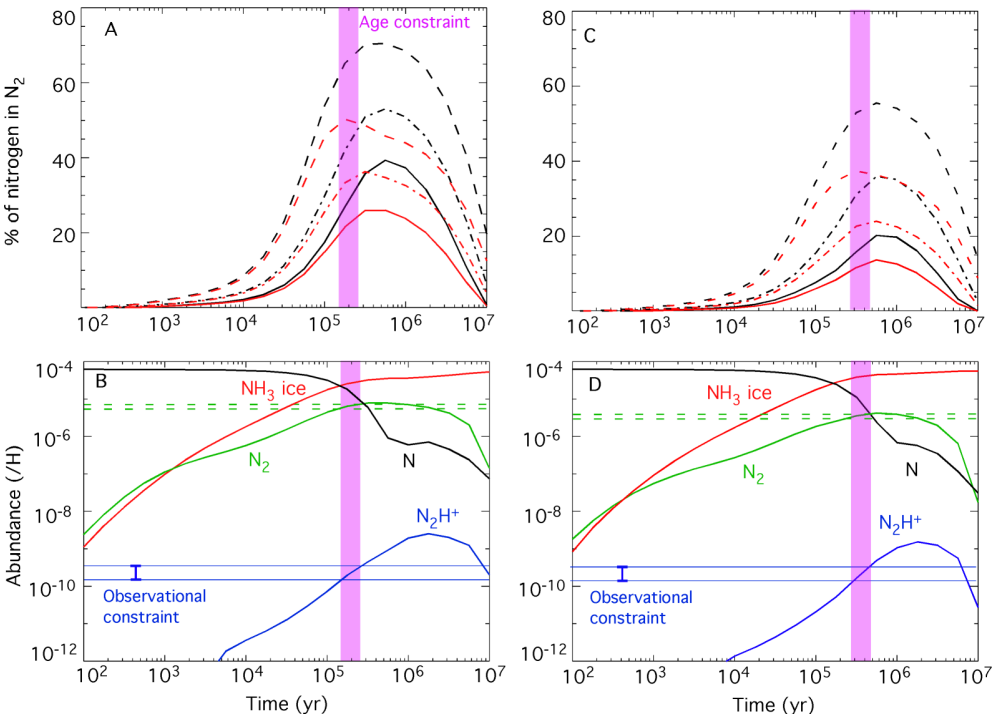



**Figure 4. Model results for the formation of selected nitrogen containing species in dark clouds as a function of time.** (**A**) Percentage of elemental nitrogen in the form of $N_2$ (in the gas-phase and on interstellar ices). Typical dense cloud parameters are used for a density of $2 \times 10^4$ $cm^{-3}$, a solar elemental abundance of $6.2 \times 10^{-5}$ ($/n_H$) for nitrogen and a C/O ratio of 1.2, for three different networks: dashed lines, model a) OSU database; dashed-dotted lines, model b) KIDA values (17); solid lines, model c) KIDA with updates for reactions 1, 2 and 4. Red lines indicate gas-phase $N_2$, black lines indicate total (gas + ice) $N_2$. (**B**) Gas-phase abundances of N, $N_2H^+$ and $N_2$ and abundance of $NH_3$ ice ($/n_H$) predicted by model c) for a C/O ratio of 1.2 together with the observational constraints on $N_2H^+$ in TMC-1 (5, 23). Horizontal dashed lines indicate the constraints on $N_2$ abundances. (**C**) As (**A**), for a C/O ratio of 0.7. (**D**) As (**B**), for a C/O ratio of 0.7.

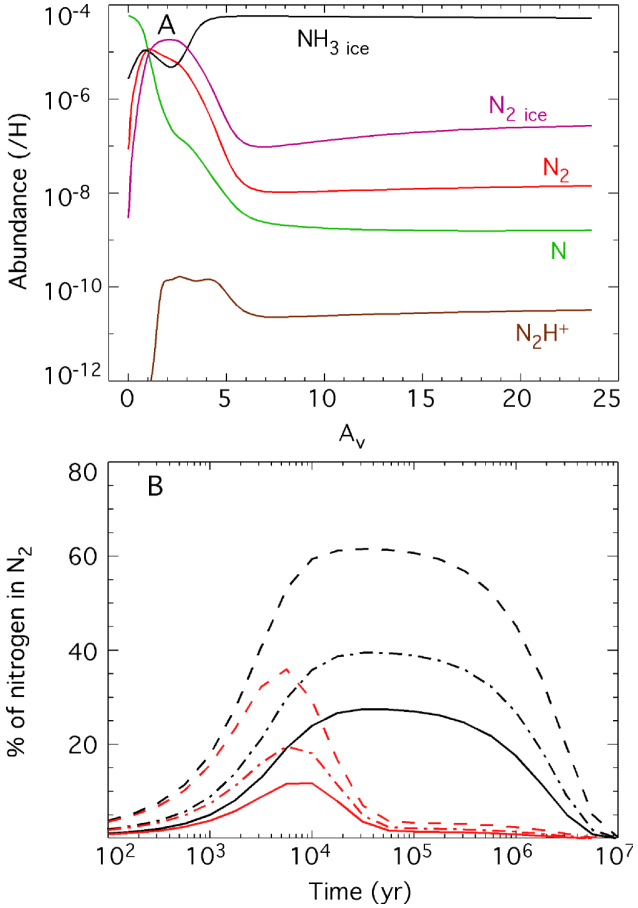



**Figure 5. Model results for the B68 prestellar core using a C/O elemental ratio of 1.2. (A)** Gas phase abundances of N, $N_2$, $N_2H^+$ and ice abundances of $N_2$ and $NH_3$ ($/n_H$) as a function of visual extinction for model c) at an age of $5 \times 10^6$ yr. (**B**) Percentage of elemental nitrogen in the form of $N_2$ (in the gas-phase and on interstellar ices) as a function of time. Red lines indicate gas-phase $N_2$, black lines indicate total (gas + ice) $N_2$ with three different networks: dashed lines, model a) OSU database; dashed-dotted lines, model b) KIDA values (17); solid lines, model c) KIDA with updates for reactions 1, 2 and 4.

**Supporting Information**

**SI Text**

**Experimental cross-checks.** Early test experiments at 152 K showed that the pseudo-first-order decay curves of the OH radicals such those shown in Fig. 2 did not vary as a function of the ICN concentration. In contrast, it was seen that under certain conditions, the CN radical fluorescence signal did not decay to zero at long times, but instead to a non-zero baseline value. This residual signal varied as a function of the gas-phase $H_2O_2$ (or $H_2O$) concentration, so that at high concentrations of $H_2O_2$, the CN fluorescence signal decayed to the pre-trigger zero level. At low $H_2O_2$ concentrations, the baseline value was seen to be as large as 9 % of the peak signal amplitude. When the values of $k'_4$ determined from fits to decays measured in the presence of low [$H_2O_2$] were plotted as a function of the corresponding $k'_1$ value, the ratio $k_4$ / $k_1$ was seen to be larger than the ratio determined at high [$H_2O_2$]. Several test experiments under conditions identical to those used in these early experiments were performed to determine the origin of this effect. Using a solar blind channel photomultiplier tube (Perkin Elmer MP1911) in photon counting mode coupled to a monochromator with a grating blazed at 121 nm, it was possible to observe emission from excited $A^3\Sigma_u^+$ molecular nitrogen $N_2$* within the supersonic flow at several wavelengths between 145 and 185 nm. The emission intensity was seen to vary strongly as a function of [$H_2O_2$] within the flow, with little or no emission occurring at the highest [$H_2O_2$].

In light of these findings, further test experiments employing $CBr_4$ as a precursor for $C(^3P)$ atoms were performed at 152 K. Here, $CBr_4$ was entrained in the supersonic flow and underwent pulsed multi-photon dissociation at 266 nm. No other minor reagent precursor molecules were used, atomic nitrogen was produced in the usual manner (thereby producing $N_2$*) and the probe laser was tuned to a CN $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ transition. Under these conditions, formation of CN radicals was clearly observed in the supersonic flow. Moreover, the rate of production of CN was seen to vary as a function of the atomic nitrogen concentration (by varying the $N_2$ flow through the discharge and/or the discharge power). This last observation indicates that the rate of formation of CN is strongly linked to [$N_2$*]. We postulate that the following process may have led to secondary CN formation:

$$C(^3P) + N_2^* \rightarrow CN + N \qquad 5$$

with atomic carbon being formed as the primary product of reaction 4. Given the experimental evidence, two possible mechanisms are potentially responsible for inhibiting reaction 5, leading to zero residual baseline values. Firstly, it is probable that $N_2$* is either quenched or reacts with $H_2O_2$ or $H_2O$ given the dependence of the emission intensity on [$H_2O_2$] or [$H_2O$]. Secondly, we cannot rule out the possibility that $C(^3P)$ is also removed by reaction with $H_2O_2$. In both cases, high [$H_2O_2$] would lead to less secondary CN formation. As a result, all experiments used in the final analysis were those conducted with [$H_2O_2$] greater than $3.9 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$.

Although reaction 4 from ground state reactants $N(^4S^0)$ and $CN(^2\Sigma^+)$ leading to ground state products $C(^3P)$ and $N_2(^1\Sigma_g^+)$ is exothermic by 191.4 kJ $mol^{-1}$, the formation of excited state $C(^1D)$ is also energetically possible (although the products no longer correlate adiabatically with the reactants), with an exothermicity of 69.3 kJ $mol^{-1}$. As a result, further test experiments were performed at 152 K to check for the presence of these atoms. Unlike $C(^3P)$, $C(^1D)$ is known to react rapidly with $H_2$ at room temperature to form methylidyne radicals (S1), CH, which should

themselves react with $N(^4S^0)$ to reform CN radicals (reaction 3). If present, the density of CH radicals should peak at a time delay governed by the ratio of the rate constants for the formation and loss processes. We looked for CH radicals over a range of time delays and over a range of atomic nitrogen concentrations by exciting the R1(1) line of the (1, 0) band of the $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ transition at 363.080 nm, and observing fluorescence around 390 nm via the (0, 0) band of the $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$ transition. Nevertheless, no fluorescence signal was ever seen at and around this wavelength indicating that $C(^1D)$ formation is negligible under our experimental conditions.

**Model cross-checks.** The typical elemental abundance ratio (C/O) used by many authors is less than one so that a large amount of atomic oxygen is still available for the chemistry once CO has been formed. Depletion of oxygen compared to typical atomic abundances used has been proposed by Jenkins (21) based on the observation of atomic lines towards hundreds of lines of sight with different densities. Whittet (22) studied the budget of O-bearing species as a function of cloud density. In Fig. 3 of his article, he represented the fraction of the cosmic oxygen abundance that was observed in refractory grain cores, in the gas-phase (mainly in the form of CO) and in the ices. If one removes all these components, a large fraction of the oxygen is in an unidentified form which does not seem to participate to the chemistry. Hincelin et al. (20) used this hypothesis to explain the low $O_2$ gas-phase abundance in dense clouds. Considering the uncertainty on the oxygen elemental abundance to be used in dense clouds, two different values have been used for oxygen, leading to C/O elemental ratios of 0.7 and 1.2. All the model runs that we performed showed that the use of a low C/O elemental abundance ratio led to lower $N_2$ abundances as explained by the influence of the O + CN reaction in the main article.
Other parameters can be important for our results. For example, the choice of the initial conditions (initial species abundances). In our typical model, we start with all the species in atomic form, except for $H_2$, because we assume that dense clouds form from diffuse media where the elements are mostly in the atomic form. Nevertheless, molecules such as CO, OH and CH, are observed in diffuse clouds with abundances around $10^{-6}$ for CO and $10^{-8}$ ($/n_H$) for OH and CH (S2, S3). The inclusion of these molecules in our models as initial conditions at their diffuse cloud abundances does not change the results for dense clouds.

The cosmic-ray ionization rate is another parameter which might change the model results. We tested its importance by running the model with two extreme values of the cosmic-ray ionization rate $\zeta$: $10^{-18}$ and $10^{-16}$ $s^{-1}$. The predicted abundances of the major N-bearing species as a function of time computed with these values are shown in Fig. S3, for dense cloud conditions and depleted oxygen (C/O = 1.2). The age for which the model agrees with $N_2H^+$ observations in TMC-1 (CP) is clearly very dependent on this parameter. For a larger $\zeta$ than typically used ($10^{-17}$ $s^{-1}$), the agreement between observations and models is obtained sooner (3-5 × $10^4$ yr) and the predicted abundance of $N_2$ at that time is smaller. A smaller cosmic-ray ionization rate produces an agreement for larger times (8-10 × $10^5$ yr) and again the predicted abundance of gas-phase $N_2$ is smaller than for our typical model results.

We show in Fig. S1 (**B**), the gas-phase abundances of CN and NO ($/n_H$) predicted by our model c) for the two C/O elemental ratios. The CN abundance observed in TMC-1 (CP) is reasonably reproduced by our models, at the times defined by the $N_2H^+$ observations, considering the observed values of 6 × $10^{-8}$ ($/n_H$) of Ohishi (S4) and Crutcher et al. (S5), although a much smaller CN abundance of about $10^{-9}$ ($/n_H$) has been observed by Pratap et al. (23). The NO abundance

observed in the same cloud by Gerin et al. (S6) of $2.7 \times 10^{-8}$ ($/n_H$) is also in agreement with our models.

The results of the prestellar core model (B68) using the C/O elemental ratio of 1.2 are shown in Fig. 5 and the ones for the C/O ratio of 0.7 are presented in Fig. S2, both for a time of $5 \times 10^6$ yr. This time was selected to reproduce the observed abundance of $N_2H^+$ in B68 (6). At early times, the model produces too much $N_2H^+$ whereas at later times, it produces too little of it. This time is very different from the one determined by Maret et al. (6) of $2 \times 10^5$ yr, but in their model all of the carbon was initially present as CO and the remaining oxygen was in the form of water ice so that their timescale cannot be compared directly with ours. A few $10^6$ yr for the "chemical" age of a prestellar core is in agreement with the conclusion of Pagani et al. (S7) using deuterated species. In the case of prestellar cores, the choice of initial conditions can be debated since the material probably spent some time at intermediate densities during which some species are created. We tested this hypothesis by using the composition for a dense cloud computed by our model as the initial conditions for the prestellar core. We also ran simulations with half of the carbon already present as CO, keeping the rest in the atomic form. For these models, the results were similar to those shown in Figs. 5 and S3, however, the timescale to reach the observed $N_2H^+$ abundance was simply shifted towards smaller times. The main conclusion of this paper, that the use of up-to-date gas-phase chemistry decreases the fraction of nitrogen converted into $N_2$ at reasonable ages for both dense clouds and pre-stellar cores appears to hold even for a wide range of initial model parameters.

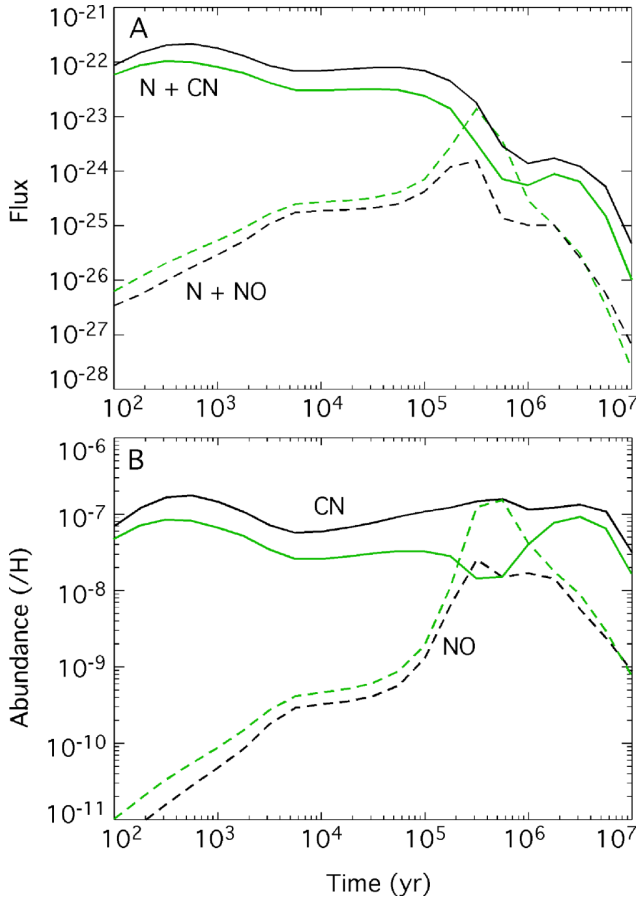



**Figure S1. Dense cloud model results for CN and NO molecules as a function of time.** (**A**) Fluxes (the product of the rate constants and the densities of the two reactants) for the reactions N + NO and N + CN for dense cloud conditions using model c) and for elemental abundance ratios C/O of 1.2 (black lines) and 0.7 (green lines). (**B**) Gas-phase abundances of CN and NO ($/n_H$) with the same models as (**A**).

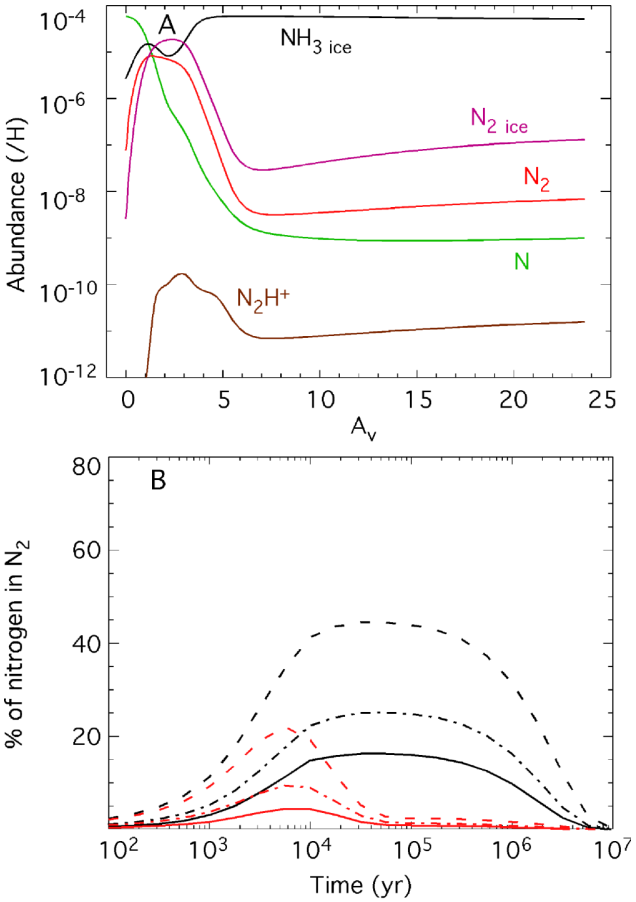



**Figure S2. Model results for the prestellar core B68 using a C/O elemental ratio of 0.7. (A)** Gas phase abundances of N, $N_2$, $N_2H^+$ and ice abundances of $N_2$ and $NH_3$ ($/n_H$) as a function of visual extinction for model c) at an age of $5 \times 10^6$ yr. (**B**) Percentage of elemental nitrogen in the form of $N_2$ (in the gas-phase and on interstellar ices) as a function of time. Red lines indicate gas-phase $N_2$, black lines indicate total (gas + ice) $N_2$ with three different networks: dashed lines, model a) OSU database; dashed-dotted lines, model b) KIDA values (17); solid lines, model c) KIDA with updates for reactions 1, 2 and 4.

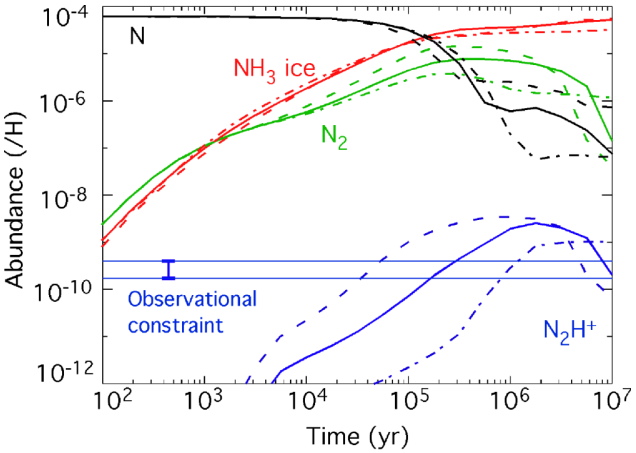



**Figure S3. Effect of the cosmic ray ionization rate on the fractional abundances of gas-phase N, $N_2$ and $N_2H^+$ and $NH_3$ ice (/$n_H$).** Dense cloud physical conditions are used (total density = $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$) with different cosmic ray ionization rates: $10^{-18}$ s$^{-1}$ (dashed-dotted lines), $10^{-17}$ s$^{-1}$ (solid lines) and $10^{-16}$ s$^{-1}$ (dashed lines). Horizontal blue lines represent the observational constraints on $N_2H^+$ from TMC-1 (CP) (5, 23).

## Supplementary References


S1 Sato K, Ishida N, Kurakata T, Iwasaki A, Tsunashima S (1998) Reactions of C($^1$D) with $H_2$, HD and $D_2$ : kinetic isotope effect and the CD/CH branching ratio. *Chem Phys* 237: 195-204.

S2 Lucas R, Liszt HS (2000) Comparative chemistry of diffuse clouds. I. $C_2H$ and $C_3H_2$. *Astron Astrophys* 358: 1069-1076.

S3 Liszt HS, Lucas R (2002) Comparative chemistry of diffuse clouds. IV: CH. *Astron Astrophys* 391: 693-704.

S4 Ohishi M, Irvine WM, Kaifu N (1992) Molecular abundance variations among and within cold, dark molecular clouds in *IAU Symposium 150, Astrochemistry of Cosmic Phenomena*, ed Singh PD (Dordrecht, Kluwer), pp 171-177.

S5 Crutcher RM, Churchwell E, Ziurys LM (1984) CN in dark interstellar clouds. *Astrophys J* 283: 668-674.

S6 Gerin M, Viala Y, Casoli F (1994) The abundance of nitric oxide in TMC 1. *Astron Astrophys* 268: 212-214.

S7 Pagani L, Roueff E, Lesaffre P (2011) Ortho-$H_2$ and the age of interstellar dark clouds. *Astrophys J Lett* 739: L35.

### A.1.3 Survival of interstellar molecules to the formation of protoplanetary disks.

Reproduction d'un article soumis en 2012 à
Astrophysical Journal

# Survival of interstellar molecules to the formation of protoplanetary disks

U. Hincelin and V. Wakelam

*Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France and CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France*

Ugo.Hincelin@obs.u-bordeaux1.fr

B. Commerçon

*Laboratoire de radioastronomie, LERMA, Observatoire de Paris, Ecole Normale Supérieure (UMR 8112 CNRS), 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France*

F. Hersant and S. Guilloteau

*Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France and CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France*

## ABSTRACT

One of the big questions of astrobiology is the link between the chemical composition of comets and the molecules formed in the interstellar medium. We bring some new stones to this long standing problem using 3D chemical simulations of very early phases of disk formation. Our results show that the chemical composition of interstellar ices computed in the initial cloud does not evolve much during the formation of the disk and presents **some** similarities with the composition of comets, **in particular for $C_2H_6$, $CH_3OH$, $NH_2CHO$ and $CH_3CN$**.

*Subject headings:* Astrochemistry — Comets: general — ISM: abundances — ISM: molecules — Protoplanetary disks

## 1. Introduction

The composition of comets is one of the keys to understand the formation of our Solar System (Mumma & Charnley 2011). Observations of comet composition have shown that they contain a mixture of presumably primitive material and material that have seen very high temperature (Irvine et al. 2000). An hypothesis to explain this fact is that a strong

radial mixing has occurred in the primitive disk during the formation of the star (Bockelée-Morvan et al. 2002). One argument for the interstellar origin of the ices observed in comets is the similarity of the comet composition to the abundances observed in the gas-phase in star forming regions or in dense clouds (Bockelée-Morvan et al. 2000; Mumma & Charnley 2011).

In order to understand the link between the composition of the interstellar medium and those observed in comets, one can simulate the physical and chemical evolutions during the star formation process. The chemistry of collapsing molecular clouds have been done using one-dimensional models (Ceccarelli et al. 1996; Rodgers & Charnley 2003; Doty et al. 2004; Lee et al. 2004; Garrod & Herbst 2006; Aikawa et al. 2008; Garrod et al. 2008). Visser et al. (2009), Visser & Dullemond (2010) and Visser et al. (2011) presented two-dimensional chemical evolution during the collapse of a molecular cloud to form a low-mass protostar and its surrounding disk. To go a step further, we present in this paper 3D chemical simulations of the formation of a primitive protoplanetary disk, using a full gas-grain chemical network. We have computed the evolution of the chemical composition of gas and ices in a collapsing prestellar dense core, whose physical structure has been consistently derived using state-of-the-art radiation-magneto-hydrodynamic (RMHD) models of star formation. From these simulations, we estimate how the chemical composition of the initial parent cloud is modified by the formation of the disk. In section 2, the chemical and physical models are presented. The results are then shown and discussed in sections 3 and 4.

## 2. Model

For this modeling, we have used the gas-grain chemical code Nautilus (Hersant et al. 2009) with the physical conditions of a collapsing dense core computed using the adaptive mesh refinement code `RAMSES` (Teyssier 2002).

### 2.1. The physical model `RAMSES`

The physical structure of the collapsing core is derived using the RMHD solver of `RAMSES` which integrates the equations of ideal magnetohydrodynamic for magnetic fields (Fromang et al. 2006) and the equations of radiation-hydrodynamics under the grey flux-limited diffusion (FLD) approximation (Commerçon et al. 2011a). The initial conditions are those used in Commerçon et al. (2012) and consist in a 1 $M_\odot$ uniform density $\rho_0 = 3.97 \times 10^{-18}$ g.cm$^{-3}$ and temperature $T_0 = 11$ K sphere (radius $r_0 \approx 3300$ AU) in solid body rotation, threaded

by a uniform magnetic field parallel to the rotational axis. The strength of the magnetic field is expressed in terms of the mass-to-flux to critical mass-to-flux ratio $\mu = (M_0/\Phi)/(M_0/\Phi)_c$. In this study, we use a moderate magnetization level, i.e. $\mu = 10$. We computed the evolution of the collapsing dense core throughout the first collapse and first Larson core lifetime (Larson 1969), i.e. $\sim 38.5$ kyr. **The RMHD method used in RAMSES has been well tested, as well as the numerical convergence by Commerçon et al. (2010). Accordingly, the grid is dynamically refined as a function of the local Jeans length so that it is always resolved by at least 10 cells. In addition, it has been shown in previous studies that the grey FLD approximation is well adapted to study the early phases of star formation by comparing to more advanced moment and multifrequency models (Commerçon et al. 2011b; Vaytet et al. 2012).**

### 2.2. The chemical model Nautilus

Nautilus computes the abundance of species in the gas-phase and at the surface of the grains as a function of time, taking into account pure gas-phase chemistry (bimolecular reactions, dissociations, and ionizations induced by cosmic-rays and UV photons), interactions between the species in the gas-phase and the grain surfaces (adsorption and desorption), and grain surface reactions (chemical reactions, diffusion of the species, and dissociation by UV photons and cosmic ray induced photons). A more detailed description of this model and the chemical network can be found in Semenov et al. (2010), and Hincelin et al. (2011).

To compute the initial chemical composition of the sphere, we run Nautilus for dense cloud conditions (10 K, H density of $2 \times 10^5$ cm$^{-3}$ ([1] ), cosmic-ray ionization rate of $1.3 \times 10^{-17}$ s$^{-1}$ and a visual extinction of 30) for a time $t \sim 6 \times 10^5$ yr, assuming that species are initially in the atomic form except for hydrogen, which is already molecular. We used the elemental abundances from Hincelin et al. (2011). The chosen time $t$ corresponds to the maximum of agreement between observations of molecular clouds and our simulations (see Fig.3. of Hincelin et al. (2011)). **Using this chemical composition as the initial condition, we then run the chemistry during the collapse using the method described in the next subsection.**

[1]Most cloud simulations use a value of $2 \times 10^4$ cm$^{-3}$. Our higher value accounts for the fact that the the matter is in the densest region of molecular cloud (where a dense core is formed).

### 2.3. Interface between Nautilus and RAMSES codes

**To simplify our simulations, already very time consuming, there is no feedback of the chemical composition calculated by Nautilus on the dynamics computed using the RAMSES code, i.e. Nautilus computations are a post-processing of RAMSES computations. To compute the chemistry, Nautilus needs two input data: the temperature and the density as a function of time. For both the physical and chemical calculations, we assume that the object is embedded in a cloud so that direct photoprocesses can be neglected and that the cosmic-ray ionization rate is constant. The first step of the calculation is to obtain the time dependent physical conditions. To this aim,** we introduce $10^6$ "probe" particles, initially uniformly distributed, which handle the temperature, density and velocity history of the fluid through a Lagrangian approach. **For any particle, at each time step, the position is registered, the temperature, density and velocity are extracted according the local fluid properties, and the position at the time step after is iterated. At the end of this process, we obtain the positions, the velocities, and the couples temperature/density** $(T(t), n(t))$ **as a function of time** $t$ **for the million particles of the model. Fig. 1 shows an example of computed trajectory and its corresponding** $(\mathrm{T(t)}, \mathrm{n(t)})$**.** Starting from the initial chemical composition of the sphere, the chemical evolution is then computed, **in 0D** for each parcel of material ("probe" particle) using the physical conditions derived from the RMHD simulations **(i.e. the** $10^6$ **couples** $(T(t), n(t))$**)**. This process gives the full 3D chemical structure of the collapsing dense core as a function of time.

## 3. Results

Within this structure, we identify several components representing 1) the core itself (the first Larson core), 2) the outflow, 3) the rotating disk, 4) the magnetically supported pseudodisk, and 5) the envelope based on criteria from Joos et al. (2012). More details on the extraction method will be given in a future paper (Hincelin et al. in preparation). The disk component that we consider here is made by particles that have an azimuthal velocity more than two times larger than their radial and vertical velocity, a rotational kinetic energy at least two times larger than the thermal energy and the H density above $10^9$ cm$^{-3}$. In these simulations, the disk is about 200 AU in diameter.

The projected temperatures, densities, and $\mathrm{CO_{(ice)}}$ abundance (relative to total hydrogen) computed in the disk are shown in Fig. 2. The temperature is rather low in the majority of the disk **under 20 K (from the outer edge to ∼40 A.U.)** whereas the total H density

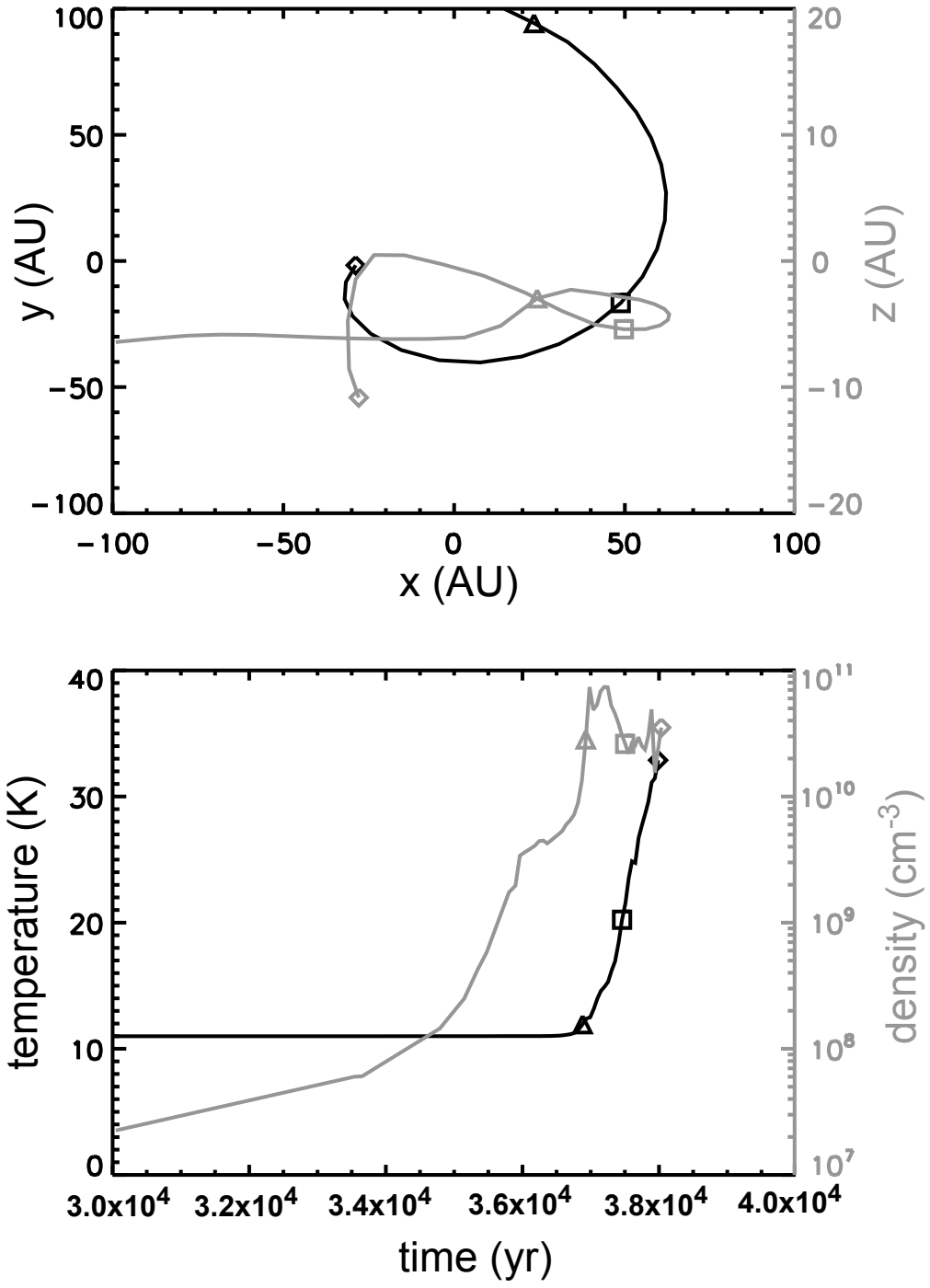



Fig. 1.— **Example of a trajectory in cartesian coordinate system (top) and the associated temperature and density as a function of time (bottom), for one given particle of the RAMSES code. Diamond, square and triangle show positions (top) at specific times (bottom).**

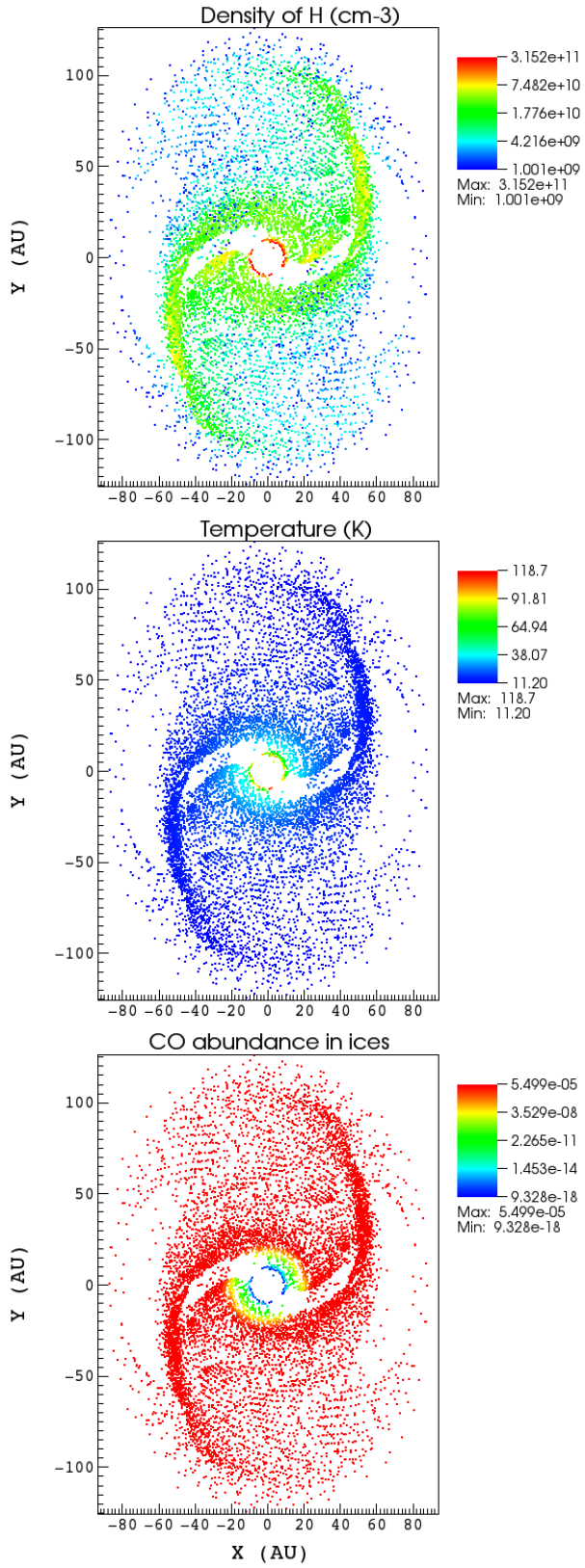



Fig. 2.— Density, temperature and CO abundance (relative to total H) in the ices in the rotating disk. The inner "hole" is composed of particles that do not respect the criteria of a disk according Joos et al. (2012) (i. e. belong to the core and/or fall on it).

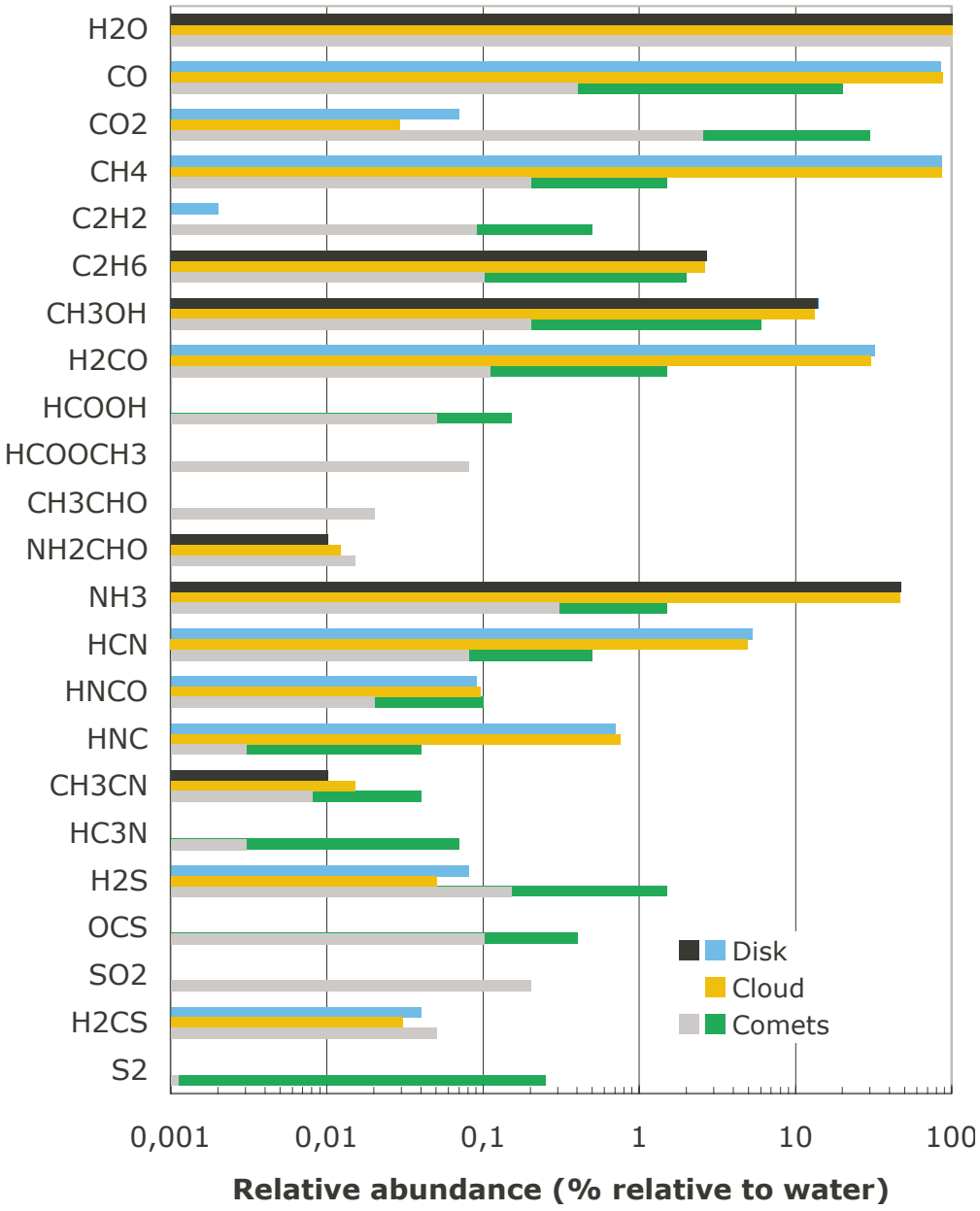



Fig. 3.— Composition of the ices. Abundances relative to water on grain surface. Abundances of species computed in the initial parent molecular cloud are shown in orange. The maximum and minimum computed values in the disk are respectively shown in blue and black. **The band corresponding to the minimum can overlay the one corresponding to the maximum. Values under 0.001% are not represented.** The range of measured values in comets is shown in the green portions; the gray indicates the minimum (from Mumma & Charnley (2011)).

presents **variations between** $10^9$ **and** $8 \times 10^{10}$ **cm**$^{-3}$ **from the outer edge to ∼15 A.U.**. The inner regions (within a radius $r \approx 20$ AU) present the warmest part of the disk with temperatures up to about **120 K**. The decrease of the CO ice abundance is a direct consequence of thermal evaporation in this region. The matter which constitutes the disk has never experienced any high temperature before. The abundance of water (relative to total hydrogen) trapped on interstellar grains is constant across the disk at a value of $6.5 \times 10^{-5}$. For a selection of molecules observed in comets, we have derived the relative abundance compared to $H_2O$ on the grain surfaces. The maximum (in blue) and minimum (in black) **abundances** obtained in the disk are displayed in Fig. 3. **Abundances below** $10^{-3}$ **are not shown. In some cases, the abundances are constant, as for** $NH_3$ **so that the minimum overlaps the maximum and only black is seen. On the contrary, if the species abundance shows a gradient in the disk and that the smaller abundance is below** $10^{-3}$**, only the maximum value, in blue, is shown in the figure.** The abundances of species in the initial parent molecular cloud are shown in orange. **In all cases, a** lack of color indicates abundances smaller than $10^{-3}$. **As an example, the abundance of methanol ice (**$CH_3OH$**) compared to water ice is about 14 % all over the radius of the disk (in the figure, the black band (minimum) overlays the blue one (maximum)). The abundance of carbon monoxyde ice (CO) is high from the outer edge of the disk to around 30 A.U. from the central first Larson core (the blue band reaches 84 %). Within this radius, the CO desorbs from the grain and the ice abundance falls down to** $10^{-11}$ **% (this value is under 0.001 %, it is not represented). The abundance of formic acid ice (HCOOH) is low** ($2 \times 10^{-4}$ **%) all over the radius of the disk (the maximum and minimum values are under 0.001 %, they are not represented).** Except for $C_2H_2$, $HC_3N$ and OCS, the molecule abundances on ices have not changed significantly during the formation of the disk, mainly because of the absence of strong temperature changes. In the inner region of the disk, where the temperature increases, some species abundances are changed as discussed below.

Species listed in Fig. 3 can be divided in three groups (Table 1). The first group contains molecules with nearly uniform abundances as a function of the radius. In the second group, molecules are more abundant on ices in the outer **(>25 AU)**, cold **(∼25 K)** disk, while the reverse is true for molecules in the third group. The reason for the abundance decrease of the second group in the inner parts is evaporation due to higher temperatures. The gas phase abundance then reflects the initial content of the ices, with one exception, HNC, which is simply destroyed by gas-phase reactions when temperature is larger than ∼50 K (within a radius of ∼12 AU from the center).

## 4. Discussion

Abundances in Fig. 3 can be compared to those derived from observations in comets (see for example Fig. 4 of Mumma & Charnley 2011; Crovisier 2006). **We find some similarities between our computed ice composition and the molecular abundances found in comets. Our modeled abundances encompass the comets abundances for half of the observed species (species highlighted in Table. 1). The abundances of $C_2H_6$, $CH_3OH$, $NH_2CHO$ and $CH_3CN$ found in our disk are within a factor of 2 of those found in comets. On the other hand,** $CO_2$, $C_2H_2$, HCOOH, $HCOOCH_3$, $CH_3CHO$, $HC_3N$, OCS, $SO_2$ and $S_2$ are strongly underproduced in our model compared to comets. Among these, carbon dioxide ($CO_2$) and carbon sulfide (OCS) are known to be abundant on interstellar ices (Palumbo et al. 1997; Gibb et al. 2000) but not much produced by astrochemical models at low temperature because carbon, oxygen and sulphur only diffuse slowly on surfaces (Ruffle & Herbst 2001). In our results, $CH_4$ and $NH_3$ are reservoirs of carbon and nitrogen whereas they are minor species in comets. The methane is probably overproduced in our model because we underestimate the formation of $CO_2$. For nitrogen, the reservoir is not known in comets (Bockelée-Morvan et al. 2004) and we probably lack some mechanisms to form other N-bearing species (Daranlot et al. 2012). Finally, HCOOH, $CH_3CHO$ and $HCOOCH_3$ are known to trace warmer regions where radicals can move at the surface of the grains (Herbst & van Dishoeck 2009), and are typically observed in warmer star forming regions (Herbst & van Dishoeck 2009).

**Comets seem to be made of molecules formed in different physical conditions. The HNC molecule for instance, is a strong signature of cold interstellar like-chemistry and our predicted abundance is compatible with the one in comets. Other molecules on the contrary, such as $HCOOCH_3$, require temperatures of about 40 to 60 K to be formed on surfaces (Garrod & Herbst 2006), and as a**

| | |
|---|---|
| Homogeneous | $H_2O$, $C_2H_6$, $CH_3OH$, HCOOH, $NH_2CHO$, $NH_3$, $CH_3CN$ |
| Outer disk | $CH_4$, $H_2CO$, HCN, HNCO, $H_2CS$, HNC, $H_2S$, CO, $CH_3CHO$, $S_2$, $CO_2$ |
| Inner disk | $C_2H_2$, $HCOOCH_3$,$HC_3N$, OCS $SO_2$ |

Table 1: Groups of molecules according to their behavior in the disk. The species whose computed abundances **encompass** the observations of comets are highlighted.

consequence are not produced by our model in the disk in sufficient amount. This mixed composition may be a strong indication of radial mixing in the protoplanetary disk. This process is not included in our simulations. In fact, we find that the composition of ices are almost constant in the outer regions but that there is a gradient of abundances within 40 AU, a size consistent with the assumed region of formation of comets in our solar system.

A limitation of this study is that the simulations from the physical model RAMSES stop just before the start of the second collapse. The formation of this second core may increase the temperature in the disk at larger radii. Furthermore, part of the material in the disk at the end of our simulations will fall into the star, being replaced by outer material. Compared to our simulations, this may just change the radii at which molecules evaporate. The importance of this second phase will depend on the temperature gradient obtained in the disk. This issue will be investigated in further studies.

Finally, one may note that first Larson cores have never been observed yet. A few first candidates have been reported in recent years (Belloche et al. 2006; Chen et al. 2010; Enoch et al. 2010; Dunham et al. 2011; Pineda et al. 2011) but their confirmation remains controversial since the expected observable signatures of first hydrostatic cores are still uncertain.

## 5. Conclusion

In this article, we present the 3D chemical composition computed during the collapse of a dense core, up to the first Larson core, in which the physical conditions are computed by a RMHD model. Our main result is that the chemical composition in the outer part of the young protoplanetary disk reflects the initial composition of the parent molecular cloud, until the temperature in the disk reaches the evaporation temperature of the molecules. For this reason, the abundances in the disk depend on the initial conditions of the simulation. We also show that our predicted ice composition is partially in agreement with the composition of comets, i.e. our predicted abundances on ices encompasses the ones observed in comets for half of the molecules. For these molecules, there is no need to invoke an in situ formation and the abundance observed in comets can reflect the initial composition of the envelope.

Our simulations stop early in the history of the disk so that the ice com-

**position may be modified later in the proto-planetary disk or in the comets themselves. Future calculations will be done to check this hypothesis.**

This research was partially funded by the program PCMI from CNRS/INSU. U. H. is funded by a grant from the french Région Aquitaine. The research of B. C. is supported by the ANR Retour Postdoc program and from the CNES. B. C. acknowledges the postdoctoral fellowship support from the Max-Planck-Institut fűr Astronomie where part of this work was conducted. The `RAMSES` calculations have been performed at CEA on the DAPHPC cluster and the Nautilus calculations were performed using JADE cluster resources from GENCI-CINES (Grand Equipement National de Calcul Intensif - Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur). Some kinetic data we used have been downloaded from the on-line database KIDA (KInetic Database for Astrochemistry, http://kida.obs.u-bordeaux1.fr, Wakelam et al. (2012)).

## REFERENCES

Aikawa, Y., Wakelam, V., Garrod, R. T., & Herbst, E. 2008, ApJ, 674, 984

Belloche, A., Parise, B., van der Tak, F. F. S., et al. 2006, A&A, 454, L51

Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., & Weaver, H. A. 2004, Comets II, 391

Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J.-M., & Robert, F. 2002, A&A, 384, 1107

Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., et al. 2000, A&A, 353, 1101

Ceccarelli, C., Hollenbach, D. J., & Tielens, A. G. G. M. 1996, ApJ, 471, 400

Chen, X., Arce, H. G., Zhang, Q., et al. 2010, ApJ, 715, 1344

Commerçon, B., Launhardt, R., Dullemond, C., & Henning, T. 2012, A&A, **accepted**

Commerçon, B., Hennebelle, P., Audit, E., Chabrier, G. & Teyssier, R. 2010, A&A, 510, L3

Commerçon, B., Teyssier, R., Audit, E., Hennebelle, P., & Chabrier, G. 2011, A&A, 529, A35

Commerçon, B., Audit, E., Chabrier, G & Chièze, J. P.. 2011, A&A, 530, A13

Crovisier, J. 2006, Asteroids, Comets, Meteors, 229, 133

Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., et al. 2012, arXiv:1206.4905, **published in Proceedings of the National Academy of Sciences**

Doty, S. D., Schöier, F. L., & van Dishoeck, E. F. 2004, A&A, 418, 1021

Dunham, M. M., Chen, X., Arce, H. G., et al. 2011, ApJ, 742, 1

Enoch, M. L., Lee, J.-E., Harvey, P., Dunham, M. M., & Schnee, S. 2010, ApJ, 722, L33

Fromang, S., Hennebelle, P., & Teyssier, R. 2006, A&A, 457, 371

Garrod, R. T., & Herbst, E. 2006, A&A, 457, 927

Garrod, R. T., Weaver, S. L. W., & Herbst, E. 2008, ApJ, 682, 283

Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., et al. 2000, ApJ, 536, 347

Herbst, E., & van Dishoeck, E. F. 2009, ARA&A, 47, 427

Hersant, F., Wakelam, V., Dutrey, A., Guilloteau, S., & Herbst, E. 2009, A&A, 493, L49

Hincelin, U., Commerçon, B., Wakelam, V., Hersant, F., Guilloteau, S., & Aikawa, Y. in preparation

Hincelin, U., Wakelam, V., Hersant, F., et al. 2011, A&A, 530, A61

Irvine, W. M., Schloerb, F. P., Crovisier, J., Fegley, B., Jr., & Mumma, M. J. 2000, Protostars and Planets IV, 1159

Joos, M., Hennebelle, P., & Ciardi, A. 2012, arXiv:1203.1193

Larson, R. B. 1969, MNRAS, 145, 271

Lee, J.-E., Bergin, E. A., & Evans, N. J., II 2004, ApJ, 617, 360

Levermore, C. D., & Pomraning, G. C. 1981, ApJ, 248, 321

Mumma, M. J., & Charnley, S. B. 2011, ARA&A, 49, 471

Palumbo, M. E., Geballe, T. R., & Tielens, A. G. G. M. 1997, ApJ, 479, 839

Pineda, J. E., Arce, H. G., Schnee, S., et al. 2011, ApJ, 743, 201

Rodgers, S. D., & Charnley, S. B. 2003, ApJ, 585, 355

Ruffle, D. P., & Herbst, E. 2001, MNRAS, 324, 1054

Semenov, D., Hersant, F., Wakelam, V., et al. 2010, A&A, 522, A42

Teyssier, R. 2002, A&A, 385, 337

Vaytet, N., Audit, E., Chabrier, G., Commerçon, B. & Masson, J. 2012,A&A,543,A60

Visser, R., van Dishoeck, E. F., Doty, S. D., & Dullemond, C. P. 2009, A&A, 495, 881

Visser, R., & Dullemond, C. P. 2010, A&A, 519, A28

Visser, R., Doty, S. D., & van Dishoeck, E. F. 2011, A&A, 534, A132

Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., et al. 2012, ApJS, 199, 21

This preprint was prepared with the AAS LaTeX macros v5.2.

# A.2 Communications

## A.2.1 Chemical Characterization of the First Stages of Protoplanetary Disk Formation

Reproduction du résumé d'une présentation orale en conférence internationale :
65th Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy
21 - 25 Juin 2010
Columbus, Ohio, USA

# CHARACTERIZATION OF THE FIRST STAGES OF PROTOPLANETARY DISK FORMATION.

U. HINCELIN, V. WAKELAM, S. GUILLOTEAU and F. HERSANT, *Université de Bordeaux, Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers, 2 rue de l'Observatoire, BP 89, F-33271 Floirac Cedex, France, and, CNRS, UMR 5804, Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, 2 rue de l'Observatoire, BP 89, F-33271 Floirac Cedex, France.*

Low mass stars, like our Sun, are born from the collapse of a molecular cloud, which is composed of interstellar matter. This matter (gas and grain) falls in the center of the cloud, creating a protostar and a protoplanetary disk. Planets and other solar system bodies will be formed in the disk, so the chemical composition of the interstellar matter and its evolution during the formation of the disk are important to better understand the formation process of these objects.
We study the disk chemistry using the gas-grain code Nautilus (Hersant et al. 2009) developed at the Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux, based on the models from the Ohio State University (Eric Herbst's team). The change in physical conditions during the formation of disk is not well constrained (by observations or theory) up to now. We thus assume several scenarii for the possible thermal and density history of the gas and dust during the formation of the disk, partly based on Visser et al. (2009). One goal is to understand the importance of initial conditions for disk chemistry and to quantify the fraction of the parent cloud material that survives the disk formation.
Our first results show that the disk chemical evolution will depend on the initial conditions (parent cloud composition). Changing for instance the age ($10^4$ to $10^6$ yr) of the initial molecular cloud can modify by several orders of magnitude the chemical composition of ice mantles ($CH_3OH$, $CH_3OCH_3$, $H_2CO$, $H_2O_2$, $H_2S$...) in a $10^5$ yr old protoplanetary disk.

### A.2.2 First stages of formation of protoplanetary disk : chemical and physical characterization

Reproduction d'un poster présenté en conférence internationale :
Herschel and the Formation of Stars and Planetary Systems
6 - 9 Septembre 2010
Göteborg, Suède

# First stages of formation of protoplanetary disk: Chemical and physical characterization

U. Hincelin, V. Wakelam, S. Guilloteau, F. Hersant

Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (LAB) / Bordeaux University / France

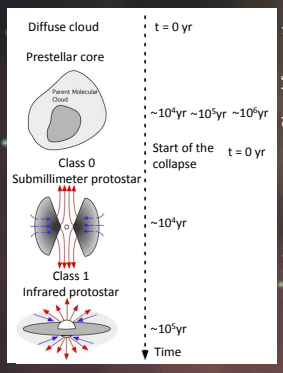
Ugo.Hincelin@obs.u-bordeaux1.fr

**Introduction:** Low mass stars, like our Sun, are born from the collapse of a molecular cloud which is composed of interstellar matter. This matter, during the formation process, forms the protostar and protoplanetary disk. Planets and other solar system bodies are formed in the disk, so the chemical composition of the interstellar matter and its evolution during the formation of the disk are important to better understand the formation process of these objects.

We study the chemical composition of the disk during its formation, using the gas-grain chemical model Nautilus (Hersant et al. 2009) and results of hydrodynamical models of protostar and disk formation. One of the purposes is to understand the influence of initial conditions for disk chemistry.

## Method: Modelling steps

We simulate the chemistry during the collapse of a cloud and the formation of the protoplanetary disk, with different initial conditions (age of the parent cloud) and different scenarios for the disk formation. We use Nautilus to simulate the chemistry, and results of hydrodynamical models to specify the evolution of the density and temperature during the collapse.



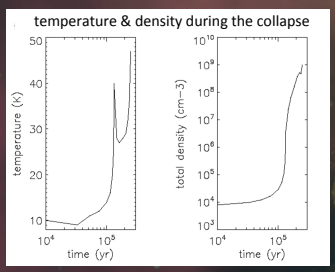

<-- *Step 1: Start with initial chemical composition of a diffuse cloud*

- density & temperature are constant during the simulation
- the time of integration is variable

--> *Step 2: Final chemical composition of the molecular cloud = initial conditions for disk formation*

- density & temperature used in Nautilus are variable during the simulation, and are extracted from hydrodynamical models
- the time of integration depends on the hydrodynamical model

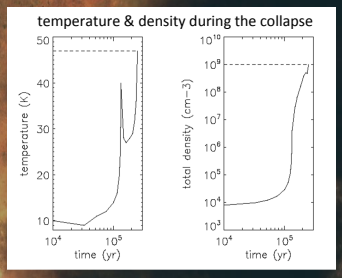
--> *Step 3: Chemical composition of the disk at the end of the simulation*




Example of scenario (based on Visser et al. 2009) for the temperature and density, from the start of the collapse (step 2) up to the end of the simulation (step 3).

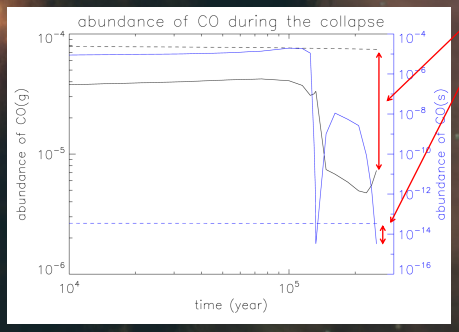
## 1st Results: Chemical impact of temperature and density evolution during the formation of the disk

We have built two different models of the collapse, in order to test the impact of the temperature and density evolution on the chemical composition of the disk.




- - - model with no evolution of temperature and density

—— model with evolution of temperature and density (based on Visser et al. 2009)




The abundance is sensitive to thermal and density history

At the end of the simulation, there is one order of magnitude of difference in the abundance of CO (relative to total hydrogen) between the two models, for the molecules in the gas phase CO(g) and ones in mantles of grains CO(s).

→ The final chemical composition of the disk depends on the thermal and density history of the matter during the collapse and the formation of the disk.

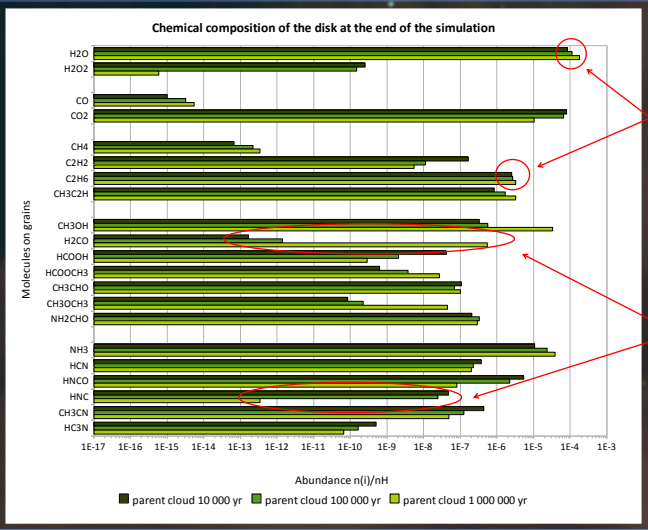
## 2nd Results: Impact of the age of the parent cloud on the disk

We have tested different initial conditions for the formation of the disk to see the impact on its final chemical composition.

We used 3 parent clouds with different ages: $10^4$yr, $10^5$yr and $10^6$yr.

We present, on the diagram, an example of 21 molecules of the grain mantles.

- 12 of them have a modification of their abundance under 1 order of magnitude
- 9 of them have a modification of their abundance higher up than 1 order of magnitude
- $H_2CO$, $H_2O_2$ & HNC are the most sensitive, and could be tracers of the age of the parent cloud.




Molecules not much sensitive to the age of the parent cloud

Molecules very sensitive to the age of the parent cloud

**Conclusions:** The chemical composition of a protoplanetary disk is not only sensitive to its current physical state, but to its whole thermal and density history.

- Not considering, in our model, the variation of the temperature and the density during the formation of the disk can modify by one order of magnitude the abundance of CO.
- The disk chemical composition depends on initial conditions (age of the parent cloud). Changing the age (from $10^4$ to $10^6$yr) of the initial molecular cloud can modify by several orders of magnitude (5 or 6) the chemical composition of ice mantles ($H_2O_2$, $H_2CO$, HNC...).

Image Credit: NASA/JPL-Caltech

### A.2.3 Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low $O_2$ abundance ?

Reproduction d'un poster présenté en conférence internationale :
International Astronomical Union Symposium 280, The Molecular Universe
30 Mai - 3 Juin 2011
Toledo, Espagne

# Oxygen depletion in dense molecular clouds: a clue to a low $O_2$ abundance?

U. Hincelin, V. Wakelam, F. Hersant, S. Guilloteau, J. C. Loison, P. Honvault, and J. Troe

Ugo.Hincelin@obs.u-bordeaux1.fr
Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (LAB) / Bordeaux University / France

Published in Astronomy & Astrophysics
Hincelin et al. 2011, A&A 530, A61

## Introduction

Dark cloud chemical models usually predict large amounts of gas-phase $O_2$, often above observational limits.
We investigate the reason for this discrepancy from a theoretical point of view, inspired by the studies of Jenkins (2009) and Whittet (2010) on oxygen depletion.

## Problem

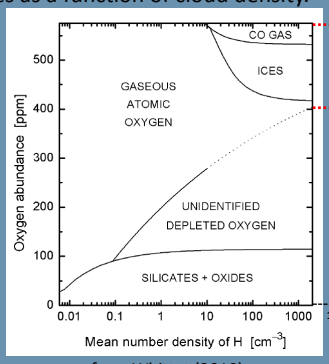
The results of chemical models depend on the oxygen elemental abundance *available for chemistry*, that is to say oxygen which is in the gas or in ices. Oxygen trapped in cores of grains does not participate, as destruction of grains is an inefficient mechanism in dark clouds.

## Method

We use the gas-grain time dependant chemical code Nautilus (Hersant et al. 2009) with an up-to-date gas-phase network from the KIDA database.
We study the variation of the molecular oxygen abundance using different oxygen elemental abundances.

## Motivation (studies of Jenkins and Whittet)

- Jenkins (2009) showed that oxygen seems to deplete with density, and more than carbon, implying an elemental C/O ratio > 0.5 in dense clouds.
- Whittet (2010) compiled an inventory of the different forms of O-bearing species as a function of cloud density.




Oxygen elemental abundance available for chemistry (gas & grain mantle)

dark cloud conditions

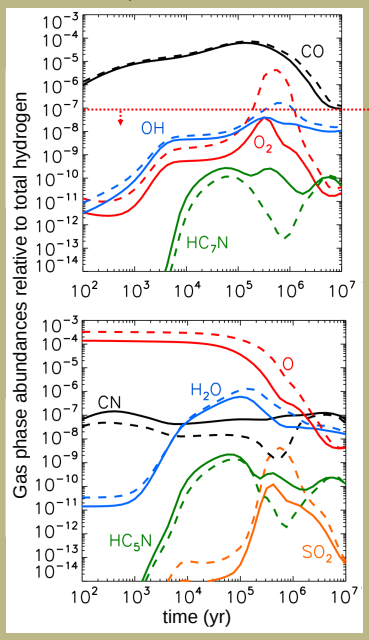
from Whittet (2010)

## Results

- Gas-phase abundances calculated with gas-grain model are less sensitive to C/O ratio than those computed with pure gas-phase model. [1]
- High oxygen depletion improves the overall agreement between our model and observations. [2]
- The low abundance of $O_2$ in dark clouds can be reproduced using an oxygen elemental abundance smaller than $1.6\times10^{-4}$. [1]
- The updates of the chemical network increase the sensitivity to the oxygen elemental abundance. N + CN is significant in this respect. [3]

## 1

- Computed abundances

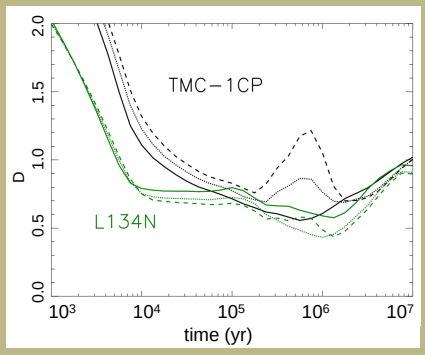



oxygen elemental abundance = $3.3\times10^{-4}$ (C/O=0.5)
oxygen elemental abundance = $1.4\times10^{-4}$ (C/O=1.2)

## 2

- Agreement with observations in dark cloud

| Species | $n$(i)/$n$H$^a$ observed (TMC-1CP) | $n$(i)/$n$H$^a$ observed (L134N (N)) |
|---|---|---|
| $O_2$ | ≤3.9(–8)$^b$ | ≤8.5(–8)$^b$ |
| CO | 4(–5)$^e$ | 4(–5)$^e$ |
| OH | 1(–7)$^c$ | 3.8(–8)$^e$ |
| $H_2O$ | ≤3.5(–8)$^d$ | ≤1.5(–7)$^d$ |
| $SO_2$ | <5(–10)$^e$ | ≤8(–10)$^f$ |
| CN | 2.5(–9)$^c$ | 4.1(–10)$^e$ |
| $HC_5N$ | 2(–9)$^g$ | 5(–11)$^e$ |
| $HC_7N$ | 5(–10)$^g$ | 1.0(–11)$^e$ |



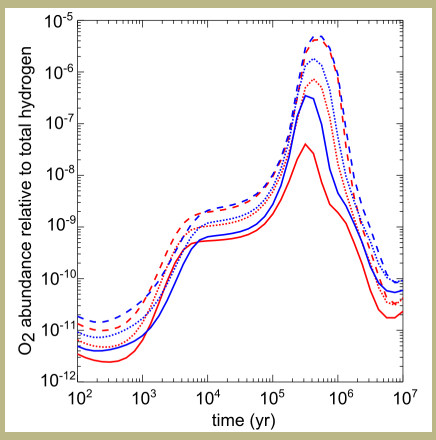

oxygen elemental abundance = $3.3\times10^{-4}$ (C/O=0.5)
oxygen elemental abundance = $2.4\times10^{-4}$ (C/O=0.7)
oxygen elemental abundance = $1.4\times10^{-4}$ (C/O=1.2)

$$D(t) = \frac{1}{N}\sum_j \left|\log\left(X_j^{\mathrm{mod}}(t)\right) - \log\left(X_j^{\mathrm{obs}}\right)\right|$$

$X_j^{\mathrm{mod}}(t)$ computed abundances
$X_j^{\mathrm{obs}}$ observed abundances
$N$ number of observed species
D computed for 53 species in TMC-1 and 42 in L134N

## 3

- Updates of chemical network




oxygen elemental abundance = $3.3\times10^{-4}$ (C/O=0.5)
oxygen elemental abundance = $2.1\times10^{-4}$ (C/O=0.8)
oxygen elemental abundance = $1.4\times10^{-4}$ (C/O=1.2)

chemical network osu 03 2008
chemical network updated according KIDA database (12 2010)

Most sensitive reactions:
N + CN → C + $N_2$
O + $H_3^+$ → $OH^+$ + $H_2$ (1)
→ $H_2O^+$ + H (2)

**References**
Hersant et al. 2009, A&A 493, L49
Hincelin et al. 2011, A&A 530, A61
Jenkins 2009, ApJ 700, 1299
Whittet 2010, ApJ 710, 1009

**Aknowledgement**
Thanks to the french "Région Aquitaine" and the program PCMI from CNRS/INSU for their financial support.

# Annexe B

# «Datasheet» de la réaction $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ de la base de données KIDA.

Reproduction d'une «datasheet» (feuille de données)
disponible sur le site internet de la base de données KIDA
http://kida.obs.u-bordeaux1.fr

**Authors:**

**Jean-Christophe LOISON (Université de Bordeaux, France), Pascal HONVAULT (Université de Franche-Comté, France), Jürgen TROE (University of Göttingen, Germany), Ian Sims (Université de Rennes, France)**

# $O(^3P) + OH(X^2\Pi) \rightarrow H(^2S) + O_2(X^3\Sigma^-_g)$

*Thermodynamic Data*

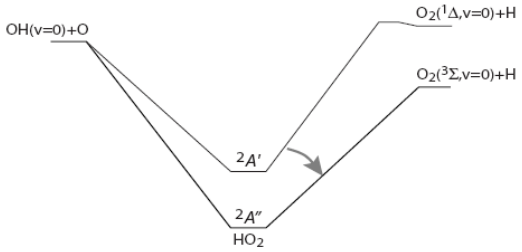
$\Delta H^o_{298} = -68.4$ kJ mol$^{-1}$ (1)

**Rate Coefficient Data *k***

| $k$ / cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ | $T$ / K | Reference | Ref |
|---|---|---|---|
| *Rate Coefficient Measurements* | | | |
| $k = (3.85\pm0.13)\times10^{-11}\times(T/298)^{-(0.50\pm0.12)}$ | 250-515K | Howard and Smith, 1980-81 | (2,3) |
| $k = (3.0\pm1.15)\times10^{-11}\times(T/298)^{-(0.36\pm0.07)}$ | 221-499 | Lewis and Watson, 1980 | (4) |
| $(3.1\pm0.5)\times10^{-11}$ | | Brune et al, 1983 | (5) |
| $k = f_{el}\times3.7\times10^{-11}\times(T/298)^{-0.24}$ | 158-294K | Smith and Stewart, 1994 | (6) |
| $f_{el}= 2/[\{5 + 3\exp(-228/T) +\exp(-326/T)\}\{2 + 2\exp(-205/T)]$ | | | (7) |
| $(3.17\pm0.51)\times10^{-11}$ | 295 | Robertson and Smith, 2002 | (8) |
| $k = 1.8\times10^{-11}\times(T/298)^{-0.32}\exp(177/T)$ | 136-377 | Robertson and Smith, 2006 | (9) |
| $(3.5\pm1.0)\times10^{-11}$ | 39-142K | Carty et al, 2006 | (10) |
| *Review* | | | |
| $k = 2.4\times10^{-11}\times\exp((110\pm50)/T)$ | 150-500K | Atkinson et al, 2004 | (11) |
| *Theory* | | | |
| No expressions are given for theoretical calculations. The range of the calculations was in general quite wide (10-5000K). | | | |
| $7\times10^{-11}$ | 10K | Harding *et al*, 2000 | (12) |
| $0.026\times(T/1000)^{1.47} + 1.92\times(1000/T)^{0.46}$ | 300-5000K | Troe and Ushakov, 2001 | (13) |
| $5.4\times10^{-13}$ | 10K | Xu *et al*, 2007 | (14) |
| $7.8\times10^{-12}$ | 10K | Lin *et al*, 2008 | (15) |
| $4\times10^{-11}$ | 10K | Lique *et al*, 2009 | (16) |
| $4\times10^{-11}$ | 10K | Quéméner *et al*, 2009 | (17) |

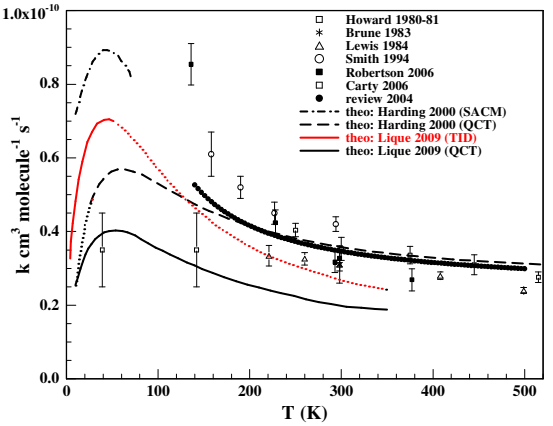
## Comments

The reaction O + OH → H + $O_2$ is slightly exothermic (-68.4 kJ mol$^{-1}$). $O(^3P)$ + $OH(X^2\Pi)$ correlates with $3^2A'$ + $3^2A''$ + $3^4A'$ + $3^4A''$ surfaces. Only two surfaces ($^2A''$ + $^4A''$) correlate with the reaction products $H(^2S)$ + $O_2(X^3\Sigma^-_g)$ but the $^4A''$ surface is purely repulsive. The $^2A'$ surface, populated without barrier from O + OH, correlates only with the excited H + $O_2$ ($a^1\Delta_g$) product channel. So it is generally assumed that reaction only occurs over the lowest $^2A''$ surface which corresponds to the electronic ground state of the $HO_2$ intermediate. Nevertheless, temporary population of excited electronic states during the reaction may take place and influence the rate. (12,18,19)




The study of this reaction has attracted considerable experimental attention (2-6,8-10), and there have also been a large number

of theoretical studies using a variety of methods (12-20). The experimental rate constant is well determined between 140 K and 300K decreasing from $7\times10^{-11}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$ at 140 K to $3\times10^{-11}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$ at 300K. Rate constants of the reverse reaction $H + O_2 \rightarrow O + OH$ combined with calculated equilibrium constants extend the available temperature range up to about 5000 K. Between 40 K and 140 K the reaction has been studied in a CRESU (*Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme*) apparatus (10) leading to a value of $k = 3.5\ (\pm1.0)\ 10^{-11}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$ between 39 K and 142 K. Considering the difficulty to perform rate constant measurement between atom and radical in the CRESU experiment the given uncertainties may be widely underestimated. Quasiclassical trajectory (QCT) calculations give good agreement with experiment between 300 and 3000 K (13) and between 40 and 140 K (20) but the relatively good agreement at low temperature may be fortuitous. Indeed, the problem of QCT treatments to cope with the vibrational zero-point energy can render this method unreliable near reaction thresholds and therefore unreliable at very low temperature. However, one can consider the QCT calculation of the rate constant as a lower limit at low temperature ($k(10\ K) > 2 \times 10^{-11}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$). The reaction, which proceeds through a relatively long-lived $HO_2$ complex, should be amenable to a statistical treatment, based on adiabatic capture considerations. However the presence of a strong dynamical bottleneck (12,13,20) has to be taken into account. The QCT calculations indicate (13) that the reaction at low temperature is completely capture-controlled without redissociation of the $HO_2$ intermediate. The statistical adiabatic channel model (SACM) treats the capture process on a quantum-state selected level (12,13), the adiabatic channel potential curves showing barriers because of the dynamical bottleneck. Surface-hopping forward and backward between adiabatic channel potentials on several electronic states allow the system to avoid the dynamical bottleneck to some extent. That is the reason for the marked increase of the rate constant around 50K compared to the calculation on the ground state alone. Very low rate constants ($5.4\times10^{-13}$ and $7.8\times10^{-12}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$) at low temperature have been obtained using Time Independent Wave Packet (TDWP) methods (14,15). However TDWP methods are not suitable for the low temperature regime, because at very low energies the TDWP cross section decreases in contrast to the barrierless nature of the reaction. An accurate (but using J-shifting approximations for T > 50 K) time independent (TID) quantum mechanical calculation has been applied to this reaction by Lique et al in 2009 (16) leading to value equal to $4.7\times10^{-11}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$ at 10 K. Regrettably, TID investigations of the O + OH reaction are highly computationally demanding and spin-orbit coupling and electronic fine structure of O and OH as well as surface hopping dynamics between the ground and excited potentials at large O-OH distances, has not been taken in account in this study and may notably change the calculated rate constant. Among these effects, surface hopping dynamics (nonadiabatic transitions between the lowest $^2A'$ surface, populated without barrier from O + OH but correlating only with the energetically inaccessible $H + O_2$ ($a^1\Delta_g$) product channel, and the $^2A''$ surface, coupled to $^2A'$ state through Renner-Teller effect) is expected to be important at low temperature (18,19) and the rate constant may be as high as $8 \times 10^{-11}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$ at 10 K.



## Preferred Values

T=150-500K (Atkinson et al, 2004 (11)):
$k(T) = 2.4\times10^{-11} \times\exp(110(\pm50)/T)$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$
*Reliability*
$F_{300} = 1.2$ , g = 50
k comprised between k(T)/F and k(T)*F
g defined by $F(T)=F_{300}$ *exp(g(1/T-1/300))
With J. Phys. Chem. Ref. Data standard:
$F_{298} = 10^{\Delta\log(k)} = 1.2$ and $g = \sigma(E^{\#})$ if $\Delta\log(k)$ and $\sigma(E^{\#})$ refer to 1$\sigma$.

T = 10-50K:
$k = 4 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$
*Reliability*
$F_{300} = 3$, g = 0

**Discussion on preferred values:**
Influenced by the CRESU measurements which are the lowest temperature experimental measurements (39K) and by the TID quantum values obtained in the 10-50 K range, we propose a value of $4 \times 10^{-11}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ over the entire 10-50 K range. We propose a wide error limits (F=3), in part because this recommendation descends below the lowest temperature measurement at 39 K, but also in view of the disagreement observed between different experimental studies at higher temperatures, and also the wide variation of the theoretical studies. It should be noted however than, even if theory has difficulties with this reaction, the various theoretical studies give a non constant rate constant value with the temperature but a maximum near 50 K, with similar shape for all the various theoretical studies. It is clear that further measurements and calculations on this reaction are needed at very low temperatures.

## References


(1) DL Baulch, CT Bowman, CJ Cobos, RA Cox, T Just, JA Kerr, MJ Pilling, D Stocker, J Troe, W Tsang, RW Walker, J Warnatz: J. Phys. Chem. Ref. Data 34 (2005) 757-1397.

(2) MJ Howard, IWM Smith: Chem. Phys. Lett. 69 (1980) 40-44.

(3) MJ Howard, IWM Smith: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 77 (1981) 997-1008.

(4) RS Lewis, RT Watson: J. Phys. Chem. 84 (1980) 3495-503.

(5) WH Brune, JJ Schwab, JG Anderson: J. Phys. Chem. 87 (1983) 4503-14.

(6) IWM Smith, DWA Stewart: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 3221-27.

(7) MM Graff, AF Wagner: J. Chem. Phys. 92 (1990) 2423-39.

(8) R Robertson, GP Smith: Chem. Phys. Lett. 358 (2002) 157-62.

(9) R Robertson, GP Smith: J. Phys. Chem. A 110 (2006) 6673-79.

(10) D Carty, A Goddard, SPK Kahler, IR Sims, IWM Smith: J. Phys. Chem. A 110 (2006) 3101-09.

(11) R Atkinson, DL Baulch, RA Cox, JN Crowley, RF Hampson, RG Hynes, ME Jenkin, MJ Rossi, J Troe: Atmos. Chem. Phys. 4 (2004) 1461-736.

(12) LB Harding, AI Maergoiz, J Troe, VG Ushakov: J. Chem. Phys. 113 (2000) 11019-34.

(13) J Troe, VG Ushakov: J. Chem. Phys. 115 (2001) 3621-28.

(14) C Xu, D Xie, P Honvault, SY Lin, H Guo: J. Chem. Phys. 127 (2007) 024304-10.

(15) SY Lin, H Guo, P Honvault, C Xu, D Xie: J. Chem. Phys. 128 (2008) 014303-11.

(16) F Lique, M Jorfi, P Honvault, P Halvick, SY Lin, H Guo, DQ Xie, PJ Dagdigian, J Klos, MH Alexander: J. Chem. Phys. 131 (2009) 221104-08.

(17) G Quéméner, N Balakrishnan, BK Kendrick: Phys. Rev. A 79 (2009) 022703-11.

(18) AI Maergoiz, EE Nikitin, J Troe, VG Ushakov In: Theory of the dynamics of elementary chemical reactions, (Ed.) Maergoiz,A.I., Nikitin, E.E., Troe, J., Ushakov, V.G.Lendvay,G., NATO ASI Kluwer, Dordrecht (2004) 21-44 (2004) 21-44.

(19) A Li, D Xie, R Dawes, AW Jasper, J Ma, H Guo: J. Chem. Phys. 133 (2010) 144306-14.

(20) M Jorfi, P Honvault, P Bargueno, T Gonzalez-Lezana, P Larregaray, L Bonnet, P Halvick: J. Chem. Phys. 130 (2009) 184301-11.

# Annexe C

# Abondances des espèces observées dans les nuages moléculaires TMC-1 et L134N.

| Espèce[i] | $N(i)/N(H_2)^j$ observée dans L134N(N) | $N(i)/N(H_2)^k$ observée dans TMC-1(CP) | Espèce[i] | $N(i)/N(H_2)^j$ observée dans L134N(N) | $N(i)/N(H_2)^k$ observée dans TMC-1(CP) |
|---|---|---|---|---|---|
| CH | 1.0(-8) [a] | 2(-8) | C2H3N [b] | ≤1.0(-9) | 6(-10) |
| CN | 8.2(-10) | 5(-9) | CH4O [c] | 3.7(-9) | 3(-9) |
| CO | 8.0(-5) | 8(-5) | C2H4O [d] | 6.0(-10) | 6(-10) |
| CS | 1.7(-9) | 4(-9) | C3H3N | ≤1.0(-10) | 4(-9) |
| NO | 6.0(-8) | <3(-8) | C3H4 | ≤1.2(-9) | 6(-9) |
| OH | 7.5(-8) | 2(-7) | HC5N | 1.0(-10) | 4(-9) |
| SO | 3.1(-9) | 2(-9) | HC7N | 2.0(-11) | 1(-9) |
| C2H | ≤5.0(-8) | 2(-8) | $HCO^+$ | 1.2(-8) | 8(-9) |
| C2S | 6.0(-10) | 8(-9) | $HCS^+$ | 6.0(-11) | 4(-10) |
| H2S | 8.0(-10) | <5(-10) | $N2H^+$ | 6.8(-10) | 4(-10) |
| HCN | 1.2(-8) | 2(-8) | $HCNH^+$ [e] | ≤3.1(-9) | 2(-9) |
| HNC | 4.7(-8) | 2(-8) | H2O | ≤3.0(-7) | ≤7(-8) |
| OCS | 2.0(-9) | 2(-9) | O2 | ≤1.7(-7) | ≤7.7(-8) |
| SO2 | ≤1.6(-9) | <1(-9) | SiO | <3.0(-12) | <2(-12) |
| C3H | 3.0(-10) | 1(-8) | C | ≥1.0(-6) | |
| C3N | ≤2.0(-10) | 6(-10) | C2 | | 5(-8) |
| C3O | ≤5.0(-11) | 1(-10) | CCO | | 6(-11) |
| C3S | ≤2.0(-10) | 1(-9) | C4H2 | | 1(-9) |
| H2CO | 2.0(-8) | 5(-8) | C5H | | 6(-10) |
| H2CS | 6.0(-10) | 7(-10) | C6H | | 2(-10) |
| NH3 | 9.1(-8) | 2(-8) | C6H2 | | 5(-11) |
| C2H2N [f] | ≤1.0(-9) | 5(-9) | CH3C3N | | 8(-11) |
| C2H2O [g] | ≤7.0(-10) | <6(-10) | CH3C4H | | 4(-10) |
| C3H2 | 2.0(-9) | 1(-8) | HC9N | | 5(-10) |
| C4H | 1.0(-9) | 9(-8) | $C3H2N^+$ | | 1(-10) |
| CH2O2 [h] | 3.0(-10) | <2(-10) | HC2NC | | 5(-10) |
| HC3N | 8.7(-10) | 2(-8) | HNC3 | | 6(-11) |

*a.* $a(b) \equiv a \times 10^b$
*b.* équivaut à $CH_3CN$
*c.* équivaut à $CH_3OH$
*d.* équivaut à $CH_3CHO$
*e.* équivaut à $H_2CN^+$
*f.* équivaut à $CH_2CN$
*g.* équivaut à $CH_2CO$
*h.* équivaut à HCOOH
*i.* Nomenclature utilisée par le code Nautilus
*j.* Données collectées par Wakelam et al. (2006a), issues de Stark et al. (1996), Ohishi et al. (1992), Dickens et al. (2000), Snell et al. (2000) et Pagani et al. (2003).
*k.* Données collectées par Smith et al. (2004), issues de Ohishi et al. (1992), Pratap et al. (1997), Ohishi and Kaifu (1998), Markwick et al. (2000), Turner et al. (2000), Snell et al. (2000) et Pagani et al. (2003).

**Table C.1** – Valeurs observationnelles des abondances des espèces des nuages TMC-1(CP) et L134N(N). Adaptée de Garrod et al. (2007). Ajout de données sur SiO issues de Ziurys et al. (1989).

# Annexe D

# Sensibilité du modèle Nautilus à certains paramètres d'interaction gaz-grain

## D.1 La probabilité d'adsorption

Les figures D.1, D.2 et D.3 représentent les abondances en fonction du temps d'une sélection d'espèces, pour différentes valeurs de la probabilité d'adsorption $P_{acc}$ (voir section 3.3.1).

## D.2 L'énergie d'adsorption

Les figures D.4, D.5, D.6, D.7, D.8 et D.9 représentent les abondances d'une sélection d'espèces en fonction du temps, pour une variation des valeurs des énergies d'adsorption de toutes les espèces dans un intervalle de $\pm 10$ % de leurs valeurs «standard» (voir section 3.3.2).

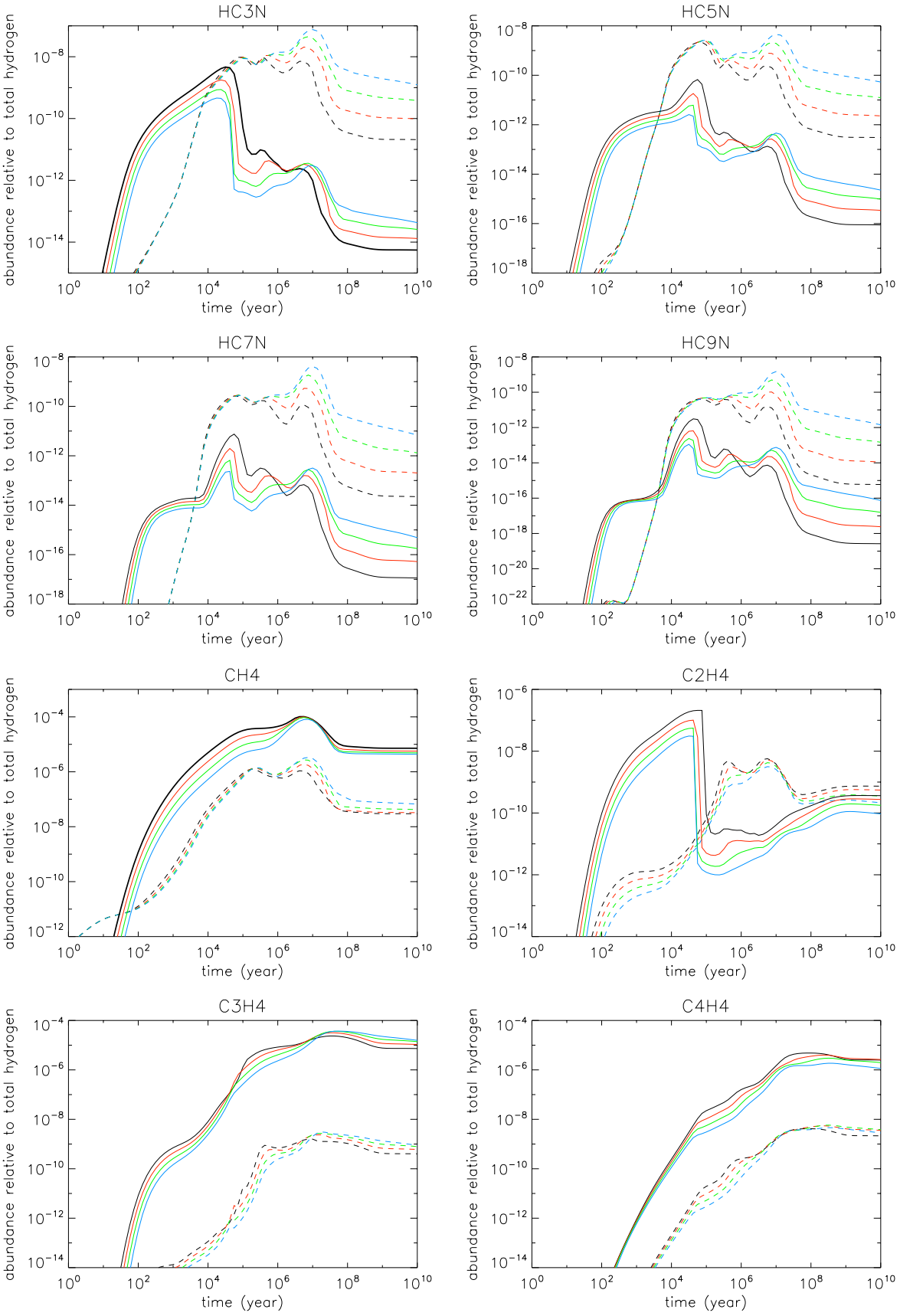



**Figure D.1** – Abondances par rapport à H total d'une sélection d'espèces, en phase gaz (trait pointillé) et sur la surface des grains (trait plein), en fonction du temps, pour quatre valeurs différentes de la probabilité d'adsorption $P_{acc}$ : 1 (noir), 0.5 (rouge), 0.25 (vert) et 0.125 (bleu).

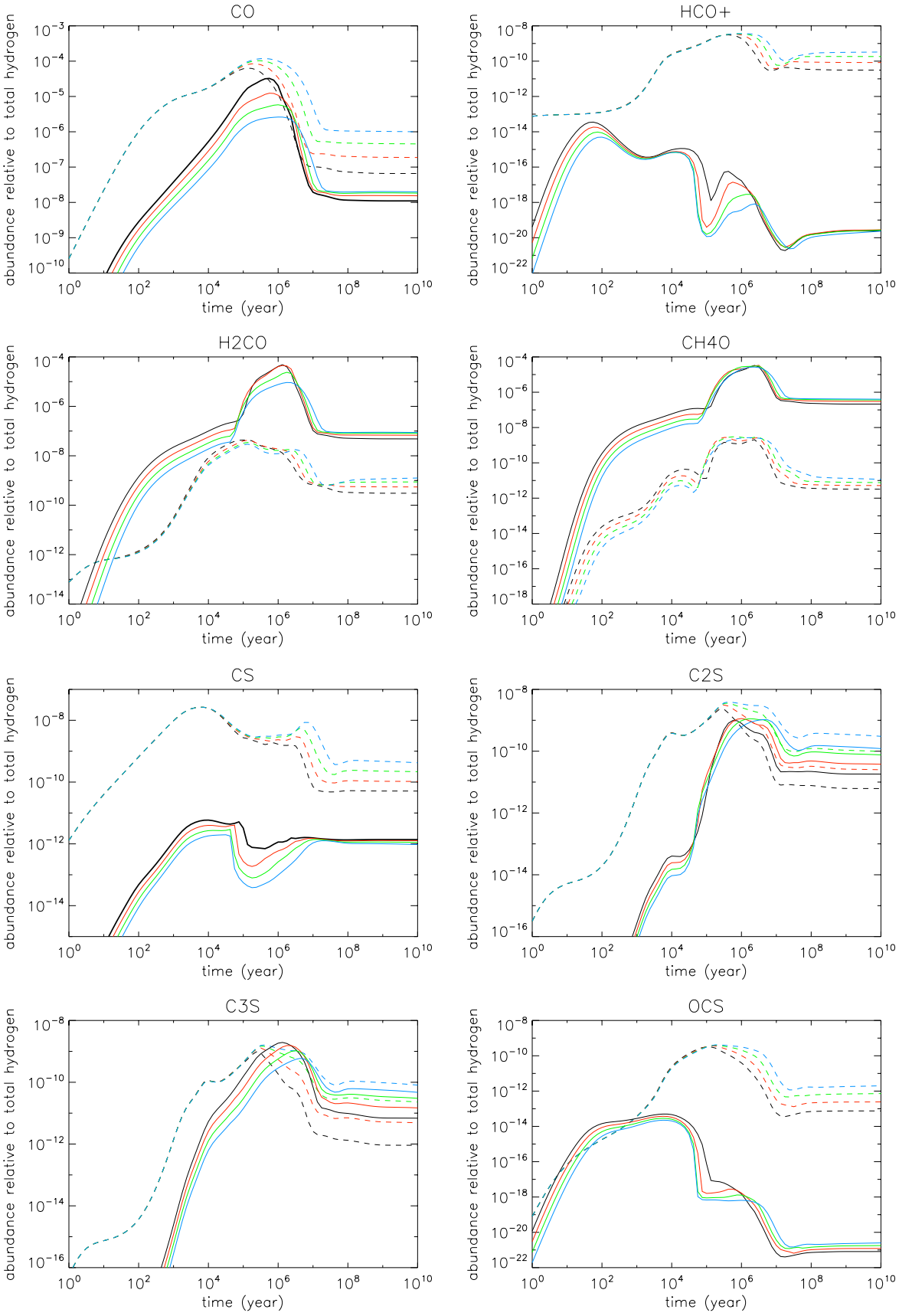



**Figure D.2** – Abondances par rapport à H total d'une sélection d'espèces, en phase gaz (trait pointillé) et sur la surface des grains (trait plein), en fonction du temps, pour quatre valeurs différentes de la probabilité d'adsorption $P_{acc}$ : 1 (noir), 0.5 (rouge), 0.25 (vert) et 0.125 (bleu).

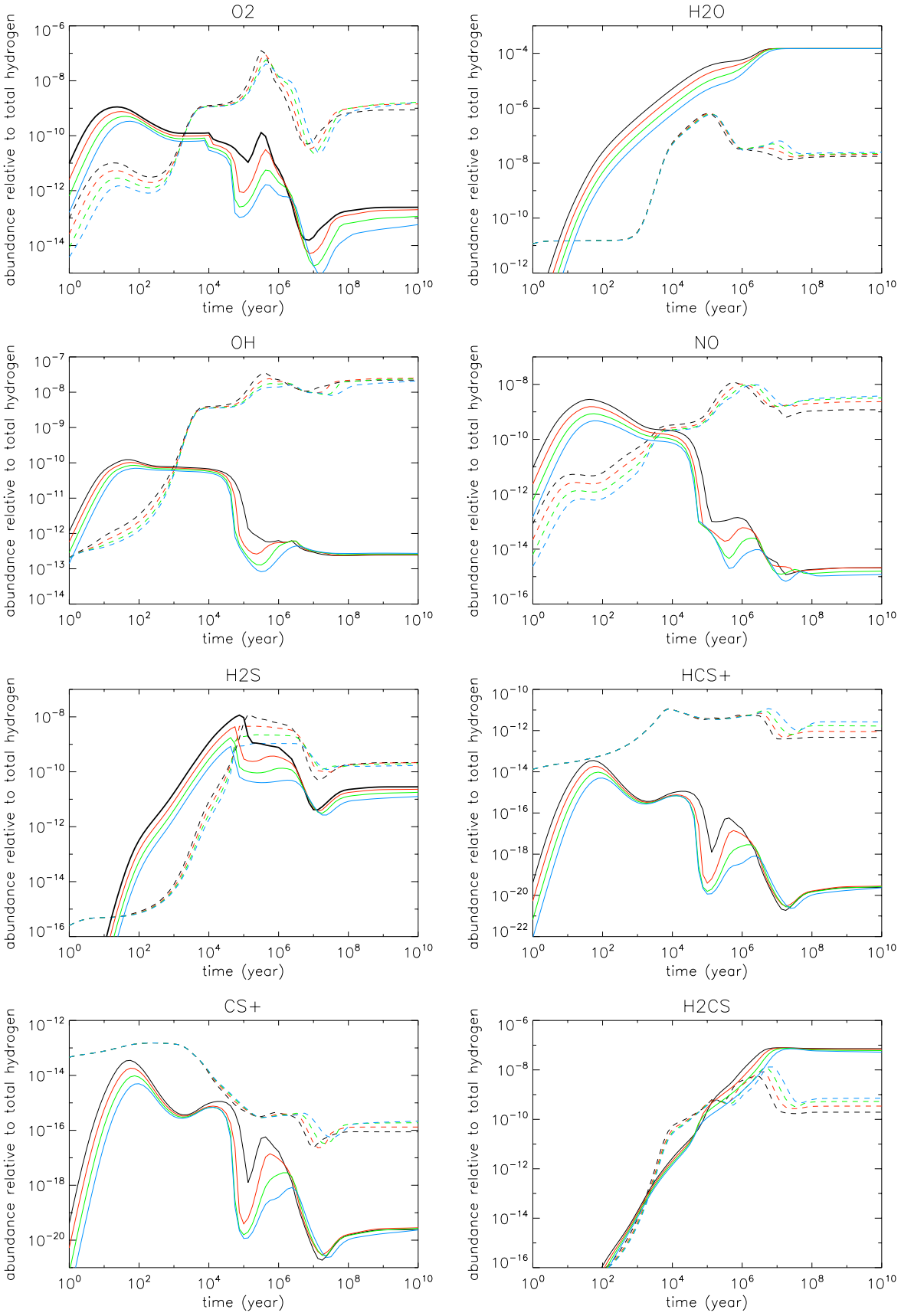



**Figure D.3** – Abondances par rapport à H total d'une sélection d'espèces, en phase gaz (trait pointillé) et sur la surface des grains (trait plein), en fonction du temps, pour quatre valeurs différentes de la probabilité d'adsorption $P_{acc}$ : 1 (noir), 0.5 (rouge), 0.25 (vert) et 0.125 (bleu).

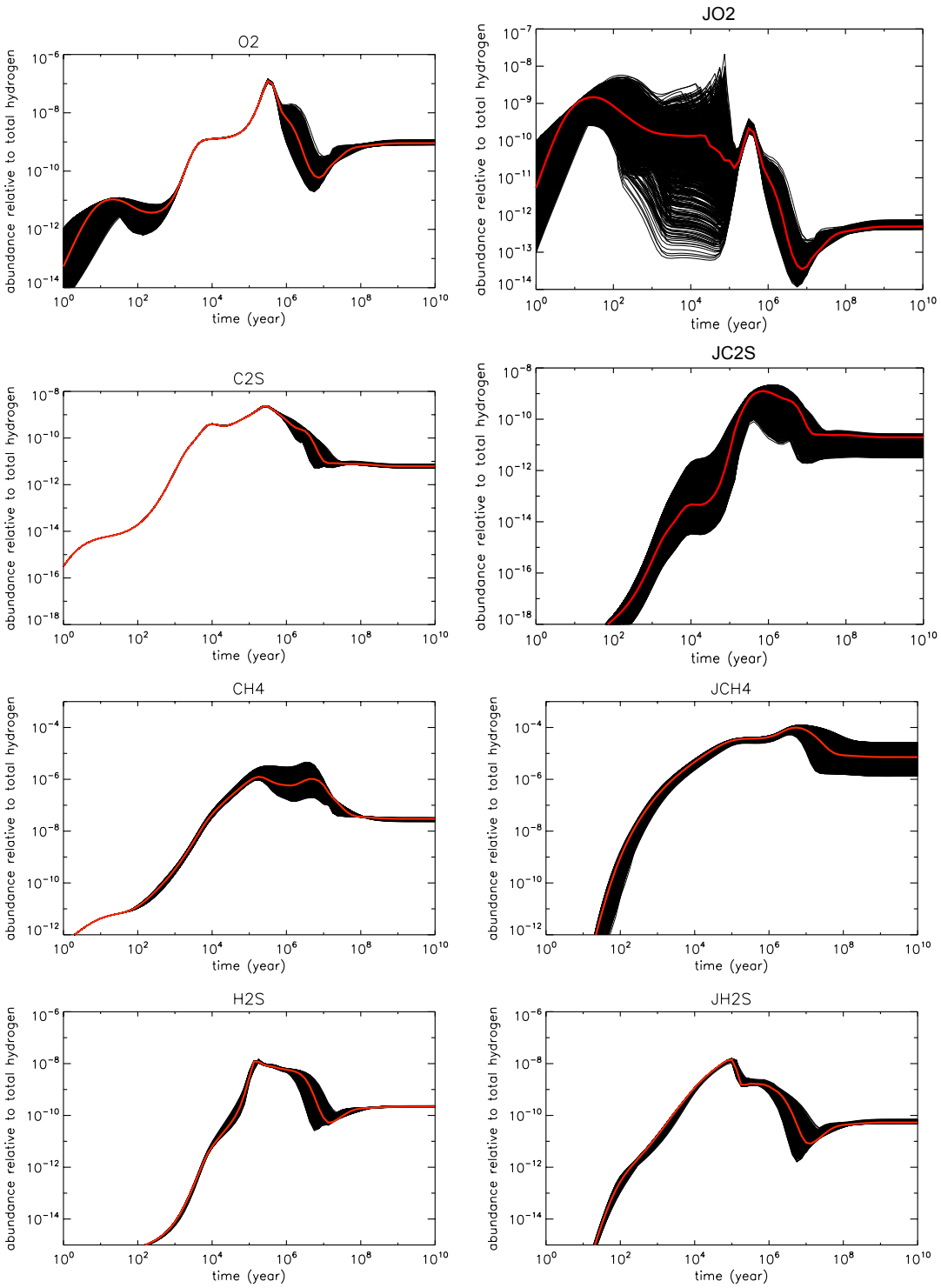



**Figure D.4** – Abondances d'une sélection d'espèces (en phase gaz et à la surface des grains (préfixe J)) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie de désorption (rouge), et un intervalle de valeurs de ±10% de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

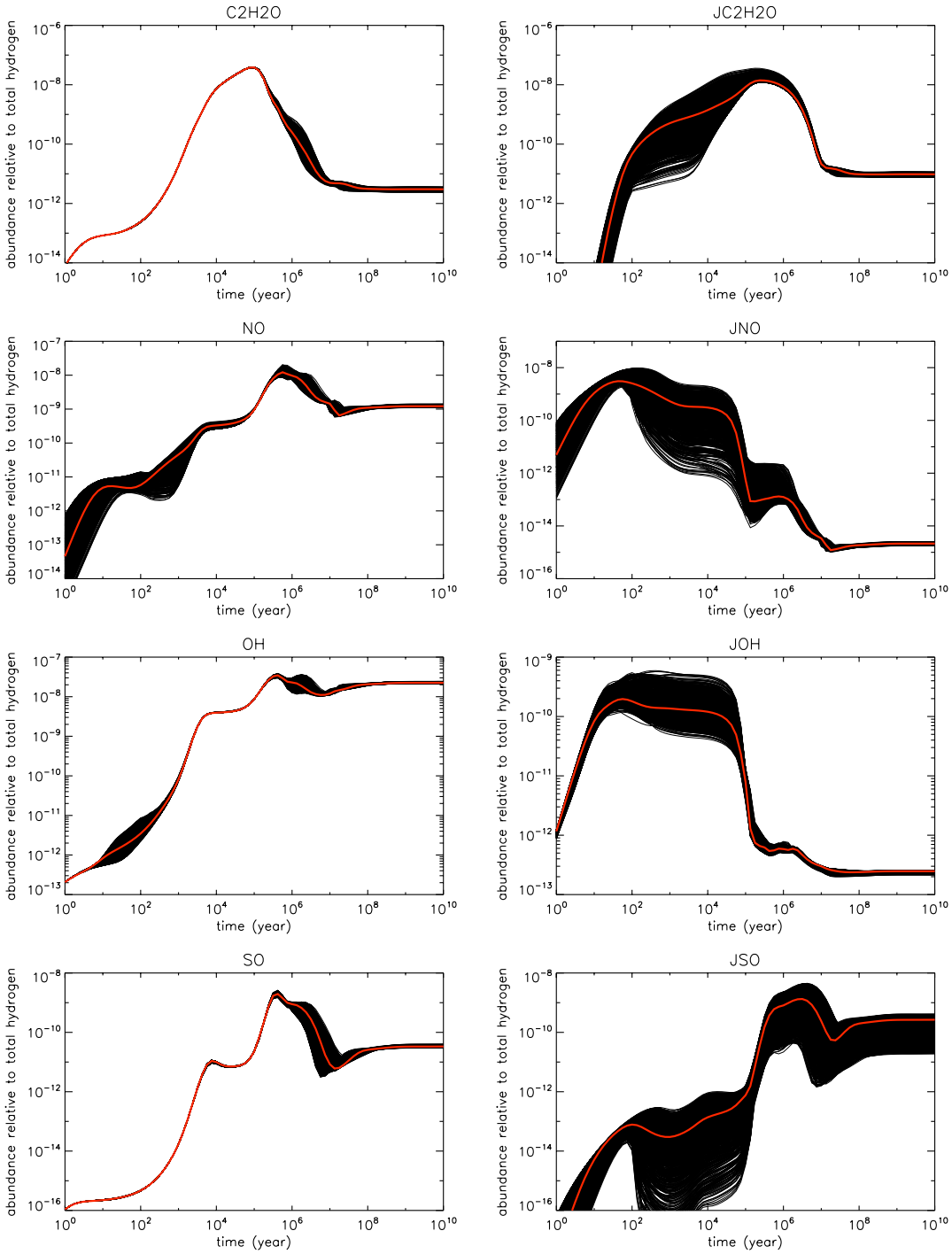



**Figure D.5** – Abondances d'une sélection d'espèces (en phase gaz et à la surface des grains (préfixe J)) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie de désorption (rouge), et un intervalle de valeurs de ±10% de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

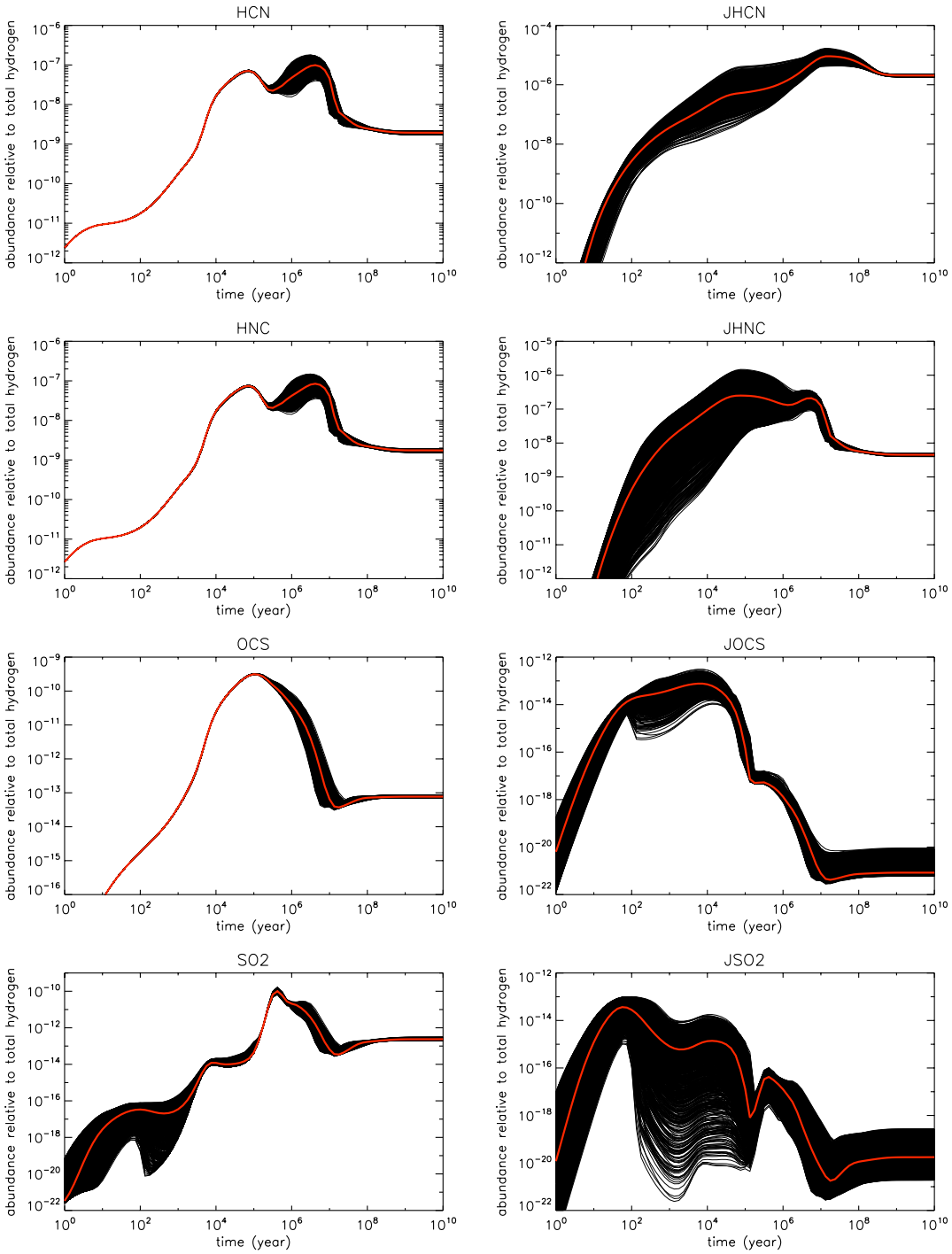



**Figure D.6** – Abondances d'une sélection d'espèces (en phase gaz et à la surface des grains (préfixe J)) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie de désorption (rouge), et un intervalle de valeurs de ±10% de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

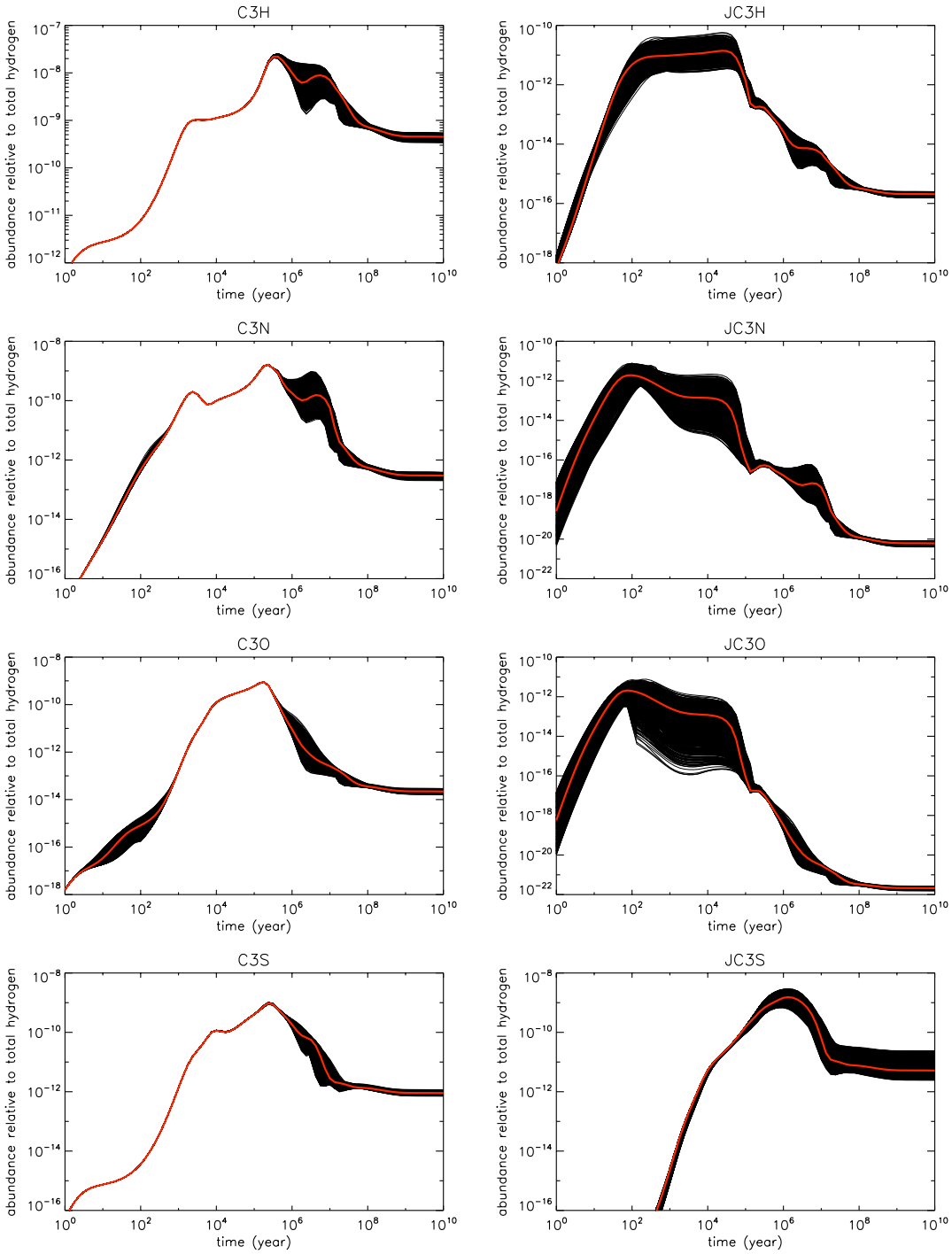



**Figure D.7** – Abondances d'une sélection d'espèces (en phase gaz et à la surface des grains (préfixe J)) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie de désorption (rouge), et un intervalle de valeurs de ±10% de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

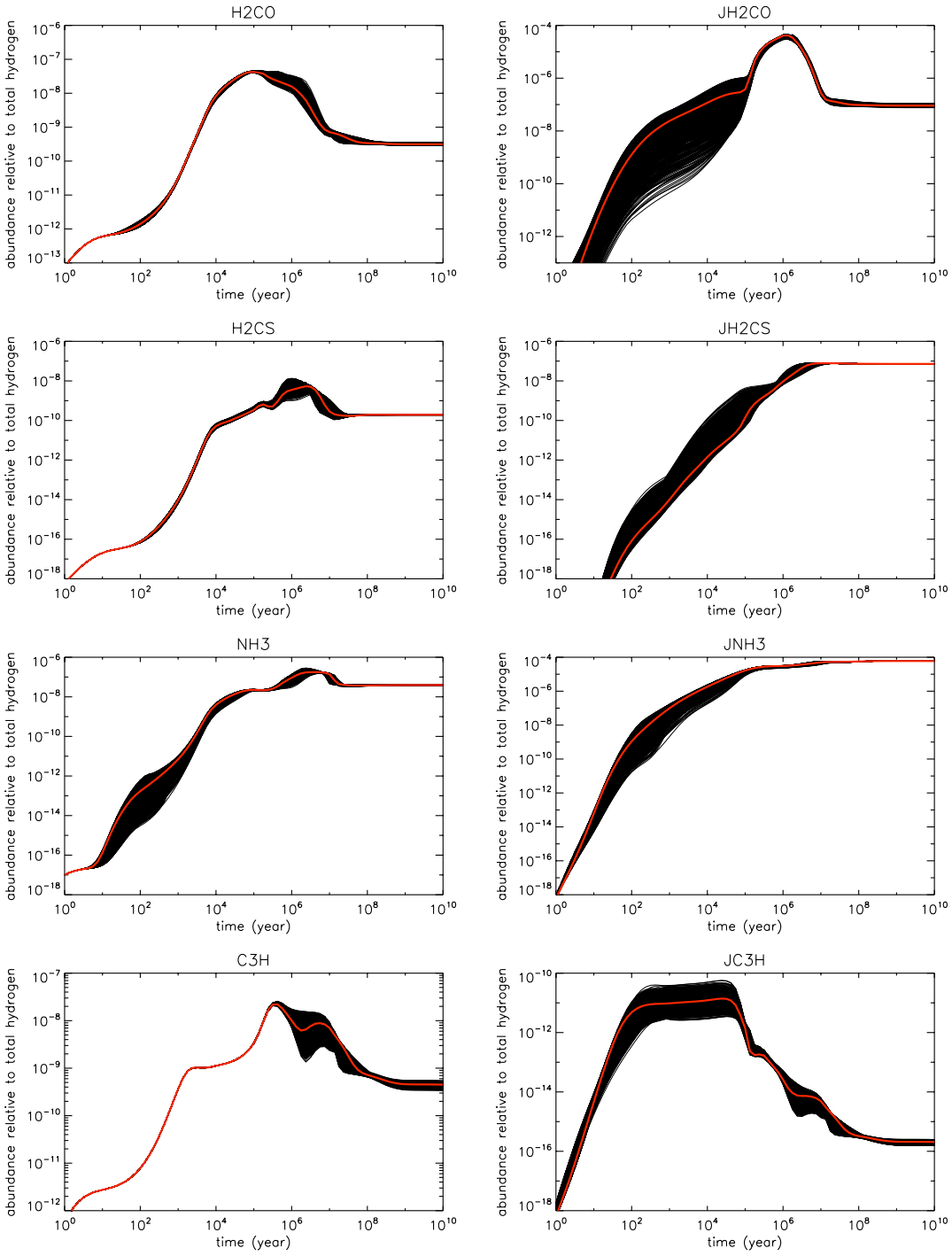



**Figure D.8** – Abondances d'une sélection d'espèces (en phase gaz et à la surface des grains (préfixe J)) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie de désorption (rouge), et un intervalle de valeurs de ±10% de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

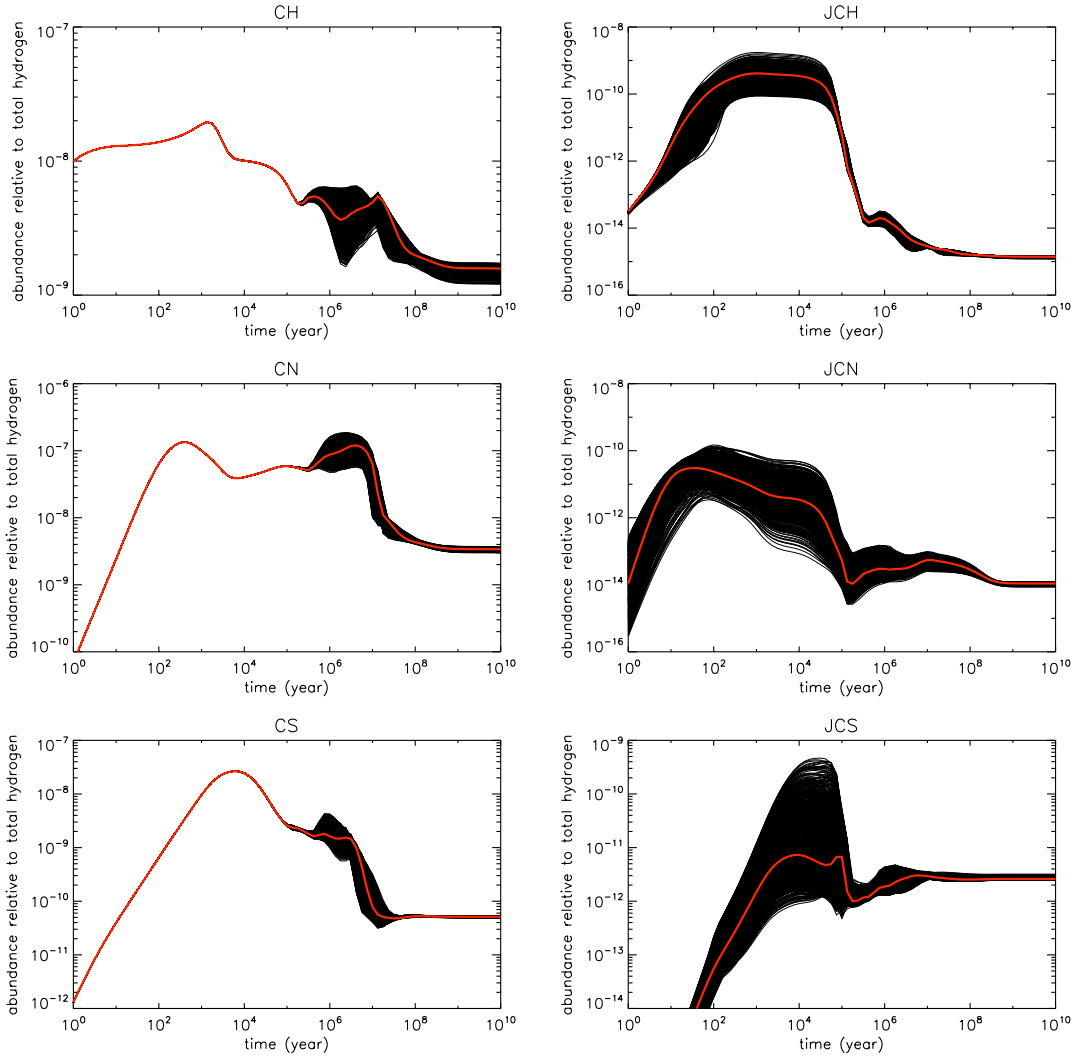



**Figure D.9** – Abondances d'une sélection d'espèces (en phase gaz et à la surface des grains (préfixe J)) en fonction du temps, pour une valeur «standard» de l'énergie de désorption (rouge), et un intervalle de valeurs de ±10% de la valeur «standard» (1000 tirages, en noir).

# Annexe E

# Eléments de mathématiques sur les vecteurs

Les critères adoptés pour extraire les différentes composantes du cœur dense prestellaire, détaillés dans la section 5.2.1 de la page 114, nécessitent des vitesses en coordonnées sphériques. Les vitesses extraites du modèle `RAMSES` sont en coordonnées cartésiennes, d'où la nécessité d'une conversion. Ici sont donnés quelques éléments de mathématiques utiles au passage des composantes d'un vecteur, du système de coordonnées cartésiennes au système de coordonnées sphériques, et vice-versa.

## E.1 Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques

La position d'un point P est définie, dans un repère cartésien par ses coordonnées (x,y,z), et dans un repère sphérique par ses coordonnées $(r, \theta, \varphi)$, selon la figure E.1.

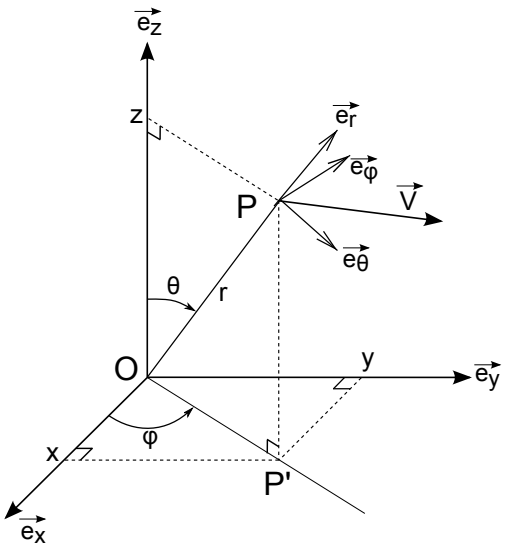



**Figure E.1** – Système de coordonnées cartésiennes et sphériques. P' est le projeté de P sur le plan (xOy).

Ces coordonnées sont reliées selon le système d'équations :

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\varphi \\ y = r\sin\theta\sin\varphi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \tag{E.1}$$

### E.1.1 Matrice de changement de base

Soient une base cartésienne $(\vec{e_x}, \vec{e_y}, \vec{e_z})$ et une base sphérique $(\vec{e_r}, \vec{e_\theta}, \vec{e_\varphi})$. Les composantes $(V_x, V_y, V_z)$ et $(V_r, V_\theta, V_\varphi)$ d'un vecteur $\vec{V}$, respectivement dans la base cartésienne et dans la base sphérique, sont telles que :

$$\vec{V} = V_x\vec{e_x} + V_y\vec{e_y} + V_z\vec{e_z} \tag{E.2}$$
$$= V_r\vec{e_r} + V_\theta\vec{e_\theta} + V_\varphi\vec{e_\varphi} \tag{E.3}$$

On peut passer d'un système de coordonnées à l'autre par l'intermédiaire de la matrice de passage $M$ :

$$\begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi & \cos\theta\cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta\sin\varphi & \cos\varphi \\ \cos\theta & -\sin\theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_r \\ V_\theta \\ V_\varphi \end{pmatrix} \tag{E.4}$$

et de sa transposée ${}^tM$ :

$$\begin{pmatrix} V_r \\ V_\theta \\ V_\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \\ \cos\theta\cos\varphi & \cos\theta\sin\varphi & -\sin\theta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} \tag{E.5}$$

L'expression des composantes du vecteur $\vec{V}$ en coordonnées sphériques, en fonction de ses composantes en coordonnées cartésiennes, est donc :

$$\begin{cases} V_r = \sin\theta\cos\varphi\, V_x + \sin\theta\sin\varphi\, V_y + \cos\theta\, V_z \\ V_\theta = \cos\theta\cos\varphi\, V_x + \cos\theta\sin\varphi\, V_z - \sin\theta\, V_z \\ V_\varphi = -\sin\varphi\, V_x + \cos\varphi\, V_y \end{cases} \tag{E.6}$$

### E.1.2 Expression des angles $\theta$ et $\varphi$

Pour pouvoir calculer les composantes $V_r$, $V_\theta$ et $V_\varphi$ à partir du système d'équations E.6, il faut connaître les valeurs des angles $\theta$ et $\varphi$ du point $P$, origine du vecteur $\vec{V}$.

#### Angle $\theta$

D'après le système d'équations E.1, l'angle $\theta$ est relié à $z$ et $r$ par :

$$\theta = \arccos\frac{z}{r} \tag{E.7}$$

La fonction arc cosinus est la fonction qui à tout réel $x$, appartenant à l'intervalle $[-1;1]$, associe l'unique y appartenant à $[0;\pi]$ tel que $\cos y = x$. $\theta$ est bien compris entre 0 et $\pi$. Vérifions que $\frac{z}{r}$ appartient à $[-1;1]$ :

$$z^2 \leq x^2 + y^2 + z^2 \tag{E.8}$$
$$\Rightarrow \quad |z| \leq \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r \tag{E.9}$$
$$\Leftrightarrow \quad \left|\frac{z}{r}\right| \leq 1 \tag{E.10}$$
$$\Leftrightarrow \quad -1 \leq \frac{z}{r} \leq 1 \tag{E.11}$$

**Angle $\varphi$**

D'après le système d'équations E.1 :

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x} \tag{E.12}$$

La fonction arc tangente est la fonction, qui à tout $x$ appartenant à $\Re$, associe l'unique y appartenant à $\left[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right]$ tel que $\tan y = x$. Dans notre cas, $\frac{y}{x}$ appartient à $\Re$, mais $\varphi$ appartient à $[0; 2\pi]$ et non $\left[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}\right]$. Il faut donc étudier les différentes valeurs de l'angle $\varphi$ en fonction du couple $(x, y)$. $\varphi$ ne dépend que de $x$ et $y$, donc on peut travailler dans le plan $(xOy)$, qui est divisé en quatre cadrans, selon la figure E.2.

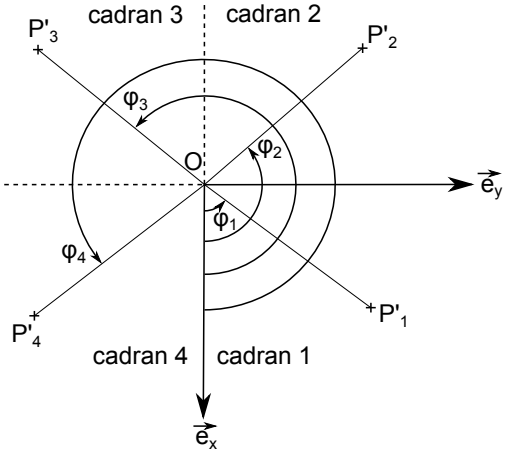



**Figure E.2** – Angle $\varphi$ en fonction des valeurs caractéristiques du couple $(x, y)$

– Dans le cadran 1, $x$ et $y$ sont positifs, donc $0 < \arctan(\frac{x}{y}) < \frac{\pi}{2}$. Donc :

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x} \tag{E.13}$$

– Dans le cadran 2, $x$ est négatif et $y$ est positif, donc $-\frac{\pi}{2} < \arctan(\frac{x}{y}) < 0$. Donc :

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x} + \pi \tag{E.14}$$

– Dans le cadran 3, $x$ et $y$ sont négatifs, donc $0 < \arctan(\frac{x}{y}) < \frac{\pi}{2}$. Donc :

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x} + \pi \tag{E.15}$$

– Dans le cadran 4, $x$ est positif et $y$ est négatif, donc $-\frac{\pi}{2} < \arctan(\frac{x}{y}) < 0$. Donc :

$$\varphi = \arctan\frac{y}{x} + 2\pi \tag{E.16}$$

# Annexe F

# Calculs parallélisés sur serveur multi-processeurs

## F.1 Script contrôlant les calculs parallélisés

Les figures F.1 et F.2 présentent le script que j'ai écrit pour paralléliser les calculs sur le serveur Jade du CINES. La fonction *job_parallel* permet de paralléliser l'exécution des calculs sur chacun des nœuds de calcul.

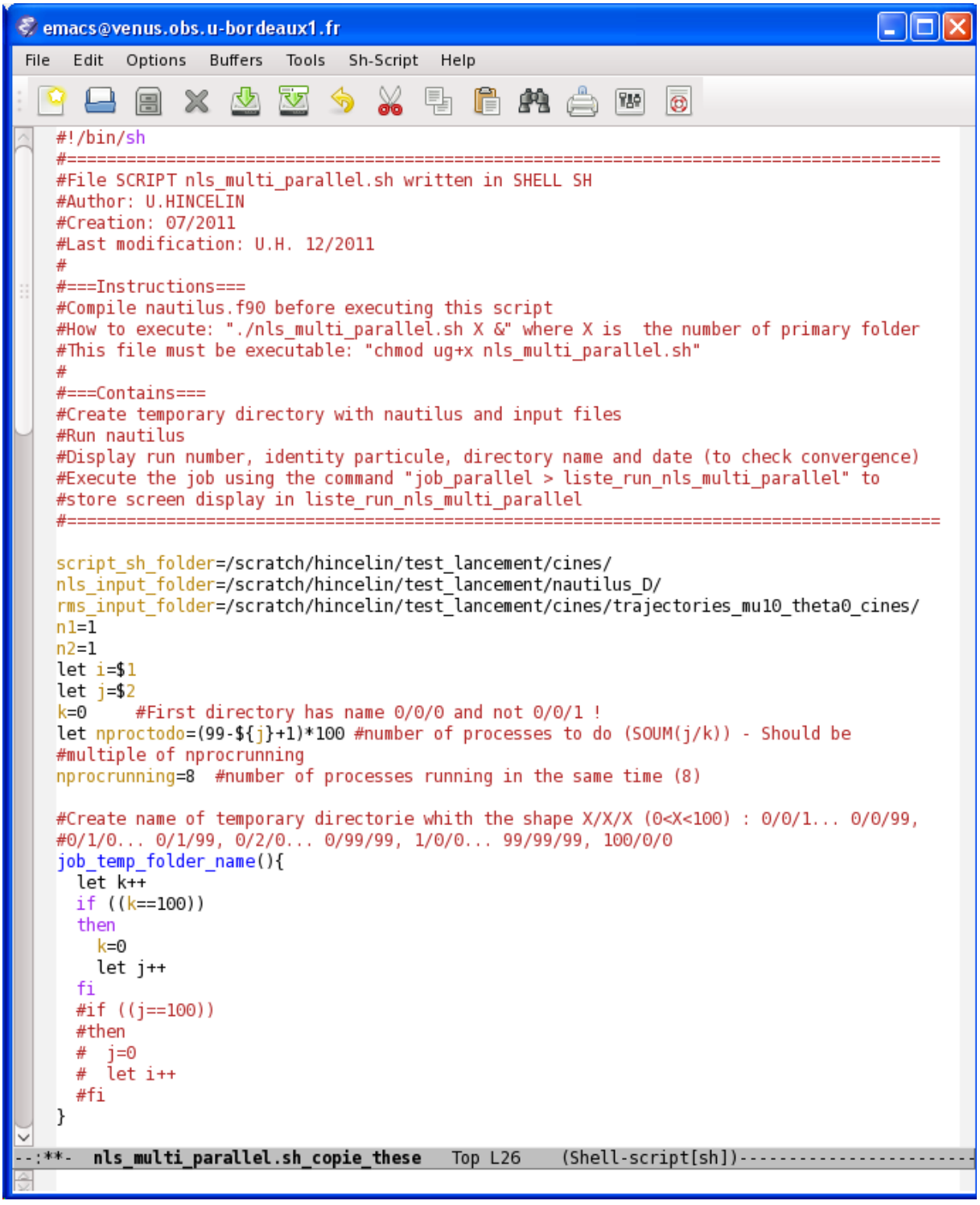



**Figure F.1** – Début du fichier nls_multi_parallel.sh

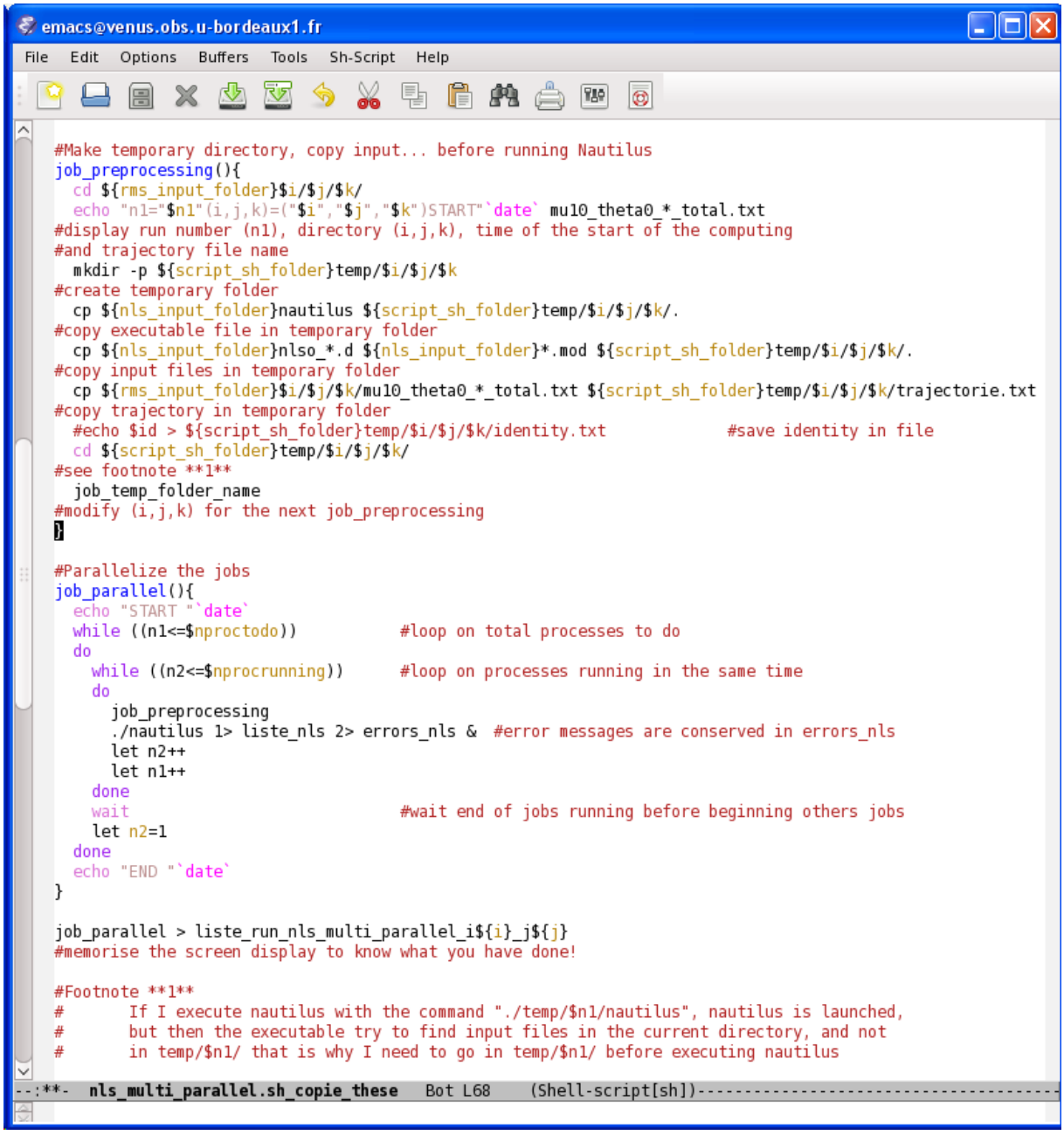



**Figure F.2** – Fin du fichier nls_multi_parallel.sh

## F.2 Soumission des calculs

Les figures F.3 et F.4 présentent les fichiers utilisés pour lancer les calculs sur le serveur Jade.

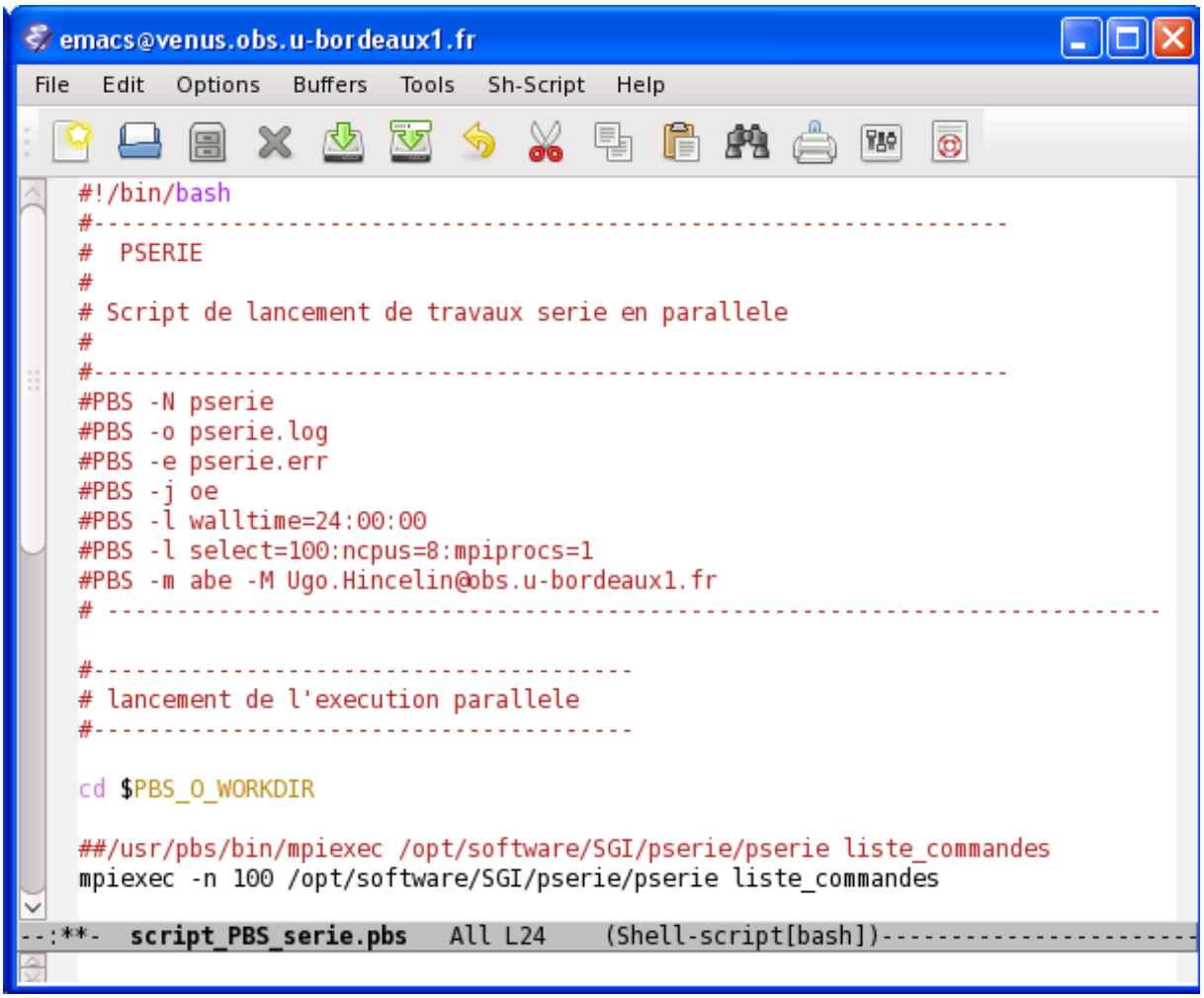



**Figure F.3** – Script de lancement des calculs sur le serveur Jade. Le nombre de cœurs par nœud est donné par la variable *ncpus*. Le nombre de nœuds utilisés pour le calcul est renseigné par la variable *select*. Le nombre de tâche par nœud est donné par la variable *mpiprocs*. Une seule tâche par nœud est réalisée, qui correspond au script de calcul *nls_multi_parallel.sh*, et la tâche utilise les huit cœurs de chaque nœud. Le calcul est lancé par la commande *mpiexec*. Le logiciel *pserie* (développé par le CINES) permet de répartir sur les 100 nœuds chacune des 100 tâches listées dans le fichier *liste_commandes*.

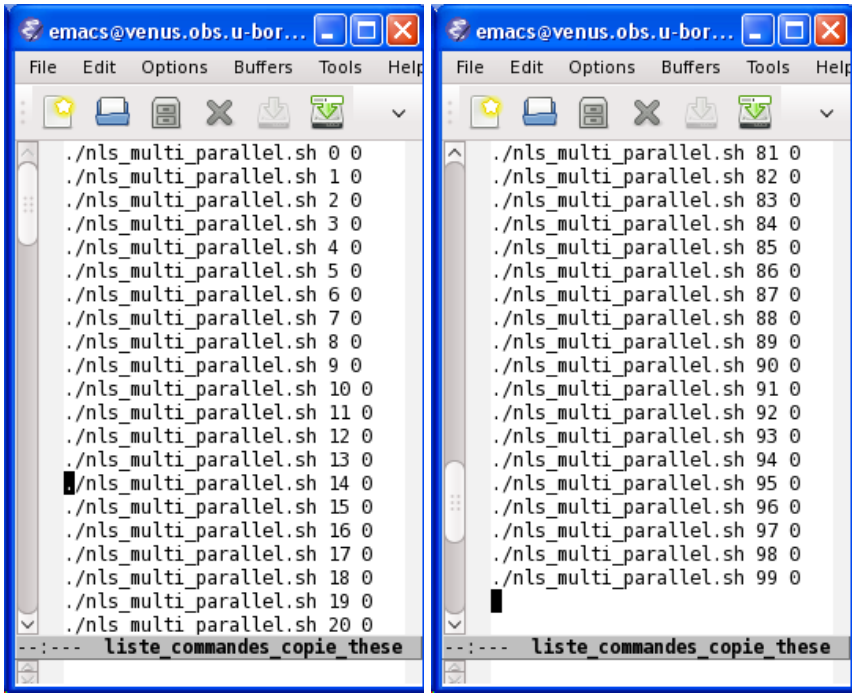



**Figure F.4** – Début et fin du fichier liste_commandes. Ce fichier liste les 100 «jobs» qui seront réalisés sur 100 nœuds de calcul différents.

# Annexe G

# Modélisation physico-chimique 3D

## G.1 Cartes de température et de densité

### G.1.1 MU2

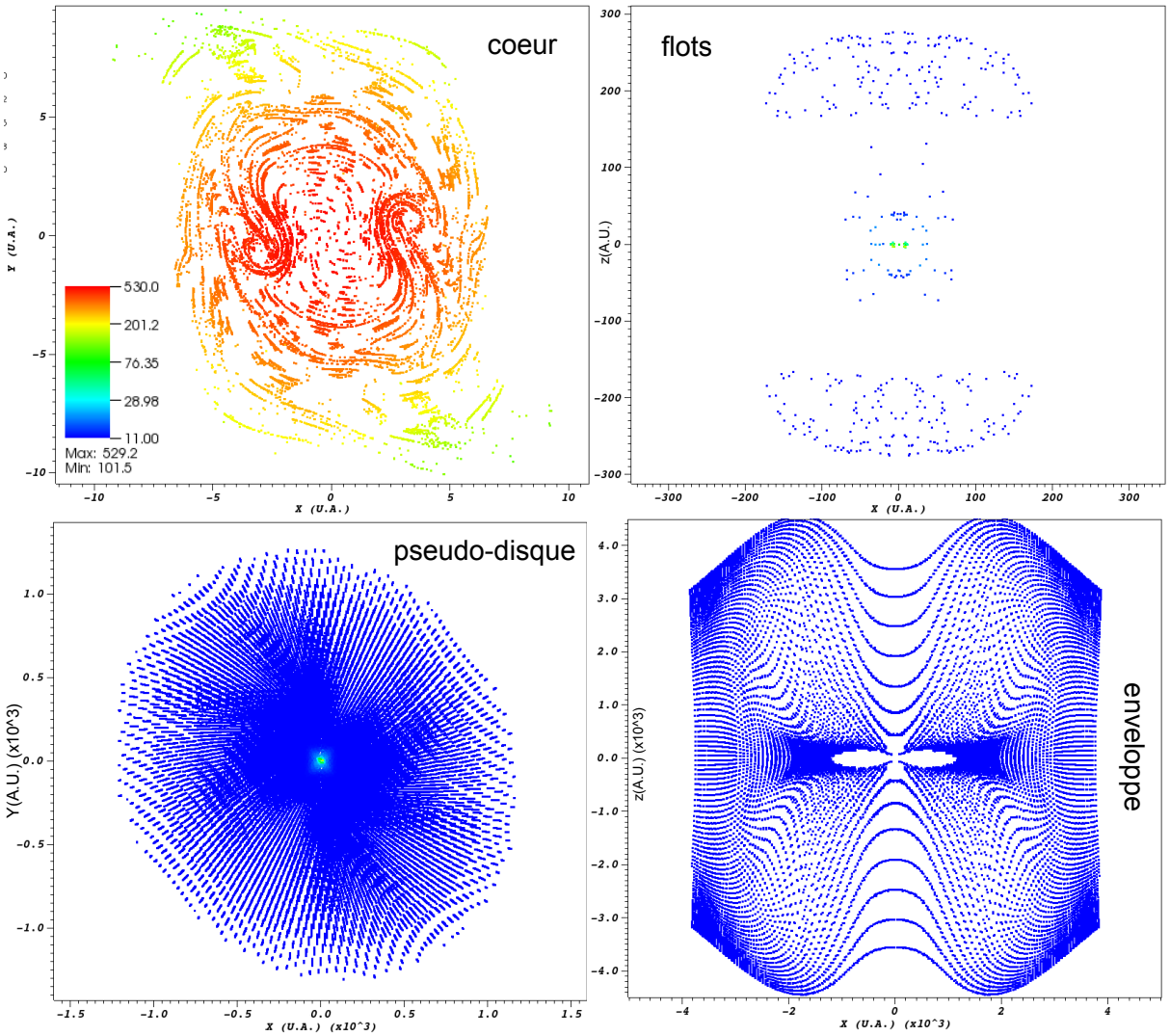



**Figure G.1** – Température (en K) des composantes du modèle MU2. Les distances sont en U.A..

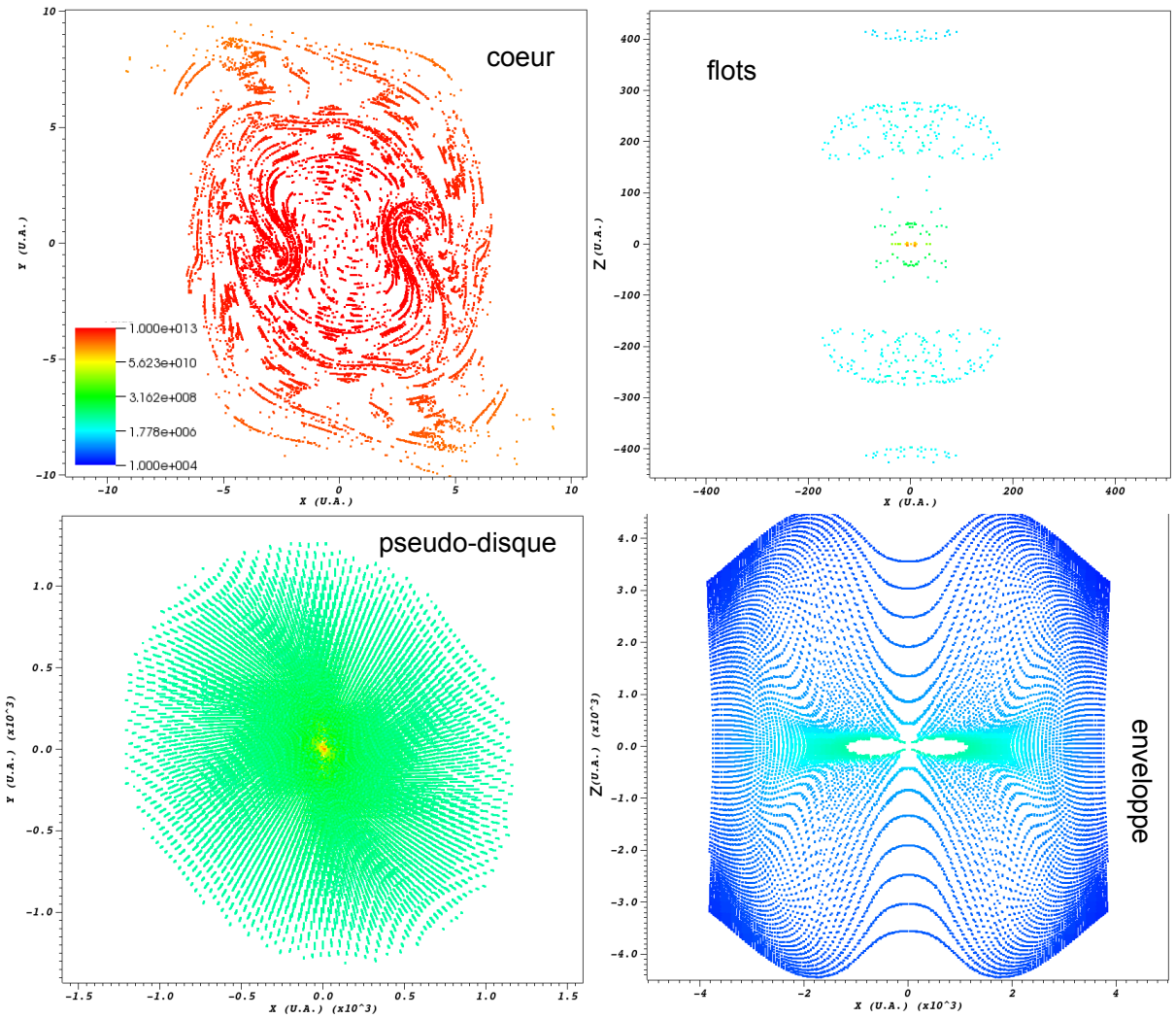



**Figure G.2** – Densité (en $cm^{-3}$) des composantes du modèle MU2. Les distances sont en U.A..

### G.1.2 MU200

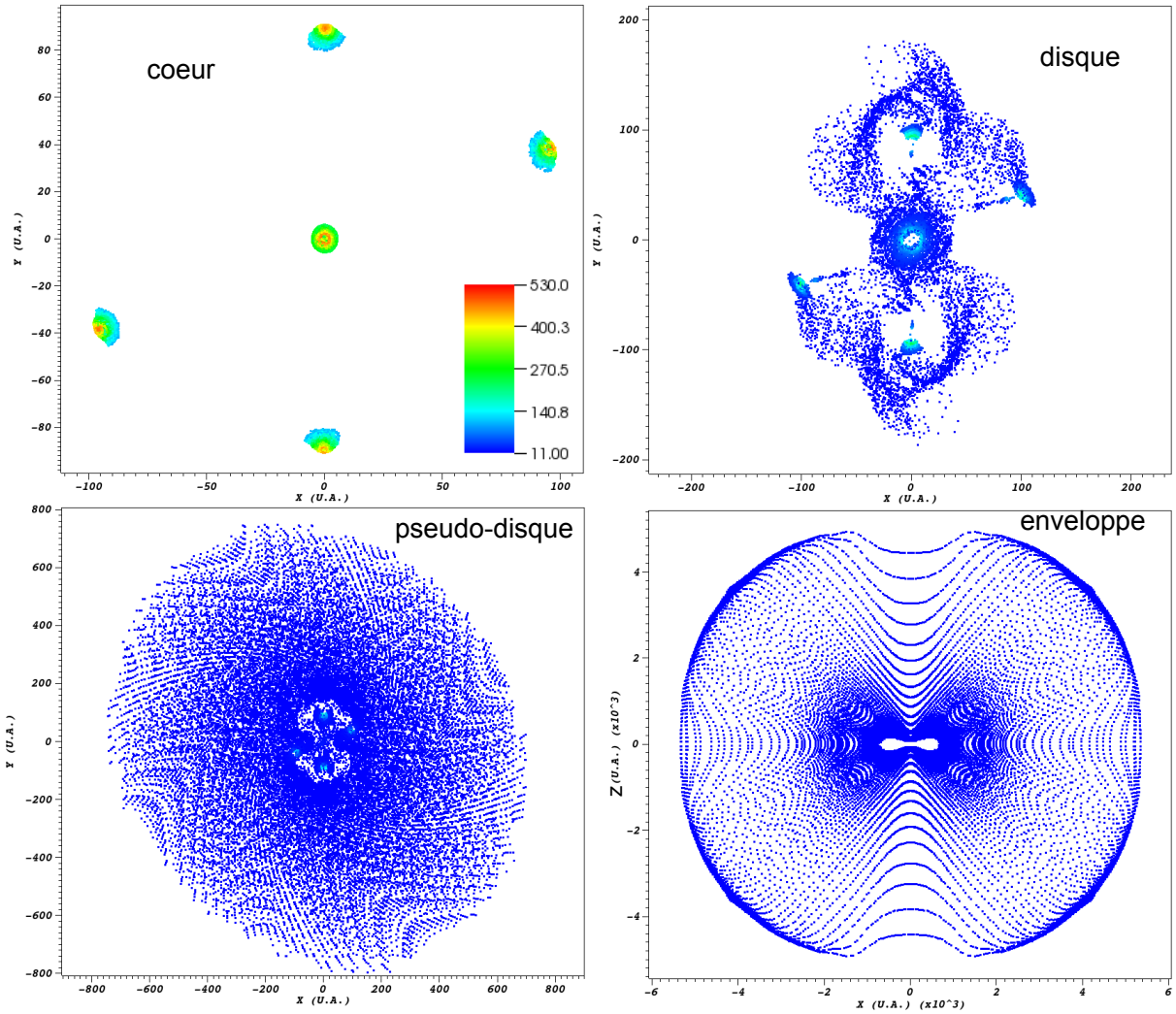



**Figure G.3** – Température (en K) des composantes du modèle MU200. Les distances sont en U.A..

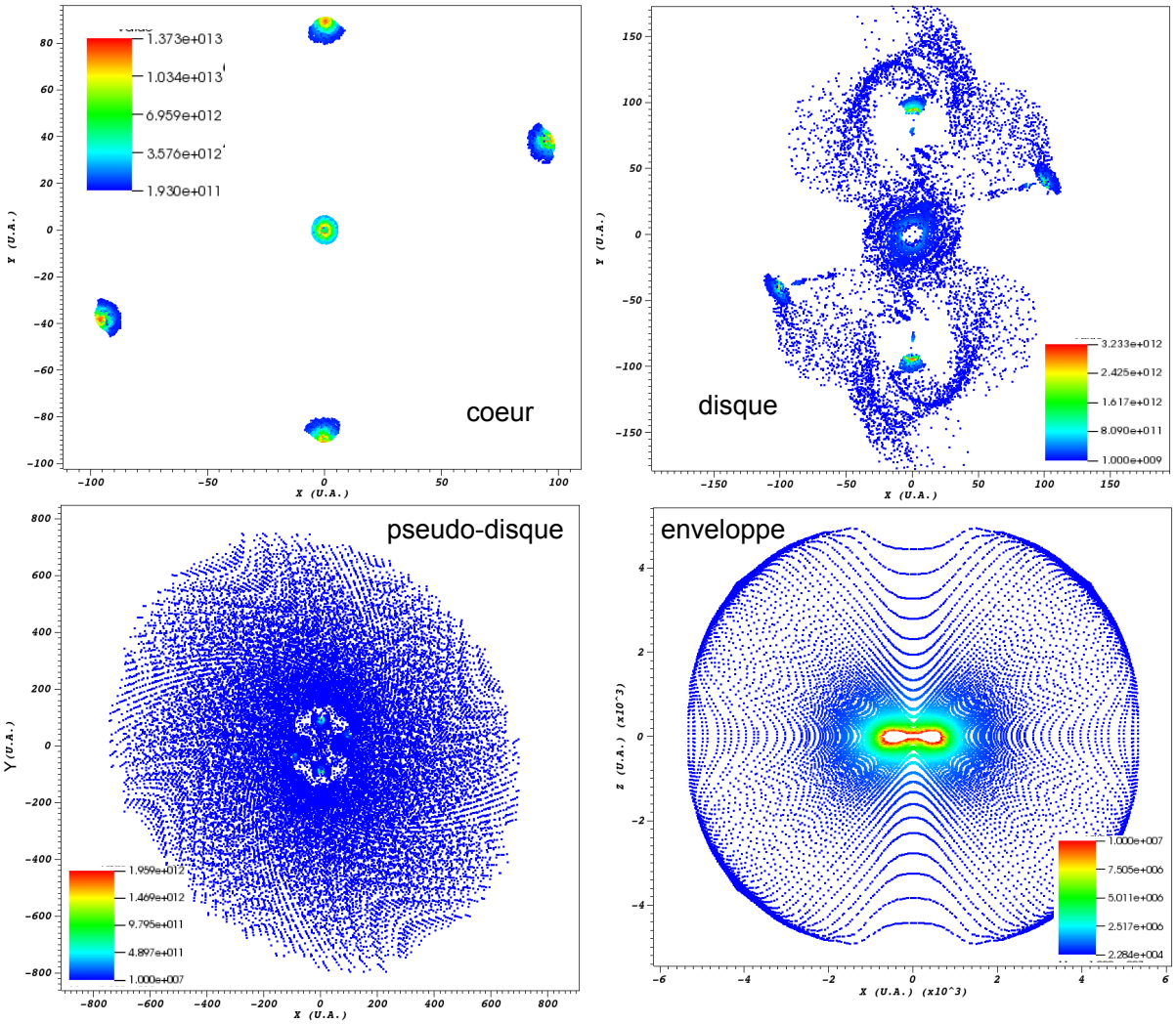



**Figure G.4** – Densité (en $cm^{-3}$) des composantes du modèle MU200. Les distances sont en U.A..

### G.1.3 MU10Θ45

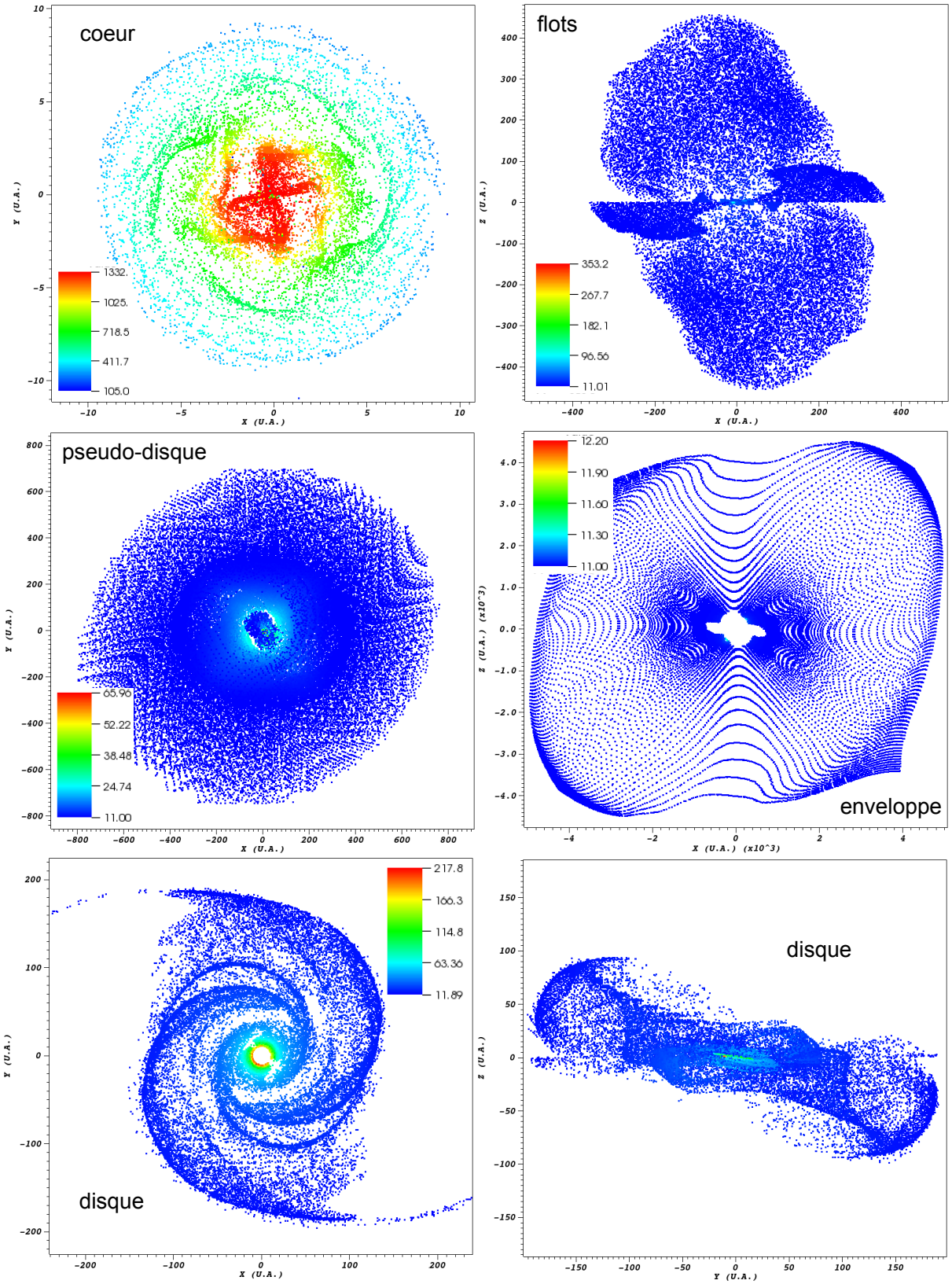



**Figure G.5** – Température (en K) des composantes du modèle MU10Θ45. Les distances sont en U.A..

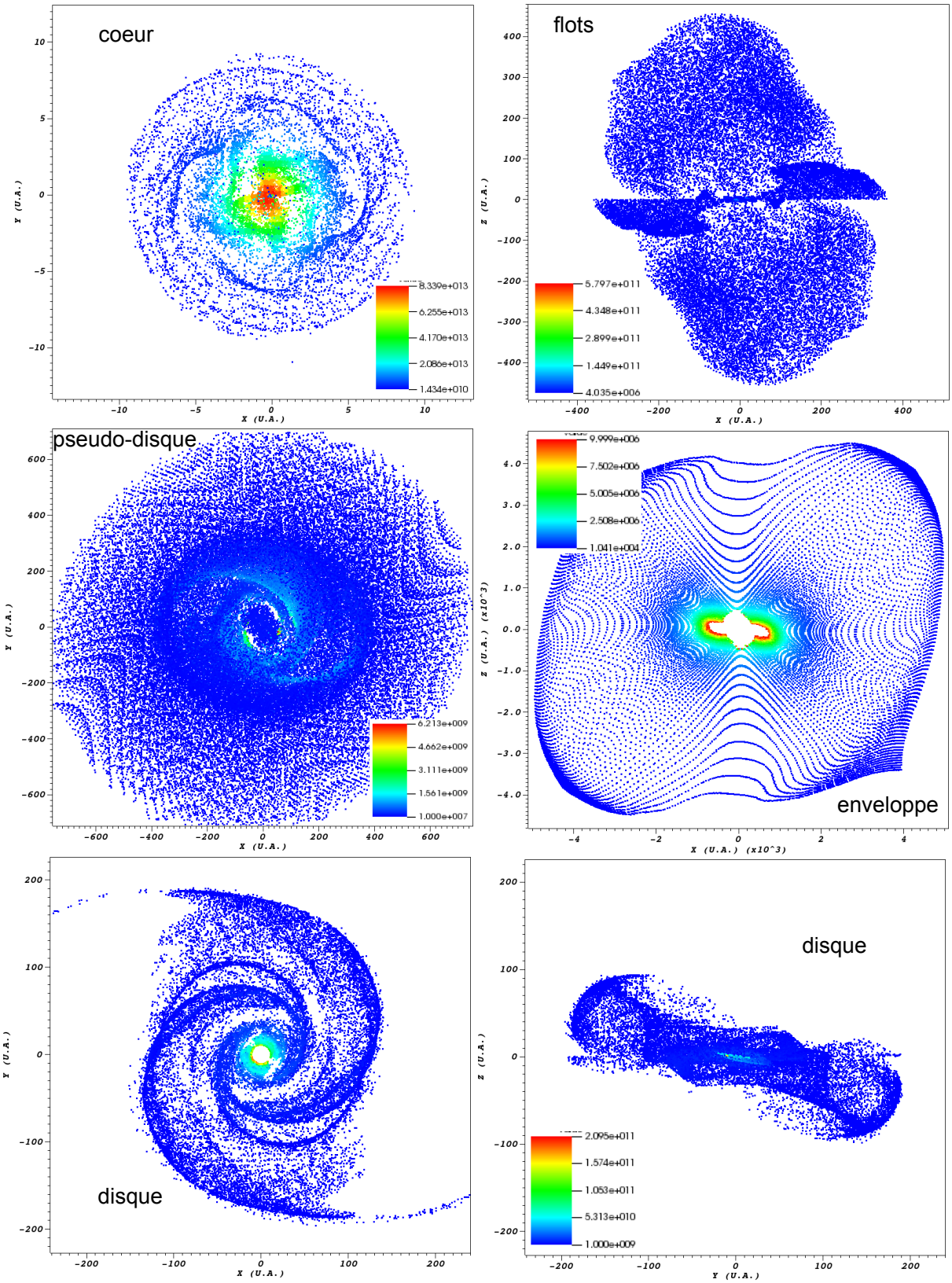



**Figure G.6** – Densité (en $cm^{-3}$) des composantes du modèle MU10Θ45. Les distances sont en U.A..

## G.2 Histoire en température et en densité de la matière

Les figures G.7, G.8 et G.9 présentent l'évolution passée de la moyenne du logarithme de la température (à gauche, en K) et de la moyenne du logarithme de la densité (à droite, en $\mathrm{cm}^{-3}$) de la matière (en trait plein), matière qui constitue une composante donnée au temps final de la simulation, pour les modèles MU2, MU200 et MU10Θ45. L'axe des abscisses indique le temps final $t_{final}$ (en année) soustrait au temps $t$ (c'est-à-dire $t - t_{final}$, avec $t_{final}$ donné en table 5.2). Les courbes en pointillés indiquent l'écart-type autour de la moyenne $\sigma(t) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(X_i(t) - \langle X(t)\rangle\right)^2}$, avec $\langle X(t)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} X_i(t)$ la moyenne sur les particules $i$ de la densité $X \equiv n$ et de la température $X \equiv T$. $N$ est le nombre total de particules d'une composante donnée. La distribution de la variable $X$ n'est pas centrée sur sa moyenne (voir figure 5.12), donc un écart-type différent est calculé pour les variables supérieures ($\sigma_+$) et celles inférieures ($\sigma_-$) à la valeur moyenne : $\sigma_+(t) = \sigma(t)$ pour $X_i(t) - \langle X(t)\rangle \geq 0$ et $\sigma_-(t) = \sigma(t)$ pour $X_i(t) - \langle X(t)\rangle < 0$.

### G.2.1 MU2

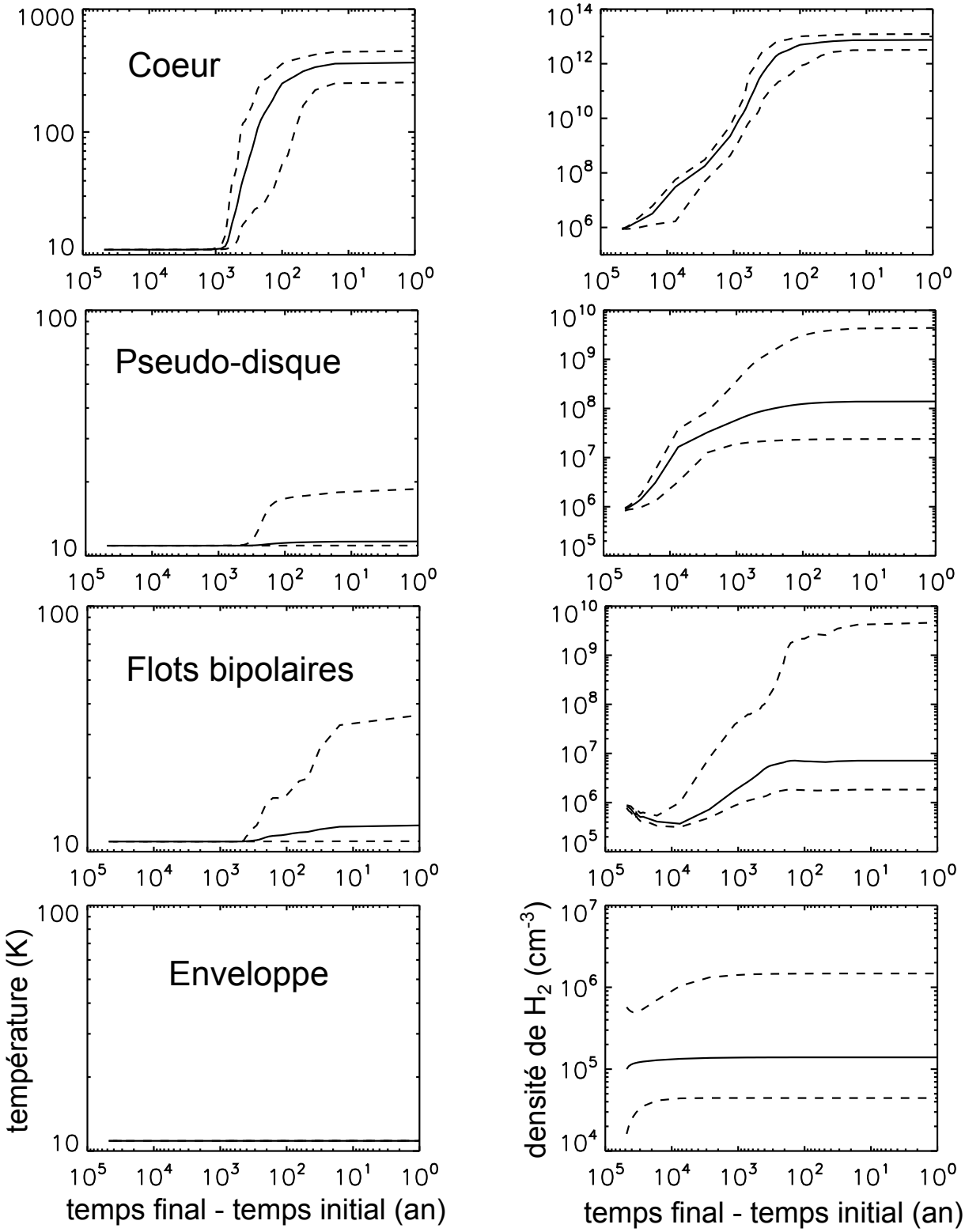



FIGURE G.7 – MU2

### G.2.2 MU200

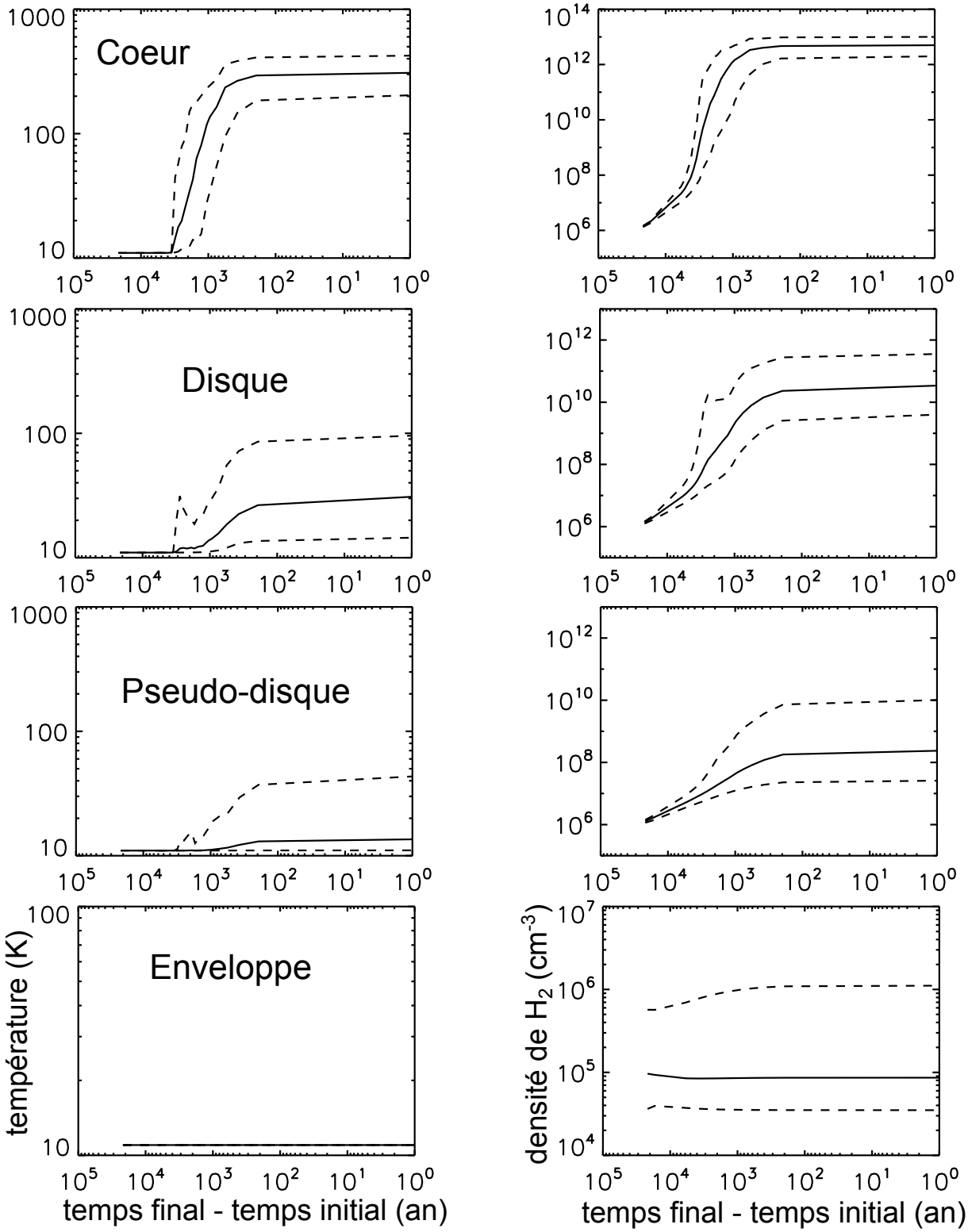



FIGURE G.8 – MU200

### G.2.3 MU10Θ45

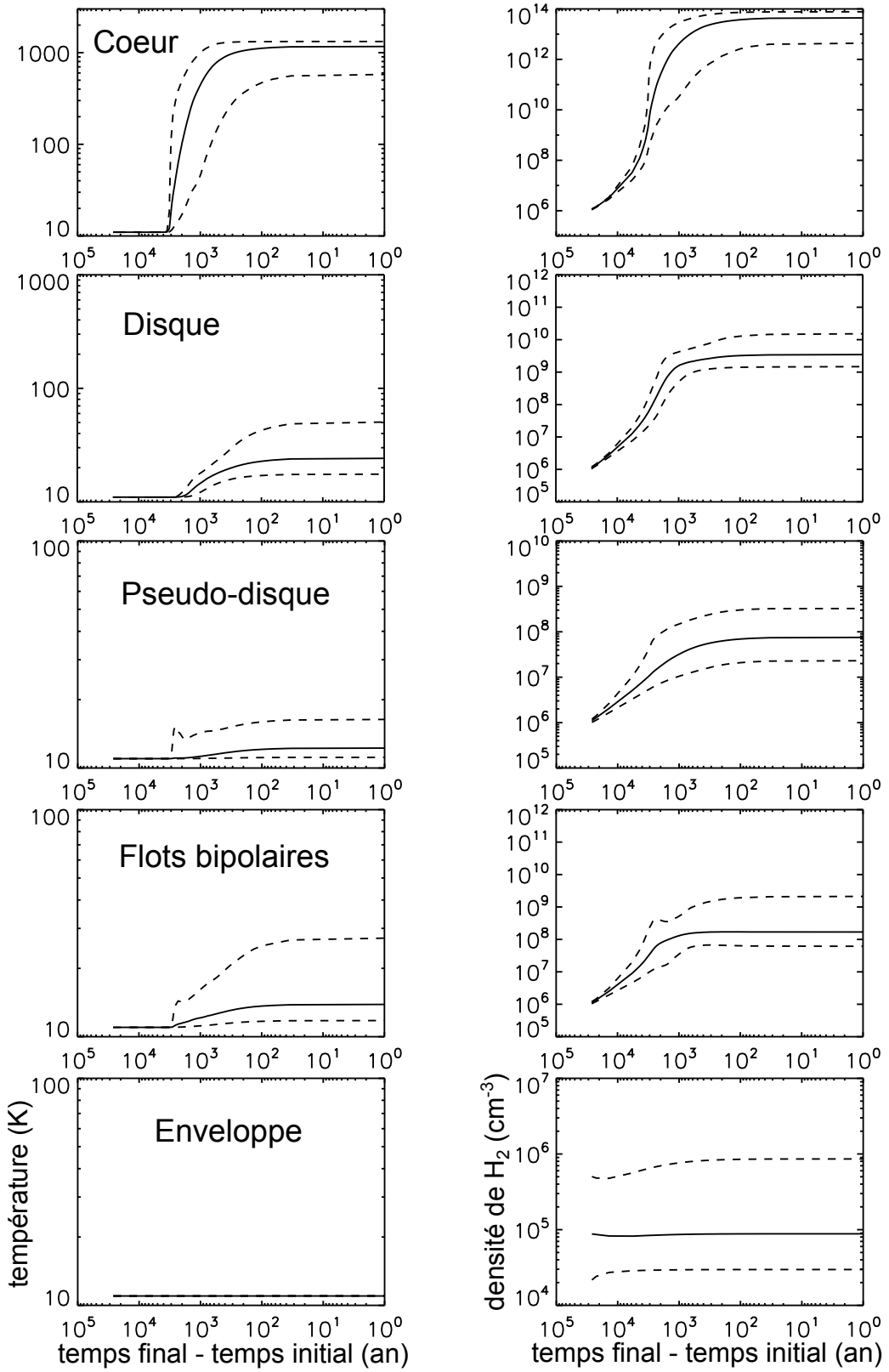



**Figure G.9** – MU10Θ45

# Index


**A**

abondance
élémentaire . . . 38, 57
solaire . . . 43
accrétion
disque . . . 75, 77
taux . . . 74, 79, 81
acide aminé . . . 59
activation
énergie . . . 24
adiabatique
effondrement . . . 18
indice . . . 114
adsorption . . . 29, 32, 37, 38, 60, 78, 84
chimisorption . . . 29
énergie . . . 42, 64, 67, 215
physisorption . . . 29
probabilité . . . 60, 215
taux . . . 42, 60
advection . . . 108
azote . . . 54

**B**

bistabilité . . . 37, 84
Bonnor-Ebert
sphère . . . 74

**C**

carbone . . . 36
catalyse . . . 28
chute libre . . . 72
masse volumique . . . 74
temps . . . 73
vitesse . . . 73
cœur dense . . . 72
comète . . . 58, 71, 78, 94, 98
continuité
équation . . . 74
coordonnées
cartésiennes . . . 225
sphériques . . . 225
Copernicus . . . 38
CRESU . . . 54
cyanopolyyne . . . 46

**D**

déplétion . . . 40
facteur de . . . 43
désorption . . . **29**, 60, 78, 84, 85, 95
induite . . . 37
non thermique, taux . . . 64
thermique, taux . . . 64
diazote . . . 54
dioxygène . . . 36
disque protoplanétaire . . . 60, 94, 98
évolution visqueuse . . . 79
composition chimique . . . 35, 71, 88
espèces détectées
gaz . . . 91
glace . . . 94
formation . . . 71, 75
mince . . . 80

**E**

effondrement . . . 72, 74
inside-out . . . 75
Eley-Rideal
mécanisme de . . . 30
énergie . . . 59
cinétique . . . 29, 60
d'ionisation . . . 83
gravitationnelle . . . 73
magnétique . . . 73
rotationnelle . . . 73
thermique . . . 36, 72
turbulente . . . 73
enzyme . . . 59
équilibre hydrostatique . . . 80
extinction visuelle . . . 38, 83

**F**

flot bipolaire
  génération . . . 115
FUSE . . . 39

**G**

GHRS . . . 39
Green-Ostrogradsky
  théorème . . . 74

**H**

Herschel . . . 37

**I**

IMAPS . . . 39
infall
  rayon . . . 75
ionisation
  énergie . . . 42
  potentiel . . . 42
IUE . . . 39

**K**

KIDA . . . 36, 37, 50, 55, 56, 207

**L**

L134N(N) . . . 37, 46, 53
  acronyme . . . 50
  observations . . . 214
Langmuir-Hinshelwood
  mécanisme de . . . 58
Larson
  cœur . . . 18
low metal abundances . . . 40

**M**

matrice de changement de base . . . 226
moment angulaire . . . 75

**N**

Nautilus . . . 34
nuage . . . 35, 54, 55, 71, 72, 95
  âge . . . 37
  densité . . . 40
  modélisation . . . 36, 60, 82
  observation . . . 36, 57

**O**

ODIN . . . 36
optiquement
  épais . . . 103
  mince . . . 104
ORFEUS-SPAS . . . 39
oxyde . . . 40, 41
oxygène . . . 36

**P**

PDR
  code . . . 38
prébiotique
  molécule . . . 59
  synthèse . . . 59
profondeur optique . . . 103
protéine . . . 59

**R**

`RAMSES` . . . 101
rayon centrifuge . . . 75
réaction
  clé . . . 42
$\rho$Oph . . . 36

**S**

silicate . . . 40, 41, 95
STIS . . . 40
SWAS . . . 36

**T**

temps caractéristique . . . 32
Terre primitive . . . 59
TMC-1(CP) . . . 37, 46, 53
  acronyme . . . 50
  observations . . . 214

**V**

V09
  notation . . . 78
viscosité . . . 81

**Z**

$\zeta$Oph . . . 44

# Bibliographie


Aikawa, Y., Kamuro, D., Sakon, I., Itoh, Y., Terada, H., Noble, J. A., Pontoppidan, K. M., Fraser, H. J., Tamura, M., Kandori, R., Kawamura, A., and Ueno, M. (2012). AKARI observations of ice absorption bands towards edge-on young stellar objects. *A&A*, 538 :A57.

Aikawa, Y., Wakelam, V., Garrod, R. T., and Herbst, E. (2008). Molecular Evolution and Star Formation : From Prestellar Cores to Protostellar Cores. *ApJ*, 674 :984–996.

Albarede, F. and Blichert-Toft, J. (2009). The terrestrial craddle of life. In Maurel, MC and Gerin, M, editor, *ORIGINS OF LIFE : SELF-ORGANIZATION AND/OR BIOLOGICAL EVOLUTION ?*, pages 1–12. CNRS, E D P SCIENCES. Workshop on Origins of Life : Self-Organization and/or Biological Evolution, Ecole Normale Superieure, Paris, FRANCE, OCT 03, 2008.

Aloisi, A., Savaglio, S., Heckman, T. M., Hoopes, C. G., Leitherer, C., and Sembach, K. R. (2003). Abundances in the Neutral Interstellar Medium of I Zw 18 from Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer Observations. *ApJ*, 595 :760–778.

André, P. (2002). The Initial Conditions for Protostellar Collapse : Observational Constraints. In Bouvier, J. and Zahn, J.-P., editors, *EAS Publications Series*, volume 3 of *EAS Publications Series*, pages 1–38.

Andre, P., Ward-Thompson, D., and Barsony, M. (2000). From Prestellar Cores to Protostars : the Initial Conditions of Star Formation. *Protostars and Planets IV*, page 59.

Arce, H. G., Shepherd, D., Gueth, F., Lee, C.-F., Bachiller, R., Rosen, A., and Beuther, H. (2007). Molecular Outflows in Low- and High-Mass Star-forming Regions. *Protostars and Planets V*, pages 245–260.

Arnaud, P. (1993). *Cours de chimie physique*. Dunod.

Arnaud, P., Bodiguel, J., and Brosse, N. (2004). *Chimie organique : Cours, QCM et applications*. Sciences sup. Dunod.

Atakan, A., Kocis, D., Wolfrum, J., and Nelson, P. (1992). Direct investigations of the kinetics of the reactions of CN radicals with N atoms and $^3CH_2$ radicals with NO. In *24th symposium on combustion*, pages 691–699.

Bachiller, R. (1996). Bipolar Molecular Outflows from Young Stars and Protostars. *ARA&A*, 34 :111–154.

Ballesteros-Paredes, J. and Hartmann, L. (2007). Remarks on Rapid vs. Slow Star Formation. *Rev. Mexicana Astron. Astrofis.*, 43 :123–136.

Barthélemy, G. (2009). *Histoires des sciences*. Ellipses.

Bergeat, A., Hickson, K. M., Daugey, N., Caubet, P., and Costes, M. (2009). A low temperature investigation of the $N(^4S^0)$ + NO reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 11 :8149.

Berger, M. J. and Oliger, J. (1984). Adaptive Mesh Refinement for Hyperbolic Partial Differential Equations. *Journal of Computational Physics*, 53 :484.

Bergin, E. A., Hartmann, L. W., Raymond, J. C., and Ballesteros-Paredes, J. (2004). Molecular Cloud Formation behind Shock Waves. *ApJ*, 612 :921–939.

Bergin, E. A., Melnick, G. J., Gerakines, P. A., Neufeld, D. A., and Whittet, D. C. B. (2005). Spitzer Observations of $CO_2$ Ice toward Field Stars in the Taurus Molecular Cloud. *ApJL*, 627 :L33–L36.

Bergin, E. A., Melnick, G. J., Stauffer, J. R., Ashby, M. L. N., Chin, G., Erickson, N. R., Goldsmith, P. F., Harwit, M., Howe, J. E., Kleiner, S. C., Koch, D. G., Neufeld, D. A., Patten, B. M., Plume, R., Schieder, R., Snell, R. L., Tolls, V., Wang, Z., Winnewisser, G., and Zhang, Y. F. (2000). Implications of Submillimeter Wave Astronomy Satellite Observations for Interstellar Chemistry and Star Formation. *ApJL*, 539 :L129–L132.

Binney, J. and Tremaine, S. (1987). *Galactic dynamics*.

Blake, G. A., Keene, J., and Phillips, T. G. (1985). Chlorine in dense interstellar clouds - The abundance of HCl in OMC-1. *ApJ*, 295 :501–506.

Blandford, R. D. and Payne, D. G. (1982). Hydromagnetic flows from accretion discs and the production of radio jets. *MNRAS*, 199 :883–903.

Blitz, L. (1987). The structure of molecular clouds. In G. E. Morfill & M. Scholer, editor, *NATO ASIC Proc. 210 : Physical Processes in Interstellar Clouds*, pages 35–58.

Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., and Weaver, H. A. (2004). *The composition of cometary volatiles*, pages 391–423.

Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J.-M., and Robert, F. (2002). Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *A&A*, 384 :1107–1118.

Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., Despois, D., Crovisier, J., Bachiller, R., Benford, D. J., Biver, N., Colom, P., Davies, J. K., Gérard, E., Germain, B., Houde, M., Mehringer, D., Moreno, R., Paubert, G., Phillips, T. G., and Rauer, H. (2000). New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *A&A*, 353 :1101–1114.

Bonnor, W. B. (1956). Boyle's Law and gravitational instability. *MNRAS*, 116 :351.

Bontemps, S., Andre, P., Terebey, S., and Cabrit, S. (1996). Evolution of outflow activity around low-mass embedded young stellar objects. *A&A*, 311 :858–872.

Bottinelli, S., Boogert, A. C. A., Bouwman, J., Beckwith, M., van Dishoeck, E. F., Öberg, K. I., Pontoppidan, K. M., Linnartz, H., Blake, G. A., Evans, II, N. J., and Lahuis, F. (2010). The c2d Spitzer Spectroscopic Survey of Ices Around Low-mass Young Stellar Objects. IV. $NH_3$ and $CH_3OH$. *ApJ*, 718 :1100–1117.

Bowen, D. V., Jenkins, E. B., Pettini, M., and Tripp, T. M. (2005). A Comparison of Absorption- and Emission-Line Abundances in the Nearby Damped Ly$\alpha$ Galaxy SBS 1543+593. *ApJ*, 635 :880–893.

Buch, V. and Zhang, Q. (1991). Sticking probability of H and D atoms on amorphous ice - A computational study. *ApJ*, 379 :647–652.

Cannon, J. M., Skillman, E. D., Sembach, K. R., and Bomans, D. J. (2005). Probing the Multiphase Interstellar Medium of the Dwarf Starburst Galaxy NGC 625 with Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer Spectroscopy. *ApJ*, 618 :247–258.

Cardelli, J. A., Mathis, J. S., Ebbets, D. C., and Savage, B. D. (1993). Abundance of interstellar carbon toward Zeta Ophiuchi. *ApJL*, 402 :L17–L20.

Cartledge, S. I. B., Lauroesch, J. T., Meyer, D. M., and Sofia, U. J. (2004). The Homogeneity of Interstellar Oxygen in the Galactic Disk. *ApJ*, 613 :1037–1048.

Cassen, P. and Moosman, A. (1981). On the formation of protostellar disks. *Icarus*, 48 :353–376.

Ceccarelli, C., Hollenbach, D. J., and Tielens, A. G. G. M. (1996). Far-Infrared Line Emission from Collapsing Protostellar Envelopes. *ApJ*, 471 :400.

Chandrasekhar, S. (1939). *An introduction to the study of stellar structure.*

Chapillon, E., Dutrey, A., Guilloteau, S., Pietu, V., Wakelam, V., Hersant, F., Gueth, F., Henning, T., Launhardt, R., Schreyer, K., and Semenov, D. (2012). CID : Chemistry In Disks VII. First detection of HC3N in protoplanetary disks. *ArXiv e-prints 1207.2682, Accepted for publication in Astrophysical Journal.*

Chen, X., Arce, H. G., Zhang, Q., Bourke, T. L., Launhardt, R., Schmalzl, M., and Henning, T. (2010). L1448 IRS2E : A Candidate First Hydrostatic Core. *ApJ*, 715 :1344–1351.

Chiar, J. E., Pendleton, Y. J., Allamandola, L. J., Boogert, A. C. A., Ennico, K., Greene, T. P., Geballe, T. R., Keane, J. V., Lada, C. J., Mason, R. E., Roellig, T. L., Sandford, S. A., Tielens, A. G. G. M., Werner, M. W., Whittet, D. C. B., Decin, L., and Eriksson, K. (2011). Ices in the Quiescent IC 5146 Dense Cloud. *ApJ*, 731 :9.

Chyba, C. and Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules : an inventory for the origins of life. *Nature*, 355 :125–132.

Combes, F. (1991). Distribution of CO in the Milky Way. *ARA&A*, 29 :195–237.

Commerçon, B. (2009). *Formation d'étoiles : étude de l'effondrement des cœurs prestellaires*. PhD thesis, Centre de recherche astrophysique de Lyon - Ecole doctorale de physique et astrophysique de Lyon - Université de Lyon.

Commerçon, B., Audit, E., Chabrier, G., and Chièze, J.-P. (2011a). Physical and radiative properties of the first-core accretion shock. *A&A*, 530 :A13.

Commerçon, B., Hennebelle, P., Audit, E., Chabrier, G., and Teyssier, R. (2008). Protostellar collapse : a comparison between smoothed particle hydrodynamics and adaptative mesh refinement calculations. *A&A*, 482 :371–385.

Commerçon, B., Hennebelle, P., Audit, E., Chabrier, G., and Teyssier, R. (2010). Protostellar collapse : radiative and magnetic feedbacks on small-scale fragmentation. *A&A*, 510 :L3.

Commerçon, B., Hennebelle, P., Audit, E., Chabrier, G., and Teyssier, R. (2011b). Radiative, magnetic and numerical feedbacks on small-scale fragmentation. In Alves, J., Elmegreen, B. G., Girart, J. M., and Trimble, V., editors, *Computational Star Formation*, volume 270 of *IAU Symposium*, pages 227–230.

Commerçon, B., Launhardt, R., Dullemond, C., and Henning, T. (2012). Synthetic observations of first hydrostatic cores in collapsing low-mass dense cores. I. Spectral energy distributions and evolutionary sequence. *A&A*, 545 :A98.

Commerçon, B., Teyssier, R., Audit, E., Hennebelle, P., and Chabrier, G. (2011c). Radiation hydrodynamics with adaptive mesh refinement and application to prestellar core collapse. I. Methods. *A&A*, 529 :A35.

Cowie, L. L. and Songaila, A. (1986). High-resolution optical and ultraviolet absorption-line studies of interstellar gas. *ARA&A*, 24 :499–535.

Crovisier, J. (2006). The molecular composition of comets and its interrelation with other small bodies of the Solar System. In Daniela, L., Sylvio Ferraz, M., and Angel, F. J., editors, *Asteroids, Comets, Meteors*, volume 229 of *IAU Symposium*, pages 133–152.

Dalgarno, A. and McCray, R. A. (1972). Heating and Ionization of HI Regions. *ARA&A*, 10 :375.

Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., Costes, M., Loison, J.-C., Wakelam, V., and Hickson, K. M. (2012). Elemental nitrogen partitioning in dense interstellar clouds. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(26).

Daranlot, J., Jorfi, M., Xie, C., Bergeat, A., Costes, M., Caubet, P., Xie, D., Guo, H., Honvault, P., and Hickson, K. M. (2011). Revealing Atom-Radical Reactivity at Low Temperature Through the N plus OH Reaction. *Science*, 334(6062) :1538–1541.

de Boer, K. S., Jura, M. A., and Shull, J. M. (1987). Diffuse and dark clouds in the interstellar medium. In Kondo, Y., editor, *Exploring the Universe with the IUE Satellite*, volume 129 of *Astrophysics and Space Science Library*, pages 485–515.

de Leeuw, N. H., Parker, S. C., Catlow, C. R. A., and Price, G. D. (2000). Modelling the effect of water on the surface structure and stability of forsterite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27 :332–341.

Dedes, C., Herpin, F., Chavarria, L., Wampfler, S., Wyrowski, F., van der Tak, F., Benz, A., Bruderer, D., Polehampton, E., and Melchior, M. (2011). Studying cooling mechanisms in the massive star forming region IRAS 12326-6245. In *IAU Symposium*, volume 280 of *IAU Symposium*, page 149P.

Descartes, R. (1644). *Principia philosophiae*.

D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., and Greenberg, J. M. (1985). Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I - Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. *A&A*, 152 :130–150.

Dickens, J. E., Irvine, W. M., Snell, R. L., Bergin, E. A., Schloerb, F. P., Pratap, P., and Miralles, M. P. (2000). A Study of the Physics and Chemistry of L134N. *ApJ*, 542 :870–889.

Dobrijevic, M., Cavalié, T., Hébrard, E., Billebaud, F., Hersant, F., and Selsis, F. (2010). Key reactions in the photochemistry of hydrocarbons in Neptune's stratosphere. *Planet. Space Sci.*, 58 :1555–1566.

Draine, B. T. (1978). Photoelectric heating of interstellar gas. *ApJS*, 36 :595–619.

Draine, B. T. (1990). Evolution of interstellar dust. In Blitz, L., editor, *The Evolution of the Interstellar Medium*, volume 12 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pages 193–205.

Draine, B. T. (2009). Interstellar Dust Models and Evolutionary Implications. In Henning, T., Grün, E., and Steinacker, J., editors, *Cosmic Dust - Near and Far*, volume 414 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, page 453.

Druard, C. and Wakelam, V. (2012). Polysulfanes on interstellar grains as a possible reservoir of interstellar sulphur. *ArXiv e-prints 1207.5325, Accepted for publication in MNRAS*.

Dutrey, A., Henning, T., Guilloteau, S., Semenov, D., Piétu, V., Schreyer, K., Bacmann, A., Launhardt, R., Pety, J., and Gueth, F. (2007). Chemistry in disks. I. Deep search for $N2H^+$ in the protoplanetary disks around LkCa 15, MWC 480, and DM Tauri. *A&A*, 464 :615–623.

Ebert, R. (1955). Über die Verdichtung von H I-Gebieten. Mit 5 Textabbildungen. *ZAp*, 37 :217.

Eecke, P. (1921). *Les œuvres complètes d'Archimède*. Desclée, De Brouwer & cie.

Enoch, M. L., Lee, J.-E., Harvey, P., Dunham, M. M., and Schnee, S. (2010). A Candidate Detection of the First Hydrostatic Core. *ApJL*, 722 :L33–L38.

Fillion, J. H., Dulieu, F., Romanzin, C., and Cazaux, S. (2011). Gas-surface interactions and heterogeneous chemistry on interstellar grains analogues. In *European Physical Journal Web of Conferences*, volume 18 of *European Physical Journal Web of Conferences*, page 3002.

Flower, D. R. and Pineau des Forêts, G. (2003). The influence of grains on the propagation and structure of C-type shock waves in interstellar molecular clouds. *MNRAS*, 343 :390–400.

Fromang, S., Hennebelle, P., and Teyssier, R. (2006). A high order Godunov scheme with constrained transport and adaptive mesh refinement for astrophysical magnetohydrodynamics. *A&A*, 457 :371–384.

Furuya, K., Aikawa, Y., Tomida, K., Matsumoto, T., Saigo, K., Tomisaka, K., Hersant, F., and Wakelam, V. (2012). Chemistry in the First Hydrostatic Core Stage by Adopting Three-dimensional Radiation Hydrodynamic Simulations. *ApJ*, 758 :86.

Gamallo, P., Martínez, R., Sayós, R., and González, M. (2010). Quasiclassical dynamics and kinetics of the $N + NO \longrightarrow N_2 + O$, $NO + N$ atmospheric reactions. *J. Chem. Phys.*, 132(14) :144304.

Gargaud, M., Despois, D., and Parisot, J. (2005). *L'environnement de la Terre primitive.* L'Origine de la vie sur terre et dans l'univers. Presses universitaires de Bordeaux.

Garrod, R. T. and Herbst, E. (2006). Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *A&A*, 457 :927–936.

Garrod, R. T., Wakelam, V., and Herbst, E. (2007). Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions. *A&A*, 467 :1103–1115.

Garrod, R. T., Weaver, S. L. W., and Herbst, E. (2008). Complex Chemistry in Star-forming Regions : An Expanded Gas-Grain Warm-up Chemical Model. *ApJ*, 682 :283–302.

Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Chiar, J. E., Ehrenfreund, P., Gerakines, P. A., Keane, J. V., Tielens, A. G. G. M., van Dishoeck, E. F., and Kerkhof, O. (2000). An Inventory of Interstellar Ices toward the Embedded Protostar W33A. *ApJ*, 536 :347–356.

Gingold, R. A. and Monaghan, J. J. (1977). Smoothed particle hydrodynamics - Theory and application to non-spherical stars. *MNRAS*, 181 :375–389.

Goldsmith, P. F. and Langer, W. D. (1978). Molecular cooling and thermal balance of dense interstellar clouds. *ApJ*, 222 :881–895.

Goldsmith, P. F., Li, D., Bergin, E. A., Melnick, G. J., Tolls, V., Howe, J. E., Snell, R. L., and Neufeld, D. A. (2002). Tentative Detection of Molecular Oxygen in the $\rho$ Ophiuchi Cloud. *ApJ*, 576 :814–831.

Goldsmith, P. F., Melnick, G. J., Bergin, E. A., Howe, J. E., Snell, R. L., Neufeld, D. A., Harwit, M., Ashby, M. L. N., Patten, B. M., Kleiner, S. C., Plume, R., Stauffer, J. R., Tolls, V., Wang, Z., Zhang, Y. F., Erickson, N. R., Koch, D. G., Schieder, R., Winnewisser, G., and Chin, G. (2000). $O_2$ in Interstellar Molecular Clouds. *ApJL*, 539 :L123–L127.

Gould, R. J. and Salpeter, E. E. (1963). The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes. *ApJ*, 138 :393.

Graedel, T. E., Langer, W. D., and Frerking, M. A. (1982). The kinetic chemistry of dense interstellar clouds. *ApJS*, 48 :321–368.

Guilloteau, S., Piétu, V., Dutrey, A., and Guélin, M. (2006). Deuterated molecules in DM Tauri : $DCO^+$, but no HDO. *A&A*, 448 :L5–L8.

Haldane, J. B. S. (1929). The origin of life. *The Rationalist Annual*, 148 :3–10.

Harada, N., Herbst, E., and Wakelam, V. (2010). A New Network for Higher-temperature Gas-phase Chemistry. I. A Preliminary Study of Accretion Disks in Active Galactic Nuclei. *ApJ*, 721 :1570–1578.

Hartmann, L. (2009). *Accretion Processes in Star Formation : Second Edition*. Cambridge University Press.

Hartmann, L., Ballesteros-Paredes, J., and Bergin, E. A. (2001). Rapid Formation of Molecular Clouds and Stars in the Solar Neighborhood. *ApJ*, 562 :852–868.

Hasegawa, T. I. and Herbst, E. (1993). New gas-grain chemical models of quiescent dense interstellar clouds - The effects of H2 tunnelling reactions and cosmic ray induced desorption. *MNRAS*, 261 :83–102.

Hasegawa, T. I., Herbst, E., and Leung, C. M. (1992). Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *ApJS*, 82 :167–195.

Hennebelle, P. and Teyssier, R. (2008). Magnetic processes in a collapsing dense core. II. Fragmentation. Is there a fragmentation crisis ? *A&A*, 477 :25–34.

Herbst, E. and Klemperer, W. (1973). The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds. *ApJ*, 185 :505–534.

Herbst, E. and van Dishoeck, E. F. (2009). Complex Organic Interstellar Molecules. *ARA&A*, 47 :427–480.

Hersant, F., Wakelam, V., Dutrey, A., Guilloteau, S., and Herbst, E. (2009). Cold CO in circumstellar disks. On the effects of photodesorption and vertical mixing. *A&A*, 493 :L49–L52.

Herschel, W. (1800). Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun. by William Herschel, LL. D. F. R. S. *Royal Society of London Philosophical Transactions Series I*, 90 :284–292.

Hincelin, U., Wakelam, V., Hersant, F., Guilloteau, S., Loison, J. C., Honvault, P., and Troe, J. (2011a). Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low $O_2$ abundance ? *A&A*, 530 :A61.

Hincelin, U., Wakelam, V., Hersant, F., Guilloteau, S., Loison, J. C., Honvault, P., and Troe, J. (2011b). Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low O_2 abundance ? In *IAU Symposium*, volume 280 of *IAU Symposium*, page 199P.

Hindmarsh, A. C. (1983). . In R.S. Stepleman, editor, *IMACS Transactions on Scientific Computation, vol. 1, Scientific Computing*, page 55.

Hollenbach, D., Kaufman, M. J., Bergin, E. A., and Melnick, G. J. (2009). Water, $O_2$, and Ice in Molecular Clouds. *ApJ*, 690 :1497–1521.

Hollenbach, D. and Salpeter, E. E. (1970). Surface Adsorption of Light Gas Atoms. *J. Chem. Phys.*, 53 :79–86.

Irvine, W. M., Schloerb, F. P., Crovisier, J., Fegley, Jr., B., and Mumma, M. J. (2000). Comets : a Link Between Interstellar and Nebular Chemistry. *Protostars and Planets IV*, page 1159.

Jenkins, E. B. (1987). Element abundances in the interstellar atomic material. In Hollenbach, D. J. and Thronson, Jr., H. A., editors, *Interstellar Processes*, volume 134 of *Astrophysics and Space Science Library*, pages 533–559.

Jenkins, E. B. (1995). IMAPS Observations of Interstellar Absorption Lines between 950 and 1150 Angstroms at 2 km/s Resolution. In Sauval, A. J., Blomme, R., and Grevesse, N., editors, *Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra*, volume 81 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, page 453.

Jenkins, E. B. (2009). A Unified Representation of Gas-Phase Element Depletions in the Interstellar Medium. *ApJ*, 700 :1299–1348.

Jenkins, E. B., Joseph, C. L., Long, D., Zucchino, P. M., and Carruthers, G. R. (1988). IMAPS - A high-resolution, echelle spectrograph to record far-ultraviolet spectra of stars from sounding rockets. In Huffman, R. E., editor, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, volume 932 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, pages 213–229.

Jensen, M. J., Bilodeau, R. C., Safvan, C. P., Seiersen, K., Andersen, L. H., Pedersen, H. B., and Heber, O. (2000). Dissociative Recombination of $H_3O^+$, $HD_2O^+$, and $D_3O^+$. *ApJ*, 543 :764–774.

Joos, M., Hennebelle, P., and Ciardi, A. (2012). Protostellar disk formation and transport of angular momentum during magnetized core collapse. *A&A*, 543 :A128.

Jorfi, M. and Honvault, P. (2009). State-to-State Quantum Reactive Scattering Calculations and Rate Constant for Nitrogen Atoms in Collision with NO Radicals at Low Temperatures. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 :10648–10651.

Kant, I. (1755). *Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels.*

Kasting, J. F. (1993). Earth's early atmosphere. *Science*, 259 :920–926.

King, A. R., Pringle, J. E., and Livio, M. (2007). Accretion disc viscosity : how big is alpha ? *MNRAS*, 376 :1740–1746.

Knauth, D. C., Andersson, B.-G., McCandliss, S. R., and Warren Moos, H. (2004). The interstellar $N_2$ abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. *Nature*, 429 :636–638.

Laidler, K. (1996). Glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (vol 68, pg 149, 1996). *PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, 68(10) :U2–&.

Laplace, P. S. (1796). *Exposition du système du Monde*.

Larson, R. B. (1969). Numerical calculations of the dynamics of collapsing proto-star. *MNRAS*, 145 :271.

Larsson, B., Liseau, R., Pagani, L., Bergman, P., Bernath, P., Biver, N., Black, J. H., Booth, R. S., Buat, V., Crovisier, J., Curry, C. L., Dahlgren, M., Encrenaz, P. J., Falgarone, E., Feldman, P. A., Fich, M., Florén, H. G., Fredrixon, M., Frisk, U., Gahm, G. F., Gerin, M., Hagström, M., Harju, J., Hasegawa, T., Hjalmarson, Å., Johansson, L. E. B., Justtanont, K., Klotz, A., Kyrölä, E., Kwok, S., Lecacheux, A., Liljeström, T., Llewellyn, E. J., Lundin, S., Mégie, G., Mitchell, G. F., Murtagh, D., Nordh, L. H., Nyman, L.-Å., Olberg, M., Olofsson, A. O. H., Olofsson, G., Olofsson, H., Persson, G., Plume, R., Rickman, H., Ristorcelli, I., Rydbeck, G., Sandqvist, A. A., Schéele, F. V., Serra, G., Torchinsky, S., Tothill, N. F., Volk, K., Wiklind, T., Wilson, C. D., Winnberg, A., and Witt, G. (2007). Molecular oxygen in the $\rho$ Ophiuchi cloud. *A&A*, 466 :999–1003.

Lattelais, M., Bertin, M., Mokrane, H., Romanzin, C., Michaut, X., Jeseck, P., Fillion, J.-H., Chaabouni, H., Congiu, E., Dulieu, F., Baouche, S., Lemaire, J.-L., Pauzat, F., Pilmé, J., Minot, C., and Ellinger, Y. (2011). Differential adsorption of complex organic molecules isomers at interstellar ice surfaces. *A&A*, 532 :A12.

Le Bourlot, J., Pineau des Forets, G., Roueff, E., and Schilke, P. (1993). Bistability in Dark Cloud Chemistry. *ApJL*, 416 :L87.

Lee, J.-E., Bergin, E. A., and Evans, II, N. J. (2004). Evolution of Chemistry and Molecular Line Profiles during Protostellar Collapse. *ApJ*, 617 :360–383.

Leger, A., Jura, M., and Omont, A. (1985). Desorption from interstellar grains. *A&A*, 144 :147–160.

Lequeux, J. (2002). *Le milieu interstellaire*. EDP Sciences et CNRS Editions.

Liseau, R., Goldsmith, P. F., Larsson, B., Pagani, L., Bergman, P., Le Bourlot, J., Bell, T. A., Benz, A. O., Bergin, E. A., Bjerkeli, P., Black, J. H., Bruderer, S., Caselli, P., Caux, E., Chen, J.-H., de Luca, M., Encrenaz, P., Falgarone, E., Gerin, M., Goicoechea, J. R., Hjalmarson, Å., Hollenbach, D. J., Justtanont, K., Kaufman, M. J., Le Petit, F., Li, D., Lis, D. C., Melnick, G. J., Nagy, Z., Olofsson, A. O. H., Olofsson, G., Roueff, E., Sandqvist, A., Snell, R. L., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., Vastel, C., Viti,

S., and Yıldız, U. A. (2012). Multi-line detection of $O_2$ toward $\rho$ Ophuichi A. *A&A*, 541 :A73.

Liseau, R., Larsson, B., Bergman, P., Pagani, L., Black, J. H., Hjalmarson, Å., and Justtanont, K. (2010). $O^{18}O$ and $C^{18}O$ observations of $\rho$ Ophiuchi A. *A&A*, 510 :A98.

Lodders, K. (2003). Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *ApJ*, 591 :1220–1247.

Lucy, L. B. (1977). A numerical approach to the testing of the fission hypothesis. *AJ*, 82 :1013–1024.

Mallouris, C. (2003). The Complete Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer Spectrum of the Small Magellanic Cloud Star Sk 108. *ApJS*, 147 :265–303.

Maret, S., Bergin, E. A., and Lada, C. J. (2006). A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud. *Nature*, 442 :425–427.

Markwick, A. J., Millar, T. J., and Charnley, S. B. (2000). On the Abundance Gradients of Organic Molecules along the TMC-1 Ridge. *ApJ*, 535 :256–265.

Masel, R. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley Series in Chemical Engineering. Wiley.

Masuda, K., Takahashi, J., and Mukai, T. (1998). Sticking probability and mobility of a hydrogen atom on icy mantle of dust grains. *A&A*, 330 :773–781.

Masunaga, H. and Inutsuka, S.-i. (2000). A Radiation Hydrodynamic Model for Protostellar Collapse. II. The Second Collapse and the Birth of a Protostar. *ApJ*, 531 :350–365.

McCarroll, B. and Ehrlich, G. (1963). Trapping and Energy Transfer in Atomic Collisions with a Crystal Surface. *J. Chem. Phys.*, 38 :523–532.

Mestel, L. and Spitzer, Jr., L. (1956). Star formation in magnetic dust clouds. *MNRAS*, 116 :503.

Metropolis, N. and Ulam, S. (1949). The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*, 44 :335–341.

Meyer, D. M., Jura, M., and Cardelli, J. A. (1998). The Definitive Abundance of Interstellar Oxygen. *ApJ*, 493 :222.

Miller, S. and Orgel, L. (1974). *The origins of life on the earth*. Prentice-Hall Biological Science Series. Prentice-Hall.

Miller, S. L. (1953). A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117 :528–529.

Minerbo, G. N. (1978). Maximum entropy Eddington factors. *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.*, 20 :541–545.

Morton, D. C. (1974). Interstellar abundances toward zeta Ophiuchi. *ApJL*, 193 :L35–L39.

Morton, D. C. and Spitzer, Jr., L. (1966). Line Spectra of Delta and pi Scorpii in the Far-Ultraviolet. *ApJ*, 144 :1.

Mouschovias, T. C. (1991). Magnetic braking, ambipolar diffusion, cloud cores, and star formation - Natural length scales and protostellar masses. *ApJ*, 373 :169–186.

Mouschovias, T. C., Tassis, K., and Kunz, M. W. (2006). Observational Constraints on the Ages of Molecular Clouds and the Star Formation Timescale : Ambipolar-Diffusion-controlled or Turbulence-induced Star Formation ? *ApJ*, 646 :1043–1049.

Mumma, M. J. and Charnley, S. B. (2011). The Chemical Composition of Comets - Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *ARA&A*, 49 :471–524.

Natta, A. (2000). Course 6 : Star Formation. In F. Casoli, J. Lequeux, & F. David, editor, *Infrared Space Astronomy, Today and Tomorrow*, page 193.

Neufeld, D. A. and Kaufman, M. J. (1993). Radiative Cooling of Warm Molecular Gas. *ApJ*, 418 :263.

Ohishi, M., Irvine, W. M., and Kaifu, N. (1992). Molecular Abundance Variations among and Within Cold, Dark Molecular Clouds(rp). In Singh, P. D., editor, *Astrochemistry of Cosmic Phenomena*, volume 150 of *IAU Symposium*, page 171.

Ohishi, M. and Kaifu, N. (1998). Chemical and physical evolution of dark clouds. Molecular spectral line survey toward TMC-1. *Faraday Discussions*, 109 :205.

Oparin, A. (1924). Proiskhozhdenie Zhizny. *Moskovskii Rabochii*.

Oparin, A. (1938). *The Origin of Life on the Earth*. Macmillan.

Pagani, L., Olofsson, A. O. H., Bergman, P., Bernath, P., Black, J. H., Booth, R. S., Buat, V., Crovisier, J., Curry, C. L., Encrenaz, P. J., Falgarone, E., Feldman, P. A., Fich, M., Floren, H. G., Frisk, U., Gerin, M., Gregersen, E. M., Harju, J., Hasegawa, T., Hjalmarson, Å., Johansson, L. E. B., Kwok, S., Larsson, B., Lecacheux, A., Liljeström, T., Lindqvist, M., Liseau, R., Mattila, K., Mitchell, G. F., Nordh, L. H., Olberg, M., Olofsson, G., Ristorcelli, I., Sandqvist, A., von Scheele, F., Serra, G., Tothill, N. F., Volk, K., Wiklind, T., and Wilson, C. D. (2003). Low upper limits on the $O_2$ abundance from the Odin satellite. *A&A*, 402 :L77–L81.

Pagani, L., Roueff, E., and Lesaffre, P. (2011). Ortho-$H_2$ and the Age of Interstellar Dark Clouds. *ApJL*, 739 :L35.

Palumbo, M. E., Geballe, T. R., and Tielens, A. G. G. M. (1997). Solid Carbonyl Sulfide (OCS) in Dense Molecular Clouds. *ApJ*, 479 :839.

Pavlov, A. A., Brown, L. L., and Kasting, J. F. (2001). UV shielding of $NH_3$ and $O_2$ by organic hazes in the Archean atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 106 :23267–23288.

Piétu, V., Dutrey, A., and Guilloteau, S. (2007). Probing the structure of protoplanetary disks : a comparative study of DM Tau, LkCa 15, and MWC 480. *A&A*, 467 :163–178.

Piétu, V., Guilloteau, S., and Dutrey, A. (2005). Sub-arcsec imaging of the AB Aur molecular disk and envelope at millimeter wavelengths : a non Keplerian disk. *A&A*, 443 :945–954.

Pineau des Forets, G., Roueff, E., and Flower, D. R. (1992). The two chemical phases of dark interstellar clouds. *MNRAS*, 258 :45P–47P.

Pineda, J. E., Arce, H. G., Schnee, S., Goodman, A. A., Bourke, T., Foster, J. B., Robitaille, T., Tanner, J., Kauffmann, J., Tafalla, M., Caselli, P., and Anglada, G. (2011). The Enigmatic Core L1451-mm : A First Hydrostatic Core ? Or a Hidden VeLLO ? *ApJ*, 743 :201.

Pratap, P., Dickens, J. E., Snell, R. L., Miralles, M. P., Bergin, E. A., Irvine, W. M., and Schloerb, F. P. (1997). A Study of the Physics and Chemistry of TMC-1. *ApJ*, 486 :862.

Przybilla, N., Nieva, M.-F., and Butler, K. (2008). A Cosmic Abundance Standard : Chemical Homogeneity of the Solar Neighborhood and the ISM Dust-Phase Composition. *ApJL*, 688 :L103–L106.

Pudritz, R. E. and Norman, C. A. (1983). Centrifugally driven winds from contracting molecular disks. *ApJ*, 274 :677–697.

Quan, D., Herbst, E., Millar, T. J., Hassel, G. E., Lin, S. Y., Guo, H., Honvault, P., and Xie, D. (2008). New Theoretical Results Concerning the Interstellar Abundance of Molecular Oxygen. *ApJ*, 681 :1318–1326.

Roberts, H. and Herbst, E. (2002). The abundance of gaseous $H_2O$ and $O_2$ in cores of dense interstellar clouds. *A&A*, 395 :233–242.

Rodgers, S. D. and Charnley, S. B. (2003). Chemical Evolution in Protostellar Envelopes : Cocoon Chemistry. *ApJ*, 585 :355–371.

Rogerson, J. B., York, D. G., Drake, J. F., Jenkins, E. B., Morton, D. C., and Spitzer, L. (1973). Spectrophotometric Results from the Copernicus Satellite. III. Ionization and Composition of the Intercloud Medium. *ApJL*, 181 :L110.

Roth, K. C. and Blades, J. C. (1997). High-Resolution Hubble Space Telescope Observations of Zn II and CR II Absorption toward the Magellanic Clouds. *ApJL*, 474 :L95.

Rowe, B. R., Dupeyrat, G., Marquette, J. B., and Gaucherel, P. (1984). Study of the reactions $N_2^+ + 2N_2 \longrightarrow N_4^+ + N_2$ and $O_2^+ + 2O_2 \longrightarrow O_4^+ + O_2$ from 20 to 160 K by the CRESU technique. *J. Chem. Phys.*, 80 :4915–4921.

Ruffle, D. P. and Herbst, E. (2001). New models of interstellar gas-grain chemistry - III. Solid $CO_2$. *MNRAS*, 324 :1054–1062.

Sahu, M. S. and Blades, J. C. (1997). Ultraviolet Interstellar Absorption Lines toward the Starburst Dwarf Galaxy NGC 1705. *ApJL*, 484 :L125.

Sandford, S. A., Bernstein, M. P., Allamandola, L. J., Goorvitch, D., and Teixeira, T. C. V. S. (2001). The Abundances of Solid $N_2$ and Gaseous $CO_2$ in Interstellar Dense Molecular Clouds. *ApJ*, 548 :836–851.

Savage, B. D. and Sembach, K. R. (1996). Interstellar Abundances from Absorption-Line Observations with the Hubble Space Telescope. *ARA&A*, 34 :279–330.

Scalo, J. M. (1986). The stellar initial mass function. *Fund. Cosmic Phys.*, 11 :1–278.

Semenov, D., Hersant, F., Wakelam, V., Dutrey, A., Chapillon, E., Guilloteau, S., Henning, T., Launhardt, R., Piétu, V., and Schreyer, K. (2010). Chemistry in disks. IV. Benchmarking gas-grain chemical models with surface reactions. *A&A*, 522 :A42.

Shakura, N. I. and Sunyaev, R. A. (1973). Black holes in binary systems. Observational appearance. *A&A*, 24 :337–355.

Shu, F. H. (1977). Self-similar collapse of isothermal spheres and star formation. *ApJ*, 214 :488–497.

Sims, I. R., Queffelec, J. L., Defrance, A., Rebrion-Rowe, C., Travers, D., Rowe, B. R., and Smith, I. W. M. (1992). Ultra-low temperature kinetics of neutral-neutral reactions - The reaction CN + O2 down to 26 K. *J. Chem. Phys.*, 97 :8798–8800.

Sleep, N. H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R. G., and Bird, D. K. (2004). H2-rich fluids from serpentinization : Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(35) :12818–12823.

Smith, I. W. M., Herbst, E., and Chang, Q. (2004). Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures : a new network and first results for TMC-1. *MNRAS*, 350 :323–330.

Snell, R. L., Howe, J. E., Ashby, M. L. N., Bergin, E. A., Chin, G., Erickson, N. R., Goldsmith, P. F., Harwit, M., Kleiner, S. C., Koch, D. G., Neufeld, D. A., Patten, B. M., Plume, R., Schieder, R., Stauffer, J. R., Tolls, V., Wang, Z., Winnewisser, G., Zhang, Y. F., and Melnick, G. J. (2000). Water Abundance in Molecular Cloud Cores. *ApJL*, 539 :L101–L105.

Sofia, U. J., Gordon, K. D., Clayton, G. C., Misselt, K., Wolff, M. J., Cox, N. L. J., and Ehrenfreund, P. (2006). Probing the Dust Responsible for Small Magellanic Cloud Extinction. *ApJ*, 636 :753–764.

Spitzer, L. (1978). *Physical processes in the interstellar medium.*

Spitzer, Jr., L. and Jenkins, E. B. (1975). Ultraviolet studies of the interstellar gas. *ARA&A*, 13 :133–164.

Spitzer, Jr., L. and Tomasko, M. G. (1968). Heating of H i Regions by Energetic Particles. *ApJ*, 152 :971.

Stahler, S. W. (1988). Deuterium and the stellar birthline. *ApJ*, 332 :804–825.

Stark, R., Wesselius, P. R., van Dishoeck, E. F., and Laureijs, R. J. (1996). Neutral carbon in translucent regions of the dark cloud L 183. *A&A*, 311 :282–290.

Stimpfl, M., de Leeuw, N. H., Drake, M. J., and Deymier, P. (2007). Water in the Accretion Disk : Effect of Composition and Surface Structure on the Energy of Adsorption onto Olivine Grains. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, volume 38 of *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, page 1183.

Stimpfl, M., Walker, A. M., Drake, M. J., de Leeuw, N. H., and Deymier, P. (2006). An ångström-sized window on the origin of water in the inner solar system : Atomistic simulation of adsorption of water on olivine. *Journal of Crystal Growth*, 294 :83–95.

Swade, D. A. (1989). The physics and chemistry of the L134N molecular core. *ApJ*, 345 :828–852.

Taillet, R., Villain, L., and Febvre, P. (2008). *Dictionnaire de physique*. De Boeck Université.

Terebey, S., Shu, F. H., and Cassen, P. (1984). The collapse of the cores of slowly rotating isothermal clouds. *ApJ*, 286 :529–551.

Teyssier, R. (2002). Cosmological hydrodynamics with adaptive mesh refinement. A new high resolution code called RAMSES. *A&A*, 385 :337–364.

Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*.

Tielens, A. G. G. M. and Allamandola, L. J. (1987). Composition, structure, and chemistry of interstellar dust. In Hollenbach, D. J. and Thronson, Jr., H. A., editors, *Interstellar Processes*, volume 134 of *Astrophysics and Space Science Library*, pages 397–469.

Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W. (1982). Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *A&A*, 114 :245–260.

Tielens, A. G. G. M. and Hollenbach, D. (1985). Photodissociation regions. I - Basic model. II - A model for the Orion photodissociation region. *ApJ*, 291 :722–754.

Truelove, J. K., Klein, R. I., McKee, C. F., Holliman, II, J. H., Howell, L. H., and Greenough, J. A. (1997). The Jeans Condition : A New Constraint on Spatial Resolution in Simulations of Isothermal Self-gravitational Hydrodynamics. *ApJL*, 489 :L179.

Turner, B. E. (1971). Detection of Interstellar Cyanoacetylene. *ApJL*, 163 :L35.

Turner, B. E., Herbst, E., and Terzieva, R. (2000). The Physics and Chemistry of Small Translucent Molecular Clouds. XIII. The Basic Hydrocarbon Chemistry. *ApJS*, 126 :427–460.

Uchida, Y. and Shibata, K. (1985). Magnetodynamical acceleration of CO and optical bipolar flows from the region of star formation. *PASJ*, 37 :515–535.

Ulrich, R. K. (1976). An infall model for the T Tauri phenomenon. *ApJ*, 210 :377–391.

van Weeren, R. J., Brinch, C., and Hogerheijde, M. R. (2009). Modeling the chemical evolution of a collapsing prestellar core in two spatial dimensions. *A&A*, 497 :773–787.

Vaytet, N., Audit, E., Chabrier, G., Commerçon, B., and Masson, J. (2012). Simulations of protostellar collapse using multigroup radiation hydrodynamics. I. The first collapse. *A&A*, 543 :A60.

Visser, R., Doty, S. D., and van Dishoeck, E. F. (2011). The chemical history of molecules in circumstellar disks. II. Gas-phase species. *A&A*, 534 :A132.

Visser, R. and Dullemond, C. P. (2010). Sub-Keplerian accretion onto circumstellar disks. *A&A*, 519 :A28.

Visser, R., van Dishoeck, E. F., Doty, S. D., and Dullemond, C. P. (2009). The chemical history of molecules in circumstellar disks. I. Ices. *A&A*, 495 :881–897.

Viti, S., Roueff, E., Hartquist, T. W., Pineau des Forêts, G., and Williams, D. A. (2001). Interstellar oxygen chemistry. *A&A*, 370 :557–569.

Wakelam, V. and Herbst, E. (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dense Cloud Chemistry. *ApJ*, 680 :371–383.

Wakelam, V., Herbst, E., Le Bourlot, J., Hersant, F., Selsis, F., and Guilloteau, S. (2010a). Sensitivity analyses of dense cloud chemical models. *A&A*, 517 :A21.

Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J.-C., Smith, I. W. M., Chandrasekaran, V., Pavone, B., Adams, N. G., Bacchus-Montabonel, M.-C., Bergeat, A., Béroff, K., Bierbaum, V. M., Chabot, M., Dalgarno, A., van Dishoeck, E. F., Faure, A., Geppert, W. D., Gerlich, D., Galli, D., Hébrard, E., Hersant, F., Hickson, K. M., Honvault, P., Klippenstein, S. J., Le Picard, S., Nyman, G., Pernot, P., Schlemmer, S., Selsis, F., Sims, I. R., Talbi, D., Tennyson, J., Troe, J., Wester, R., and Wiesenfeld, L. (2012). A KInetic Database for Astrochemistry (KIDA). *ApJS*, 199 :21.

Wakelam, V., Herbst, E., and Selsis, F. (2006a). The effect of uncertainties on chemical models of dark clouds. *A&A*, 451 :551–562.

Wakelam, V., Herbst, E., Selsis, F., and Massacrier, G. (2006b). Chemical sensitivity to the ratio of the cosmic-ray ionization rates of He and $H_2$ in dense clouds. *A&A*, 459 :813–820.

Wakelam, V., Smith, I. W. M., Herbst, E., Troe, J., Geppert, W., Linnartz, H., Öberg, K., Roueff, E., Agúndez, M., Pernot, P., Cuppen, H. M., Loison, J. C., and Talbi, D. (2010b). Reaction Networks for Interstellar Chemical Modelling : Improvements and Challenges. *Space Sci. Rev.*, 156 :13–72.

Walker, J. C. G. (1977). *Evolution of the atmosphere.*

Watson, W. D. (1976). Interstellar molecule reactions. *Reviews of Modern Physics*, 48 :513–552.

Welty, D. E., Lauroesch, J. T., Blades, J. C., Hobbs, L. M., and York, D. G. (1997). Interstellar Abundances in the Magellanic Clouds. I. GHRS Observations of the Small Magellanic Cloud Star SK 108. *ApJ*, 489 :672.

Welty, D. E., Lauroesch, J. T., Blades, J. C., Hobbs, L. M., and York, D. G. (2001). Unusual Depletions toward the SMC Star SK 155-Differences in Dust Composition in the SMC Interstellar Medium ? *ApJL*, 554 :L75–L79.

Whittet, D. C. B. (2010a). Oxygen Depletion in the Interstellar Medium : Implications for Grain Models and the Distribution of Elemental Oxygen. *ApJ*, 710 :1009–1016.

Whittet, D. C. B. (2010b). Reservoirs of Oxygen in Interstellar Clouds. *LPI Contributions*, 1538 :5194.

Whyte, A. R. and Phillips, L. F. (1983). Rate of reaction of N with CN ( = 0,1). *Chemical Physics Letters*, 98 :590–593.

Womack, M., Ziurys, L. M., and Wyckoff, S. (1992). Estimates of N2 abundances in dense molecular clouds. *ApJ*, 393 :188–192.

Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A. J., and Millar, T. J. (2007). The UMIST database for astrochemistry 2006. *A&A*, 466 :1197–1204.

Zasowski, G., Kemper, F., Watson, D. M., Furlan, E., Bohac, C. J., Hull, C., and Green, J. D. (2009). Spitzer Infrared Spectrograph Observations of Class I/II Objects in Taurus : Composition and Thermal History of the Circumstellar Ices. *ApJ*, 694 :459–478.

Ziurys, L. M., Friberg, P., and Irvine, W. M. (1989). Interstellar SiO as a tracer of high-temperature chemistry. *ApJ*, 343 :201–207.