



**HAL**  
open science

## Chimie du milieu interstellaire : du diffus au dense

Maxime Ruaud

► **To cite this version:**

Maxime Ruaud. Chimie du milieu interstellaire : du diffus au dense. Autre. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0099 . tel-01401312

**HAL Id: tel-01401312**

**<https://theses.hal.science/tel-01401312>**

Submitted on 23 Nov 2016

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE PAR  
**MAXIME RUAUD**  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : ASTROPHYSIQUE

---

**CHIMIE DU MILIEU INTERSTELLAIRE :  
DU DIFFUS AU DENSE**

---

SOUS LA DIRECTION DE : VALENTINE WAKELAM

SOUTENUE LE :03/10/2016

**MEMBRES DU JURY :**

Mme Karine Demyk	Chargée de recherche, IRAP, Toulouse	Rapportrice
M. Patrice Theulé	Maître de Conférences, Univ. Aix Marseille	Rapporteur
Mme Anne Dutrey	Directrice de recherche, Univ. Bordeaux	Examinatrice
Mme Maryvonne Gerin	Directrice de recherche, LERMA, Paris	Examinatrice
M. Eric Herbst	Professeur, Université de Virginie	Examineur
M. J.C. Loison	Directeur de recherche, Univ. Bordeaux	Examineur
M. Franck Hersant	Chargé de recherche, Univ. Bordeaux	Invité
Mme Valentine Wakelam	Chargée de recherche, Univ. Bordeaux	Directrice de thèse



# CHIMIE DU MILIEU INTERSTELLAIRE : DU DIFFUS AU DENSE

## Résumé

L'évolution chimique des phases les plus diffuses aux plus denses du milieu interstellaire est un processus continu : la composition chimique du milieu interstellaire dans une phase dépend de sa composition dans sa phase antérieure.

Les études, qui s'intéressent à la chimie du milieu dense et froid ainsi qu'à l'évolution de sa composition au cours du temps, font de fortes hypothèses sur son évolution depuis le milieu diffus.

L'objectif de ma thèse a donc été de suivre l'évolution de la chimie de la matière interstellaire du milieu diffus jusqu'à la formation des nuages denses.

J'ai pour cela utilisé un modèle de chimie gaz-grain dépendant du temps que j'ai significativement contribué à améliorer pour la partie chimie de surface. J'ai dans un premier temps suivi une approche "classique" (c.-à-d. : semblable aux études pré-existantes) de la modélisation des régions froides. Cela m'a permis d'étudier en détail les processus physiques et chimiques à l'origine de la complexité moléculaire dans les nuages denses et froids et de comparer les prédictions du modèle avec les études existantes. Dans une deuxième partie, j'ai appliqué ce modèle pour suivre l'évolution de la composition chimique du milieu interstellaire au cours du processus de formation des nuages moléculaires à partir du milieu diffus. Pour cette étude, j'ai utilisé les résultats d'une simulation hydrodynamique à l'échelle galactique. Cela m'a permis de montrer que l'histoire de l'évolution des conditions physiques dans les phases antérieures à la formation des nuages moléculaires peut avoir un impact significatif sur la composition chimique de ces derniers.

**Mots clés :** Milieu interstellaire - Astrochimie - Chimie gaz-grain - Simulations numériques

---

### Unité de recherche

Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (LAB - UMR 5804)

B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire

33615 Pessac, France



# CHEMISTRY OF THE INTERSTELLAR MEDIUM : FROM DIFFUSE TO DENSE

## Abstract

The chemical evolution from the most diffuse parts of the interstellar medium to the formation of dense clouds is a continuous process : the chemical composition in one phase depends on the chemical composition in the previous one.

However, most studies of the time dependent chemistry in the cold and dense interstellar medium make strong assumptions on the transition between diffuse and dense medium.

The goal of my thesis was to study the chemical evolution of the interstellar medium from the most diffuse parts to the formation of dense clouds in a continuous way.

To do so, I used a time dependent gas-grain model that I significantly contributed to improve for the treatment of the surface chemistry. In a first part, I followed a "classical" approach (i.e. : similar to most of the pre-existing studies) to model cold dense clouds. This allowed me to study in details the physical and the chemical mechanisms responsible for the chemical complexity of dense clouds and to compare the model predictions with the existing literature. In a second part, I applied this model to follow the evolution of the chemical composition during the formation process of dense clouds from the diffuse medium. I used results from an hydrodynamical simulation of the interstellar medium at galactic scales. This study allowed me to show that the past physical history of each particles that form the dense clouds have a significant impact on their chemical composition.

**Keywords :** Interstellar medium - Astrochemistry - Gas-grain chemistry - Numerical simulations

---

**Unité de recherche**

Laboratoire d'Astrophysique de Bordeaux (LAB - UMR 5804)

B18N, allée Geoffroy Saint-Hilaire

33615 Pessac, France



# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadrants Valentine Wakelam et Franck Hersant. Merci à vous deux de m'avoir donné la chance de travailler avec vous. Merci pour votre confiance et pour le soutien que vous m'avez apporté au cours de ces trois dernières années. Merci pour toute la liberté que vous m'avez accordé, mais aussi pour m'avoir offert le cadre nécessaire à l'aboutissement d'un travail de thèse.

Je veux également remercier l'ensemble des membres de mon jury. Merci à Karine Demyk et Patrice Theulé pour avoir accepté de rapporter mon travail et pour leur suggestions dans le but d'améliorer ce manuscrit. Un grand merci aussi à Anne Dutrey, Maryvonne Gerin, Eric Herbst et Jean Christophe Loison d'avoir accepté de prendre part à ce jury.

Je remercie de manière plus générale toute l'équipe AMOR, Stéphane Guilloteau, Anne Dutrey, Emmanuel Di Folco et plus particulièrement la team 3DICE : Benjamin Pavone, Pierre Gratier, Liton Majumdar et Thomas Vidal.

Je souhaite aussi remercier tout le personnel de l'Observatoire qui fait de ce laboratoire un environnement propice à la réalisation d'une thèse.

Je souhaite remercier de tout mon coeur mes parents qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Vous m'avez accordé votre confiance et votre soutien tout au long de ces années et vous êtes efforcé de me procurer l'élan nécessaire pour atteindre ce but. De manière plus générale, un grand merci à toute ma famille qui m'a toujours encouragée. Un grand merci à tous mes amis et à toutes les personnes qui m'entourent et qui me permettent d'être qui je suis aujourd'hui.

Enfin, merci à toi Hélène. On a chacun vécu l'expérience d'une thèse, toi à Paris, moi à Bordeaux. Ça n'a pas été facile mais l'on a su rester soudés jusqu'au bout dans cette belle aventure.



*"L'esprit est lumière. Il appartient à chacun de l'élever  
au dessus des nuages et tempêtes qui cherchent à l'obs-  
curcir."*

– Georges Ruaud –



# TABLE DES MATIÈRES

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>23</b>
1.1	INTRODUCTION GÉNÉRALE . . . . .	25
1.2	LE MILIEU INTERSTELLAIRE . . . . .	27
1.2.1	Sources d'énergie . . . . .	29
1.2.1.1	Le champ magnétique . . . . .	29
1.2.1.2	Les rayons cosmiques . . . . .	29
1.2.1.3	Le champ de rayonnement . . . . .	29
1.2.1.4	La turbulence . . . . .	30
1.2.2	Phases du milieu interstellaire . . . . .	31
1.2.3	La classification de Snow et McCall (2006) . . . . .	32
1.2.4	Le gaz interstellaire . . . . .	33
1.2.4.1	Processus chimiques . . . . .	33
1.2.4.2	Processus thermiques . . . . .	34
1.2.5	Les poussières . . . . .	34
1.2.5.1	Processus thermique . . . . .	35
1.2.5.2	Chimie de surface . . . . .	35
1.2.5.3	Le mécanisme de déplétion . . . . .	36
1.3	MODÉLISATION ASTROCHIMIQUE ET INTERACTION GAZ POUSSIÈRES	38
1.3.1	Généralités . . . . .	38
1.3.2	Aperçu des différentes approches utilisées . . . . .	39
1.3.3	Approche monocouche et multicouches . . . . .	41
1.4	OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THÈSE . . . . .	42
<b>2</b>	<b>LE MODÈLE DE CHIMIE DÉPENDANT DU TEMPS NAUTILUS</b>	<b>45</b>
2.1	INTRODUCTION . . . . .	47
2.2	ÉQUATIONS GÉNÉRALES DÉCRIVANT LE MODÈLE . . . . .	47
2.3	CHIMIE EN PHASE GAZEUSE . . . . .	50
2.3.1	Réactions bimoléculaires . . . . .	50
2.3.2	Dissociation et ionisation . . . . .	50
2.3.3	Écrantage de H <sub>2</sub> , CO et N <sub>2</sub> . . . . .	51
2.4	CHIMIE À LA SURFACE DES GRAINS . . . . .	52
2.4.1	Accrétion . . . . .	53
2.4.2	Diffusion de surface . . . . .	53
2.4.2.1	Diffusion thermique . . . . .	54

2.4.2.2	Diffusion par effet tunnel . . . . .	54
2.4.2.3	Énergie de diffusion . . . . .	54
2.4.3	Réactions de surface . . . . .	55
2.4.3.1	Mécanisme Langmuir-Hinshelwood . . . . .	55
2.4.3.2	Mécanisme Eley-Rideal . . . . .	56
2.4.4	Dissociation . . . . .	56
2.4.5	Mécanismes de désorption . . . . .	57
2.4.5.1	Désorption thermique . . . . .	57
2.4.5.2	Désorption par les rayons cosmiques . . . . .	57
2.4.5.3	Désorption induite par l'exothermicité des réactions de surface . . . . .	57
2.4.5.4	Photodésorption . . . . .	60
<b>3</b>	<b>MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX FROIDS ET DENSES</b>	<b>65</b>
<b>3.1</b>	<b>FORMATION DES GLACES "SIMPLES"</b>	<b>67</b>
3.1.1	Contraintes observationnelles . . . . .	68
3.1.2	Formation des glaces . . . . .	69
3.1.2.1	Réactions d'hydrogénation . . . . .	70
3.1.2.2	Le problème du CO <sub>2</sub> . . . . .	70
3.1.3	Impact de la compétition de réaction diffusion . . . . .	71
3.1.4	Comparaison aux observations dans les glaces . . . . .	76
3.1.5	Conclusion . . . . .	77
<b>3.2</b>	<b>FORMATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES COMPLEXES</b>	<b>78</b>
3.2.1	Contraintes observationnelles et scénarii de formation . . . . .	78
3.2.2	Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood . . . . .	79
3.2.3	Le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes à basse température . . . . .	81
3.2.3.1	Présentation des mécanismes . . . . .	81
3.2.3.2	Effets sur chimie à la surface des grains . . . . .	82
3.2.4	Comparaison aux observations dans les régions froides . . . . .	84
3.2.5	Conclusion . . . . .	86
<b>3.3</b>	<b>ANALYSE DE SENSIBILITÉ ET MODÉLISATION DE TMC-1 (CP) ET L134N</b>	<b>87</b>
3.3.1	Principe de l'analyse . . . . .	87
3.3.2	Comparaison aux observations dans TMC-1(CP) et L134N . . . . .	89
3.3.3	Conclusion . . . . .	91
<b>4</b>	<b>DU MILIEU DIFFUS À LA NAISSANCE DES NUAGES MOLÉCULAIRES</b>	<b>95</b>
<b>4.1</b>	<b>MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX DIFFUS</b>	<b>97</b>
4.1.1	Température des grains . . . . .	97
4.1.1.1	Chauffage radiatif . . . . .	97
4.1.1.2	Refroidissement par émission de photons . . . . .	98
4.1.1.3	Température d'équilibre . . . . .	98

## TABLE DES MATIÈRES

---

4.1.2	Benchmark de la modélisation du milieu diffus avec le code PDR de Meudon . . . . .	99
4.1.3	Benchmark de la chimie à la surface des grains avec un modèle Monte-Carlo macroscopique . . . . .	101
<b>4.2</b>	<b>DYNAMIQUE À GRANDE ÉCHELLE ET FORMATION DES NUAGES MOLÉCULAIRES . . . . .</b>	<b>102</b>
4.2.1	Introduction . . . . .	102
4.2.2	Description des données utilisées . . . . .	104
4.2.3	Présentation générale des résultats pour un clump . . . . .	108
4.2.4	Étude comparée de deux clumps . . . . .	111
4.2.4.1	Présentation générale des données . . . . .	111
4.2.4.2	Comparaison des abondances moléculaires dans la phase dense . . . . .	113
4.2.4.3	Analyse multivariée et clustering sur un clump . . . . .	116
4.2.5	Discussion et conclusion . . . . .	122
<b>5</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>RÉACTIONS CLÉS</b>	<b>129</b>
<b>B</b>	<b>COMPARAISON DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE DE SENSIBILITÉ</b>	<b>135</b>
<b>C</b>	<b>MODÈLE MONTE-CARLO MACROSCOPIQUE</b>	<b>139</b>
<b>D</b>	<b>RECUEIL D'ARTICLES</b>	<b>141</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>169</b>



# TABLE DES FIGURES

1.1	La Voie Lactée telle que vue par le projet de grand relevé 2MASS . . . . .	26
1.2	Émission thermique des poussières froides du milieu interstellaire observée avec l'observatoire spatial Planck . . . . .	26
1.3	Le cycle de la matière galactique. . . . .	28
1.4	Le "Tableau périodique des Astronomes" . . . . .	28
1.5	Densité d'énergie du champ de rayonnement interstellaire dans le voisinage solaire. . . . .	31
1.6	Barnard 68 à différentes longueurs d'ondes . . . . .	35
1.7	Distribution schématique de l'oxygène entre ses différents réservoirs en fonction de la densité du milieu . . . . .	37
1.8	Principales méthodes utilisées pour la modélisation de la chimie gaz-grain	40
1.9	Approche monocouche et multicouches de la modélisation de la chimie à la surface des grains interstellaires . . . . .	42
2.1	Facteur d'atténuation du taux de photodissociation de CO et N <sub>2</sub> . . . . .	52
2.2	Efficacité de la désorption chimique mesurée pour le système de l'oxygène sur trois types de surfaces : (1) une surface de silicate, (2) une de graphite et (3) une surface composée de glace d'eau . . . . .	59
2.3	Taux de photodésorption en fonction de l'énergie incidente des photons obtenus expérimentalement pour des glaces composées de 30 monocouches de <sup>13</sup> CO et <sup>15</sup> N <sub>2</sub> pures (a) et pour des glace composée 30 monocouches de <sup>13</sup> CO : <sup>15</sup> N <sub>2</sub> mixées dans des proportions 1 :1 . . . . .	62
3.1	Composition et contribution relative des espèces majoritaires à la surface des grains calculées en fonction du temps. La compétition de réaction diffusion n'est pas prise en compte dans ces modèles. À gauche : résultats obtenus avec le modèle deux phases. Au milieu : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme inerte (modèle a). À droite : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme chimiquement actif (modèle b). . . . .	69

3.2	Composition et contribution relative des espèces majoritaires à la surface des grains calculées en fonction du temps avec la prise en compte de la compétition de réaction diffusion. À gauche : résultats obtenus avec le modèle deux phases. Au milieu : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme inerte (modèle a). À droite : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme chimiquement actif (modèle b). . . . .	72
3.3	Abondance de HCN, N <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> sur les grains (par rapport à n <sub>H</sub> ) en fonction du temps . . . . .	75
3.4	Abondance (par rapport à n <sub>H</sub> ) d'une sélection d'espèces en phase gaz en fonction du temps . . . . .	79
3.5	Abondance de HCO et CH <sub>3</sub> O à la surface des grains (par rapport à n <sub>H</sub> ) en fonction du temps obtenu avec le modèle (b) défini à la section précédente. Les courbes en traits pleins présentent les résultats obtenus lorsque la compétition de réaction diffusion est prise en compte. Les courbes en pointillés sont les résultats obtenus sans la prise en compte de la compétition de réaction diffusion. . . . .	80
3.6	Schéma résumant la formation des molécules organiques complexes par le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes de type van der Waals à la surface des grains à basse température . . . . .	82
3.7	Abondance (par rapport à n <sub>H</sub> ) d'une sélection d'espèces en phase gaz en fonction du temps. Les courbes en bleu sont les résultats obtenus avec le modèle de référence (modèle a) et les courbes en rouges les résultats des modèles obtenus lorsque le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes à la surface sont pris en compte (modèle b) . . . . .	83
3.8	Schéma résumant les voies de formation majoritaires des molécules organiques complexes par le mécanisme Eley-Rideal de basse température et la formation de complexes à la surface des grains . . . . .	85
3.9	Dispersion de l'abondance de HC <sub>3</sub> N obtenus en faisant varier aléatoirement l'ensemble des constantes de vitesses dans un intervalle égale à un facteur la valeur de référence (2000 modèles) . . . . .	88
3.10	Écarts absolus entre le logarithme des abondances calculées et observées dans TMC-1 (CP) au temps de meilleur ajustement . . . . .	92
3.11	Écarts absolus entre le logarithme des abondances calculées et observées dans L134N au temps de meilleur ajustement . . . . .	93
4.1	Comparaison de la température des grains calculée par le code PDR de Meudon et celle calculée avec Nautilus . . . . .	99
4.2	Comparaison des résultats obtenus avec Nautilus et le code PDR de Meudon dans des conditions typiques des nuages diffus. J'ai considéré ici un nuage d'A <sub>V</sub> = 2 mag éclairé sur une face et de pression constante P = 4 × 10 <sup>3</sup> K.cm <sup>-3</sup> . . . . .	100

4.3 Similaire à la Figure 4.2 mais pour une sélection d'espèces différentes. . . . . 101

4.4 Abondance à la surface des grains de O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et HCN en fonction du temps pour le modèle A et B (conditions physiques typiques des nuages diffus). Les courbes en trait plein correspondent aux résultats obtenus avec le modèle "rate equation" et les courbes en trait pointillé ceux obtenus avec le modèle Monte Carlo. . . . . 103

4.5 Abondance en fonction du temps des espèces qui présentent une différence de plus d'un facteur 5 par rapport au modèle Monte Carlo pour le modèle C. Les courbes en trait plein correspondent aux résultats obtenus avec le modèle "rate equation" et les courbes en trait pointillé ceux obtenus avec le modèle Monte Carlo. . . . . 103

4.6 Résumé de la simulation hydrodynamique dont sont extraites les données utilisées. Dans la simulation globale, la structuration de la matière se fait par contraction induite par un choc à l'entrée du bras spiral. Cette matière peut alors se refroidir et se condenser pour former un nuage dense. Une région de 250x250 pc<sup>2</sup> a ensuite été sélectionnée et suivie sur une période de 54 millions d'années en augmentant la résolution d'un facteur 256 par rapport à la simulation globale. Cette région contient  $1.09 \times 10^6$  particules SPH ayant une masse individuelle de 0.156 M<sub>⊙</sub>. Les simulations incluant l'autogravité n'ont pas été utilisées dans notre étude. 105

4.7 Exemple de conditions physiques extraites pour chaque particule d'un clump en fonction du temps. Pour ce clump individuel, le nombre de particules SPH qui lui est associé (c.-à-d. : passant dans un rayon de 0.5 pc au pic de densité) est de 237. . . . . 106

4.8 Statistique des conditions physiques associées à l'ensemble des particules du clump présenté en Figure 4.7. La courbe noire présente la valeur médiane de chaque paramètre en fonction du temps et la région en gris la dispersion autour de la médiane à  $\pm 1\sigma$ . . . . . 107

4.9 Coupe transversale de la densité dans le plan perpendiculaire à l'axe Z au point de plus forte densité pour le clump présenté en Figure 4.7. . . . . 107

4.10 Abondance médiane et dispersion à  $\pm 1\sigma$  au cours du temps obtenues pour H, H<sub>2</sub>, C<sup>+</sup>, C et CO. Ces résultats ont été obtenus en considérant l'ensemble des particules présentées sur la Figure 4.7. . . . . 109

4.11 Composition de la glace à la surface des grains calculée entre  $t = 34 \times 10^6$  ans et  $t = 36 \times 10^6$  ans (point de plus forte densité). À gauche : contribution des espèces observées dans les glaces interstellaires (Boogert et al., 2015). À droite : *zoom* sur la composante dénotée "Others" du panneau de gauche. . . . . 110

4.12	Abondance médiane et dispersion à $\pm 1\sigma$ en fonction du temps obtenues pour $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HNC}$ et $\text{HCN}$ en phase gazeuse. Les résultats présentés en bleu correspondent au cas où la chimie à la surface des grains est prise en compte. Les résultats en vert correspondent au cas où seule la chimie en phase gazeuse est prise en compte (sauf pour la formation de $\text{H}_2$ qui se fait toujours à la surface des grains). . . . .	112
4.13	Similaire à la Figure 4.12 mais pour $\text{NH}$ , $\text{NH}_2$ et $\text{NH}_3$ en phase gazeuse.	113
4.14	Comparaison de la statistique (valeur médiane et dispersion à $\pm 1\sigma$ ) associée aux paramètres physiques extraits des simulations SPH pour l'ensemble des particules du clump 1 et du clump 2 en fonction du temps. Le clump 1 est composé de 237 particules SPH et le clump 2 en contient 287. . . . .	114
4.15	Comparaison de la densité le long d'une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l'axe Z et au point de plus forte densité de chaque clump. Le panneau de gauche est pour le clump 1 et le panneau de droite pour le clump 2. . . . .	114
4.16	Abondance en phase gazeuse de $\text{C}_6\text{H}$ et $\text{HC}_3\text{N}$ en fonction de la densité locale obtenue pour chaque particule du clump 1 et 2 à leur pic de densité respectif (c.-à-d. : $t \approx 36 \times 10^6$ ans pour le clump 1 et $t \approx 46 \times 10^6$ ans pour le clump 2). . . . .	116
4.17	Similaire à la Figure 4.16 mais pour $\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}$ . . . . .	117
4.18	Abondance en phase gazeuse de $\text{C}_6\text{H}$ en fonction de l'abondance électronique obtenue pour chaque particule du clump 2 au pic de densité ( $t \approx 46 \times 10^6$ ans). À gauche : les couleurs tracent les trois clusters identifiés par le clustering. Ces clusters sont composés de respectivement 41 particules SPH pour les points en bleu foncé, 129 pour les points en rouge et 117 pour les points en vert. À droite : la palette de couleurs trace ici la densité du milieu $n_{\text{H}}$ en $\text{cm}^{-3}$ . . . . .	119
4.19	Similaire à la Figure 4.18 mais pour $\text{HC}_3\text{N}$ en phase gazeuse. . . . .	120
4.20	Comparaison de la statistique (valeur médiane et dispersion à $\pm 1\sigma$ ) associée aux paramètres physiques extraits des simulations SPH pour l'ensemble des particules du cluster 1, 2 et 3 du clump 2 en fonction du temps. Ces clusters sont composés de respectivement 41, 129 et 117 particules SPH. . . . .	121
4.21	Comparaison de la densité (panneau supérieur), de l'abondance de $\text{CH}_3\text{OH}$ (panneau du milieu) et de $\text{HC}_3\text{N}$ (panneau inférieur) le long d'une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l'axe Z et au point de plus forte densité de chaque clump. Le panneau de gauche présente les résultats obtenus pour le clump 1 et le panneau de droite pour le clump 2. . . . .	123

## TABLE DES FIGURES

---

B.1	Abondances en fonction du temps (et dispersion à $\pm 1\sigma$ ) des espèces oxygénées observées dans TMC-1 (CP) et L134N . . . . .	135
B.2	Similaire à la Figure B.1 mais pour les hydrocarbures . . . . .	136
B.3	Similaire à la Figure B.1 mais pour les espèces azotées . . . . .	137
B.4	Similaire à la Figure B.1 mais pour les espèces soufrées . . . . .	138



# LISTE DES TABLEAUX

1.1	Classification des nuages interstellaires de Snow and McCall (2006). . . . .	33
3.1	Abondances initiales utilisées dans les conditions typiques des nuages sombres . . . . .	68
3.2	Composition des grains à $t = 2 \times 10^6$ ans obtenue avec le modèle (b) et la prise en compte de la compétition de réaction diffusion. . . . .	74
3.3	Abondances relatives (par rapport à $H_2O$ ) calculées au temps de meilleur ajustement aux valeurs observées dans les glaces interstellaires . . . . .	77
3.4	Abondances des molécules organiques complexes observées et modélisées dans L1689b . . . . .	84
3.5	Abondances des molécules organiques complexes observées et modélisées dans B1-b . . . . .	86
3.6	Abondances moléculaires (par rapport à $H_2$ ) observées dans TMC-1 (CP) et L134N . . . . .	90
4.1	Paramètres physiques utilisés pour les modèles de benchmarking entre le modèle Monte-Carlo et le modèle "rate equation" . . . . .	102
4.2	Abondances initiales utilisées pour suivre l'évolution chimique lors de la formation des nuages denses . . . . .	108
4.3	Liste de toutes les molécules présentant une différence de plus d'un ordre de grandeur sur les abondances médianes calculées (sur l'ensemble des particules de chaque clump) au pic de densité du clump 1 et du clump 2. D donne ici la différence absolue du logarithme des abondances médianes de chaque clump pour les molécules identifiées. $a(b)$ se réfère ici à $a \times 10^b$ . . . . .	115
A.1	Réactions "clés" identifiées par l'analyse de sensibilité à $10^5$ ans . . . . .	129
A.2	Réactions "clés" identifiées par l'analyse de sensibilité à $10^6$ ans . . . . .	131



# 1

# INTRODUCTION

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>25</b>
<b>1.2</b>	<b>LE MILIEU INTERSTELLAIRE</b>	<b>27</b>
1.2.1	Sources d'énergie	29
1.2.1.1	Le champ magnétique	29
1.2.1.2	Les rayons cosmiques	29
1.2.1.3	Le champ de rayonnement	29
1.2.1.4	La turbulence	30
1.2.2	Phases du milieu interstellaire	31
1.2.3	La classification de Snow et McCall (2006)	32
1.2.4	Le gaz interstellaire	33
1.2.4.1	Processus chimiques	33
1.2.4.2	Processus thermiques	34
1.2.5	Les poussières	34
1.2.5.1	Processus thermique	35
1.2.5.2	Chimie de surface	35
1.2.5.3	Le mécanisme de déplétion	36
<b>1.3</b>	<b>MODÉLISATION ASTROCHIMIQUE ET INTERACTION GAZ POUSSIÈRES</b>	<b>38</b>
1.3.1	Généralités	38
1.3.2	Aperçu des différentes approches utilisées	39
1.3.3	Approche monocouche et multicouches	41
<b>1.4</b>	<b>OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THÈSE</b>	<b>42</b>

---



# 1.1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

Notre galaxie se présente comme un système hiérarchique complexe en constante interaction (Lequeux, 2005; Draine, 2011). Elle est composée de plusieurs milliards d'étoiles (voir Figure 1.1) qui se regroupent en différentes populations (ou composantes galactiques). On en compte trois principales :

- la population du bulbe sphérique central,
- du disque en rotation (d'environ 30 kiloparsecs<sup>1</sup> de diamètre) au sein duquel des ondes de densités forment des bras spiraux,
- du halo (formé principalement de vieilles étoiles, de gaz et dépourvu de poussières).

Ces étoiles (et leur cortège de planètes) forment l'un des constituants élémentaires du système galactique aux plus petites échelles. Aux échelles intermédiaires, la présence de gaz et de poussières qui remplit l'espace entre les étoiles définit la matière interstellaire. La Figure 1.2 présente l'émission de ces poussières observée sur tout le ciel. Comme on peut le voir, ce milieu (communément appelé MIS pour milieu interstellaire) occupe une vaste majorité du volume visible de notre galaxie et, est principalement localisé dans le disque galactique.

Le MIS constitue le point charnière entre les plus grosses structures de notre univers (galaxies et amas) et les plus petites (étoiles et planètes). Il joue donc un rôle très important dans l'histoire et le façonnage de notre univers puisque c'est par son intermédiaire que se forment les étoiles, puis les planètes. Il est extrêmement dilué<sup>2</sup> et le mélange de gaz et de poussières qui le constituent sont intimement liés, tant sur le plan physique que chimique. L'interaction complexe du MIS avec son environnement est au coeur du processus de formation stellaire. La vision que nous avons aujourd'hui de l'interaction de la matière interstellaire avec son environnement est représentée sur la Figure 1.3 qui illustre le cycle de la matière galactique. Ce schéma, très simpliste et largement incomplet, permet d'introduire toutes les bases nécessaires à la compréhension de ce manuscrit.

Comme nous le savons, les étoiles ne sont pas éternelles, elles naissent, vivent et meurent. Elles se forment par contraction gravitationnelle (causée principalement par une perturbation extérieure comme par exemple l'explosion d'une supernovae ou par les ondes de densités au passage de la matière dans les bras spiraux) des nuages de gaz interstellaires dans les régions les plus denses. Lorsque la pression causée par l'effondrement devient suffisante, le coeur pré-stellaire atteint une température suffisante

---

1. 1parsec (aussi souvent noté pc)  $\approx 3.1 \times 10^{16}$  km.

2. Il est important d'insister sur le caractère extrêmement ténu de ce milieu (qui rend son étude d'autant plus compliquée), puisqu'il est constitué en moyenne de 1 atome ou molécule/cm<sup>-3</sup> dans le plan galactique (bien que pouvant largement fluctuer autour de cette valeur comme nous le verrons par la suite). Cette densité moyenne est de loin très inférieure par exemple au nombre moyen de molécules contenu dans 1cm<sup>3</sup> d'air qui est environ de 50 milliards de milliards de molécules !

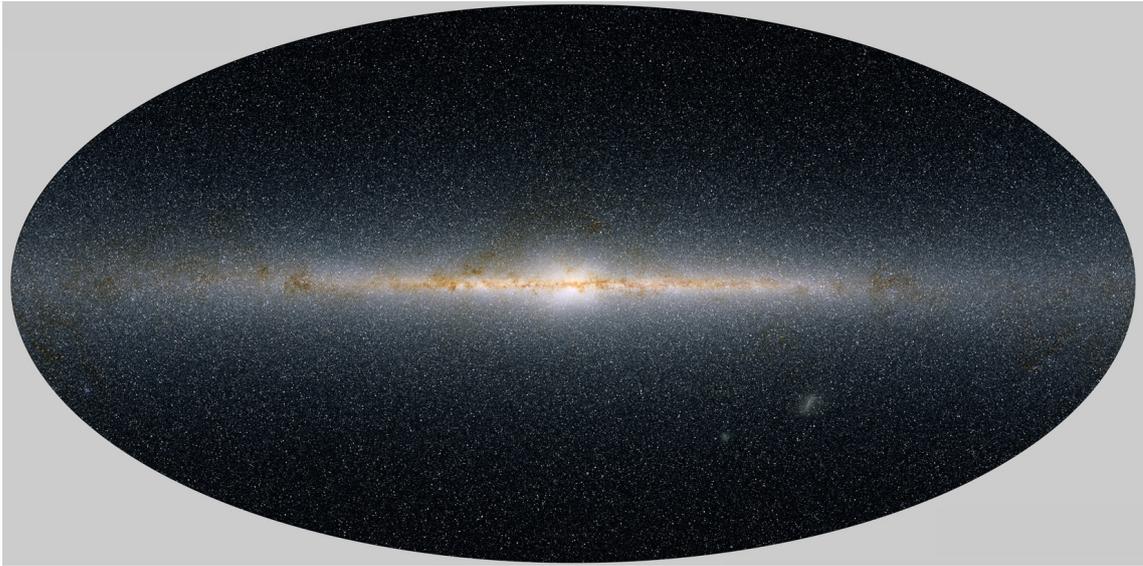


FIGURE 1.1 – La Voie Lactée telle que vue par le projet de grand relevé 2MASS (*Two Micron All-Sky Survey*). Cette image est une image composite à  $1.2\mu\text{m}$  (bleu),  $1.65\mu\text{m}$  (vert) et  $2.2\mu\text{m}$  (rouge) et compte environ  $\sim 50$  millions d'étoiles (détectées par le relevé). L'image est centrée sur le centre galactique et, est entourée par le bulbe galactique. De part et d'autre du bulbe, les étoiles sont regroupées dans le disque. Crédits : 2MASS/J. Carpenter, T. H. Jarrett & R. Hurt.

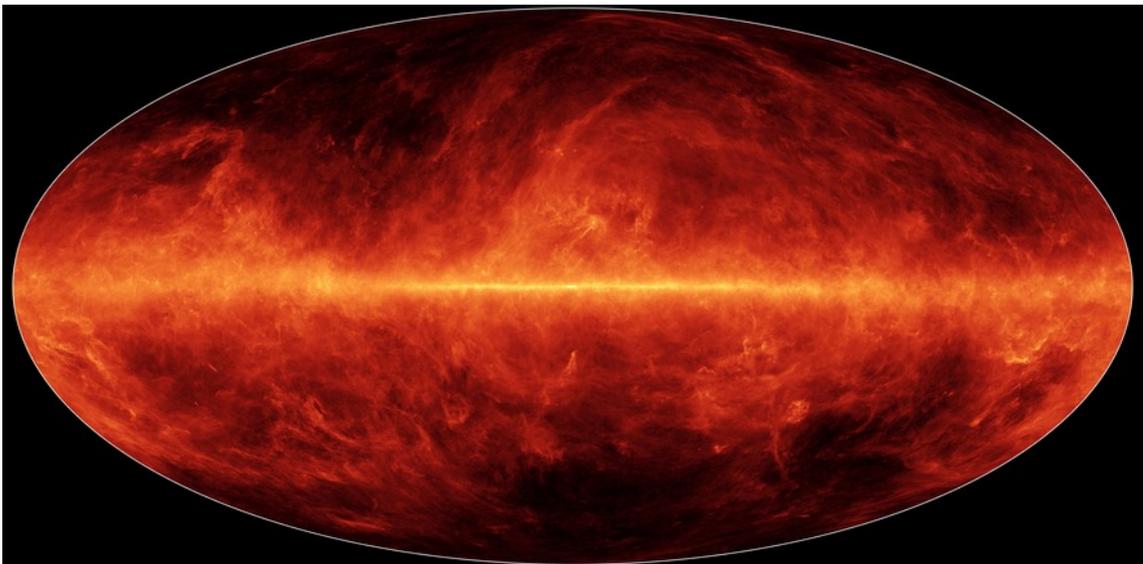


FIGURE 1.2 – Émission thermique des poussières froides du milieu interstellaire observées avec l'observatoire spatial Planck. Observations réalisées à 545GHz (domaine micro-onde). Crédits : ESA/NASA/JPL-Caltech.

pour amorcer la fusion de l'hydrogène et une protoétoile se forme. La matière en rotation qui entoure cette protoétoile tend alors à se concentrer dans un disque d'accrétion (par conservation du moment cinétique) où pourront se former les futures planètes. Lorsque la pression du gaz devient suffisante pour contrer la contraction gravitationnelle, l'effondrement s'arrête et une nouvelle étoile est alors née. Les étoiles passent la majorité de leur vie à former des éléments lourds par fusion nucléaire d'éléments plus légers, en commençant par l'hydrogène. Selon leur masse, la fusion successive des éléments qui constituent l'étoile va pouvoir former de l'hélium, du carbone, de l'oxygène et ceci jusqu'au fer, pour les plus massives. À la fin de leur vie, une quantité très importante de la matière qui les constitue retourne dans le milieu interstellaire diffus. Ce mécanisme est principalement dû aux vents stellaires des étoiles évoluées ainsi qu'aux explosions de supernovae. Le milieu interstellaire diffus est ainsi constamment alimenté en matière par ces processus. Les processus dynamiques liés à l'activité stellaire (ondes de chocs créées par les supernovae par exemple) agissent aussi sur la matière interstellaire qui localement, peut se regrouper pour former des régions denses. Lorsque la concentration de matière au sein de ces nuages denses devient suffisante, le système devient autogravitant (c'est-à-dire que leur structure et leur dynamique est majoritairement dominés par leur propre masse). Si la masse de l'objet est suffisante, celui-ci peut alors s'effondrer sur lui-même et donner naissance à une nouvelle génération d'étoiles. La matière interstellaire suit alors un cycle qui est résumé sur la Figure 1.3. Ce cycle permet d'alimenter le milieu en matière nécessaire à la formation des futures générations d'étoiles et d'enrichir la matière interstellaire en métaux<sup>3</sup>.

## 1.2 LE MILIEU INTERSTELLAIRE

Le gaz qui constitue le milieu interstellaire représente environ 99% de sa masse totale, les 1% restant étant contenus dans la poussière (Lequeux, 2005; Draine, 2011). Ce gaz se trouve sous forme ionique, atomique et moléculaire et est constitué principalement d'hydrogène (H) et d'hélium (He), qui représentent respectivement environ 70% et 28% en masse du milieu interstellaire. Les autres éléments plus lourds tels que le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O), le soufre (S), le magnésium (Mg), le fer (Fe), le silicium (Si) ou encore l'argon (Ar), constituent environ 2% en masse du MIS (voir Figure 1.4). Les poussières interstellaires sont quant à elles principalement constituées de silicates, de carbone amorphe et de glaces (nous y reviendrons en Section 1.2.5). Ce milieu se décline sous différentes formes, ou phases, qui se distinguent par l'état de la matière qui le constitue mais aussi par la pression et la température qui y règnent.

---

3. Par métaux, on entend en générale, tous les éléments dont la masse est supérieure à celle de l'hélium.

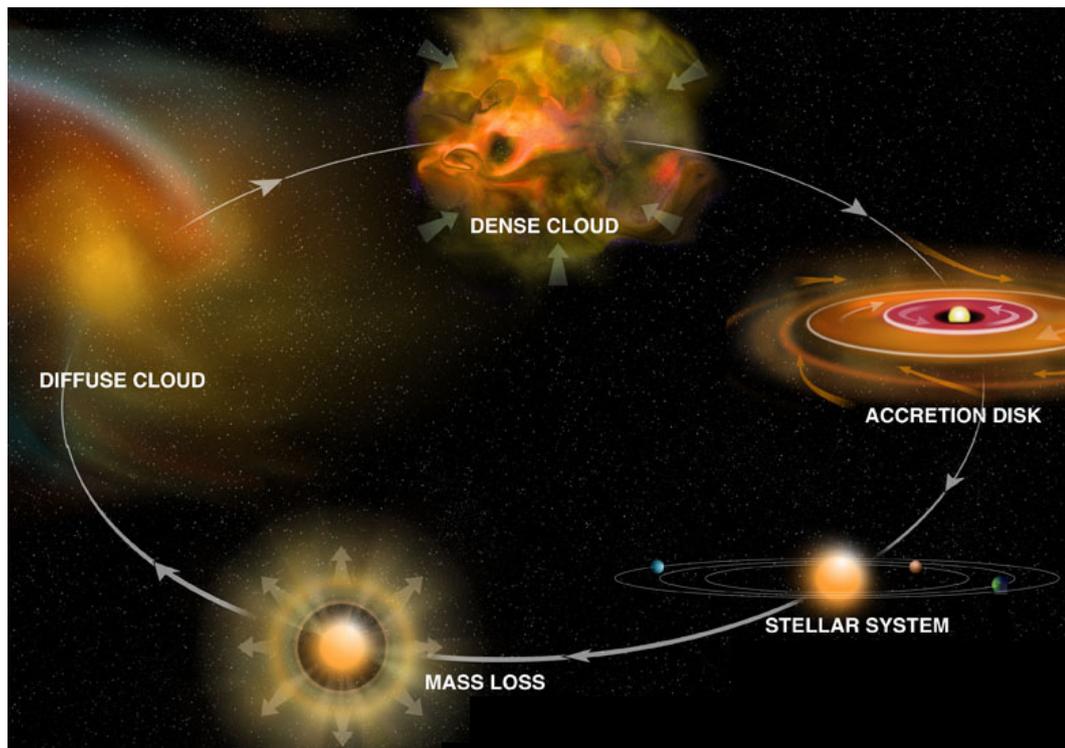


FIGURE 1.3 – Le cycle de la matière galactique. Crédits : Bill Saxton, NRAO/AUI/NSF.

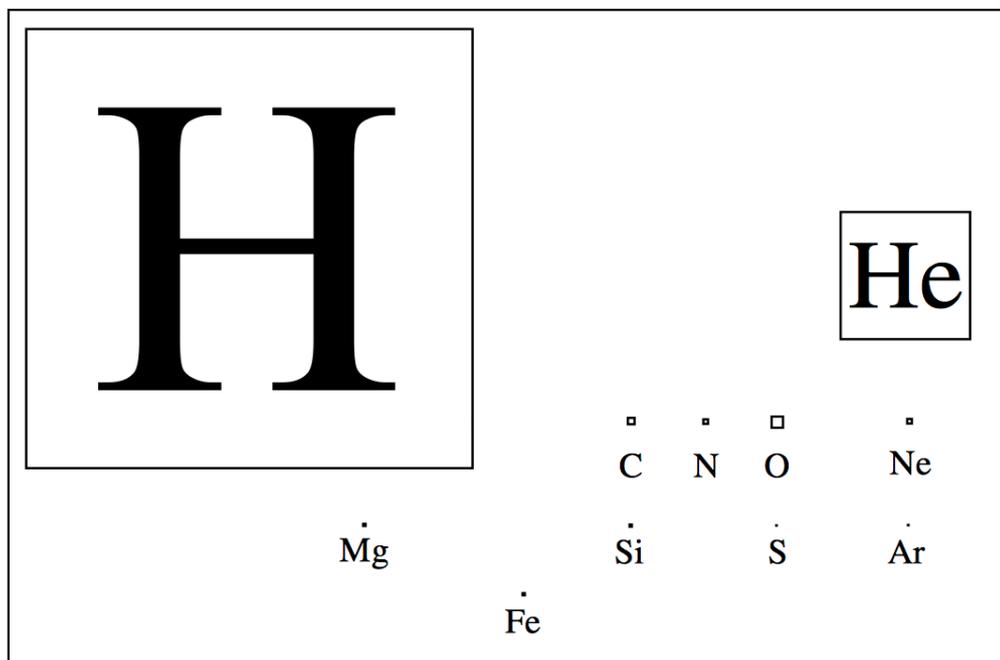


FIGURE 1.4 – Le "Tableau périodique des Astronomes" (McCall, 2001)

### 1.2.1 Sources d'énergie

Quatre sources d'énergies baignent le milieu interstellaire : le champ magnétique, les rayons cosmiques, le rayonnement interstellaire moyen et l'énergie turbulente. L'énergie moyenne dans ces quatre sources est sensiblement équivalente à  $1\text{eV cm}^{-3}$  et le MIS est en constante interaction avec ces quatre sources (Lequeux, 2005).

#### 1.2.1.1 Le champ magnétique

Le champ magnétique est une source d'énergie et de pression. Sa présence s'observe par la polarisation des grains, par effet Zeeman sur l'hydrogène atomique (raie à 21 cm), mais aussi d'autres molécules comme OH et CN dans les nuages moléculaires. On peut aussi l'observer par l'émission synchrotron des radio-sources. Le champ magnétique joue un rôle important sur la dynamique du gaz interstellaire. Il joue notamment un rôle dans le façonnage des structures à grandes échelles et participe au soutien des structures contre l'effondrement gravitationnel aux plus petites échelles. L'intensité de ce champ mesuré dans le milieu neutre froid est en moyenne de  $5\mu\text{G}$  et croît avec la densité selon  $B \propto n_{\text{H}}^{0.65}$  (Crutcher et al., 2010).

#### 1.2.1.2 Les rayons cosmiques

Les rayons cosmiques sont des particules de haute énergie (principalement des protons et des électrons relativistes, mais aussi des noyaux lourds). Ils sont produits dans les sources les plus énergétiques de la Galaxie (centre galactique, supernovae,...). Leur rôle est très important dans la structuration du MIS. De part leurs très grandes énergies, ils contribuent efficacement à l'ionisation et à la dissociation en profondeur du MIS (la longueur de pénétration d'un rayon cosmique est typiquement comprise entre  $10^{21}$  et  $10^{26} \text{ cm}^{-2}$  pour des énergies comprises entre  $E = 10^{-3}$  et  $1 \text{ GeV}$  respectivement). Les rayons cosmiques sont la principale source d'ionisation et de chauffage dans les régions protégées du rayonnement ultra-violet. Ils contribuent de façon importante à la formation de molécules dans les régions sombres en initiant la formation d'ions moléculaires comme  $\text{H}_3^+$ . Ils sont aussi une importante source de photons, dit photons secondaires. Ces photons sont créés par interaction avec  $\text{H}_2$  (Prasad and Tarafdar, 1983). En effet, lorsque un rayon cosmique entre en collision avec  $\text{H}_2$ , il peut l'ioniser ou l'exciter dans l'un de ses niveaux électroniques (bandes B et C principalement, voir Cravens et al., 1975). Dans le premier cas, l'électron de haute énergie ainsi produit peut interagir et exciter les molécules de  $\text{H}_2$  environnantes. Dans les deux cas, ce mécanisme permet de générer des photons UV par désexcitation spontanée de  $\text{H}_2$  excité dans ses niveaux électroniques vers son fondamental.

#### 1.2.1.3 Le champ de rayonnement

Le champ de rayonnement (dénomé ISRF pour "*Interstellar Radiation Field*" dans la suite de ce manuscrit) se décompose en quatre composantes principales. La Figure

1.5 présente la densité d'énergie de l'ISRF dans le voisinage solaire en fonction de la longueur d'onde. On y retrouve :

- Le champ ultra-violet (UV) produit par les étoiles jeunes (types OB principalement). Il agit sur le MIS en ionisant les régions atomiques entourant les étoiles, mais aussi en chauffant le milieu par effet photoélectrique sur les grains et par photo dissociation des molécules.
- Le rayonnement infra-rouge (IR). Il provient essentiellement des grains, qui absorbent le rayonnement UV et le réémettent en IR, mais aussi du rayonnement des vieilles étoiles.
- Le rayonnement du fond diffus cosmologique (noté CMB) à 2.73 K. Ce rayonnement n'interagit que très peu avec le MIS, mis à part pour quelques molécules comme CN par exemple.

Le champ UV des étoiles jeunes est la composante qui domine l'ISRF (de 912 à 2066Å) car, c'est la source principale de photons ionisants et dissociants dans le milieu neutre. Il est cependant très rapidement atténué par les poussières présentes dans le milieu. L'ISRF à ces longueurs d'ondes reste mal connu et plusieurs estimations de sa densité d'énergie existent (Habing, 1968; Draine, 1978; Mathis et al., 1983). Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons l'estimation de Draine (1978) qui estime que  $\lambda u_\lambda \approx 6.8 \times 10^{-14} \text{ erg.cm}^{-3}$  à  $\lambda = 1000\text{Å}$ . Cela nous permet de définir un facteur d'échelle  $\chi$  pour l'ISRF. Celui-ci est donné par le rapport entre le champ UV à 1000Å dans la région étudiée et le champ interstellaire local de référence :

$$\chi \equiv \frac{(\lambda u_\lambda)_{1000\text{Å}}}{6.8 \times 10^{-14} \text{ erg.cm}^{-3}}. \quad (1.1)$$

Ainsi, plus la valeur de  $\chi$  est importante, plus l'irradiation moyenne par la composante UV de l'ISRF est grande.

#### 1.2.1.4 La turbulence

La turbulence est une source d'énergie multi-échelle, c'est-à-dire qu'elle met en jeu, de façon couplée, toutes les structures du MIS. Dans le milieu interstellaire l'énergie mécanique est injectée à grandes échelles ( $> 100\text{pc}$ ), principalement par les explosions d'étoiles et la rotation différentielle de la Galaxie. Ce processus d'injection induit une cascade turbulente, c'est-à-dire un transfert d'énergie cinétique depuis les grandes vers les petites échelles où l'énergie est finalement dissipée (sur des échelles  $< 0.01 \text{ pc}$ ). Ce processus est intermittent à savoir qu'il se produit de manière inhomogène dans des structures occupant une faible fraction du volume total du gaz et dont le temps de vie est faible comparé au temps de vie des nuages moléculaires. La dissipation de l'énergie turbulente est ainsi invoquée pour expliquer les densités de colonnes de  $\text{CH}^+$  et  $\text{SH}^+$  observées dans le MIS qui ont du mal à être expliquées par les modèles n'incluant pas de chimie turbulente (voir par exemple Godard et al., 2014).

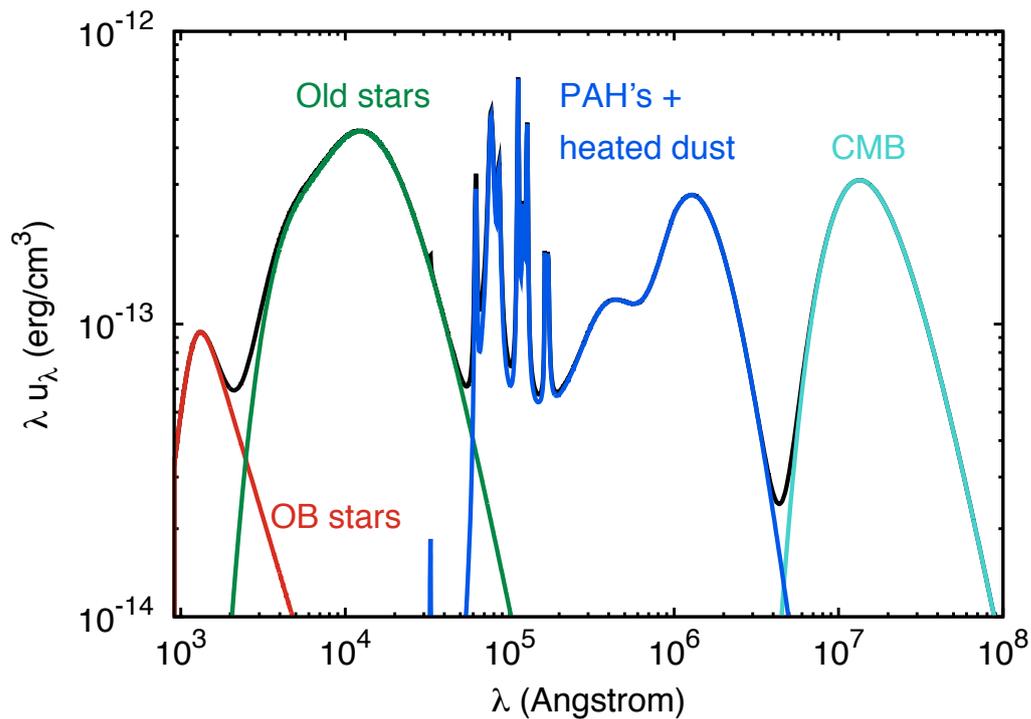


FIGURE 1.5 – Densité d'énergie du champ de rayonnement interstellaire dans le voisinage solaire en fonction de la longueur d'onde.

## 1.2.2 Phases du milieu interstellaire

La matière interstellaire est observée sur un très vaste intervalle de température et de densité. Il est cependant possible de classer le milieu interstellaire en phases en se basant sur l'état de la matière (ionisé, neutre et moléculaire) qui le compose ainsi que de sa température. On décompose en général le MIS en cinq phases, qui regroupent la vaste majorité en masse et en volume de la matière interstellaire (Lequeux, 2005; Draine, 2011) :

- Le gaz coronal (aussi appelé HIM pour "Hot Ionised Medium") est la phase la plus diffuse du milieu interstellaire. Il est composé pour l'essentiel d'hydrogène ionisé dont les densités typiques sont de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$   $\text{cm}^{-3}$  alors que sa température est de l'ordre de  $10^6$  K. Cette phase occupe environ la moitié, ou moins, du volume de gaz qui remplit le disque galactique.
- Le milieu ionisé tiède (aussi appelé WIM pour "Warm Ionised Medium"). Celui-ci se caractérise par une fraction d'ionisation importante (causée par les photons émis par les étoiles environnantes). Les températures qui y règnent sont de l'ordre de  $10^4$  K et la densité est comprise entre  $n_{\text{H}} \simeq 0.2$  et  $0.5$   $\text{cm}^{-3}$ . Cette phase occupe environ 10% du disque.
- Le milieu neutre tiède (aussi appelé WNM pour "Warm Neutral Medium") se compose principalement d'hydrogène atomique neutre. Il a une température ca-

ractéristique  $T_{\text{gaz}} \approx 5000$  K et une densité  $n_{\text{H}} \approx 0.6 \text{ cm}^{-3}$ . Cette phase semble occuper une partie importante du disque galactique, pouvant aller jusqu'à 40%.

- Le milieu neutre froid (aussi appelé CNM pour "Cold Neutral Medium") se compose principalement d'hydrogène sous forme atomique. Les densités qui le caractérisent sont comprises entre  $n_{\text{H}} \approx 20$  et  $50 \text{ cm}^{-3}$ . Sa température est de l'ordre de 30 à 100 K et il occupe une faible fraction du volume du disque (quelques %). Cette phase ainsi que le WNM sont à l'équilibre de pression.
- Le gaz moléculaire caractérise le milieu neutre qui se compose principalement d'hydrogène sous forme moléculaire. Il est caractérisé par  $T_{\text{gaz}} \approx 10 - 20$  K et  $n_{\text{H}} \approx 10^2 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ .

La plupart du travail qui a été fait durant cette thèse se focalise sur le CNM et le gaz moléculaire (qui peut être vu comme une sous classe du CNM avec des densités beaucoup plus importantes). La section qui suit donne une classification plus précise de cette phase et se base sur la classification proposée par [Snow and McCall \(2006\)](#).

### 1.2.3 La classification de Snow et McCall (2006)

Dans cette revue, [Snow and McCall](#) proposent une classification du CNM et du gaz moléculaire en quatre types en se basant sur l'état de l'hydrogène et du carbone dans le gaz :

- Le milieu atomique diffus se caractérise par le fait que la matière est complètement exposée au champ de rayonnement interstellaire. L'hydrogène est principalement sous forme atomique ( $f_{\text{H}_2} < 0.1$ ) et les atomes, avec un potentiel d'ionisation inférieur à celui de l'hydrogène (c.-à-d. :  $< 13.6$  eV), sont pour la plupart sous forme ionisé. Le milieu est riche en électrons et la chimie qui lui est associée est relativement pauvre. Ce milieu est en général observé en absorption dans l'UV et le visible. Sa densité est relativement faible  $\sim 10 - 100 \text{ cm}^{-3}$  et sa température comprise entre 30-100K.
- Les nuages moléculaires diffus caractérisent le fait que la densité en leur sein est suffisante pour atténuer le champ de rayonnement interstellaire ( $A_V > 0.2$ ) et permet donc à  $\text{H}_2$  de se former sans être instantanément photodissocié. Cependant, le flux de photons dans ces nuages reste suffisant pour photoioniser le carbone atomique et pour photodissocier CO (le carbone est alors majoritairement sous forme de  $\text{C}^+$ ). Une chimie complexe commence à se mettre en place dans ces nuages, notamment grâce à une production efficace de  $\text{H}_3^+$  initiée par ionisation de  $\text{H}_2$ . Ces nuages se caractérisent par  $f_{\text{H}_2} > 0.1$  et  $f_{\text{C}^+} > 0.5$ . La densité typique associée à ces nuages est  $n_{\text{H}} \approx 100 - 500 \text{ cm}^{-3}$  et  $T_{\text{gaz}} \approx 30 - 100$  K.

4. La fraction moléculaire  $f_{\text{H}_2}$  est définie comme  $f_{\text{H}_2} = 2N(\text{H}_2)/[N(\text{H}) + 2N(\text{H}_2)]$ , où  $N(\text{X})$  est la densité de colonne de l'espèce X.

5. L'extinction  $A_\lambda$  traduit la diminution du flux lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  induite par l'absorption et la diffusion des poussières interstellaires présentes entre la source lumineuse et l'observateur. L'extinction dans le visible,  $A_V$ , est la valeur de cette extinction centrée autour de  $\lambda = 550$  nm.

Caractéristiques	Atom. Diffus	Mol. Diffus	Translucide	Mol. Dense
Frac. mol. ....	$f_{\text{H}_2} < 0.1$	$f_{\text{H}_2} > 0.1$ $f_{\text{C}^+} > 0.5$	$f_{\text{C}^+} < 0.5$ $f_{\text{CO}} < 0.9$	$f_{\text{CO}} > 0.9$
$A_V^{\text{min}}$ .....	0	$\approx 0.2$	$\approx 1 - 2$	$\approx 5 - 10$
$n_{\text{H}}[\text{cm}^{-3}]$ .....	10-100	100-500	500-5000	$> 10^4$
$T_{\text{gaz}}[\text{K}]$ .....	30-100	30-100	15-50	10-50

TABLE 1.1 – Classification des nuages interstellaires de [Snow and McCall \(2006\)](#).

- Les nuages translucides se caractérisent par le fait que l’atténuation de l’ISRF est suffisante ( $A_V$  supérieur à 1-2) pour que le carbone passe de sa forme ionisée  $\text{C}^+$  à sa forme neutre (C) ou moléculaire (CO). La chimie dans ces nuages devient significativement différente de celles des nuages moléculaires car la fraction électronique chute, mais aussi car la chimie du carbone (hautement réactif) peut s’initier. Ces nuages ont des densités typiques comprises entre  $n_{\text{H}} \approx 5 \times 10^2$  et  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  et des températures comprises entre  $T_{\text{gaz}} \approx 15$  et 50 K.
- Les nuages moléculaires denses caractérisent des nuages où l’ISRF est très atténué ( $A_V > 5 - 10$ ). Le carbone est alors entièrement sous forme moléculaire ( $f_{\text{CO}} > 0.9$ ). L’ionisation dans ces nuages est dominée par les rayons cosmiques et la chimie à la surface des grains (autre que pour la formation  $\text{H}_2$ ) devient très importante. Ces nuages se caractérisent par  $n_{\text{H}} \gtrsim 10^4 \text{ cm}^{-3}$  et  $T_{\text{gaz}} \approx 10 - 50 \text{ K}$

La Table 1.1 résume cette classification. Tout au long de ce manuscrit, nous nous référerons à cette classification pour distinguer les différents milieux étudiés.

## 1.2.4 Le gaz interstellaire

### 1.2.4.1 Processus chimiques

Le gaz interstellaire joue un rôle central dans l’histoire, l’évolution et la structuration du milieu interstellaire. Bien que ce milieu soit caractérisé par de faibles densités et températures, les collisions réactives entre particules en font un milieu chimiquement riche et complexe. Même si les collisions réactives restent des événements rares, la taille et les temps caractéristiques d’évolution des structures qui le composent, permettent l’observation d’une multitude de composés ([Lequeux, 2005](#); [Draine, 2011](#)). La chimie dans le gaz du MIS est principalement contrôlée par ([Herbst, 2006](#)) :

- les réactions ions-molécules,
- les associations radiatives,
- les recombinaisons dissociatives,
- les réactions neutres-neutres,
- les réactions de photodissociations et de photoionisations.

Une bonne connaissance des processus chimiques à l'oeuvre dans le MIS est indispensable à la compréhension des processus physiques du milieu. Ceci est particulièrement important pour les processus de refroidissement du gaz qui sont assurés par les particules du gaz elles-mêmes.

#### 1.2.4.2 Processus thermiques

Les processus de refroidissement sont essentiellement initiés par des collisions inélastiques entre les différents constituants du MIS (atomes, molécules, ions, électrons et grains) (Lequeux, 2005; Draine, 2011). Ce processus s'opère par un transfert d'énergie cinétique entre deux espèces du gaz lors de la collision. L'énergie ainsi transmise permet donc d'exciter la molécule cible qui se relaxe par émission d'un photon IR qui s'échappe facilement du milieu. Les espèces contribuant de façon efficace à ce processus sont donc les espèces dont les niveaux d'énergies internes sont suffisamment bas pour pouvoir être excités efficacement par le collisionneur. Dans le milieu diffus, les principaux refroidisseurs du gaz sont C II (transition à  $158\mu\text{m}$ ) et O I (transition à  $63\mu\text{m}$ ). Dans les nuages moléculaires, le refroidissement est principalement assuré par la transition de structure fine du C I et par les lignes d'émission ro-vibrationnelle de  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  mais aussi de certains ions moléculaires.

#### 1.2.5 Les poussières

Les poussières interstellaires sont formées dans les atmosphères des étoiles évoluées ainsi que dans les novae et supernovae. La taille de ces grains suit une distribution allant de quelques nanomètres à plusieurs microns pour les plus gros et se composent soit de silicates, soit de carbone amorphe hydrogéné (Lequeux, 2005; Draine, 2011).

Bien que ne représentant que 1% en masse du milieu interstellaire, ces grains agissent fortement sur la physique et la chimie du milieu. De part leurs propriétés (leur taille notamment), les grains interstellaires absorbent et diffusent efficacement la lumière dans les longueurs d'ondes allant de l'UV au visible (ce processus et souvent appelé l'extinction interstellaire) et la réémettent dans l'infra-rouge et le sub-millimétrique (provoquant ainsi ce qu'il est courant d'appeler le rougissement de la lumière interstellaire). Ces deux processus peuvent être observés sur les différentes images de la Figure 1.6. Ces six images correspondent à l'observation à différentes longueurs d'ondes du nuage dense Barnard 68. Ce nuage dense se situe à environ 160 pc dans la constellation d'Ophiuchus. Comme il est possible de le voir, les observations de cette région dans le visible ( $0.4$  à  $0.8\mu\text{m}$ ) et l'infra-rouge proche ( $0.8$  à  $1.4\mu\text{m}$ ) semblent indiquer "un trou" apparent dans la distribution des étoiles de cette région. Ces trous disparaissent lorsque les observations sont faites à plus grandes longueurs d'ondes ( $\approx 2\mu\text{m}$ ) et sont en fait causés par les poussières interstellaires qui s'interposent au passage de la lumière vers nous.

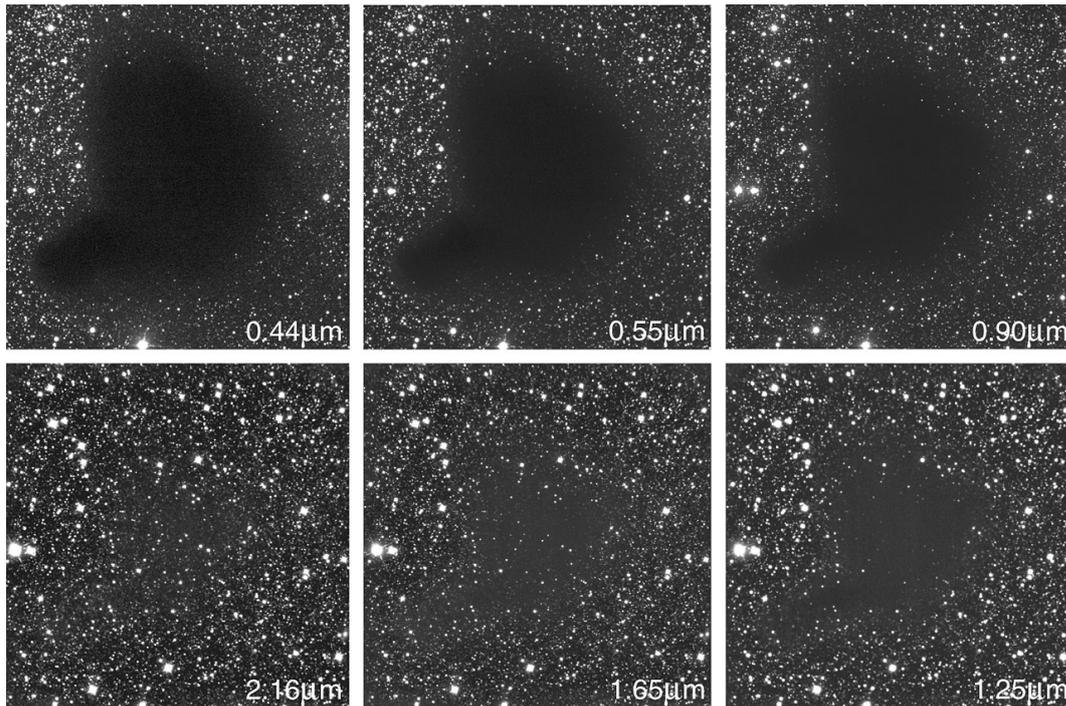


FIGURE 1.6 – Barnard 68 à différentes longueurs d’ondes. Ce coeur dense se situe à 160pc dans la constellation d’Ophiuchus. Crédits :ESO

### 1.2.5.1 Processus thermique

Les grains interstellaires ont une très grande influence sur la physique du milieu et participent activement au chauffage du gaz interstellaire dans les régions où le rayonnement UV est important. Dans ce mécanisme, le rayonnement UV incident arrache des électrons de la surface des grains par effet photoélectrique. Ces électrons sont libérés dans la phase gazeuse et fournissent de l’énergie au gaz en se thermalisant avec celui-ci.

### 1.2.5.2 Chimie de surface

En plus d’avoir une très grande influence sur la physique du milieu interstellaire, ces grains participent activement à la chimie du MIS et jouent un rôle de catalyseur de réactions chimiques. Ils permettent notamment la formation de la molécule la plus abondante de l’univers :  $H_2$  (Lequeux, 2005; Draine, 2011). La chimie à la surface des grains est un processus complexe qui passe par l’adsorption des espèces du gaz à leur surface. Ces espèces peuvent ensuite diffuser. Lorsque deux espèces qui diffusent à la surface se rencontrent, elles peuvent réagir. La nouvelle molécule formée peut alors rester à la surface du grain ou bien repartir dans la phase gazeuse. La chimie à la surface des grains dans les régions denses (c.-à-d. : là où la température des grains est suffisamment faible pour que les espèces qui s’adsorbent passent un temps significatif à leur surface) est très active et les grains se recouvrent d’épais manteaux de "glaces". Ces "glaces" sont principalement constituées d’un mélange d’eau ( $H_2O$ ), de monoxyde

de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Elles comptent aussi une fraction significative d'espèces plus complexes comme le méthane (CH<sub>4</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ou encore le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) (Boogert et al., 2015). Bien que la contribution respective de la chimie de surface et de la phase gazeuse ne soit pas encore clairement établie, il semble que les grains interstellaires jouent un rôle fondamental pour la production des molécules organiques complexes<sup>6</sup> observées dans les régions les plus denses du MIS.

### 1.2.5.3 Le mécanisme de déplétion

L'une des questions majeures quant à l'étude de l'interaction entre le gaz et la poussière interstellaire réside dans la compréhension du mécanisme dit de déplétion. La déplétion d'un élément du milieu interstellaire se réfère à sa sous-abondance observée dans la phase gazeuse, par rapport à une référence (la plupart du temps les abondances solaires), et donc sa présence présumée dans la phase solide. Le mécanisme de déplétion est un processus important, car c'est ce mécanisme qui fixe le budget disponible de chaque élément pouvant contribuer à la chimie du milieu gazeux.

De manière générale, la déplétion d'un élément  $X$  dans le MIS est définie comme :

$$[X_{\text{gaz}}/H] = \log(N(X)/N(H)) - \log(X/H)_{\odot} \quad (1.2)$$

où  $(X/H)_{\odot}$  est pris comme l'abondance de référence pour l'espèce  $X$  (ici les abondances solaires données dans Lodders, 2003). La quantité d'éléments  $X$  alors supposée incluse dans les grains est donnée par :

$$(X_{\text{dust}}/H) = (X/H)_{\odot} \left(1 - 10^{[X_{\text{gaz}}/H]}\right). \quad (1.3)$$

Le facteur de déplétion  $[X_{\text{gaz}}/H]$  semble aujourd'hui relativement bien contraint dans les parties les plus diffuses du CNM. Jenkins (2009) a mené une étude détaillée de la déplétion dans le milieu diffus en compilant les observations de 17 éléments échantillonnés sur plus de 250 lignes de visée du groupe local. Ces lignes de visée tracent des régions HI où la densité varie entre  $n_{\text{H}} \approx 10^{-2}$  et  $10 \text{ cm}^{-3}$ . De cette étude ressort que le facteur de déplétion est spécifique à chaque espèce (certains éléments ont un facteur de déplétion qui varie très fortement avec la densité du milieu alors que d'autres semblent ne subir aucune déplétion) mais semble relativement homogène sur toutes les lignes de visée pour cette gamme de densité. Il apparaît aussi qu'une large partie des atomes lourds présentent un fort taux de déplétion même aux densités faibles ( $n_{\text{H}} \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette déplétion précoce reflète très probablement le matériel de base qui forme les grains interstellaires.

Pendant, beaucoup de questions subsistent sur ce mécanisme. L'une des principales difficultés est le manque de contraintes à plus haute densité. Ce point est bien

6. Les molécules organiques complexes sont des molécules composées de six atomes ou plus. Elles contiennent toutes l'élément carbone et sont abondamment observées dans les phases les plus denses du MIS ainsi que dans les régions de formation d'étoiles. Nous y reviendrons au Chapitre 3.

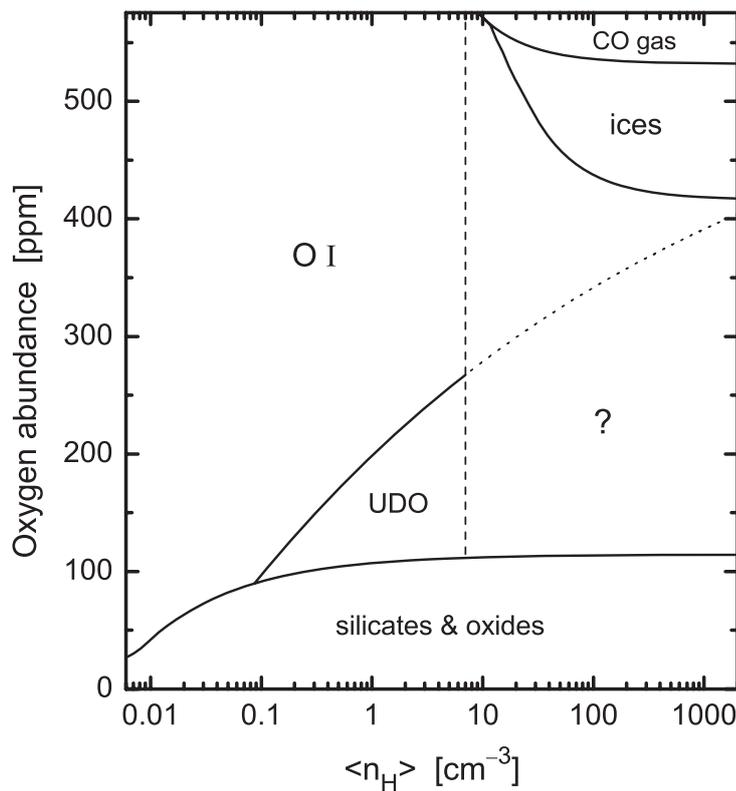


FIGURE 1.7 – Distribution schématique de l’oxygène entre ses différents réservoirs en fonction de la densité du milieu. L’ordonnée correspond à la quantité totale d’oxygène disponible (son abondance cosmique étant estimée à 575 ppm). Le segment vertical en pointillé correspond à la limite observationnelle d’étude de la déplétion. Tout ce qui est à droite de cette ligne correspond donc à une estimation basée sur les connaissances actuelles que nous avons sur les différents réservoirs de l’oxygène à haute densité. Cette Figure est tirée de [Whittet \(2010\)](#).

illustré sur la Figure 1.7 tirée de [Whittet \(2010\)](#). Cette Figure présente une distribution schématique de l’oxygène entre ses principaux réservoirs<sup>7</sup> dans des conditions allant de  $n_H \approx 10^{-2}$  à  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ . La partie allant de  $n_H \approx 10^{-2}$  à  $10 \text{ cm}^{-3}$  correspond aux observations de [Jenkins \(2009\)](#). À plus haute densité, [Whittet \(2010\)](#) estime la part d’oxygène contenue dans le gaz (principalement sous forme de CO) et dans la phase solide (dans le coeur des grains et dans les glaces) et dessine une possible extrapolation de la déplétion de l’oxygène en fonction de la densité du milieu. Lorsque  $n_H = 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , son estimation donne que  $\sim 20\%$  de l’oxygène serait inclus dans la partie réfractaire des grains et  $\sim 50\%$  serait sous une forme inconnue (UDO sur cette figure pour "Unidentified Depleted Oxygen"). Il en résulte que seulement  $\sim 30\%$  de la quantité totale d’oxygène serait disponible pour la chimie.

Le manque de contraintes sur la déplétion à haute densité provient principalement

7. Cette distribution est donnée en ppm (partie par million) et correspond à un rapport de  $10^{-6}$  entre la quantité considérée et une référence (ici la quantité de protons  $N(\text{H}) = N(\text{HI}) + 2N(\text{H}_2)$ ).

du fait que :

- les observations par absorption UV à plus haute densité sont difficiles étant donné la très forte extinction causée par les grains interstellaires à ces longueurs d'ondes.
- lorsque  $n_{\text{H}} \gtrsim 500 \text{ cm}^{-3}$ , la plupart des atomes sont sous forme moléculaire, ce qui rend l'étude plus délicate (notamment car le risque de manquer un réservoir majeur est plus important).
- dans les régions très denses, la très forte adsorption à la surface des grains ainsi que l'émergence d'épais manteaux de glaces rend l'étude délicate. Cela vient principalement du fait que les signatures spectrales associées aux modes de vibration des molécules adsorbées à la surface des grains sont relativement dures à analyser.

Ce manque d'information constitue l'un des points les plus critiques de l'étude de la chimie dans les parties les plus denses du MIS. En effet, la grande majorité des études qui s'intéressent à la chimie de ces régions, extrapole artificiellement l'efficacité de ce mécanisme à plus haute densité en diminuant les abondances élémentaires des constituants du gaz. Ces facteurs de déplétion *ad-hoc* ne sont soumis à aucun consensus et varient très souvent d'une étude à l'autre...

## 1.3 MODÉLISATION ASTROCHIMIQUE ET INTERACTION GAZ POUSSIÈRES

Comme nous l'avons vu, les conditions qui régissent la physique du milieu interstellaire sont exotiques. L'expérimentation directe étant impossible, l'étude de sa chimie requiert l'utilisation de modèles. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons aux modèles de chimie dépendant du temps où la chimie en phase gazeuse ainsi qu'en phase solide (à la surface des grains) sont couplées. Pour cela, il est utile d'introduire certaines notions de cinétique chimique ainsi que les différentes méthodes employées pour la résolution de ces systèmes couplés.

### 1.3.1 Généralités

De manière générale, pour une réaction en phase gazeuse dont le bilan s'écrit :



où  $X_1$  et  $X_2$  sont les réactifs et  $X_3$  et  $X_4$  les produits, il est possible d'écrire que la vitesse  $v$  de la réaction est donnée par :

$$v = -\frac{dn(X_1)}{dt} = -\frac{dn(X_2)}{dt} = \frac{dn(X_3)}{dt} = \frac{dn(X_4)}{dt}, \quad (1.5)$$

avec  $n(X_i)$  la concentration de l'espèce  $X_i$  en  $[\text{cm}^{-3}]$ . Lorsque la réaction est dite "élémentaire" (c'est-à-dire qu'elle se produit en une seule étape)  $v$  peut s'écrire :

$$v = kn(X_1)n(X_2), \quad (1.6)$$

où  $k$  est la constante de vitesse pour la réaction. En généralisant cette équation, il vient que l'évolution de la concentration  $n(X_i)$   $[\text{cm}^{-3}]$  d'une espèce  $X_i$  au cours du temps peut s'obtenir en faisant le bilan détaillé de tous les processus qui contribuent à former et à détruire cette espèce. On arrive alors à une équation différentielle ordinaire du premier ordre de la forme :

$$\frac{dn(X_i)}{dt} = \text{Formation} - \text{Destruction}. \quad (1.7)$$

En écrivant un tel système pour  $N$  espèces  $X_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ), le problème se résume donc à la résolution d'un système non linéaire de  $N$  équations différentielles ordinaires, couplées à travers  $M$  réactions chimiques de la forme :

$$\begin{aligned} \frac{dn(X_1)}{dt} &= f_1(X_1, \dots, X_N) \\ \frac{dn(X_2)}{dt} &= f_2(X_1, \dots, X_N) \\ &\dots \\ \frac{dn(X_N)}{dt} &= f_N(X_1, \dots, X_N) \end{aligned} \quad (1.8)$$

La structure des fonctions  $f_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) est alors déterminée par les constantes de vitesse  $k_j$  ( $j = 1, \dots, M$ ) des  $M$  réactions chimiques du réseau ainsi que par la concentration des  $X_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) espèces considérées.

La solution des ces  $N$  équations différentielles couplées donne alors la concentration de chaque espèce  $X_i$  en fonction du temps. Le caractère hautement non linéaire de ces équations fait qu'il est en général impossible de trouver une solution analytique au problème et des méthodes numériques de résolution sont alors indispensables.

Il existe différentes méthodes pour résoudre ce type de système. La section suivante donne un bref aperçu des différentes méthodes couramment utilisées dans le contexte de la modélisation astrochimique et du couplage gaz-poussières.

### 1.3.2 Aperçu des différentes approches utilisées

La méthode de résolution la plus employée est en général la méthode dite "*rate equation*". Cette méthode suppose que l'évolution du système chimique est un processus continu et déterministe. C'est à dire qu'il évolue en une fonction régulière du temps et que connaissant les conditions initiales, on peut en déduire l'état du système à n'importe quel temps du futur ou du passé.

Dans la majeure partie des cas, cette hypothèse est raisonnable considérant le grand nombre de molécules composant le système et son homogénéité. Cependant, dans certains cas, cette hypothèse peut être remise en cause et les fluctuations statistiques du

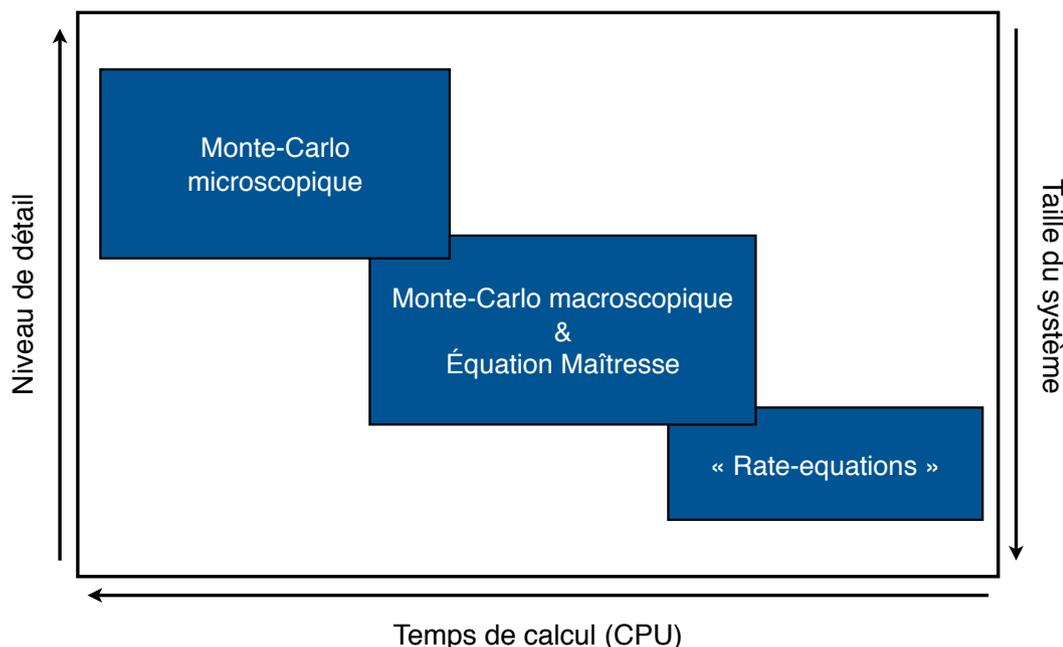


FIGURE 1.8 – Principales méthodes utilisées pour la modélisation de la chimie gaz-grain. Ce schéma est inspiré du schéma présenté dans Cuppen et al. (2013).

ystème doivent être prises en compte. C'est le cas notamment pour les réactions à la surface des grains qui, de part leur aspect discret peuvent conduire à une mauvaise modélisation par les méthodes "rate equations" (en particulier dès lors que le nombre de molécules à la surface s'approche de l'unité). Pour pallier à ces difficultés, plusieurs méthodes de résolution ont été développées. Ces méthodes permettent de mieux prendre en compte l'aspect discret de la chimie à la surface des grains et se différencient principalement par leur niveau de détail et leur complexité. Les quatre approches généralement employées sont (par ordre de niveau de détail) (Cuppen et al., 2013) :

- les méthodes "rate equation" (modifiées ou non),
- les méthodes se basant sur la résolution de l'équation maîtresse,
- les méthodes Monte-Carlo macroscopique,
- et les méthodes Monte-Carlo microscopique.

La Figure 1.8 présente un schéma comparatif de ces différentes méthodes en fonction : (1) du niveau de détail, (2) du temps de calcul CPU ainsi que (3) de la taille du système étudié. De manière générale, plus le niveau de détail est important, plus le temps de calcul est grand et plus le système pouvant être étudié est restreint.

L'avantage de la méthode dite "rate equation" est qu'elle permet d'étudier de façon relativement simple de très grands systèmes, comportant plusieurs centaines d'espèces couplées à travers plusieurs milliers de réactions (D'Hendecourt et al., 1985; Hasegawa et al., 1992). Cependant, pour les raisons citées ci-dessus, il est apparu que sous certaines conditions, il était nécessaire de modifier cette méthode pour avoir une

meilleure prise en compte des fluctuations statistiques du système (Caselli et al., 1998; Stantcheva et al., 2001; Garrod, 2008).

Les méthodes basées sur la résolution de l'équation maîtresse (Biham et al., 2001; Stantcheva et al., 2002) ainsi que les méthodes Monte-Carlo macroscopique (Tielens and Hagen, 1982; Vasyunin and Herbst, 2013a) permettent de prendre en compte l'aspect discret de la chimie de surface. Ces méthodes se basent sur l'aspect stochastique de la cinétique chimique. Celle-ci est alors traitée par la théorie des probabilités.

Les méthodes Monte-Carlo microscopique (Chang et al., 2005; Cuppen and Herbst, 2005), se basent aussi sur la théorie des probabilités pour résoudre ces types de systèmes. Contrairement aux autres méthodes, les méthodes Monte-Carlo microscopique permettent aussi de suivre l'emplacement exact des espèces à la surface des grains ainsi que leur déplacement. Dans ces modèles, la diffusion des espèces est décrite par une marche aléatoire à la surface des grains. Certains phénomènes comme le phénomène de "*back diffusion*" (qui consiste au fait qu'une espèce diffusant à la surface d'un grain puisse revisiter plusieurs fois le même site) sont alors correctement traités (c.-à-d. : contrairement aux méthodes "*rate equations*"). De part leur complexité, ces méthodes ne permettent pas d'étudier de très gros systèmes (voir Figure 1.8) mais permettent de sonder la micro-physique des processus se produisant à la surface des grains.

#### 1.3.3 Approche monocouche et multicouches

Les premiers modèles dédiés à l'étude de l'interaction gaz-poussières du milieu interstellaire se sont basés sur une approche dite monocouche de la surface (aussi appelés modèles deux phases : phase gaz et surface des grains) (Tielens and Hagen, 1982; D'Hendecourt et al., 1985; Hasegawa et al., 1992). Dans ces modèles, aucune distinction n'est faite entre les couches les plus intérieures et extérieures du manteau. Comme présenté sur le schéma de gauche de la Figure 1.9, la surface et le manteau sont considérés comme une entité unique possédant les mêmes caractéristiques pour l'adsorption, la diffusion, les réactions et la désorption.

Cette vision quelque peu simpliste a assez vite évolué et Hasegawa and Herbst (1993b) ont proposé le premier modèle où une distinction claire est faite entre la surface et le manteau qui sont considérés comme des phases distinctes. Ce modèle (appelé modèle trois phases pour la phase gaz, la surface et le manteau) considère que seule les molécules de la surface peuvent diffuser, réagir et désorber. Le manteau est considéré comme inerte et grossit par incorporation de matériel de la surface. En suivant la même approche, Taquet et al. (2012) ont développé un modèle similaire, mais en utilisant une méthode multicouches dans lequel chaque monocouche est considérée comme une entité spécifique plutôt qu'une seule et même phase (c.-à-d. : le manteau).

Cependant, basé sur de récentes études, il est apparu clair que des mécanismes de sub-surface (comme des mécanismes de photolyse par exemple) étaient à l'oeuvre dans les parties les plus internes des glaces interstellaires (Andersson and van Dishoeck, 2008; Öberg et al., 2009a). Motivé par ces études, il est alors apparu raisonnable

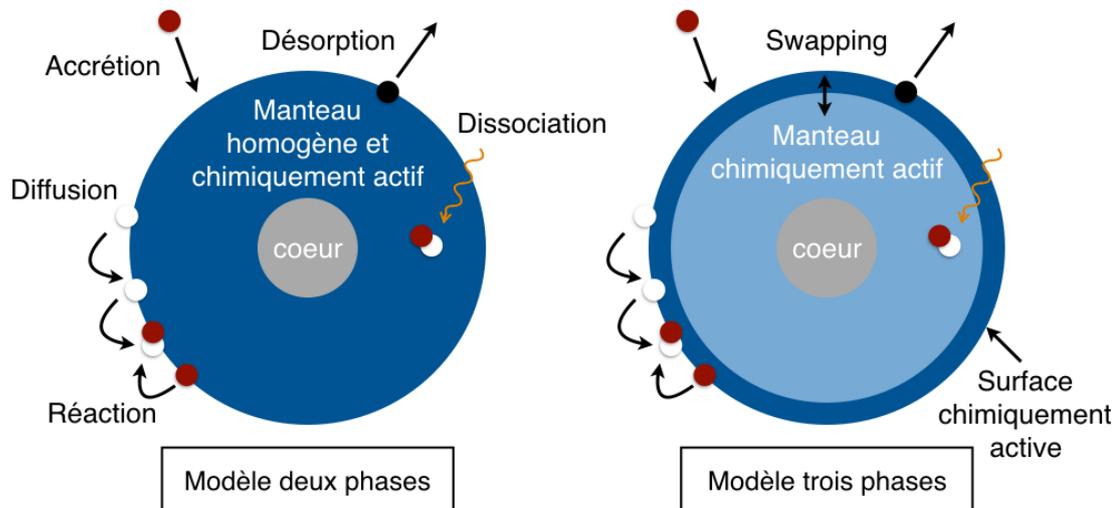


FIGURE 1.9 – Approche monocouche et multicouches de la modélisation de la chimie à la surface des grains interstellaires. Le schéma de gauche présente une illustration de la modélisation dite deux phases et le schéma de droite la modélisation dite trois phases.

de modifier le modèle de Hasegawa and Herbst (1993b) et de considérer un manteau actif chimiquement (Kalvāns and Shmeld, 2010; Garrod, 2013), comme présenté sur le schéma de droite de la Figure 1.9.

## 1.4 OBJECTIFS ET ORGANISATION DE LA THÈSE

L'objectif de cette thèse est d'étudier la composition et l'évolution de la matière interstellaire, en phase gazeuse et à la surface des grains, des phases les plus diffuses aux phases les plus denses du milieu interstellaire. Mon objectif est de répondre à des questions telles que :

- Comment les éléments chimiques se répartissent-ils entre le gaz et les grains ?
- Quels sont les processus physiques et chimiques à l'origine de la complexité moléculaire ?
- Quel est le rôle de la chimie de surface dans ce processus de complexification ?
- Quel rôle joue la dynamique à l'origine de la formation des nuages moléculaires sur leur composition ?

Pour tenter de répondre à ces questions, je développe un modèle cohérent de la chimie du milieu interstellaire, qui permette de suivre l'évolution chimique de la matière au cours de cette transition. La suite de ce manuscrit est organisée en quatre parties

principales. Le Chapitre 2 présente le modèle utilisé durant cette thèse ainsi que les différentes améliorations apportées.

Le Chapitre 3 présente l'application de ce modèle à la chimie des nuages moléculaires. Dans cette partie, je tente de comprendre quels sont les processus physiques et chimiques à l'origine de la complexité moléculaire observée dans les phases les plus denses du milieu interstellaire. J'attache une attention particulière aux processus de surface et à leur impact sur ce processus de complexification. Ce travail s'intéresse notamment à la formation des molécules organiques complexes à basse température.

Le Chapitre 4 est dédié à l'application de ce modèle pour suivre la formation des nuages moléculaires à partir du milieu diffus, de façon cohérente et continue. Pour cette étude j'utilise les résultats d'une simulation hydrodynamique qui a été conduite dans le but d'étudier la formation des nuages moléculaires à partir de la dynamique à l'échelle galactique.

Enfin, le Chapitre 5 résume les principaux résultats de cette thèse ainsi que les perspectives envisagées.



# 2

## LE MODÈLE DE CHIMIE DÉPENDANT DU TEMPS NAUTILUS

### Sommaire

---

2.1	INTRODUCTION . . . . .	47
2.2	ÉQUATIONS GÉNÉRALES DÉCRIVANT LE MODÈLE . . . . .	47
2.3	CHIMIE EN PHASE GAZEUSE . . . . .	50
2.3.1	Réactions bimoléculaires . . . . .	50
2.3.2	Dissociation et ionisation . . . . .	50
2.3.3	Écrantage de H <sub>2</sub> , CO et N <sub>2</sub> . . . . .	51
2.4	CHIMIE À LA SURFACE DES GRAINS . . . . .	52
2.4.1	Accrétion . . . . .	53
2.4.2	Diffusion de surface . . . . .	53
2.4.2.1	Diffusion thermique . . . . .	54
2.4.2.2	Diffusion par effet tunnel . . . . .	54
2.4.2.3	Énergie de diffusion . . . . .	54
2.4.3	Réactions de surface . . . . .	55
2.4.3.1	Mécanisme Langmuir-Hinshelwood . . . . .	55
2.4.3.2	Mécanisme Eley-Rideal . . . . .	56
2.4.4	Dissociation . . . . .	56
2.4.5	Mécanismes de désorption . . . . .	57
2.4.5.1	Désorption thermique . . . . .	57
2.4.5.2	Désorption par les rayons cosmiques . . . . .	57
2.4.5.3	Désorption induite par l'exothermicité des réactions de surface . . . . .	57
2.4.5.4	Photodésorption . . . . .	60

---



## 2.1 INTRODUCTION

Comme vu précédemment, plusieurs méthodes de résolution sont couramment utilisées dans le cadre de la modélisation astrochimique et du couplage gaz-poussières. Le modèle Nautilus décrit ci-dessous se base sur la méthode "*rate equation*". Il permet de calculer la concentration des espèces en fonction du temps selon un système d'équations différentielles couplées similaire à l'équation 1.7.

Ce modèle est basé sur l'approche développée par Hasegawa et al. (1992) ainsi que sur différentes évolutions/modifications apportées au sein du groupe du professeur d'Eric Herbst à l'université d'Ohio. Dès le départ, ce modèle a adopté une description deux phases de l'interaction gaz-poussières. Basé sur les considérations précédemment évoquées (voir Section 1.3.3), il m'est apparu qu'une approche multicouche était nécessaire pour la prise en compte des mécanismes de sub-surface. J'ai donc modifié ce modèle et y ai introduit une distinction entre la surface et un manteau chimiquement actif. Ce travail a donné lieu à une publication dans MNRAS (voir Ruaud et al., 2016).

La section suivante présente les équations générales décrivant le modèle trois phases présentées dans Ruaud et al. (2016). Dans ce modèle, nous considérons que la surface peut être représentée par un réseau isotrope de potentiels périodiques (matérialisant les sites d'adsorption des espèces de la phase gaz). Ces sites d'adsorption sont considérés comme étant principalement des sites de physisorption (c.-à-d. : mettant en jeu des interactions faibles de type van der Waals).

## 2.2 ÉQUATIONS GÉNÉRALES DÉCRIVANT LE MODÈLE

Les équations différentielles qui gouvernent la concentration d'une espèce  $i$ , de la phase gaz, de la surface et du manteau, dénotés comme  $n(i)$ ,  $n_s(i)$  et  $n_m(i)$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] sont respectivement :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dn(i)}{dt} \right|_{\text{tot}} &= \sum_l \sum_j k_{lj} n(l)n(j) + k_{\text{diss}}(j)n(j) + k_{\text{des}}(i)n_s(i) - k_{\text{acc}}(i)n(i) \\ &\quad - k_{\text{diss}}(i)n(i) - n(i) \sum_l k_{ij} n(j), \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{\text{tot}} &= \sum_l \sum_j k_{lj}^s n_s(l)n_s(j) + k_{\text{diss}}^s(j)n_s(j) + k_{\text{acc}}(i)n(i) + k_{\text{swap}}^m(i)n_m(i) \\ &\quad + \left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{m \rightarrow s} - n_s(i) \sum_j k_{ij}^s n_s(j) - k_{\text{des}}(i)n_s(i) - k_{\text{diss}}^s(i)n_s(i) \\ &\quad - k_{\text{swap}}^s(i)n_s(i) - \left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{s \rightarrow m}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{\text{tot}} &= \sum_l \sum_j k_{lj}^m n_m(l)n_m(j) + k_{\text{diss}}^m(j)n_m(j) + k_{\text{swap}}^m(i)n_s(i) \\ &\quad + \left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{s \rightarrow m} - n_m(i) \sum_j k_{ij}^m n_m(j) - k_{\text{diss}}^m(i)n_m(i) \\ &\quad - k_{\text{swap}}^m(i)n_m(i) - \left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{m \rightarrow s}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

$k_{ij}$ ,  $k_{ij}^s$  et  $k_{ij}^m$  [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ] représentent les taux de réaction pour les réactions entre une espèce  $i$  et  $j$  de la phase gazeuse, la surface du grain et dans le manteau respectivement.  $k_{\text{acc}}$  et  $k_{\text{des}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] sont respectivement les taux d'accrétion et d'évaporation des espèces à la surface des grains. Dans le modèle,  $k_{\text{des}}$  peut être un processus thermique et non-thermique (voir Section 2.4).  $k_{\text{diss}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] rassemble les taux de dissociation par (1) les rayons cosmiques, (2) les photons UV générés par les rayons cosmiques et (3) les photons UV du champ de rayonnement interstellaire moyen.  $k_{\text{swap}}^s$  et  $k_{\text{swap}}^m$  [ $\text{s}^{-1}$ ] sont respectivement les taux d'échange entre une molécule de la surface et du manteau et *vice versa*.  $dn_s(i)/dt|_{s \rightarrow m}$  et  $dn_m(i)/dt|_{m \rightarrow s}$  sont reliés au taux de transfert d'une  $i$  de la surface vers le manteau et inversement. Ces expressions sont calculées par :

$$\left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{s \rightarrow m} = \alpha_{\text{gain}} \frac{n_s(i)}{n_{s,\text{tot}}} \frac{dn_{s,\text{gain}}}{dt}, \quad (2.4)$$

et

$$\left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{m \rightarrow s} = \alpha_{\text{loss}} \frac{n_m(i)}{n_{m,\text{tot}}} \frac{dn_{s,\text{loss}}}{dt}, \quad (2.5)$$

où  $dn_{s,\text{gain}}/dt$  et  $dn_{s,\text{loss}}/dt$  sont les taux globaux de gain et de perte à la surface du grain respectivement. Ces taux sont donnés :

$$\frac{dn_{s,\text{gain}}}{dt} = \sum_i \left[ \sum_l \sum_j k_{lj}^s n_s(l) n_s(j) + k_{\text{diss}}^s(j) n_s(j) + k_{\text{acc}}(i) n(i) \right], \quad (2.6)$$

$$\frac{dn_{s,\text{loss}}}{dt} = \sum_i \left[ n_s(i) \sum_j k_{ij}^s n_s(j) + k_{\text{des}}(i) n_s(i) + k_{\text{diss}}^s(i) n_s(i) \right]. \quad (2.7)$$

D'après ces équations, il vient alors que la somme  $dn_{s,\text{gain}}/dt$  et  $dn_{s,\text{loss}}/dt$  représente le taux total de variation de concentration des espèces à la surface du grain. Cette somme est donc  $> 0$  dans le cas où l'accrétion d'espèces de la phase gazeuse à la surface domine et  $< 0$  dans le cas où la désorption l'emporte.

En utilisant cette notation, il est alors possible d'écrire que le nombre de particules d'espèce  $i$  présentes à la surface est donné par  $N_s(i) = n_s(i)/n_{\text{dust}}$ , où  $n_s(i)$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] est la concentration de surface de l'espèce  $i$  et  $n_{\text{dust}}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] la concentration des grains.  $\alpha_{\text{gain}}$  and  $\alpha_{\text{loss}}$  sont définis comme (voir [Garrod and Pauly, 2011](#))

$$\alpha_{\text{gain}} = \frac{\sum_i N_s(i)}{\beta N_{\text{site}}} \quad (2.8)$$

et

$$\alpha_{\text{loss}} = \begin{cases} \frac{\sum_i N_m(i)}{\sum_i N_s(i)}, & \text{si } \sum_i N_m(i) < \sum_i N_s(i) \\ 1, & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.9)$$

où  $N_{\text{site}}$  est le nombre total de sites à la surface des grains.  $\beta$  est utilisé pour fixer le nombre de monocouches actives à la surface. Ce paramètre est pris égal à  $\beta = 2$  comme suggéré par [Fayolle et al. \(2011b\)](#) pour prendre en compte la non uniformité de la surface.

Puisque  $dn_s(i)/dt|_{s \rightarrow m}$  et  $dn_m(i)/dt|_{m \rightarrow s}$  sont reliés au taux total de variation de concentration des espèces à la surface du grain, ces termes ne représentent pas un déplacement physique de matériel entre la surface et le manteau. Le déplacement réel des espèces entre les espèces du manteau et de la surface sont pris en compte avec les termes  $k_{\text{swap}}^s$  et  $k_{\text{swap}}^m$  [ $\text{s}^{-1}$ ]. Ces termes prennent en compte le fait que lorsque des espèces du manteau ou de la surface sont à l'interface entre ces deux phases, elles peuvent échanger leur place avec une espèce de l'autre phase.

Comme discuté par [Garrod \(2013\)](#), la construction de  $k_{\text{swap}}^s$  et  $k_{\text{swap}}^m$  requiert que ces taux ne produisent aucun transfert global d'une phase à l'autre. Dans le modèle, cette condition est satisfaite en calculant tout d'abord le taux d'échange entre les espèces du

manteau et de la surface :

$$k_{\text{swap}}^m(i) = \begin{cases} \frac{1}{t_{\text{hop}}^m(i)} [\text{s}^{-1}] & \text{si } N_{\text{lay},m} < 1 \\ \frac{1}{t_{\text{hop}}^m(i)N_{\text{lay},m}} [\text{s}^{-1}] & \text{si } N_{\text{lay},m} > 1 \end{cases} \quad (2.10)$$

où  $N_{\text{lay},m} = \sum_i N_m(i)/N_{\text{site}}$  est le nombre de monocouches qui constituent le manteau et  $t_{\text{hop}}^m(i) = \nu(i)^{-1} \exp(E_{\text{diff}}^m(i)/T_{\text{dust}})$  le temps de diffusion thermique entre deux sites. Le taux d'échange entre la surface et le manteau est ensuite calculé de telle sorte que la condition principale soit satisfaite, et est donné par :

$$k_{\text{swap}}^s(i) = \frac{\sum_j k_{\text{swap}}^m(j)n_m(j)}{n_{s,\text{tot}}} [\text{s}^{-1}]. \quad (2.11)$$

## 2.3 CHIMIE EN PHASE GAZEUSE

### 2.3.1 Réactions bimoléculaires

Pour les réactions en phase gazeuse entre une espèce  $i$  et  $j$ , la constante de vitesse  $k$  (définie précédemment dans l'équation 1.6) est reliée à la température  $T_{\text{gaz}}$  par la loi d'Arrhénus :

$$k_{ij} = \alpha_{ij} \exp\left(\frac{-E_{A,ij}}{T_{\text{gaz}}}\right) \quad (2.12)$$

où  $\alpha_{ij}$  est le facteur pré-exponentiel (aussi appelé facteur de fréquence et de même dimension que  $k_{ij}$ ), et  $E_{A,ij}$  [K] l'énergie d'activation de la réaction.

L'énergie d'activation  $E_{A,ij}$  est l'énergie à apporter au système pour que la réaction s'effectue. Ainsi, seules les collisions mettant en jeu une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel de la réaction sont efficaces, et permettent de franchir la barrière d'activation. La loi d'Arrhénus n'est cependant valide que sur un certain intervalle de température. Il est courant de modifier (ou d'ajuster) cette loi pour certaines réactions afin de couvrir une plus large gamme de températures (c.-à-d. : certains comportements à basse température notamment). Cette loi d'Arrhénus modifiée, aussi appelée loi d'Arrhénus-Kooij prend la forme :

$$k_{ij} = \alpha_{ij} \left(\frac{T_{\text{gaz}}}{300\text{K}}\right)^\beta \exp\left(\frac{-E_{A,ij}}{T_{\text{gaz}}}\right) \quad (2.13)$$

### 2.3.2 Dissociation et ionisation

Deux types de mécanismes sont à l'oeuvre pour la dissociation et l'ionisation des éléments du gaz :

- les réactions induites par interaction direct des molécules du gaz avec les rayons cosmiques,
- les réactions induites par l'interaction avec les photons UV du champ de rayonnement interstellaire moyen et/ou induit par les rayons cosmiques (Prasad and Tarafdar, 1983).

Le taux d'ionisation et/ou photodissociation par les rayons cosmiques est calculé par la relation :

$$k_{\text{diss}}(i) = \alpha_i \zeta_{\text{H}_2} \frac{1}{(1 - \omega)} \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)} [\text{s}^{-1}] \quad (2.14)$$

où  $\zeta_{\text{H}_2}$  est le taux d'ionisation par les rayons cosmiques et  $\omega$  l'albedo du grain (pris comme étant égale à 0.5, voir Wakelam et al., 2012).

Le taux d'ionisation et/ou photodissociation par les photons UV du champ de rayonnement interstellaire moyen est quant à lui calculé par :

$$k_{\text{diss}}(i) = \alpha_i \chi \exp(-\beta_i A_V) [\text{s}^{-1}], \quad (2.15)$$

où  $\chi$  est le facteur d'échelle défini à l'équation 1.1 pour le champ de rayonnement. Le terme  $\exp(-\beta_i A_V)$  prend en compte l'atténuation du champ de rayonnement par les poussières.

### 2.3.3 Écrantage de H<sub>2</sub>, CO et N<sub>2</sub>

Comme défini dans l'équation 2.15, la principale voie d'écrantage du flux dissociant/ionisant UV est due à l'absorption par les poussières. Cependant, pour certaines molécules telles que H<sub>2</sub>, CO et N<sub>2</sub>, le mécanisme d'écrantage du flux ionisant est principalement induit par la molécule elle-même. En effet, pour ces molécules, le mécanisme de photodissociation est un mécanisme indirect. Il est induit par l'absorption d'un photon UV causant une transition de la molécule vers un état électronique excité. Celle-ci peut alors se dissocier par désexcitation sur un niveau continu supérieur à l'énergie de dissociation de la molécule. Le résultat est donc que la dissociation ne se produit pas par l'absorption du rayonnement UV, par un continuum mais à une longueur d'onde déterminée. Pour ces molécules, chaque dissociation provoque donc un appauvrissement en photons pouvant conduire à la dissociation. Cela permet donc de protéger la molécule de même espèce suivante (c.-à-d. : la moins exposée au flux ionisant). Dans certains cas, les bandes d'absorption dans l'UV d'une espèce peuvent coïncider avec les bandes d'absorption d'une autre espèce. Cela entraîne donc que l'absorption d'un photon UV par l'une des espèces permet à l'autre de se protéger du flux ionisant. On parle dans ce cas d'écrantage mutuel.

Ces mécanismes d'écrantage sont pris en compte dans le modèle et viennent initialement de Lee et al. (1996) pour H<sub>2</sub> et CO. Visser et al. (2009) et Li et al. (2013) ont récemment publié de nouvelles données pour la photodissociation de CO et N<sub>2</sub> que j'ai ajouté au modèle. La Figure 2.1 présente les facteurs d'atténuation du taux de photo-

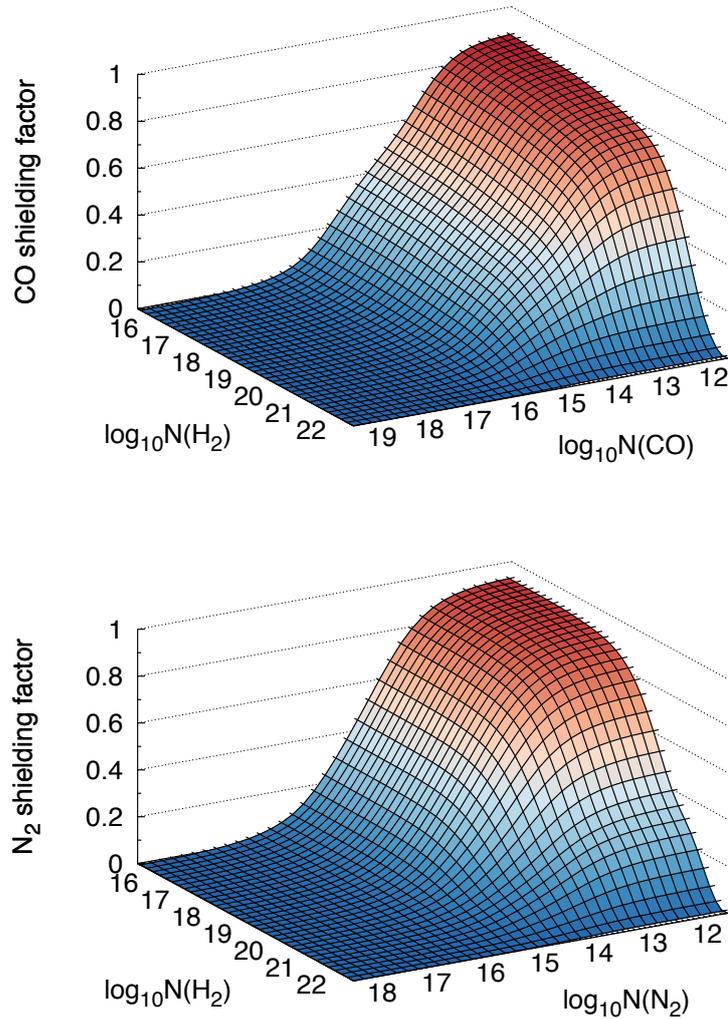


FIGURE 2.1 – Facteur d’atténuation du taux de photodissociation de CO et  $\text{N}_2$  en fonction de  $N(\text{H}_2)$ ,  $N(\text{CO})$  et  $N(\text{N}_2)$  respectivement. Pour  $\text{N}_2$  le facteur d’atténuation a été calculé pour  $N(\text{H})=10^{20} \text{ cm}^{-2}$ .

dissociation de CO et  $\text{N}_2$  en fonction de  $N(\text{H}_2)$ ,  $N(\text{CO})$  et  $N(\text{N}_2)$  respectivement. Dans le cas de  $\text{N}_2$  le facteur d’atténuation correspond aux valeurs calculées en considérant une colonne densité  $N(\text{H})=10^{20} \text{ cm}^{-2}$ .

## 2.4 CHIMIE À LA SURFACE DES GRAINS

### 2.4.1 Accrétion

Le taux d'accrétion d'une espèce  $i$  à la surface d'un grain est donné par (Hasegawa et al., 1992) :

$$k_{\text{acc}}(i) = \sigma_{\text{dust}} n_{\text{dust}} S(T_{\text{gaz}}) \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T_{\text{gaz}}}{\pi m(i)}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (2.16)$$

où  $m(i)$  est la masse de l'espèce et  $\sigma_{\text{dust}} = \pi r_{\text{dust}}^2$  est la section efficace géométrique du grain de rayon  $r_{\text{dust}}$ .  $S(T_{\text{gaz}})$  est le coefficient de collage qui définit la probabilité que l'espèce adsorbée reste collée à la surface du grain après la collision. Nous considérons que ce coefficient de collage est égal à 1 pour toutes les espèces sauf H et H<sub>2</sub> pour lesquelles nous utilisons les prescriptions dérivées expérimentalement par Matar et al. (2010) et Chaabouni et al. (2012). D'après ces études, la probabilité d'adsorption de H et H<sub>2</sub> à la surface des grains est donnée par :

$$S(T_{\text{gaz}}) = S_0 \frac{1 + 2.5T_{\text{gaz}}/T_{\text{gaz},0}}{(1 + T_{\text{gaz}}/T_{\text{gaz},0})^{2.5}} \quad (2.17)$$

Pour l'adsorption de H,  $S_0$  est égale à 1.0 et  $T_{\text{gaz},0} = 25$  et 52K sur un grain nu et sur une glace d'eau respectivement. Pour H<sub>2</sub>,  $S_0 = 0.95$  et  $T_{\text{gaz},0} = 56$ K pour un grain nu. Pour les surfaces d'eau,  $S_0 = 0.76$  et  $T_{\text{gaz},0} = 87$ K. Puisque les valeurs de  $S_0$  et  $T_{\text{gaz},0}$  sont dépendantes de la nature des grains (c.-à-d. : grains nu *vs.* glaces d'eau) le coefficient de collage est calculé en faisant intervenir une combinaison linéaire de ces deux cas en fonction de la couverture à la surface des grains. De cette façon, la probabilité d'adsorption est calculée par :

$$S(T_{\text{gaz}}) = \begin{cases} (1 - N_{\text{lay}})S_{\text{bare}}(T_{\text{gaz}}) + N_{\text{lay}}S_{\text{ice}}(T_{\text{gaz}}), & \text{si } N_{\text{lay}} \leq 1 \\ S_{\text{ice}}(T_{\text{gaz}}), & \text{sinon,} \end{cases} \quad (2.18)$$

où  $S_{\text{bare}}$  et  $S_{\text{ice}}$  sont respectivement les coefficients de collage sur les grains nu et les glaces d'eau.

### 2.4.2 Diffusion de surface

Pour pouvoir réagir, les espèces adsorbées à la surface des grains doivent être mobiles<sup>1</sup>. Deux types de diffusion peuvent être à l'oeuvre à la surface des grains : la diffusion dite thermique et la diffusion par effet tunnel.

---

1. Comme nous le verrons par la suite cette condition n'est pas nécessaire dans le cas de réactions type Eley-Rideal. Elle est cependant très importante dans le cas des réactions Langmuir-Hinshelwood que nous définirons aussi par la suite.

### 2.4.2.1 Diffusion thermique

Le temps typique de passage d'un site de physisorption à un site voisin par effet thermique est donné par :

$$t_{\text{hop}}(i) = \nu(i)^{-1} \exp\left(\frac{E_{\text{diff}}(i)}{T_{\text{dust}}}\right) \quad (2.19)$$

Nous nous servons de ce temps pour calculer un temps de diffusion thermique donné par :

$$t_{\text{diff}}(i) = N_{\text{site}} t_{\text{hop}}(i) \quad (2.20)$$

qui donne le temps nécessaire pour effectuer  $N$  sauts à la surface du grains avec  $N$  égale au nombre de sites du grain<sup>2</sup>.

### 2.4.2.2 Diffusion par effet tunnel

Dans le cas où la température à la surface des grains n'est pas suffisante pour que l'espèce puisse passer la barrière de potentiel qui sépare deux sites par diffusion thermique, la diffusion peut se faire par effet tunnel. L'effet tunnel désigne la propriété que possède un objet quantique (ici la molécule) à franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à celle de la barrière.

L'échelle de temps correspondant à ce processus est calculée par la partie exponentielle de la probabilité de franchir par effet tunnel une barrière rectangulaire d'épaisseur  $a$  et est donnée par :

$$t_{\text{tunnel}}(i) = \nu(i)^{-1} \exp\left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(i)E_{\text{diff}}(i)}\right), \quad (2.21)$$

avec  $a \simeq 1\text{\AA}$ ,  $\hbar = h/2\pi$  où  $h$  est la constante de Planck. Le temps caractéristique de diffusion correspondant est alors défini comme dans l'équation 2.20.

### 2.4.2.3 Énergie de diffusion

Les énergies de diffusion (équivalente à l'énergie nécessaire pour passer d'un site à un autre) sont peu contraintes et il est d'usage de les définir en considérant un rapport  $E_{\text{diff}}/E_{\text{des}}$  constant pour toutes les espèces. En ajustant les courbes TPD<sup>3</sup> obtenues expérimentalement pour la formation de  $\text{H}_2$  à la surface des grains, Katz et al. (1999) et Perets et al. (2005) ont déterminé que ce rapport était de l'ordre de 0.77 sur du carbone amorphe et 0.85 sur de la glace d'eau amorphe pour l'hydrogène atomique. Al-Halabi and van Dishoeck (2007) obtiennent eux un rapport théorique de l'ordre de 0.35. En

2. Il est important de voir ici que ce temps ne correspond pas au temps nécessaire pour scanner l'entièreté des sites du grain.

3. Les expériences TPD, pour *Temperature-Programmed Desorption*, sont des techniques d'études des espèces adsorbées à la surface de solides qui consistent à chauffer progressivement un échantillon afin d'observer la désorption des molécules qui y sont adsorbées.

considérant une énergie d'adsorption de H égale à  $E_{\text{des}} = 650$  K sur la glace d'eau (Al-Halabi and van Dishoeck, 2007), Hama et al. (2012) obtiennent un rapport compris entre 0.3 et 0.5 (cet intervalle est dû à la coexistence de plusieurs sites d'adsorption dont la profondeur varie). Récemment, Karssemeijer and Cuppen (2014), ont étudié ce rapport pour CO et CO<sub>2</sub> sur de la glace d'eau cristalline. Cette étude, réalisée avec un modèle Monte-Carlo *off-lattice*<sup>4</sup>, a montré que ce rapport est en moyenne de l'ordre de 0.3 pour CO et 0.4 pour CO<sub>2</sub>.

De plus, le fait que nous considérons un manteau chimiquement actif requiert d'avoir une énergie de diffusion pour les espèces qui le compose. Pour cela, basé sur les récents travaux théoriques de Ghesquière et al. (2015), nous considérons que la diffusion dans le manteau est contrôlée par l'auto-diffusion de la glace d'eau. Ainsi, pour les espèces du manteau ayant une énergie  $E_{\text{diff}}^m(i) < E_{\text{diff}}^m(\text{H}_2\text{O})$ , nous considérons que leur énergie de diffusion est égale à  $E_{\text{diff}}^m(\text{H}_2\text{O})$ .

### 2.4.3 Réactions de surface

#### 2.4.3.1 Mécanisme Langmuir-Hinshelwood

Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood considère que la réaction se déroule en plusieurs étapes. Ces étapes peuvent être décomposées en :

1. l'adsorption des deux réactifs à la surface des grains,
2. diffusion de l'un des (ou des deux) réactifs à la surface,
3. rencontre et possiblement réaction lorsque les deux réactifs sont suffisamment proches (c.-à-d. : sur le même site d'adsorption).

Ce mécanisme est dit diffusif car, il nécessite que l'un au moins des deux réactifs diffuse à la surface du grain. Le taux de réaction à la surface des grains pour ce mécanisme est calculé par :

$$k_{ij}^x = \kappa_{ij} \left( \frac{1}{t_{\text{hop}}^x(i)} + \frac{1}{t_{\text{hop}}^x(j)} \right) \frac{1}{N_{\text{site}} n_{\text{dust}}} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}], \quad (2.22)$$

où  $x = s$  ou  $m$  suivant que la réaction se passe entre deux espèces de la surface ou du manteau respectivement. Pour les réactions dans le manteau, nous divisons  $k_{ij}^x$  par le nombre de monocouches qui constituent le manteau  $N_{\text{lay}}$ , considérant que le temps de diffusion dans le manteau augmente en augmentant la taille du manteau.

$\kappa_{ij}$  est un terme d'efficacité pour la réaction (c.-à-d. : lorsque les deux espèces sont sur le même site d'adsorption). Ce paramètre est pris comme étant égal à 1 lorsque la réaction n'a pas de barrière. C'est à dire que si les deux espèces se retrouvent dans le même puit de potentiel, alors la probabilité qu'elles réagissent est égale à 1 en l'absence de barrière d'activation. Pour les réactions avec barrière d'activation, nous calculons

4. Dans ces simulations, les particules ne sont pas cantonnées sur une grille mais peuvent se déplacer librement dans l'espace. Ces méthodes Monte-Carlo sont très gourmandes en ressources de calculs mais permettent une meilleure modélisation des processus micro-physiques.

$\kappa_{ij}$  comme le résultat de la compétition entre la probabilité que l'un des réactants franchisse la barrière d'activation de la réaction (thermiquement ou par effet tunnel) à la probabilité que l'un d'eux quitte le site d'adsorption avant que la réaction ne prenne place (c.-à-d. : par diffusion thermique ou dû à l'évaporation de l'un des réactants).  $\kappa_{ij}$  est alors donné par la relation (Chang et al., 2007; Garrod and Pauly, 2011) :

$$\kappa_{ij} = \frac{v_{ij}\kappa_{ij}^*}{v_{ij}\kappa_{ij}^* + k_{\text{hop}}^x(i) + k_{\text{evap}}(i) + k_{\text{hop}}^x(j) + k_{\text{evap}}(j)}, \quad (2.23)$$

où  $\kappa_{ij}^* = \exp(-E_{A,ij}/T_{\text{dust}})$  ou  $\kappa_{ij}^* = \exp[-2(a/\hbar)(2\mu E_{A,ij})^{1/2}]$  suivant que l'on considère le franchissement de la barrière thermiquement ou par effet tunnel respectivement<sup>5</sup>. Dans cette dernière expression,  $\mu$  est la masse réduite du système et est donnée par :

$$\mu = \frac{m(i)m(j)}{m(i) + m(j)}. \quad (2.24)$$

Le fait de prendre en compte ou non cette compétition affecte beaucoup les résultats. Ce point sera discuté au Chapitre 3.

#### 2.4.3.2 Mécanisme Eley-Rideal

Bien que dans le modèle la majeure partie des réactions à la surface des grains soient traitées par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood, le mécanisme Eley-Rideal peut jouer un rôle important (ce point sera discuté dans le Chapitre 3 de ce manuscrit). Le mécanisme Eley-Rideal peut se décomposer en :

1. adsorption de l'un des réactants à la surface du grain,
2. collision de l'une des espèces du gaz avec l'espèce pré-adsorbée (ne suppose aucune adsorption),
3. réaction possible des deux réactants et formation d'une nouvelle molécule.

Ce mécanisme n'est donc possible qu'à la surface des grains, c'est-à-dire là où les espèces adsorbées sont en interaction directe avec les espèces du gaz. Le taux de réaction pour ce mécanisme est calculé par (en considérant ici que la réaction ne possède pas de barrière d'activation) :

$$k_{ij}^s = \frac{k_{\text{acc}}(i)}{n_{s,\text{tot}}}. \quad (2.25)$$

#### 2.4.4 Dissociation

Les taux de dissociation des espèces de la phase solide par les photons UV du champ de rayonnement interstellaire moyen et/ou induit par les rayons cosmiques sont calculés de manière équivalente à celles du gaz (voir paragraphe 2.3.2). Considérant la faible probabilité d'absorption de chaque monocouche (Andersson and van

5.  $a$  est l'épaisseur de la barrière pour la réaction et est prise comme étant égale à  $a = 1 \text{ \AA}$ .

Dishoeck, 2008, donnent  $P_{\text{abs}} \approx 0.007 \text{ photons.ML}^{-1}$  pour une glace d'eau), nous considérons que les photons peuvent dissocier le manteau en profondeur (c.-à-d. : jusqu'à l'interface entre le manteau et le coeur du grain). Cette hypothèse est raisonnable considérant que dans les modèles l'épaisseur totale du manteau est environ égale à 100 ML et donc que seul  $\sim 0.7\%$  des photons impactants la surface sont absorbés avant d'atteindre le coeur du grain.

### 2.4.5 Mécanismes de désorption

#### 2.4.5.1 Désorption thermique

Le taux de désorption thermique d'une espèce  $i$  adsorbée à la surface d'un grain est calculé par :

$$k_{\text{des,th}}(i) = \nu(i) \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}(i)}{T_{\text{dust}}}\right) \quad (2.26)$$

où  $E_{\text{des}}(i)$  [K] est l'énergie d'adsorption de l'espèce à la surface et  $T_{\text{dust}}$  [K] la température du grain.  $\nu(i)$  est la fréquence caractéristique de vibration de l'espèce et s'écrit :

$$\nu(i) = \sqrt{\frac{2n_{\text{surf}}E_{\text{des}}(i)}{\pi^2 m(i)}} \quad (2.27)$$

avec  $n_{\text{surf}}$  la densité de surface de sites sur un grain.

#### 2.4.5.2 Désorption par les rayons cosmiques

Les rayons cosmiques, en interagissant avec les grains, peuvent induire un chauffage ponctuel du grain et provoquer la désorption des espèces de la surface vers la phase gazeuse (Leger et al., 1985). Le taux de désorption causé par l'impact d'un rayon cosmique sur un grain est calculé par le produit de la fraction de temps que passe le grain à la température due à l'impact, par le taux d'évaporation thermique à cette température (Hasegawa and Herbst, 1993a). Leger et al. (1985) ont montré qu'en moyenne, l'impact d'un rayon cosmique avec un grain permettait de chauffer le grain à une température  $T_{\text{dust}} \sim 70\text{K}$ . Ainsi, en suivant Hasegawa and Herbst (1993a) le taux d'évaporation causé par l'impact d'un rayon cosmique est donné par :

$$k_{\text{des,crd}}(i) = f(T_{\text{dust}} = 70\text{K})k_{\text{des,th}}(i, T_{\text{dust}} = 70\text{K}) \quad (2.28)$$

#### 2.4.5.3 Désorption induite par l'exothermicité des réactions de surface

L'idée de ce mécanisme de désorption est d'utiliser une partie de l'exothermicité des réactions de surface pour faire désorber les produits à leur formation. Ce mécanisme n'étant pas très bien connu, beaucoup d'incertitudes quant à son efficacité y sont attachées. Garrod et al. (2007) ont proposé un formalisme pour traiter ce type de mécanisme. En suivant cette approche, la fraction  $f$  de réactions qui se traduisent par

la désorption du produit nouvellement formé est calculée en modélisant la compétition entre le taux de désorption de l'espèce et le taux de dissipation de l'énergie par le grain :

$$f = \frac{\nu(i)P}{\nu_{\text{dust}} + \nu(i)P} = \frac{aP}{1 + aP} \quad (2.29)$$

où  $a = \nu(i)/\nu_{\text{dust}}$ , est le rapport entre la fréquence caractéristique de l'espèce formée  $i$  et la fréquence à laquelle l'énergie est dissipée par le grain.  $P$  donne la probabilité que l'espèce désorbe à sa formation et suit la théorie de Rice-Ramsperger-Kessel :

$$P = \left(1 - \frac{E_{\text{des}}(i)}{\Delta E_{\text{exo}}}\right)^{3N_{\text{atoms}}-6} \quad (2.30)$$

avec  $\Delta E_{\text{exo}}$  l'énergie libérée par la réaction et  $N_{\text{atoms}}$  ( $N_{\text{atoms}} \geq 2$ ), le nombre d'atomes composant la molécule formée. Le paramètre  $a$  défini dans l'équation 2.29 sert à fixer l'efficacité de ce processus et est généralement considéré comme variant entre 0 (c.-à-d. : pas de désorption chimique) et 0.1 (c.-à-d. : efficacité importante) (Garrod et al., 2007).

Quelques études expérimentales ont toutefois montré que ce processus était très dépendant de la surface ainsi que de l'épaisseur du manteau (Minissale and Dulieu, 2014; Minissale et al., 2016). La Figure 2.2 (tirée de Minissale et al., 2016) présente l'efficacité de la désorption chimique mesurée pour la formation de  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$  par déposition de  $\text{O}$  (85%) et  $\text{O}_2$  (15%) sur trois types de surfaces : (1) une surface de silicate, (2) une de graphite et (3) une surface composée de glace d'eau<sup>6</sup>. Dans chaque expérience, la totalité des atomes déposés sont consommés par le système. Les expériences notées "surface vs. dose" correspondent au cas où la température de la surface est gardée constante (c.-à-d. : à 10K) et le temps de déposition varie. Les expériences notées "surface vs.  $T_s$ " sont quant à elles des expériences où la température de la surface a été variée. Dans cette expérience, l'efficacité de la désorption chimique a été mesurée en comparant la quantité de réactifs déposés à la quantité de produits récoltés après désorption de la surface par TPD.

Sur la Figure 2.2, le point A correspond à une expérience où la quasi-totalité du  $\text{O}/\text{O}_2$  déposé a été transformé en  $\text{O}_3$ . Cela correspond à une expérience où la température de la surface est suffisamment importante pour que toutes les molécules soient mobiles à la surface et conduisent à la formation de l'ozone. Le point B correspond quant à lui à une expérience où  $\simeq 80\%$  des produits désorbés sont sous forme de  $\text{O}_2$ . Cela correspond cette fois-ci au cas où la température et la couverture sont faibles. Dans ces conditions, la réaction  $\text{O}+\text{O}$  domine la réaction  $\text{O}+\text{O}_2$ . La ligne en trait plein (c.-à-d. : entre les coordonnées [0,1] et [1,0]) correspond au cas où la fraction de  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$  récoltés par TPD est égale à 1, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de désorption chimique lors de la déposition. Au contraire, la ligne marquée du point C correspond à un cas

6. Contrairement à d'autres systèmes, le système de l'oxygène est relativement simple puisqu'il ne compte que deux réactions efficaces :  $\text{O}+\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  et  $\text{O}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ , ce qui rend l'étude beaucoup plus simple.

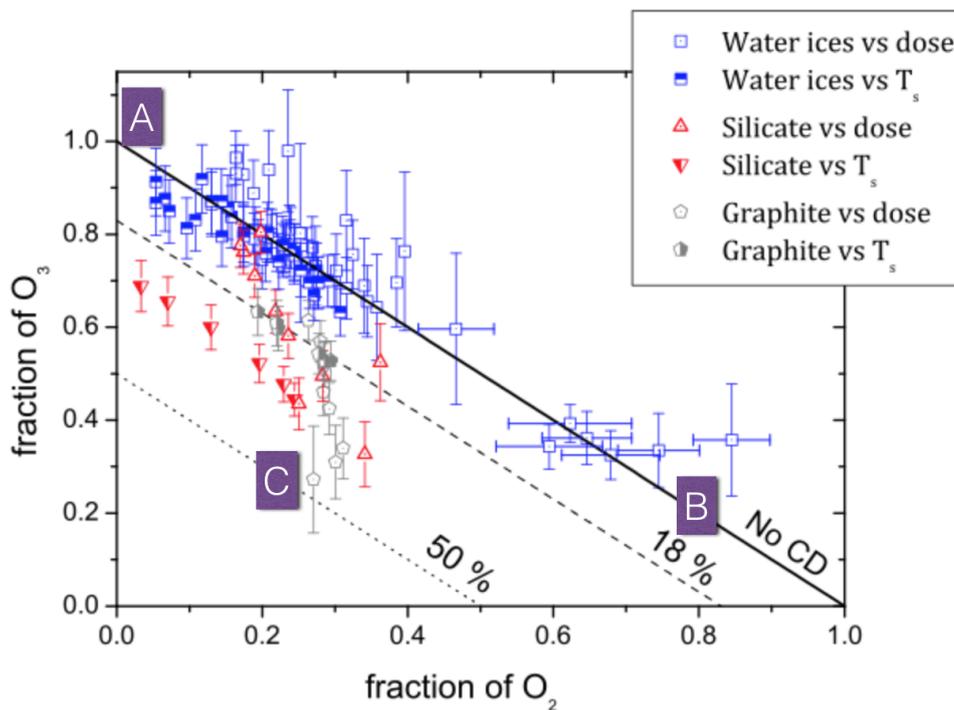


FIGURE 2.2 – Efficacité de la désorption chimique mesurée pour le système de l'oxygène sur trois types de surfaces : (1) une surface de silicate, (2) une de graphite et (3) une surface composée de glace d'eau. Ces points présentent la fraction de O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> obtenus après déposition de O (85%) et O<sub>2</sub> (15%) et désorption par TPD en faisant varier le temps de déposition et la température de la surface. Cette Figure est tirée de Minissale et al. (2016).

où  $\approx 50\%$  de la quantité de réactifs déposés est manquante lors de la TPD. Cela signifie donc que  $\approx 50\%$  des produits ont été désorbés par désorption chimique lors de la déposition.

Comme on peut le voir, le mécanisme de désorption chimique pour ce système est relativement inefficace lorsque le substrat est composé de glace d'eau. Cependant, pour les surfaces de silicate et de graphite (s'apparentant ici à la surface d'un grain nu) l'efficacité mesurée de la désorption est relativement importante et comprise entre  $\sim 20$  et  $\sim 50\%$  selon la couverture. [Minissale and Dulieu \(2014\)](#) ont montré que pour ce système, l'efficacité de la désorption chimique décroît linéairement avec le taux de couverture de la surface. Ils expliquent ce phénomène en disant que la présence d'une molécule pré-adsorbée peut possiblement augmenter la probabilité que la molécule nouvellement formée dissipe son excès d'énergie. Ceci tend donc à réduire l'efficacité de la désorption chimique lorsque la couverture augmente.

[Minissale et al. \(2016\)](#) ont mesuré l'efficacité de la désorption chimique pour plus de dix systèmes et proposent un nouveau formalisme (différent de celui de [Garrod et al., 2007](#)) pour calculer la fraction de molécules désorbées par désorption chimique. Ces auteurs considèrent que l'efficacité de la désorption chimique ne dépend que de quatre paramètres : (1) le nombre de degrés de libertés de l'espèce formée  $N_{\text{free}} = 3 \times N_{\text{atoms}}$ , (2) l'énergie totale libérée par la réaction  $\Delta E_{\text{exo}}$ , (3) la fraction  $\epsilon$  d'énergie  $\Delta H_R$  transférée en translation, causant ainsi la désorption du produit et (4) l'énergie de collage  $E_{\text{des}}$  de l'espèce formée.  $f$  se calcule alors comme :

$$f = \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{exo}}}{\epsilon \Delta H_R / N_{\text{free}}}\right) \quad (2.31)$$

L'efficacité ainsi calculée semble donner des résultats en relativement bon accord avec les efficacités mesurées (voir la Table 1 de [Minissale et al., 2016](#)).

Les deux prescriptions sont présentes dans le modèle mais seule la prescription de [Garrod et al. \(2007\)](#) est utilisée dans la suite. La prescription de [Minissale et al. \(2016\)](#) étant relativement récente, une étude approfondie est nécessaire. Cette étude est en cours et donnera lieu à une publication dans MNRAS ([Wakelam et al., in prep](#)).

#### 2.4.5.4 Photodésorption

La photodésorption désigne le processus qui cause la désorption d'une molécule de la surface vers la phase gazeuse à la suite de l'absorption d'un photon UV par la surface (dans une épaisseur inférieure aux 2-5 premières monocouches). Ce mécanisme de désorption non thermique est souvent invoqué pour expliquer les abondances élevées de certaines molécules complexes dans des régions où le rayonnement UV (de l'ISRF ou causé par l'interaction des rayons cosmiques avec le gaz) est suffisamment important. C'est notamment le cas dans certaines régions PDR ([Guzmán et al., 2013](#)) ainsi que dans certains coeurs pré-stellaires ([Vastel et al., 2014](#)) où les quantités importantes de méthanol observées ne sont pas bien reproduites par les modèles. Ce mécanisme

est aussi invoqué dans les disques protoplanétaires pour expliquer l'abondance observée de  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Öberg et al., 2015). Cependant, tout comme la désorption chimique, la micro-physique et donc l'efficacité de ce mécanisme n'est pas très bien connue.

Au cours des dernières années, un certain nombre d'études expérimentales ont permis d'acquérir beaucoup de données sur ce processus. Ces expériences, principalement basées sur l'irradiation UV (dans la majeure partie des cas en utilisant des lampes à décharge d'hydrogène) de glaces pures ont permis de fournir des efficacités pour ce processus pour chacune de ces glaces. Cela a notamment permis de mesurer son efficacité sur des glaces de CO (Öberg et al., 2007; Muñoz Caro et al., 2010),  $\text{H}_2\text{O}$  (Öberg et al., 2009b),  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  (Öberg et al., 2009c; Yuan and Yates, 2013) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Öberg et al., 2009a). Ces données ont fourni une information utile pour les modèles astrochimiques quoique partielle au vu du manque de compréhension du mécanisme lui-même ainsi que de certaines divergences d'une étude à l'autre.

Plus récemment, des expériences dépendantes de la longueur d'onde du rayonnement UV incident ont permis de lever quelque peu ce voile et de fournir des informations importantes sur la micro-physique de ce mécanisme. Ces expériences ont été réalisées sur des glaces pures et mixées de : CO (Fayolle et al., 2011a; Bertin et al., 2012, 2013),  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  (Fayolle et al., 2013) et  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Bertin et al., 2016).

La Figure 2.3, tirée de Bertin et al. (2013), illustre bien la complexité de ce mécanisme ainsi que les problèmes liés à l'utilisation de taux de photodésorption spécifiques à chaque espèce chimique. Cette figure présente le taux de photodésorption mesurés lors de trois expériences réalisées longueur d'onde par longueur d'onde. Sur cette Figure, les deux courbes du haut présentent le taux de photodésorption en fonction de la longueur d'onde pour une glace pure de CO et une glace pure de  $\text{N}_2$ . Les courbes du bas, présentent quant à elles les taux de photodésorption mesurés lors d'une expérience d'irradiation d'une glace de CO et  $\text{N}_2$  mélangés dans des proportions égales.

En se basant sur cette Figure, il est possible de résumer plusieurs résultats importants de ces expériences multi-longueurs d'onde :

- D'après les taux de photodésorption obtenus par irradiation des glaces de CO et  $\text{N}_2$  pures, il paraît assez claire que ce mécanisme est très dépendant de la longueur d'onde du rayonnement incident (et donc de son énergie). En effet, pour la glace de CO, le maximum du taux de photodésorption est obtenu pour un rayonnement incident d'énergie comprise entre 7.9 et 9.5 eV. Ce maximum est quant à lui obtenu dans des gammes d'énergies  $> 12.3$  eV pour la glace de  $\text{N}_2$ . Dans les deux cas, ces maximums sont intimement liés aux transitions électroniques de la molécule (Fayolle et al., 2011a, 2013; Bertin et al., 2012, 2013).
- Lorsque CO et  $\text{N}_2$  sont mélangés, les taux de photodésorption obtenus montrent une différence claire avec ceux obtenus en considérant des glaces pures. Ainsi le maximum du taux de photodésorption de  $\text{N}_2$  est obtenu dans une gamme d'énergies coïncidentes avec celles de la glace de CO pure alors qu'il était  $\sim 0$  dans l'expérience réalisée avec la glace de  $\text{N}_2$  pure. Ce mécanisme dépend alors de façon importante de la composition de la glace ainsi que de la façon dont

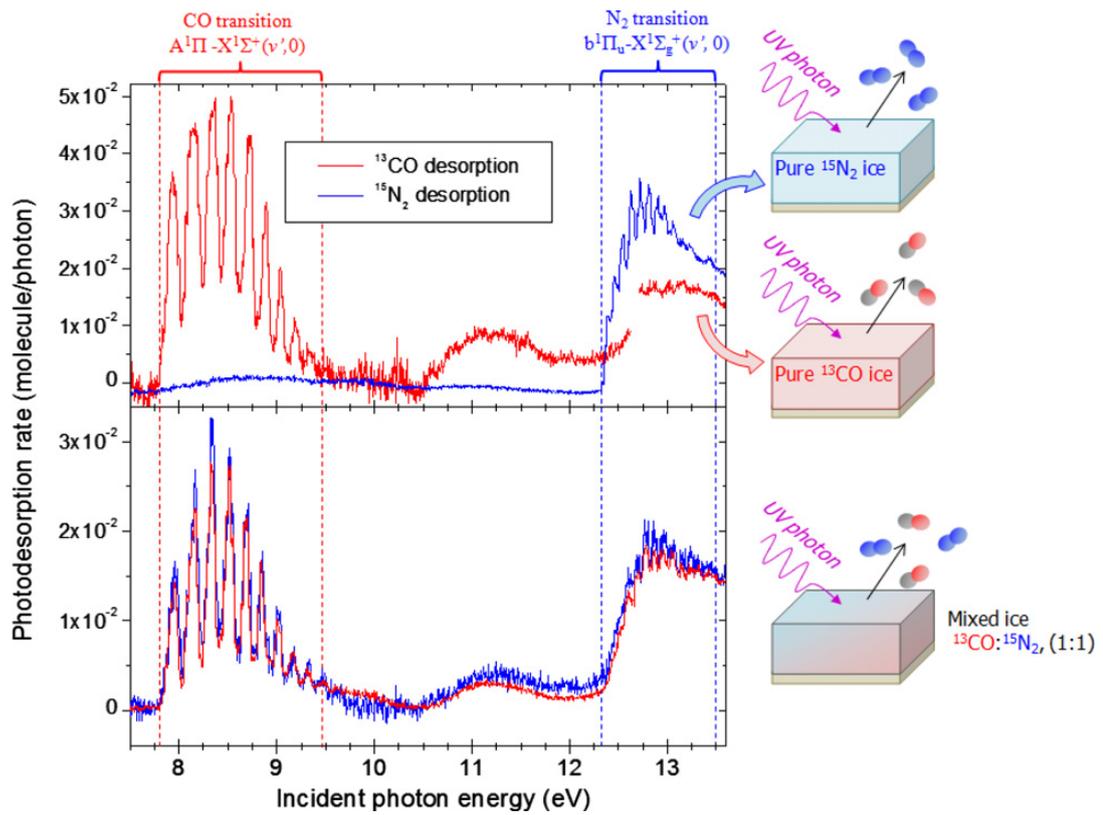


FIGURE 2.3 – Taux de photodésorption en fonction de l'énergie incidente des photons obtenus expérimentalement pour des glaces composées de 30 monocouches de  $^{13}\text{CO}$  et  $^{15}\text{N}_2$  pures (a) et pour des glaces composées 30 monocouches de  $^{13}\text{CO}$  :  $^{15}\text{N}_2$  mixées dans des proportions 1 :1. Cette Figure est tirée de Bertin et al. (2013).

celle-ci est mélangée (voir Bertin et al., 2012, 2013)

En prenant en compte ces points ainsi que le manque de connaissance que nous avons sur ce processus, nous suivons les recommandations données par Bertin et al. (2013) et utilisons un taux de photodésorption unique pour toutes les espèces à la surface des grains plutôt qu'un taux de photodésorption spécifique à chaque molécules.

Le taux correspondant à ce mécanisme est calculé par :

$$k_{\text{des,UV}}(i) = F_{\text{UV}} \chi \exp(-2A_V) Y_{\text{pd}} \frac{\pi r_{\text{dust}}^2}{N_{\text{site}}} [\text{s}^{-1}], \quad (2.32)$$

pour le champ de rayonnement interstellaire moyen et :

$$k_{\text{des,UV-CR}}(i) = F_{\text{UV-CR}} Y_{\text{pd}} \frac{\pi r_{\text{dust}}^2}{N_{\text{site}}} [\text{s}^{-1}], \quad (2.33)$$

pour les photons secondaires générés par les rayons cosmiques. Dans ces expressions,  $\chi$  est le facteur d'échelle pour le champ de rayonnement UV et  $F$  son flux en [photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]. Le facteur 2 de la partie exponentielle de la première expression vient de Roberge et al. (1991) et prend en compte la dépendance de l'extinction UV relativement à  $A_V$ .  $Y_{\text{pd}}$  donne quant à lui l'efficacité de la photodésorption et est prise comme étant  $Y_{\text{pd}} = 10^{-4}$  molecule/photon. Cette efficacité correspond au taux de photodésorption calculé pour de la glace d'eau (Andersson and van Dishoeck, 2008).  $F_{\text{UV}}$  et  $F_{\text{UV-CR}}$  sont pris égaux à  $1.0 \times 10^8$  photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Öberg et al., 2007) et  $1.0 \times 10^4$  photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Shen et al., 2004) respectivement.



# 3

## APPLICATION DU MODÈLE À LA MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX FROIDS ET DENSES

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>FORMATION DES GLACES "SIMPLES"</b>	<b>67</b>
3.1.1	Contraintes observationnelles	68
3.1.2	Formation des glaces	69
3.1.2.1	Réactions d'hydrogénation	70
3.1.2.2	Le problème du CO <sub>2</sub>	70
3.1.3	Impact de la compétition de réaction diffusion	71
3.1.4	Comparaison aux observations dans les glaces	76
3.1.5	Conclusion	77
<b>3.2</b>	<b>FORMATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES COMPLEXES</b>	<b>78</b>
3.2.1	Contraintes observationnelles et scénarii de formation	78
3.2.2	Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood	79
3.2.3	Le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes à basse température	81
3.2.3.1	Présentation des mécanismes	81
3.2.3.2	Effets sur chimie à la surface des grains	82
3.2.4	Comparaison aux observations dans les régions froides	84
3.2.5	Conclusion	86
<b>3.3</b>	<b>ANALYSE DE SENSIBILITÉ ET MODÉLISATION DE TMC-1 (CP) ET L134N</b>	<b>87</b>
3.3.1	Principe de l'analyse	87
3.3.2	Comparaison aux observations dans TMC-1(CP) et L134N	89
3.3.3	Conclusion	91

---



Le but ici n'étant pas de décrire l'intégralité de la chimie à l'oeuvre dans le milieu interstellaire, nous nous cantonnerons principalement à la chimie en phase solide ainsi qu'aux mécanismes possibles de formation des molécules organiques complexes dans les phases froides et denses. Le lecteur intéressé pourra cependant se référer à des articles de référence comme [Herbst and Klemperer \(1973\)](#), [Herbst \(2006\)](#) ou encore à la revue de [Agúndez and Wakelam \(2013\)](#) pour une présentation détaillée de la chimie en phase gazeuse.

## 3.1 FORMATION DES GLACES "SIMPLES"

Cette section présente les résultats majeurs obtenus et présentés dans [Ruaud et al. \(2016\)](#). Nous adoptons ici des conditions typiques pour les nuages sombres, c'est-à-dire :  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{gaz}} = T_{\text{dust}} = 10\text{K}$ ,  $A_{\text{V}} = 10 \text{mag}$  et  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{s}^{-1}$ . Le réseau chimique pour la phase gaz est le réseau *kida.uva.2014* ([Wakelam et al., 2015](#)). Le réseau pour la phase solide vient de [Garrod et al. \(2007\)](#) auquel nous avons ajouté les réactions d'abstractions de HCO, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>OH et CH<sub>3</sub>OH par H ([Chuang et al., 2016](#))<sup>1</sup>. Les barrières d'activation pour  $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$  sont prises égales à  $E_{\text{A}} = 4380 \text{K}$  et  $6640 \text{K}$  respectivement ([Garrod, 2013](#)).

Le modèle utilisé est le modèle trois phases présenté précédemment pour lequel nous considérons deux modèles :

- (a) un modèle dans lequel le manteau est considéré comme inerte (modèle similaire à [Hasegawa and Herbst, 1993b](#)),
- (b) un modèle où le manteau est actif chimiquement. C'est à dire, où les espèces du manteau peuvent diffuser, réagir et être photodissociées.

Nous présentons aussi les résultats obtenus avec le modèle deux phases (c.-à-d. : où tout le manteau est considéré comme homogène et chimiquement actif. Voir la Figure 1.9 du Chapitre 1). Pour la modélisation trois phases nous considérons  $E_{\text{diff}}^{\text{s}}/E_{\text{des}} = 0.4$  (pour les espèces à la surface) et  $E_{\text{diff}}^{\text{m}}/E_{\text{des}} = 0.8$  (pour les espèces du manteau) pour notre modèle nominal. Ce rapport est pris comme étant égal à  $E_{\text{diff}}/E_{\text{des}} = 0.5$  pour la modélisation deux phases.

Les abondances initiales utilisées sont données dans la Table 3.1. Toutes les espèces (excepté H<sub>2</sub>) sont supposées être sous forme atomique au début de la simulation. Les éléments dont l'énergie d'ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène (c.-à-d. : inférieure à 13.6 eV) sont initialement sous une forme ionisée. La plupart des abondances présentées ici supposent un facteur de déplétion par rapport aux abondances cosmiques. Pour S, Si, Fe, Na, Mg, P et Cl nous utilisons les abondances "low metal" de [Graedel et al. \(1982\)](#). L'abondance de F provient de la valeur déplétée estimée par

---

1. Le réseau final contient 717 espèces chimiques (489 pour la phase gazeuse et 228 pour les grains), couplées à travers plus de 11500 réactions (7509 pour la phase gaz et plus de 4000 réactions à la surface des grains).

TABLE 3.1 – Abondances initiales utilisées dans les conditions typiques des nuages sombres.  $a(b)$  se réfère ici à  $a \times 10^b$ .

Elément	$n(i)/n_H$	Référence	Elément	$n(i)/n_H$	Référence
H <sub>2</sub> . . . . .	0.5		Fe <sup>+</sup> . . . .	3.0(-9)	4
He . . . . .	0.09	1	Na <sup>+</sup> . . . .	2.0(-9)	4
N . . . . .	6.2(-5)	2	Mg <sup>+</sup> . . . .	7.0(-9)	4
O . . . . .	2.4(-4)	3	P <sup>+</sup> . . . . .	2.0(-10)	4
C <sup>+</sup> . . . . .	1.7(-4)	2	Cl <sup>+</sup> . . . .	1.0(-9)	4
S <sup>+</sup> . . . . .	8.0(-8)	4	F . . . . .	6.68(-9)	5
Si <sup>+</sup> . . . . .	8.0(-9)	4			

Références : (1) Voir discussion dans [Wakelam and Herbst \(2008\)](#). (2) [Jenkins \(2009\)](#). (3) Voir discussion dans [Hincelin et al. \(2011\)](#). (4) Abondances "low metal" provenant de [Graedel et al. \(1982\)](#). (5) Valeur déplétée de [Neufeld et al. \(2005\)](#).

[Neufeld et al. \(2005\)](#). Les abondances du carbone et de l'azote correspondent quant à elles aux abondances déterminées dans le nuage diffus  $\zeta$  Oph ([Jenkins, 2009](#)).

### 3.1.1 Contraintes observationnelles

Les molécules qui constituent les glaces interstellaires sont observées par leur moments de vibration dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de l'infra-rouge proche à l'infra-rouge moyen (c.-à-d. :  $\lambda$  compris entre  $\sim 1$  et  $\sim 100 \mu\text{m}$ ). Ces observations sont difficiles et demandent d'avoir un continuum IR d'arrière plan relativement brillant pour observer les bandes d'absorptions moléculaires ainsi qu'une densité de colonne de poussières importante. Les sources privilégiées pour l'étude de la composition des glaces interstellaires des régions denses sont donc les enveloppes des objets stellaires jeunes (YSOs pour "Young Stellar Objects") et les nuages présentant un fort continuum IR d'arrière plan (typiquement les géantes de type K). L'une des complications quant à l'analyse de ces observations provient aussi du fait que les expériences en laboratoire sont cruciales pour identifier et comprendre les profils observés. En effet, la position des bandes, leur intensité et leur forme sont influencées par la composition et la structure (cristallinité, densité et homogénéité) des glaces observées mais aussi du matériau sur lequel elles se sont formées (c.-à-d. : le coeur des grains) ([Boogert et al., 2015](#)). Plusieurs molécules ont cependant pu être identifiées comme par exemple : H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub>. Beaucoup d'autres molécules semblent être présentes mais n'ont pas encore été formellement identifiées ([Boogert et al., 2015](#)). H<sub>2</sub>O est la molécule la plus abondante à la surface des grains interstellaires. Elle est suivie de CO et CO<sub>2</sub> dont on mesure une abondance relative à H<sub>2</sub>O de l'ordre de quelques dizaines de pour cent (voir Table 3.3).

### 3.1. FORMATION DES GLACES "SIMPLES"

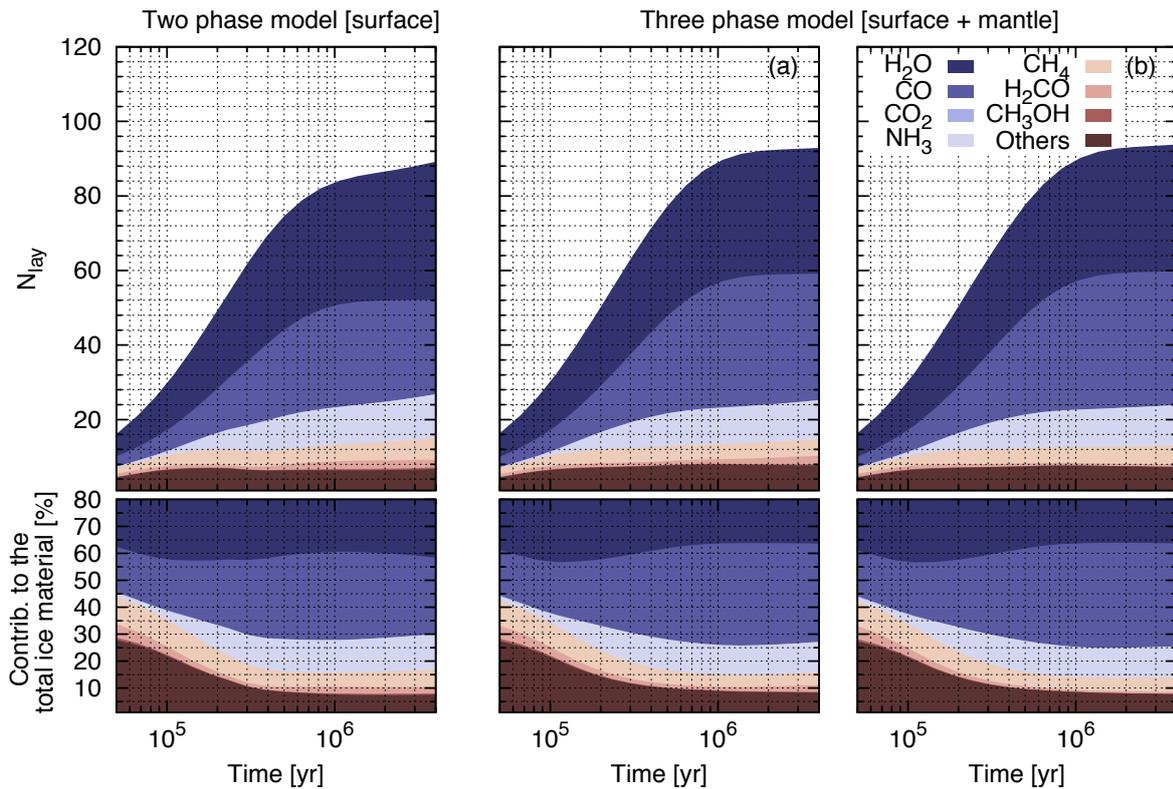


FIGURE 3.1 – Composition et contribution relative des espèces majoritaires à la surface des grains calculées en fonction du temps. La compétition de réaction diffusion n'est pas prise en compte dans ces modèles. À gauche : résultats obtenus avec le modèle deux phases. Au milieu : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme inerte (modèle a). À droite : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme chimiquement actif (modèle b).  
 Note : Les abondances de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$  sont très faibles dans ces modèles et peuvent donc ne pas apparaître lisiblement sur ces figures.

### 3.1.2 Formation des glaces

La Figure 3.1 présente la contribution absolue et relative des espèces majoritaires à la surface des grains, calculée en fonction du temps pour ces trois modèles. Il est important de noter que la compétition de réaction diffusion donnée par l'équation 2.23 n'est pas prise en compte ici et que son impact sera discuté dans la section suivante. Dans chaque cas, une épaisseur  $\gtrsim 80$  monocouches de glace est atteinte après 1 million d'années. Dans ces trois modèles, la glace modélisée est riche en  $\text{H}_2\text{O}$ , qui représente au moins 30% du matériel total présent à la surface.  $\text{CO}$  est aussi très abondant et peut représenter une large fraction des constituants du manteau ( $\gtrsim 30\%$  dans les cas des deux modèles trois phases). On trouve aussi une large fraction de  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_4$  ainsi qu'une faible contribution de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

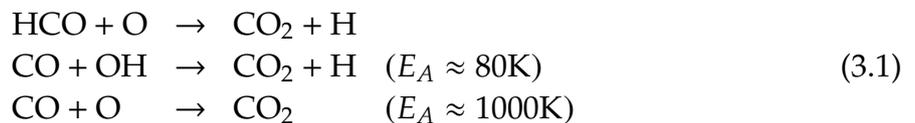
### 3.1.2.1 Réactions d'hydrogénation

L'hydrogène atomique étant abondant et mobile à la surface, les réactions d'hydrogénation dominent la réactivité de surface à basse température (bien établie depuis plusieurs années). Dans ce processus, les atomes lourds s'adsorbant à la surface des grains sont rapidement hydrogénés pour former des molécules saturées. Ainsi, H<sub>2</sub>O se forme par hydrogénation successive de O, NH<sub>3</sub> par hydrogénation de N et CH<sub>4</sub> par hydrogénation de C.

La formation du méthanol (CH<sub>3</sub>OH) est un peu plus critique et largement débattue. Il est proposé depuis plusieurs années que sa formation passe par l'hydrogénation successive de CO (Tielens and Hagen, 1982; Tielens and Allamandola, 1987). Ce schéma réactionnel passe par la formation de plusieurs intermédiaires : HCO, H<sub>2</sub>CO et CH<sub>2</sub>OH/CH<sub>3</sub>O. Cependant, plusieurs barrières d'activation, dont les caractéristiques sont peu connues, sont présentes dans ce schéma et tendent à limiter la production de méthanol à la surface des grains. Des expériences en laboratoire menées par différents groupes sur ce schéma réactionnel ont d'ailleurs mené à des résultats conflictuels quant à son efficacité (voir par exemple Hiraoka et al., 2002 et Watanabe and Kouchi, 2002). Une étude combinant approche expérimentale et théorique, conduite par Fuchs et al. (2009), a montré que le méthanol se formait efficacement à la surface des grains par tunneling de H à travers les différentes barrières d'activation. Ce processus est pris en compte dans notre modèle et résulte en une production efficace de CH<sub>3</sub>OH à la surface des grains.

### 3.1.2.2 Le problème du CO<sub>2</sub>

L'un des problèmes majeurs lié à la chimie de surface à basse température réside dans le fait que les atomes/molécules autres que H et H<sub>2</sub> sont peu mobiles à la surface des grains. Il en résulte que l'addition d'atomes lourds par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood pour la formation de molécules plus complexes est peu efficace à ces températures. L'un des exemples les plus simples est la formation de CO<sub>2</sub> pour laquelle nous avons beaucoup de mal à reproduire les observations (voir Figure 3.1). On considère en général trois voies de formation possibles du CO<sub>2</sub> à la surface des grains (Garrod and Pauly, 2011) :



Dans ces trois cas, le processus de formation passe par l'adsorption d'une molécule de CO (ou HCO) à la surface du grain et réaction avec O ou OH. Nous savons que ces deux dernières espèces sont abondantes à la surface des grains, puisqu'elles sont les éléments de base de la formation de H<sub>2</sub>O. Néanmoins, la faible température des grains empêche ces espèces de diffuser thermiquement et donc de former CO<sub>2</sub>.

Plusieurs pistes ont été explorées pour surmonter cet obstacle. Minissale et al. (2013)

ont par exemple montré que O pouvait diffuser efficacement par effet tunnel à la surface des grains à basse température. [Reboussin et al. \(2014\)](#) ont étudié l'impact de cette diffusion par effet tunnel et ont montré que ce mécanisme à lui seul était insuffisant pour expliquer les quantités importantes de CO<sub>2</sub> observées dans les glaces interstellaires. Alternativement, [Goumans and Andersson \(2010\)](#) ont proposé que lorsqu'un atome d'oxygène était directement adsorbé à la surface d'une molécule de CO, celui-ci pouvait former un complexe de type van der Waals O...CO. Dans ce mécanisme, ce complexe peut être hydrogéné pour conduire à un système OH...CO qui peut facilement réagir et conduire à la formation de CO<sub>2</sub>. Ce type de mécanisme a été étudié au cours de cette thèse pour CO<sub>2</sub> mais aussi pour la formation des molécules organiques complexes. Il peut avoir un impact significatif pour la formation de CO<sub>2</sub> mais demande de considérer une énergie d'adsorption de O sur CO nettement supérieure à celle donnée par [Goumans and Andersson \(2010\)](#) (voir [Ruaud et al., 2015](#)). Le paramètre critique de la formation de CO<sub>2</sub> se trouve en réalité dans la prise en compte de la compétition de réaction diffusion ([Garrod and Pauly, 2011](#)). Comme vu au Chapitre 2, cette compétition est calculée pour les réactions présentant une barrière d'activation à travers un terme  $\kappa_{ij}$ . Ce terme est le résultat de la compétition entre la probabilité que l'un des deux réactants franchisse la barrière d'activation de la réaction à la probabilité que l'un d'eux quitte le site d'adsorption avant que la réaction ne prenne place. Il en résulte que les espèces abondantes à la surface et présentant une faible mobilité ont une probabilité beaucoup plus importante de réagir lorsque cette compétition est prise en compte.

#### 3.1.3 Impact de la compétition de réaction diffusion

La Figure 3.2 présente les résultats obtenus avec la prise en compte de cette compétition pour les trois modèles précédemment considérés. Contrairement au cas précédent, CO<sub>2</sub> est produit en grande quantité à la surface des grains par la réaction  $O + HCO \rightarrow CO_2 + H^2$ . Cela provient du fait que :

1. La valeur  $E_{diff}^s/E_{des} = 0.4$  que nous avons considéré ici fait que O est suffisamment mobile à la surface du grain ( $t_{diff}^s(O) \approx 1$  an avec  $E_{diff}^s(O) = 320$  K et  $T_{dust} = 10$  K),
2. Nous avons une grande quantité de HCO à la surface due à la prise en compte de la compétition de réaction diffusion. En effet, lorsque l'efficacité de la réaction est calculée sans prendre en compte cette compétition (c.-à-d. : par la probabilité que l'hydrogène franchisse la barrière d'activation par effet tunnel), on a :  $\kappa_{ij}^* = \exp[-2(a/\hbar)(2\mu E_{A,ij})^{1/2}] \sim 10^{-9}$  pour la réaction  $H + CO \rightarrow HCO$  ( $E_A = 2500$ K). Lorsque cette compétition est prise en compte, on a :  $\kappa_{ij} \approx v_{ij}\kappa_{ij}^*/[v_{ij}\kappa_{ij}^* +$

---

2. [Garrod and Pauly \(2011\)](#) trouvent que CO<sub>2</sub> est majoritairement formé par  $OH+CO \rightarrow CO_2 + H$  ( $E_A = 150$ K; [Fulle et al., 1996](#)). Dans notre cas, cette réaction est minoritaire par rapport à  $O + HCO \rightarrow CO_2 + H$ . Cela peut provenir du fait que [Garrod and Pauly \(2011\)](#) utilisent une épaisseur de barrière  $a = 2\text{Å}$  tandis que nous utilisons  $a = 1\text{Å}$ .

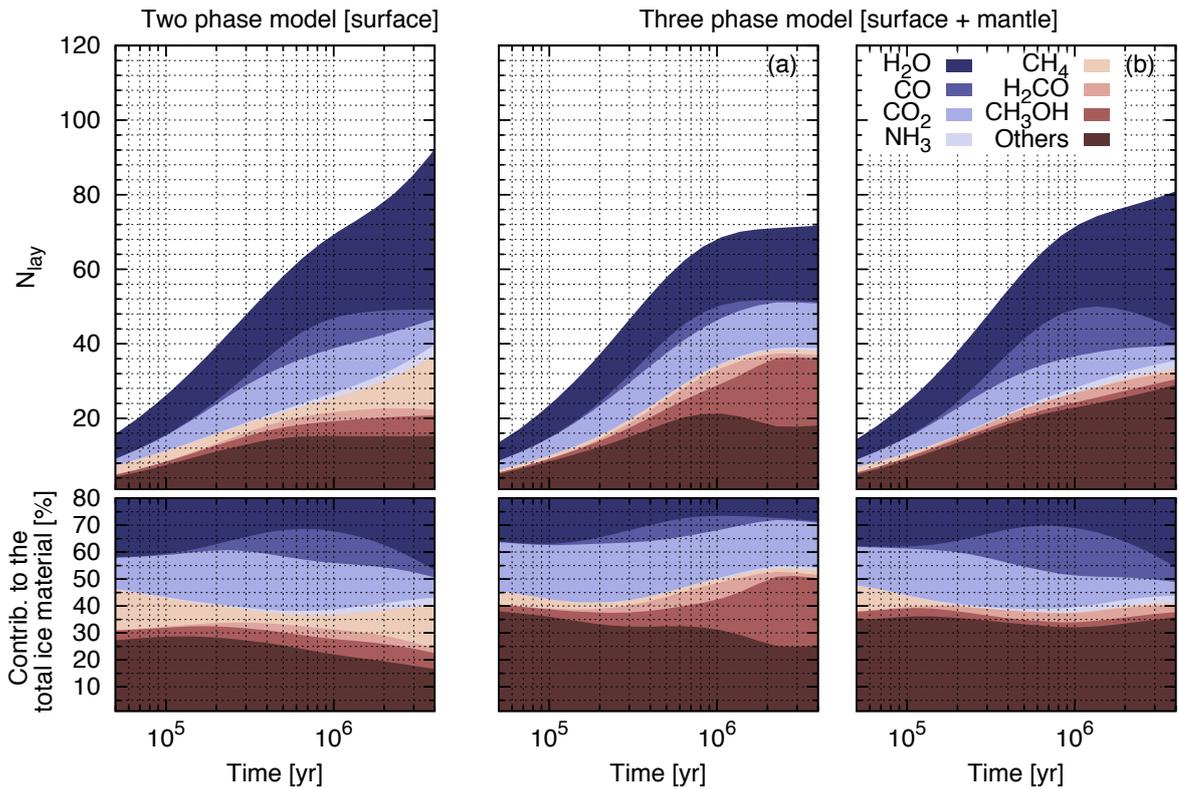


FIGURE 3.2 – Composition et contribution relative des espèces majoritaires à la surface des grains calculées en fonction du temps avec la prise en compte de la compétition de réaction diffusion. À gauche : résultats obtenus avec le modèle deux phases. Au milieu : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme inerte (modèle a). À droite : résultats obtenus avec le modèle trois phases où le manteau est considéré comme chimiquement actif (modèle b).

Note : Les abondances de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  sont très faibles dans ces modèles et peuvent donc ne pas apparaître lisiblement sur ces figures.

### 3.1. FORMATION DES GLACES "SIMPLES"

---

$k_{\text{hop}}^s(\text{H}) \sim 0.90$  (en considérant  $T_{\text{dust}} = 10\text{K}$ ,  $E_{\text{diff}}^s(\text{H}) = 230\text{K}$  et que  $v_{ij} \approx v_{\text{H}} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ). L'effet de cette compétition est donc de multiplier l'efficacité de la réaction  $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$  ( $E_A = 2500\text{K}$ ) par un facteur  $10^9$ .

La prise en compte de cette compétition n'affecte pas seulement la formation de  $\text{CO}_2$  mais plus généralement toutes les réactions ayant une barrière d'activation. Ainsi :

- $\text{H}_2\text{O}$  se forme préférentiellement par la réaction  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  ( $E_A = 2100\text{K}$ ; Baulch et al., 1984) plutôt que par réaction avec  $\text{H}$ . Cuppen and Herbst (2007) arrivent au même résultat avec leur modèle Monte Carlo microscopique.
- La formation de  $\text{NH}_3$  passe par hydrogénation successive de  $\text{NH}$  ainsi que par une contribution importante de la réaction  $\text{H}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$  ( $E_A = 6300\text{K}$ ; Mitchell, 1984).
- $\text{HCN}$  est principalement formé par  $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$  ( $E_A = 2070\text{K}$ ; Mitchell, 1984).

Considérant ces trois réactions, la prise en compte de cette compétition montre qu'il devient crucial d'avoir une bonne approche pour déterminer l'abondance de  $\text{H}_2$  sur les surfaces. Il est en effet courant de trouver des études où le collage de  $\text{H}_2$  sur les surfaces n'est pas autorisé. Ceci est notamment vrai dans les simulations Monte Carlo macroscopiques où les cycles rapides d'accrétions-désorptions de cette molécule ralentissent considérablement leur exécution (Vasyunin and Herbst, 2013a; Chang and Herbst, 2014).

De plus, contrairement au cas précédent, la prise en compte de cette compétition montre aussi la grande influence liée au fait de considérer un manteau inerte (modèle a) ou actif chimiquement (modèle b). Comme il est possible de le voir sur la Figure 3.2, la quantité de méthanol calculée est beaucoup plus importante dans le cas où le manteau est inerte. Cela provient du fait que le méthanol est efficacement produit à la surface et est rapidement inclus dans le manteau où il devient inerte. Il représente alors une fraction importante du matériel qui constitue la glace ( $\gtrsim 20\%$  après  $10^6$  ans dans le modèle a). Dans le cas où le manteau est considéré comme actif, il est efficacement dissocié par les photons secondaires produits par les rayons cosmiques et occupe donc une fraction plus faible du matériel qui constitue le manteau. Cela se répercute ainsi sur la diversité des constituants du manteau qui devient très importante (ces constituants sont notés "others" sur les Figures 3.1 et 3.2) dans le cas où le manteau est actif (représente une fraction  $> 30\%$  du matériel qui compose les grains). Pour ce modèle, cette contribution provient principalement d'espèces azotées telles que :  $\text{HCN}$  (6 ML à  $t = 2$  millions d'années),  $\text{N}_2$  (4 ML) et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (2 ML). Mais aussi d'espèces telles que :  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (4 ML),  $\text{HCOOH}$  (3 ML),  $\text{HCO}$  (2 ML),  $\text{CH}_3\text{O}$  (1 ML) et  $\text{C}_2\text{H}_6$  (1 ML). Ces espèces n'ont pas été formellement identifiées dans les glaces interstellaires mais leur présence semble très probable (Theulé et al., 2013; Boogert et al., 2015). La contribution relative des espèces majoritaires à la surface et dans le manteau des grains est présentée dans la Table 3.2. Cette composition correspond à celle obtenue avec le modèle (b) et la prise en compte de la compétition de réaction diffusion à  $t = 2 \times 10^6$  ans.

TABLE 3.2 – Composition des grains à  $t = 2 \times 10^6$  ans obtenue avec le modèle (b) et la prise en compte de la compétition de réaction diffusion.

Molecule	$n(x)/n_{\text{H}_2\text{O}}$ [%]	$n(x)/n_{\text{H}}$ [ $\times 10^{-6}$ ]	$N_{\text{ML}}$
Surface + Manteau			
$\text{H}_2\text{O}^a$	100.0	97.5	28.8
Surface			
$\text{H}_2\text{O}^a$	2.7	2.6	0.8
$\text{CO}^a$	0.8	0.8	0.3
$\text{CO}_2^a$	0.5	0.5	0.2
$\text{HCN}^c$	0.5	0.5	0.1
$\text{N}_2^b$	0.4	0.4	0.1
$\text{HCOOH}^b$	0.3	0.3	0.08
$\text{HCO}$	0.2	0.2	0.06
$\text{NH}_3^a$	0.2	0.2	0.04
$\text{CH}_3\text{OH}^a$	0.2	0.2	0.04
Manteau			
$\text{H}_2\text{O}^a$	97.2	94.8	28.0
$\text{CO}^a$	33.0	32.2	9.5
$\text{CO}_2^a$	22.5	20.0	5.9
$\text{HCN}^c$	19.0	18.6	5.5
$\text{N}_2^b$	14.6	14.2	4.2
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	13.0	12.6	3.7
$\text{HCOOH}^b$	11.0	10.5	3.1
$\text{H}_2\text{CO}^b$	9.0	8.9	2.6
$\text{HCO}$	7.5	7.3	2.1
$\text{NH}_3^a$	5.9	5.7	1.7
$\text{CH}_3\text{OH}^a$	5.7	5.6	1.7
$\text{CH}_3\text{NH}_2^c$	5.1	5.0	1.5
$\text{CH}_3\text{O}$	4.1	4.0	1.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^b$	2.6	2.5	0.7
$\text{C}_2\text{H}_6^b$	2.5	2.4	0.7
$\text{CH}_2\text{OH}$	2.4	2.3	0.7
$\text{CH}_3\text{CCH}$	2.1	2.0	0.6
$\text{CH}_4^a$	1.7	1.6	0.5
$\text{C}_2\text{H}_5$	1.4	1.3	0.4
$\text{CH}_3\text{CHO}^b$	0.6	0.6	0.2
$\text{CH}_3\text{OCH}_2$	0.6	0.6	0.2
$\text{NO}^c$	0.5	0.5	0.1
$\text{HC}_3\text{N}$	0.4	0.4	0.1
$\text{HNO}$	0.2	0.2	0.07
$\text{C}_2\text{H}_4^c$	0.2	0.2	0.05

<sup>a</sup>Molécules formellement identifiées dans les glaces interstellaires (Boogert et al., 2015).

<sup>b</sup>Molécules possiblement détectées et/ou limites supérieures de détection (Boogert et al., 2015).

<sup>c</sup>Molécules suspectées d'être présentes (Theulé et al., 2013).

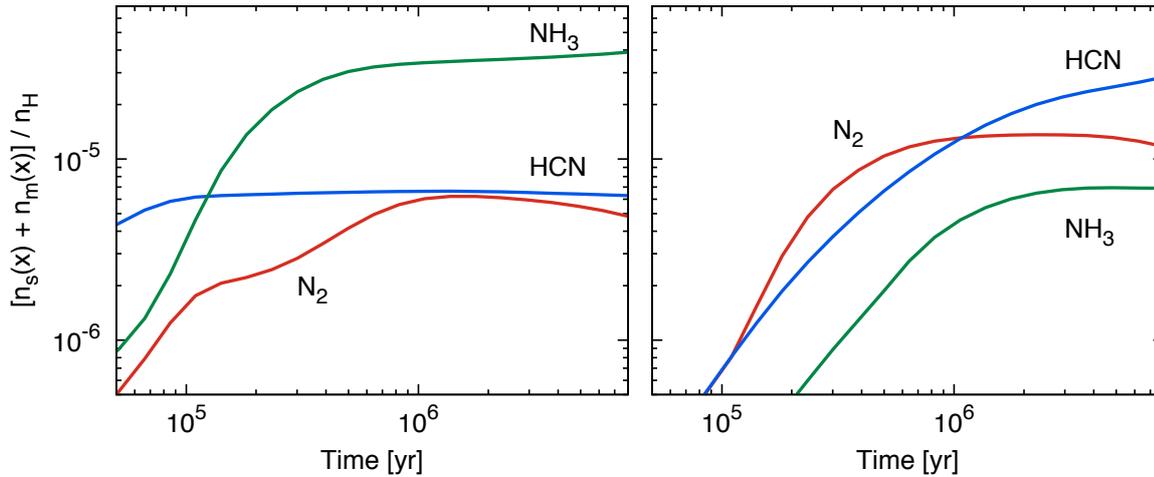


FIGURE 3.3 – Abondance de HCN,  $N_2$  et  $NH_3$  sur les grains (par rapport à  $n_H$ ) en fonction du temps obtenue avec le modèle (b). Le panneau de gauche présente les résultats obtenus sans prendre en compte la compétition de réaction diffusion et celui de droite lorsque cette compétition est considérée.

Une abondance importante de radicaux tels que HCO et  $CH_3O$  a déjà été rapportée par Taquet et al. (2012) et Chang and Herbst (2014). Contrairement à Taquet et al. (2012), Chang and Herbst (2014) considèrent eux aussi un manteau actif (c.-à-d. : incluant la photodissociation, la diffusion et la réaction des espèces du manteau) mais en utilisant une approche Monte-Carlo microscopique. Pour ces deux espèces, les abondances calculées avec le modèle trois phases (b) sont très similaires à celles présentées dans Chang and Herbst (2014). Contrairement à notre modèle, Chang and Herbst (2014) obtiennent aussi une abondance très importante du radical OH. Cette différence peut semblablement être expliquée par le fait qu'ils ne considèrent aucune réaction avec  $H_2$  à la surface des grains (qui est la molécule qui consomme le plus de OH pour former  $H_2O$  dans notre cas).

Dans ces conditions, nous trouvons aussi que la prise en compte de cette compétition modifie le réservoir d'azote sur les surfaces et passe de  $NH_3$  à  $N_2$  et HCN. La Figure 3.3 illustre ce résultat. Le panneau de gauche présente les résultats obtenus sans prendre en compte la compétition de réaction diffusion et celui de droite lorsque cette compétition est considérée. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que :

1. la production de  $NH_3$  est diminuée en raison d'une plus faible abondance de H sur les surfaces lorsque la compétition de réaction diffusion est prise en compte (notamment par les réactions  $H + CO$  et  $H + H_2CO$ ).
2. HCN est plus facilement produit par  $H_2 + CN \rightarrow HCN + H$  ( $E_A = 2070K$ ; Mitchell, 1984).

### 3.1.4 Comparaison aux observations dans les glaces

Pour quantifier l'accord entre les simulations et les observations, nous calculons un paramètre de confiance individuel  $\kappa_i$  (Garrod et al., 2007) :

$$\kappa_i = \operatorname{erfc}\left(\frac{|\log[n(i)/n(\text{H}_2)]_{\text{mod}} - \log[N(i)/N(\text{H}_2)]_{\text{obs}}|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (3.2)$$

où  $\operatorname{erfc}$  est la fonction d'erreur complémentaire  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$  et  $\sigma$  la déviation standard observationnelle. Pour notre analyse nous considérerons que  $\sigma = 1$  et définissons un niveau de confiance moyen :

$$\kappa = \frac{1}{N_{\text{obs}}} \sum_i \kappa_i \quad (3.3)$$

que nous utilisons pour définir l'accord global (avec  $N_{\text{obs}}$  le nombre d'espèces observées) entre simulations et observations. Ce paramètre est proche de 0 si l'accord est faible et tend vers 1 lorsque l'accord devient de plus en plus important ( $\kappa_i \approx 0.05$  signifie un écart de  $\sim 2$  ordres de grandeurs entre la valeur modélisée et celle observée.  $\kappa_i \approx 0.3$  signifie que cet écart est d'environ 1 ordre de grandeur).

La Table 3.3 présente l'abondance relative (par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$ ) pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{CO}$  calculées au temps de meilleur ajustement aux observations avec le modèle deux phases et trois phases (b). Cette Table présente aussi deux modèles additionnels que nous discuterons dans la section suivante et où nous avons considéré  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  et  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$ . Alors que nous discutons ici de la comparaison des prédictions du modèle aux observations dans les glaces interstellaires, il est important de garder à l'esprit que les glaces observées dans ces sources sont connues pour avoir subi un traitement thermique plus ou moins important (Boogert et al., 2015). La comparaison de ces observations avec les modèles obtenus en considérant des conditions typiques pour les nuages denses (c.-à-d. : une température fixe de 10K et une densité de  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ) doit être prise avec précaution. Pour cette raison, cette comparaison a été effectuée sur l'ensemble des valeurs observées dans ces sources plutôt que sur des valeurs moyennes et a pour but d'estimer qualitativement l'accord de notre modèle avec ces observations.

Comme il est possible de le voir sur cette table, les résultats obtenus avec le modèle deux phases présentent un assez bon accord avec les valeurs observées sauf pour  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CH}_4$  qui sont légèrement sur-estimés. En comparaison, le modèle trois phases avec  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$  donne un très bon accord pour toutes les molécules observées. Le modèle avec  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$  sur-estime légèrement l'abondance de  $\text{CH}_4$ . Celui avec  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  sur-estime de manière significative l'abondance de  $\text{CO}_2$  par rapport à celle de  $\text{CO}$ . Cela provient du fait que  $\text{CO}$  est très rapidement transformé en  $\text{CO}_2$  à la surface en raison de la forte mobilité de l'oxygène.

### 3.1. FORMATION DES GLACES "SIMPLES"

TABLE 3.3 – Abondances relatives (par rapport à H<sub>2</sub>O) calculées au temps de meilleur ajustement aux valeurs observées dans les glaces interstellaires. La compétition de réaction diffusion est prise en compte dans ces modèles.

$E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$	Observations <sup>a</sup>			Modèle (b)			
	BG Stars	MYSOs	LYSOs	deux phases	trois phases		
Temps de meilleur ajustement [10 <sup>6</sup> ans]				–	0.3	0.4	0.5
				2.0	1.0	2.0	2.0
H <sub>2</sub> O .....	100	100	100	100	100	100	100
CO .....	20-43	4-14	12-35	25	8	34	43
CO <sub>2</sub> .....	18-39	12-25	23-37	39	90	23	35
CH <sub>3</sub> OH.....	6-10	5-23	5-12	17	4	6	7
NH <sub>3</sub> .....	<7	~7	4-8	7	5	6	9
CH <sub>4</sub> .....	<3	1-3	3-6	24	1	2	18
H <sub>2</sub> CO.....	–	~2-7	~6	8	4	9	11

Référence : <sup>a</sup>Observations provenant de [Boogert et al. \(2015\)](#).

#### 3.1.5 Conclusion

Les conclusions principales de cette partie sont :

- La prise en compte de la compétition de réaction diffusion a un gros impact sur les résultats des modèles. Cette compétition semble indispensable pour la formation du CO<sub>2</sub> sur les surfaces ([Garrod and Pauly, 2011](#)).
- Cette compétition n'affecte pas seulement la formation du CO<sub>2</sub> mais plus généralement toutes les espèces qui sont formées par des réactions ayant une barrière d'activation. Nous trouvons ainsi que dans ces conditions, H<sub>2</sub>O se forme principalement par H<sub>2</sub>+OH→H<sub>2</sub>O+H ( $E_A = 2100\text{K}$ ; [Baulch et al., 1984](#)), NH<sub>3</sub> se forme principalement par H<sub>2</sub>+NH<sub>2</sub>→NH<sub>3</sub>+H ( $E_A = 6300\text{K}$ ; [Mitchell, 1984](#)) et HCN par H<sub>2</sub>+CN→HCN+H ( $E_A = 2070\text{K}$ ; [Mitchell, 1984](#)).
- Il apparait aussi que cette compétition modifie les réservoirs de N à la surface qui passent de NH<sub>3</sub> à HCN et N<sub>2</sub>. Cela provient d'une formation de HCN plus efficace mais aussi du fait que l'abondance de NH<sub>3</sub> diminue en raison d'une plus faible abondance de H à la surface (qui est plus efficacement consommé par des réactions comme H+CO où H + H<sub>2</sub>CO qui présentent des barrières de l'ordre de ~ 10<sup>3</sup> K).
- Enfin, le modèle proposé reproduit raisonnablement les observations dans les glaces interstellaires dont le meilleur accord est obtenu avec le modèle trois phases et  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ .

## 3.2 FORMATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES COMPLEXES

Il est d'usage, dans la communauté astrophysique, d'appeler molécules organiques complexes toutes les molécules qui sont constituées d'au moins six atomes et dont l'un est un atome de carbone (Herbst and van Dishoeck, 2009).

### 3.2.1 Contraintes observationnelles et scénarii de formation

À ce jour, une soixantaine de ces molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire. La recherche de ces molécules dans le MIS suscite un engouement majeur de la communauté puisqu'elles semblent constituer un ingrédient indispensable à la formation des acides aminés, des protéines et des molécules prébiotiques. Des molécules comme  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  sont observées depuis plusieurs années dans les coeurs chauds des régions de formations d'étoiles (Herbst and van Dishoeck, 2009). Les plus simples d'entre elles ( $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par exemple) sont aussi observées dans des nuages froids comme TMC-1 ou L134N.

L'observation de molécules comme  $\text{HCOOCH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  a jusqu'à récemment été associée aux régions de formations stellaires chaudes. Dans ces régions, le scénario proposé pour leur formation passe par la diffusion et la recombinaison de radicaux lourds à la surface des grains (à des températures de l'ordre de  $\approx 40$  à  $60$  K). Les molécules ainsi formées sont ensuite relâchées dans le gaz par désorption thermique au fur et à mesure du réchauffement des grains par l'activité de la nouvelle étoile naissante (Garrod and Herbst, 2006).

Cependant, de récentes observations ont permis de montrer l'existence de molécules telles que le diméthyléther ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) et le méthyle formate ( $\text{HCOOCH}_3$ ) dans les régions les plus froides du MIS (Öberg et al., 2010; Bacmann et al., 2012; Cernicharo et al., 2012; Vastel et al., 2014). Considérant les faibles températures qui caractérisent ces régions, le scénario proposé par Garrod and Herbst (2006) semble ne pas pouvoir être invoqué ici. Quelques études se sont penchées sur la question de la formation de ces molécules dans les régions froides, mais aucune ne donne des résultats satisfaisants. L'un de ces scénarios a été proposé par Vasyunin and Herbst (2013b) et consiste à former les molécules organiques complexes dans la phase gaz (par des réactions ion-molécules et neutres-neutres) à partir de précurseurs formés à la surface des grains et désorbés à leur formation par une désorption réactive efficace ( $\sim 10\%$  des précurseurs formés sont désorbés à leur formation). Ce scénario donne des résultats satisfaisants pour la plupart des espèces observées mais les abondances de quelques précurseurs ( $\text{H}_2\text{CO}$  notamment) sont très largement sur-estimées. De plus, comme discuté au Chapitre 2, le mécanisme de désorption chimique n'est pas très bien connu et son efficacité semble être relativement faible sur les glaces (Minissale and Dulieu, 2014; Minissale et al., 2016).

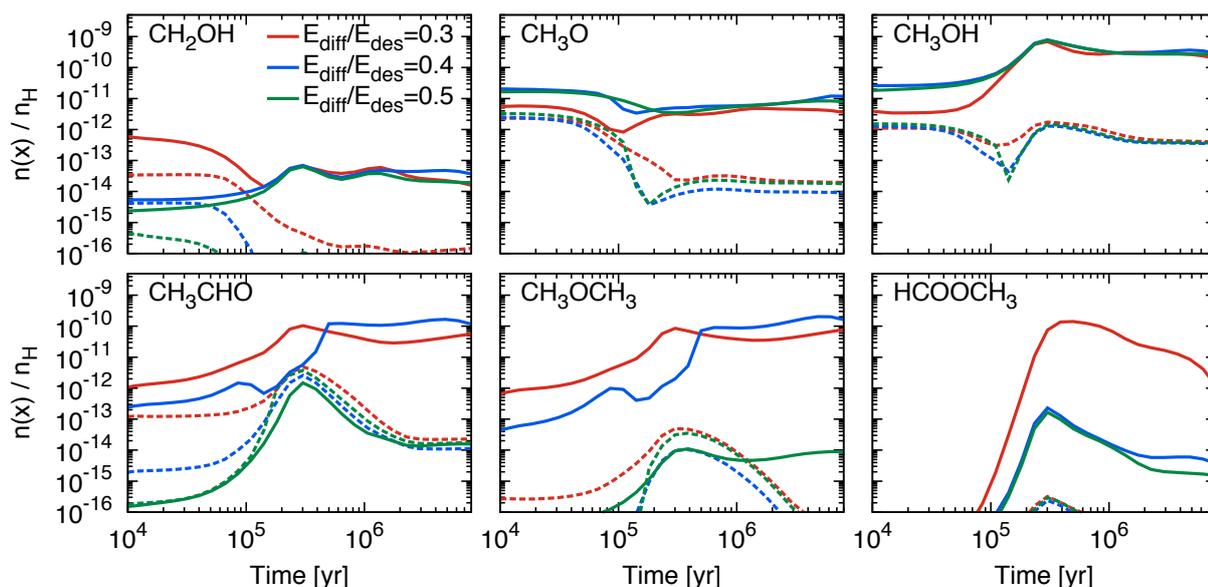


FIGURE 3.4 – Abondance (par rapport à  $n_H$ ) d’une sélection d’espèces en phase gaz en fonction du temps. Les courbes en traits pleins présentent les résultats obtenus lorsque la compétition de réaction diffusion est prise en compte. Les courbes en pointillés sont les résultats obtenus sans la prise en compte de la compétition de réaction diffusion. Dans tous les cas les résultats sont ceux obtenus avec le modèle (b) défini à la section précédente.

### 3.2.2 Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood

La formation de ces molécules par un mécanisme diffusif (c.-à-d. : par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood) semblable à celui proposé pour les régions de formation d’étoiles semble à première vue relativement peu efficace au vu des températures qui baignent le milieu. Cependant, l’introduction du mécanisme de compétition de réaction diffusion ainsi que la valeur du rapport  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$  influencent significativement l’efficacité de la formation de ces molécules à basse température.

La Figure 3.4 présente les abondances en fonction du temps d’une sélection d’espèces de la phase gaz. Ces résultats ont été obtenus avec le modèle (b) défini dans la section précédente dans lequel nous avons fait varier le rapport  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$ . Sur cette figure, les courbes en traits pleins présentent les résultats obtenus lorsque la compétition de réaction diffusion est prise en compte. Les courbes en pointillés sont les résultats obtenus sans la prise en compte de la compétition de réaction diffusion.

Toutes ces espèces sont majoritairement formées à la surface des grains et désorbées à leur formation par le mécanisme de désorption chimique (dont l’efficacité est environ égale à  $\approx 1\%$ ). Ainsi,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  est formée par hydrogénation successive de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (elle même formée par  $\text{CH}_3 + \text{HCO}$ ) et  $\text{HCOOCH}_3$  par recombinaison de  $\text{HCO}$  et  $\text{CH}_3\text{O}$ .

Comme nous l’avons vu précédemment, la prise en compte de la compétition de réaction diffusion affecte toutes les réactions ayant une barrière d’activation. C’est no-

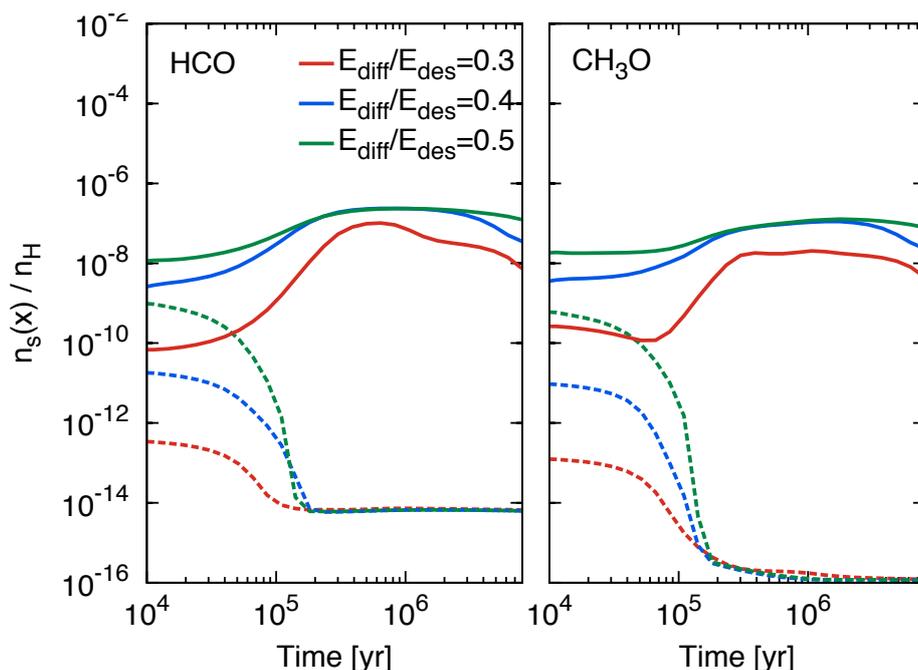


FIGURE 3.5 – Abondance de HCO et  $\text{CH}_3\text{O}$  à la surface des grains (par rapport à  $n_{\text{H}}$ ) en fonction du temps obtenu avec le modèle (b) défini à la section précédente. Les courbes en traits pleins présentent les résultats obtenus lorsque la compétition de réaction diffusion est prise en compte. Les courbes en pointillés sont les résultats obtenus sans la prise en compte de la compétition de réaction diffusion.

tamment le cas des réactions  $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$  et  $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$ , dont l'abondance de leurs produits à la surface des grains est donnée sur la Figure 3.5. Les formations de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  et  $\text{HCOOCH}_3$  étant assurées par l'association de ces deux radicaux, ces espèces sont elles aussi affectées par cette compétition.

Cependant, l'efficacité de ces réactions dépend de manière importante de la capacité qu'ont ces radicaux à diffuser à la surface du grain et donc du rapport  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$ . Pour les simulations où ce rapport est pris égal à 0.3,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  et  $\text{HCOOCH}_3$  sont efficacement produits à la surface des grains car  $\text{CH}_3$  et  $\text{HCO}$  sont abondants et suffisamment mobiles. Lorsque  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ , l'abondance de  $\text{HCOOCH}_3$  (en phase gaz et à la surface des grains) s'effondre car la diffusion de  $\text{HCO}$  à la surface devient inefficace. Pour les simulations où nous avons considéré  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$ , la production de ces trois espèces à la surface devient inefficace dû à la faible mobilité des radicaux.

En résumé, la prise en compte de la compétition de réaction diffusion ainsi qu'un rapport  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} \lesssim 0.4$  peut conduire à une formation efficace des molécules organiques complexes telles que  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  et  $\text{HCOOCH}_3$  à basse température à la surface des grains. Cependant, la très forte dépendance de ces résultats à l'énergie de diffusion des radicaux à la surface (pour lesquelles aucune contraintes expérimentale ou théorique n'est disponible) affecte de manière significative la robustesse de ces résultats. L'efficacité de la formation de ces molécules organiques complexes est aussi très dépendante des schémas réactionnels considérés et en particulier de la réaction

$\text{CH}_3 + \text{HCO}$ . Une étude théorique récente conduite par Enrique-Romero et al. (2016) semble en effet montrer que cette réaction ne peut se produire à la surface des grains interstellaires pour former  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (la voie dominante étant selon ces auteurs :  $\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ ).

### 3.2.3 Le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes à basse température

Dans cette partie, nous explorons la formation des molécules organiques complexes par le mécanisme Eley-Rideal à basse température et la formation de complexes (identique au mécanisme proposé par Goumans and Andersson (2010) pour la formation de  $\text{CO}_2$  vu précédemment) à la surface des grains (Ruaud et al., 2015)<sup>3</sup>.

Les résultats présentés ici ont été obtenus en considérant des conditions typiques pour les coeurs denses, c'est-à-dire :  $n_{\text{H}} = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{gaz}} = T_{\text{dust}} = 10\text{K}$ ,  $A_{\text{V}} = 10 \text{ mag}$  et  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ . Les abondances initiales utilisées sont les mêmes que celles présentées dans la Table 3.1. Enfin, le modèle utilisé est le modèle trois phases où la compétition de réaction diffusion est prise en compte.

Afin d'étudier l'impact de ces deux mécanismes sur la formation des molécules organiques complexes nous nous mettons dans un régime où le mécanisme Langmuir-Hinshelwood est inefficace pour leur formation et considérons  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$  (des tests ont permis de voir que ces deux mécanismes étaient compétitifs avec le mécanisme Langmuir-Hinshelwood dès lors que  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} \gtrsim 0.45$ ).

#### 3.2.3.1 Présentation des mécanismes

Contrairement à la partie précédente, les mécanismes de formation à la surface des grains présentés ici sont non diffusifs et s'opèrent par un lien direct entre les espèces de la phase gaz et celles adsorbées à la surface des grains. Le scénario proposé consiste à former les molécules organiques complexes par le mécanisme Eley-Rideal à basse température et/ou par l'intermédiaire de complexes de van der Waals à la surface des grains et ceci en utilisant une faible efficacité pour la désorption chimique ( $\sim 1\%$  des espèces formées sont désorbées à leur formation). Ce type de mécanisme a été introduit pour les réactions avec le carbone atomique (qui présente une réactivité importante avec la plupart des espèces présentes à la surface des grains). Nous avons aussi introduit ce mécanisme pour la formation du  $\text{CO}_2$  par l'intermédiaire du complexe  $\text{O}\dots\text{CO}$  proposé par Goumans and Andersson (2010). La formation de  $\text{CO}_2$  par cette voie de formation ne sera pas discutée ici en raison de sa faible contribution.

Nous considérons que pour les réactions ne présentant pas de barrières d'activation, la réaction se fait par le mécanisme Eley-Rideal (c'est notamment les cas pour

---

3. Cette étude étant antérieure au développement du modèle trois phases, les résultats présentés dans Ruaud et al. (2015) ont été obtenus avec un modèle deux phases. Dans un souci de cohérence avec ce qui a déjà été discuté, je présente ici ces résultats obtenus dans le cadre d'une modélisation trois phases de la chimie dans le gaz et à la surface des grains.

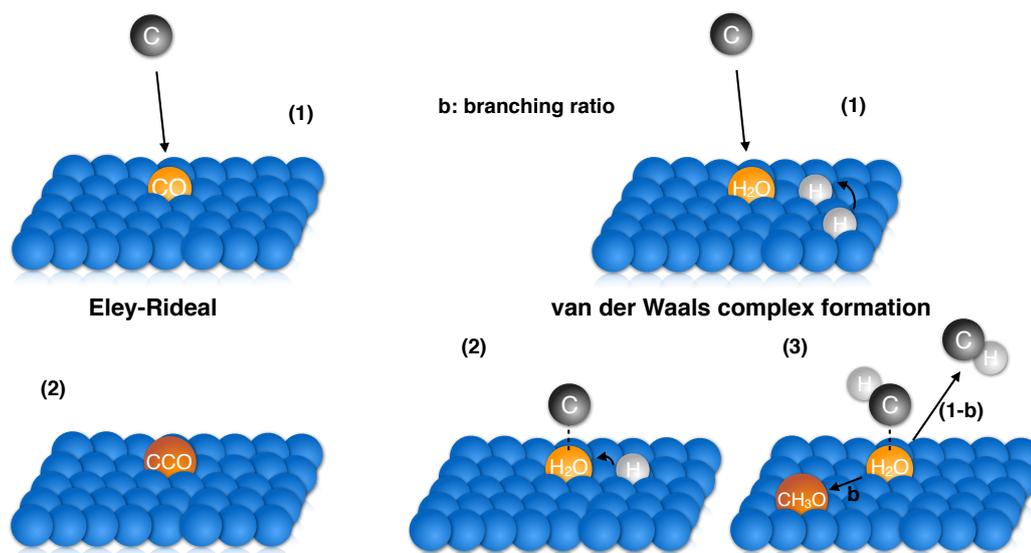


FIGURE 3.6 – Schéma résumant la formation des molécules organiques complexes par le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes de type van der Waals à la surface des grains à basse température.

les réactions du carbone atomique avec  $H_2$ ,  $CO$  et  $H_2CO$ ; Ruaud et al., 2015). Lorsque la réaction a une barrière, nous considérons que l'atome de carbone qui approche le grain va former un complexe de type van der Waals avec les espèces présentes à la surface (c'est le cas pour les réactions avec  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$  et  $NH_3$ ; Ruaud et al., 2015). Lorsqu'un complexe se forme, nous considérons que celui-ci peut facilement s'hydrogéner pour former le radical de haute énergie  $CH$  qui peut alors conduire à la formation d'une espèce plus complexe en réagissant avec la molécule sur laquelle il est adsorbé. La Figure 3.6 présente un schéma qui résume ces deux mécanismes. Un certain nombre de réactions à la surface des grains et en phase gazeuse qui ont été ajoutées pour cette étude ne sont pas discutées dans cette partie. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'article Ruaud et al. (2015) attaché en Annexe D de ce manuscrit.

### 3.2.3.2 Effets sur chimie à la surface des grains

Nous considérons ici deux types de modèles :

- (a) un modèle de référence où le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes à la surface des grains ne sont pas pris en compte,
- (b) un modèle où ces deux mécanismes sont pris en compte.

La Figure 3.7 présente l'abondance (par rapport à  $n_H$ ) en fonction du temps de six espèces de la phase gaz obtenues avec le modèle trois phases pour le modèle de référence (modèle a) et lorsque ces deux mécanismes sont pris en compte (modèle b).

Dans ces deux modèles, les abondances de  $H_2CCO$ ,  $CH_3O$  et  $CH_3OH$  obtenues sont relativement similaires. Pour  $H_2CCO$ , cela provient du fait que cette molécule

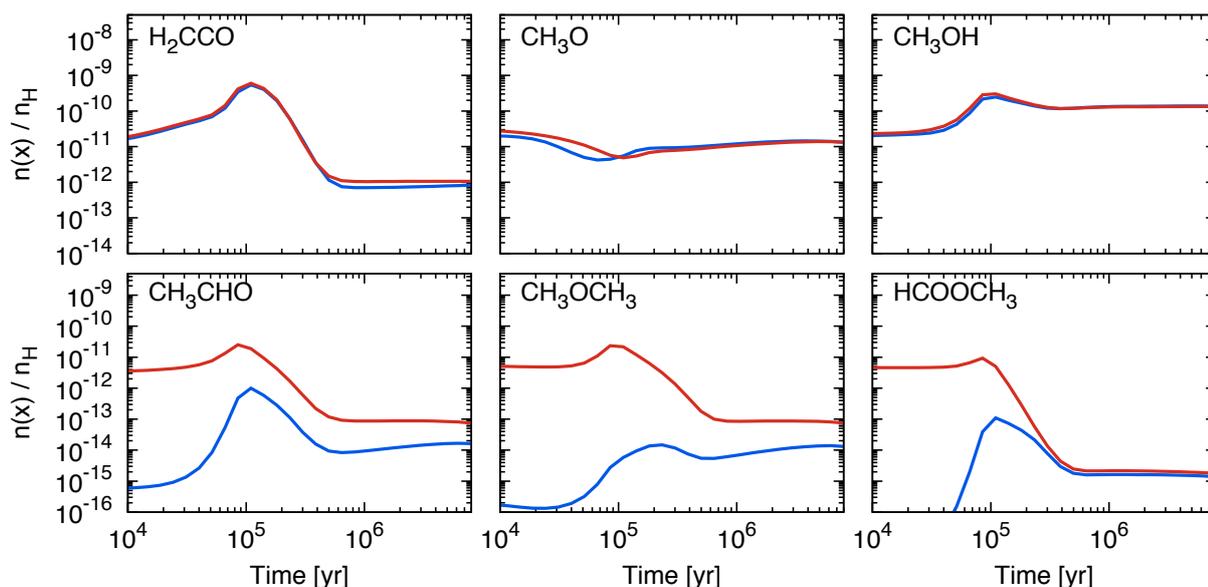


FIGURE 3.7 – Abondance (par rapport à  $n_{\text{H}}$ ) d’une sélection d’espèces en phase gaz en fonction du temps. Les courbes en bleu sont les résultats obtenus avec le modèle de référence (modèle a) et les courbes en rouges les résultats des modèles obtenus lorsque le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes à la surface sont pris en compte (modèle b).

est efficacement produite dans le gaz par  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$  et la recombinaison dissociative de  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ . Pour  $\text{CH}_3\text{O}$ , la contribution de la réaction d’hydrogénation du complexe  $\text{C}\dots\text{H}_2\text{O}$  n’est pas suffisante pour entrer en compétition avec la formation par hydrogénations successives de  $\text{CO}$ . Cela n’impacte donc pas non plus l’abondance du méthanol qui est principalement formé par hydrogénation de  $\text{CH}_3\text{O}$  (ainsi que par une faible contribution de l’hydrogénation de  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Pour les autres espèces, le modèle (b) prédit des abondances très supérieures à celles obtenues avec le modèle de référence (notamment avant  $\sim 10^5$  ans). Ceci est dû au fait qu’avant  $t \sim 10^5$  ans, le carbone est principalement sous forme atomique. La formation de complexes avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  à la surface des grains est très efficace et produit rapidement  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  par :



$\text{CH}_3\text{CHO}$  est quant à elle produite par réaction directe du carbone atomique avec  $\text{CO}$  pour former  $\text{CCO}$ .  $\text{CCO}$  est ensuite rapidement hydrogénée jusqu’à  $\text{CH}_3\text{CHO}$  :



Bien que nous n’ayons pas rajouté de voies de formation pour  $\text{HCOOCH}_3$  à la surface des grains, son abondance est significativement augmentée. Cela vient du fait que lors de la formation de  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  sur les surfaces, une partie des intermédiaires

TABLE 3.4 – Abondances des molécules organiques complexes observées et modélisées dans L1689b en considérant des conditions typiques pour les coeurs denses :  $n_{\text{H}} = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{gaz}} = T_{\text{dust}} = 10\text{K}$ ,  $A_{\text{V}} = 10 \text{ mag}$  et  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ . Les résultats en gras indiquent une différence de moins d'un facteur 4 entre les abondances observées et modélisées.  $a(b)$  se réfère ici à  $a \times 10^b$ .

$E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$	L1689b <sup>†</sup>	Mod. (a)			Mod. (b)
		0.3	0.4	0.5	0.5
Temps de meilleur ajustement [années]		$2 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	$1 \times 10^5$
HCOOCH <sub>3</sub> . . . . .	7.4(-10)	1.00(-10)	4.20(-14)	7.30(-14)	1.90(-11)
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> . . . . .	1.3(-10)	<b>1.30(-10)</b>	<b>1.00(-10)</b>	5.50(-15)	<b>4.70(-11)</b>
CH <sub>3</sub> CHO . . . . .	1.7(-10)	<b>1.50(-10)</b>	<b>1.80(-10)</b>	9.50(-13)	<b>5.00(-11)</b>
H <sub>2</sub> CCO . . . . .	2.0(-10)	<b>2.50(-10)</b>	<b>2.60(-10)</b>	<b>6.80(-10)</b>	<b>8.00(-10)</b>
CH <sub>3</sub> O . . . . .	–	1.20(-11)	1.20(-11)	8.80(-12)	1.10(-11)
H <sub>2</sub> CO . . . . .	1.3(-9)	8.00(-9)	7.90(-9)	7.60(-9)	9.70(-9)
CH <sub>3</sub> OH . . . . .	–	2.00(-10)	2.60(-10)	4.30(-10)	5.70(-10)

<sup>†</sup> Les abondances observées sont tirées de Vasyunin and Herbst (2013a).

Abondances observées et modélisées en unité de  $n(\text{X})/n(\text{H}_2)$ .

désorbent par désorption chimique. Ces intermédiaires sont ensuite impliqués dans des réactions chimiques en phase gazeuse. Ainsi, avant  $10^5$  ans, HCOOCH<sub>3</sub> est principalement formée par la réaction entre O et CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> dans la phase gazeuse. Après  $10^5$  ans c'est la réaction de recombinaison dissociative de H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> qui devient majoritaire (H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> étant formée par la réaction ion-neutre entre H<sub>2</sub>CO et CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Après quelques  $10^5$  ans, la recombinaison dissociative de CH<sub>3</sub>OCH<sub>4</sub><sup>+</sup> et de CH<sub>3</sub>CHOH<sup>+</sup> ou encore la réaction neutre-neutre  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$  contribuent à la formation de CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CHO mais la production en phase solide reste majoritaire.

La Figure 3.8 présente un résumé des différentes voies de formation des molécules organiques complexes discutées ici. Les espèces de la phase solide sont représentées par un cercle rouge et celles de la phase gaz par un cercle bleu. Les espèces de la phase gaz apparaissant en turquoise sont les espèces qui sont observées dans les régions froides et denses.

Une étude approfondie de la sensibilité de ces résultats à certains paramètres physiques (tel qu'au taux d'ionisation par les rayons cosmiques et à la densité du milieu) pourra être trouvée dans Ruaud et al. (2015).

### 3.2.4 Comparaison aux observations dans les régions froides

Les Tables 3.4 et 3.5 présentent les comparaisons aux observations des abondances modélisées pour les molécules organiques complexes dans L1689b et B1-b au temps de meilleur ajustement pour ces deux modèles. Dans ces tableaux apparaissent aussi les résultats obtenus avec le modèle (a) et un rapport  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  et 0.4. Comme vu

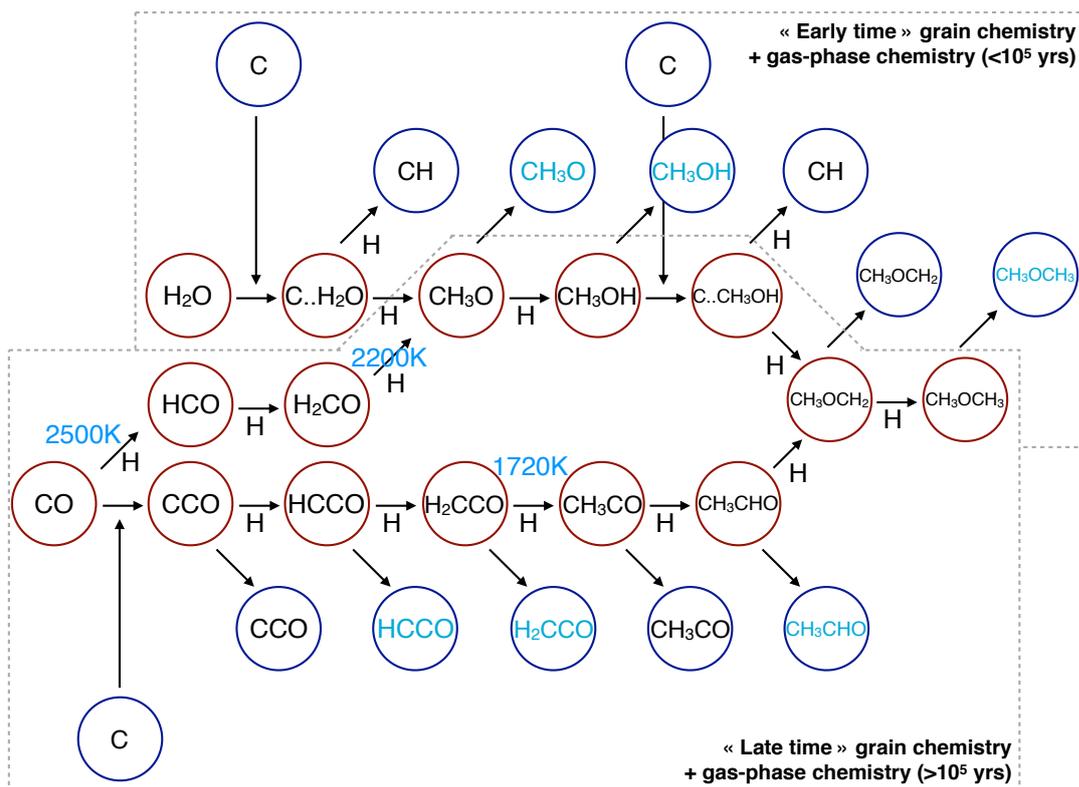


FIGURE 3.8 – Schéma résumant les voies de formation majoritaires des molécules organiques complexes par le mécanisme Eley-Rideal de basse température et la formation de complexes à la surface des grains. Les espèces de la phase solide sont représentées par un cercle rouge et celles de la phase gaz par un cercle bleu. Les espèces de la phase gaz apparaissant en turquoise sont les espèces qui sont observées dans les régions froides et denses.

TABLE 3.5 – Abondances des molécules organiques complexes observées et modélisées dans B1-b en considérant des conditions typiques pour les coeurs denses :  $n_{\text{H}} = 1 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{gaz}} = T_{\text{dust}} = 10\text{K}$ ,  $A_{\text{V}} = 10 \text{mag}$  et  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{s}^{-1}$ . Les résultats en gras indiquent une différence de moins d’un facteur 4 entre les abondances observées et modélisées.  $a(b)$  se réfère ici à  $a \times 10^b$ .

	B1-b <sup>†</sup>	Mod. (a)			Mod. (b)
$E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$		0.3	0.4	0.5	0.5
Temps de meilleur ajustement [années]		$6 \times 10^5$	$6 \times 10^5$	$4 \times 10^5$	$2 \times 10^5$
HCOOCH <sub>3</sub> . . . . .	2.0(-11)	<b>2.50(-11)</b>	3.00(-15)	6.00(-15)	5.70(-13)
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> . . . . .	2.0(-11)	<b>7.70(-11)</b>	<b>7.00(-11)</b>	1.50(-14)	<b>1.30(-11)</b>
CH <sub>3</sub> CHO . . . . .	1.0(-11)	6.00(-11)	7.20(-11)	3.10(-14)	<b>8.50(-12)</b>
H <sub>2</sub> CCO . . . . .	1.3(-11)	<b>4.70(-11)</b>	<b>5.60(-11)</b>	<b>7.00(-12)</b>	4.10(-10)
CH <sub>3</sub> O . . . . .	4.7(-12)	<b>1.90(-11)</b>	<b>1.50(-11)</b>	<b>1.90(-11)</b>	<b>1.40(-11)</b>
H <sub>2</sub> CO . . . . .	4.0(-10)	<b>1.50(-9)</b>	<b>1.30(-9)</b>	2.20(-9)	8.80(-9)
CH <sub>3</sub> OH . . . . .	3.1(-9)	2.50(-10)	2.50(-10)	2.30(-10)	3.70(-10)

<sup>†</sup> Les abondances observées sont tirées de Vasyunin and Herbst (2013a).

Abondances observées et modélisées en unité de  $n(\text{X})/n(\text{H}_2)$ .

précédemment, ce temps a été obtenu en calculant le niveau de confiance moyen défini par les équations 3.2 et 3.3.

Comme il est possible de le voir, les modèles où  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} \lesssim 0.4$  et où seul le mécanisme Langmuir-Hinshelwood est considéré (modèles (a)) donnent des résultats en très bon accord avec les observations dans ces deux sources. La majorité des espèces présentent des abondances qui diffèrent de moins d’un facteur 4 par rapport aux observations. Dans le cas de B1-b, l’abondance de CH<sub>3</sub>OH est cependant sous-estimée d’un facteur  $\sim 10$ .

Le modèle (a) avec  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$  sous-estime quant à lui de façon importante la plupart des espèces les plus complexes (c.-à-d. : HCOOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>CHO). Dans ce cas, le mécanisme Eley-Rideal de basse température et la formation des complexes à la surface des grains sont en mesure d’assurer une production efficace de ces molécules à la surface des grains (qui sont désorbées à leur formation par le mécanisme de désorption réactive). Les résultats obtenus avec ces deux mécanismes dans le cas où  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$  présentent un bon accord avec les observations. Cependant, comme précédemment, nous sous-estimons toujours l’abondance de CH<sub>3</sub>OH d’un facteur  $\sim 10$ . Les abondances de H<sub>2</sub>CO et H<sub>2</sub>CCO sont quant à elles sur-estimées d’un facteur  $\sim 20$  et  $\sim 30$  respectivement.

### 3.2.5 Conclusion

Les conclusions principales de cette partie sont :

- La compétition de réaction diffusion peut avoir un impact significatif sur la for-

mation des molécules organiques complexes à basse température par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood.

- L'efficacité de cette voie de formation dépend énormément des paramètres considérés (pour la diffusion notamment) mais aussi des voies de formations qui ne sont pas forcément contraintes.
- Dans le cas d'une faible diffusion des radicaux à la surface (c.-à-d. :  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} \gtrsim 0.45$  typiquement), le mécanisme Eley-Rideal de basse température et la formation de complexes de type van der Waals à la surface des grains peut aider à la formation des molécules organiques complexes dans ces régions.
- Dans ce scénario, les molécules organiques complexes sont formées à la surface des grains et désorbées dans la phase gaz par désorption chimique à leur formation.
- Les observations sont raisonnablement bien reproduites lorsque l'on considère une diffusion efficace à la surface des grains ( $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} \lesssim 0.4$ ). Dans le cas où la diffusion à la surface des grains est faible ( $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} \gtrsim 0.4$ ), le mécanisme Langmuir-Hinshelwood ne permet pas à lui seul d'expliquer les observations des molécules organiques complexes dans les régions froides et denses du milieu interstellaire. Dans ce cas, la prise en compte du mécanisme Eley-Rideal de basse température et de la formation de complexes de type van der Waals à la surface des grains conduit à un accord raisonnable avec les abondances observées.

## 3.3 ANALYSE DE SENSIBILITÉ ET MODÉLISATION DE TMC-1 (CP) ET L134N

### 3.3.1 Principe de l'analyse

Comme nous l'avons vu tout au long de ce chapitre, la variation des paramètres du modèle peut avoir une grande influence sur les résultats. Cette influence peut venir des paramètres liés à l'interaction avec les grains (énergies de collage, énergies de diffusion, barrières de réaction,...), des paramètres physiques (densité, température, ...), du taux d'ionisation par les rayons cosmiques, des abondances initiales, des constantes de vitesses utilisées pour calculer les taux de réactions, etc... L'étude de l'impact de ces paramètres (qui sont la plupart du temps mal contraints) sur les résultats des modèles est donc de première importance et peuvent servir à définir un intervalle de confiance sur lequel nous pensons que le modèle est suffisamment robuste. Wakelam et al. (2006, 2010a,b) ont réalisé plusieurs études d'analyses de sensibilité sur des modèles traitant de la chimie dans la phase gaz uniquement. Pour cette étude, nous utilisons le modèle trois phases présenté précédemment. Étant donné le nombre important de paramètres libres associés à ces modèles, nous nous restreignons ici à l'étude de la variation des constantes de vitesses des réactions de la phase gazeuse. L'avantage de se focaliser sur les constantes de vitesse est double :

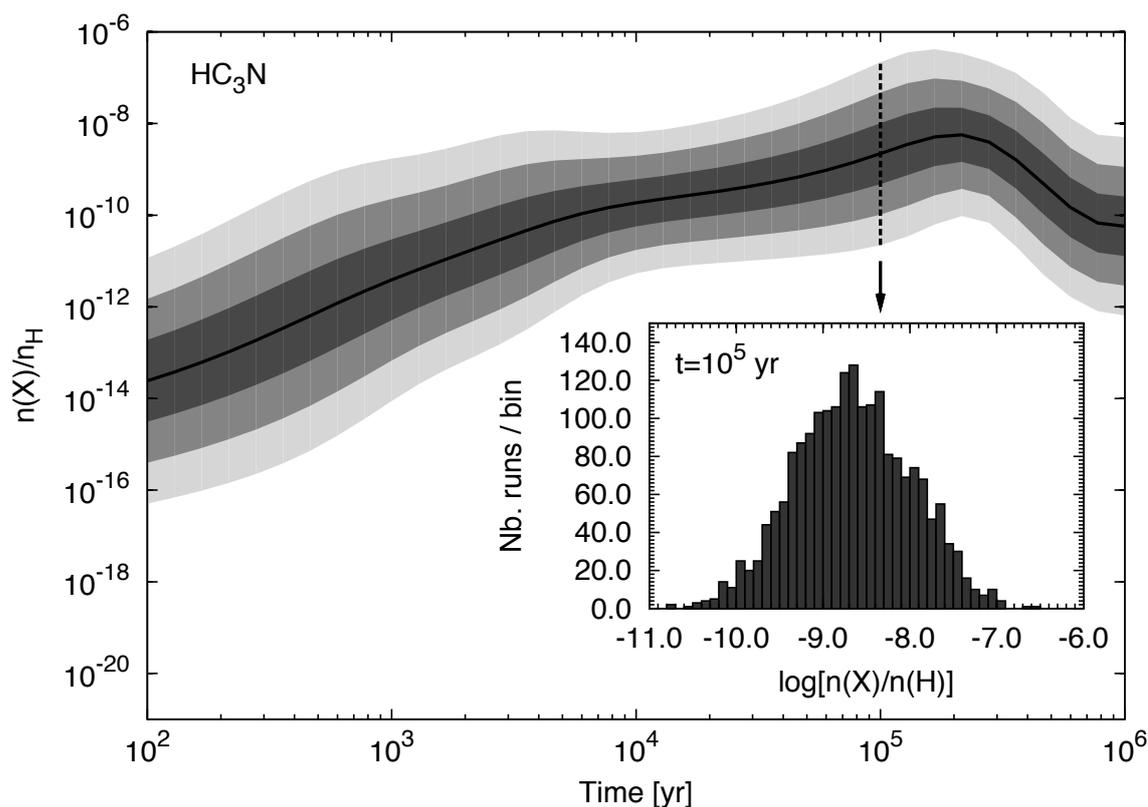


FIGURE 3.9 – Dispersion de l'abondance de  $\text{HC}_3\text{N}$  obtenus en faisant varier aléatoirement l'ensemble des constantes de vitesses dans un intervalle égal à un facteur deux par rapport à la valeur de référence (2000 modèles).

1. Cela nous donne une information précieuse sur les espèces qui montrent une sensibilité importante à ces variations. Cette information est donc utile lorsque l'on compare les résultats des simulations aux observations à dispositions.
2. Cela nous permet d'identifier des réactions "clés", c.-à-d. : les réactions qui contribuent le plus à changer quantitativement les résultats. Une fois ces réactions "clés" identifiées, il est possible de travailler sur ces réactions spécifiques dans le but de diminuer les incertitudes qui leur sont liées.

Dans cette étude, toutes les constantes de vitesses des réactions de la phase gaz ont été variées aléatoirement et simultanément (pour un total de 2000 modèles) en utilisant une distribution log-normale. L'intervalle considéré pour la variation de ces constantes a été pris égale à un facteur deux par rapport à la valeur de référence. La Figure 3.9 illustre ces résultats et présente la dispersion (à  $1\sigma_{\text{mod}}$ ,  $2\sigma_{\text{mod}}$  et  $3\sigma_{\text{mod}}$ ) obtenue sur l'abondance de  $\text{HC}_3\text{N}$  avec ces 2000 modèles.

Les réactions "clés" ont ensuite été identifiées en calculant les coefficients de corrélation de Pearson entre les abondances calculées et les constantes de vitesses (Wakelam

et al., 2010b) :

$$R_{ij}(t) = \frac{\sum_l [\log(n_l(i, t)) - \log(\overline{n(i, t)})] \cdot [\log(k_l(j)) - \log(\overline{k(j)})]}{\sqrt{\sum_l [\log(n_l(i, t)) - \log(\overline{n(i, t)})]^2 \cdot \sum_l [\log(k_l(j)) - \log(\overline{k(j)})]^2}}, \quad (3.6)$$

Les Tables A.1 et A.2 (en annexe de ce manuscrit) donnent les réactions "clés" identifiées à  $10^5$  et  $10^6$  ans. Sont présentes dans ces Tables toutes les réactions et espèces de la phase gaz dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0.5. Nous n'avons considéré ici que les espèces ayant une abondance supérieure à  $10^{-11}$  par rapport à la quantité totale de protons.

### 3.3.2 Comparaison aux observations dans TMC-1(CP) et L134N

Le nuage dense TMC-1 ("*Taurus Molecular Cloud 1*") situé à environ 140 pc dans la constellation du Taureau ainsi que le nuage L134N à  $\sim 100$  pc dans la constellation du Serpent ont été abondamment étudiés et servent très souvent de référence pour tester notre compréhension de la chimie dans cette phase (Agúndez and Wakelam, 2013). Nous nous servons des résultats obtenus par l'analyse de sensibilité présentée ci-dessus pour la comparaison aux observations dans TMC-1(CP) et L134N pour lesquels une cinquantaine de molécules ont été détectées (voir la Table 3.6 pour les abondances observées dans ces deux sources). Ces molécules sont pour la plupart pauvres en hydrogène (c.-à-d. : non-saturées) et peuvent contenir jusqu'à une dizaine d'atomes.

Les abondances en fonction du temps (ainsi que leur dispersion à  $1\sigma_{\text{mod}}$ ) obtenues par l'analyse de sensibilité pour toutes les espèces observées dans ces deux sources sont présentées en Annexe B de ce manuscrit. Ces Figures présentent aussi les abondances observées à  $\pm 0.5$  dex. Les traits pointillés sont les espèces pour lesquelles les abondances mesurées sont des limites supérieures.

Les Figures 3.10 et 3.11 présentent les écarts absolus entre le logarithme des abondances calculées et observées pour toutes les espèces observées dans ces deux nuages au temps de meilleur ajustement. Dans chaque cas, le temps de meilleur ajustement a été calculé en suivant la méthode décrite précédemment mais cette fois-ci en prenant en compte la dispersion obtenue sur les résultats du modèle (voir Figures de l'Annexe B). De manière similaire à Wakelam et al. (2006), nous avons considéré que lorsque les barres d'erreurs associées au modèle sont comprises dans les barres d'erreurs associées aux observations (en considérant  $\sigma_{\text{obs}} = 1$  dex) alors l'espèce est bien reproduite. Dans le cas contraire, nous avons calculé le niveau de confiance moyen correspondant à la distance minimale entre les valeurs limites modélisées et observées. Avec cette méthode, le temps correspondant au meilleur ajustement aux observations dans TMC-1 (CP) et L134N est respectivement  $t \approx 3 \times 10^5$  ans et  $t \approx 5 \times 10^5$  ans. Au temps de meilleur ajustement et en considérant  $\sigma_{\text{obs}} = \pm 1$  dex, nous trouvons que le modèle reproduit  $\sim 77\%$  des espèces observées dans TMC-1 (CP) à  $1\sigma_{\text{mod}}$ . Cette fraction est de l'ordre de  $\sim 65\%$  lorsque l'on considère  $\sigma_{\text{obs}} = \pm 0.5$  dex. Pour L134N, cette fraction est

## 3. MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX FROIDS ET DENSES

Molécule	TMC-1	L134N	Molécule	TMC-1	L134N
OH.....	3(-7)	7.5(-8)	NH <sub>3</sub> .....	2.45(-8)	5.9(-8)
H <sub>2</sub> O.....	<7(-8)	<3(-7)	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> .....	2.8(-10)	6.1(-10)
O <sub>2</sub> .....	<7.7(-8)	<1.7(-7)	CN.....	7.4(-10)	4.8(-10)
CO.....	1.7(-4)	8.7(-5)	HCN.....	1.1(-8)	7.3(-9)
HCO <sup>+</sup> .....	9.3(-9)	7.9(-9)	HNC.....	2.6(-8)	2.6(-8)
H <sub>2</sub> CO.....	5(-8)	2(-8)	H <sub>2</sub> CN.....	1.5(-11)	
CH <sub>3</sub> O.....	<1(-10)		HCNH <sup>+</sup> .....	1.9(-9)	<3.1(-9)
CH <sub>3</sub> OH....	3.2(-9)	5.1(-9)	CH <sub>2</sub> CN.....	4(-9)	<1(-9)
HCOOH....	3(-10)		CH <sub>3</sub> CN.....	6(-10)	<1(-9)
C <sub>2</sub> O.....	6(-11)		CH <sub>2</sub> CHCN.	1(-9)	<1(-10)
CH <sub>2</sub> CO....	6(-10)	<7(-10)	C <sub>3</sub> N.....	6(-10)	<2(-10)
CH <sub>3</sub> CHO..	6(-10)	6(-10)	HC <sub>3</sub> N.....	1.6(-8)	4.3(-10)
C <sub>3</sub> O.....	1(-10)	<5(-11)	HC <sub>2</sub> NC.....	2.9(-10)	
			HNC <sub>3</sub> .....	3.8(-11)	
HCCCHO .	8(-11)		HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> ...	1(-10)	
CH.....	2.0(-8)	1.0(-8)	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N....	8(-11)	
C <sub>2</sub> H.....	7.2(-9)	2.3(-9)	CH <sub>2</sub> CCHCN	2.0(-10)	
c-C <sub>3</sub> H.....	1.03(-9)	4.3(-10)	C <sub>5</sub> N.....	3.1(-11)	
l-C <sub>3</sub> H.....	8.4(-11)	1.25(-10)	HC <sub>5</sub> N.....	4(-9)	1(-10)
c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ....	5.8(-9)	2.08(-9)	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N....	7.4(-11)	
l-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ....	2.1(-10)	4.2(-11)	HC <sub>7</sub> N.....	1(-9)	<2(-11)
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H...	6(-9)	5.9(-9)	HC <sub>9</sub> N.....	5(-10)	
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	4(-9)		HC <sub>11</sub> N.....	2.8(-11)	
C <sub>4</sub> H.....	7.1(-8)	1.77(-9)	NO.....	2.7(-8)	2.0(-8)
C <sub>4</sub> H <sup>-</sup> .....	<3.7(-12)	<3.8(-12)	HNCO.....	4(-10)	2.5(-10)
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> .....	7(-10)	3.1(-11)	HCNO.....	<1.4(-12)	5(-12)
C <sub>5</sub> H.....	8(-10)	<4.96(-11)	HOCN.....	<1.9(-12)	4(-12)
CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H...	1(-9)	<6.7(-10)			
C <sub>6</sub> H.....	4.1(-10)	<4.3(-11)	H <sub>2</sub> S.....	<5(-10)	8(-10)
C <sub>6</sub> H <sup>-</sup> .....	1.0(-11)	<1.2(-11)	CS.....	2.9(-9)	9.9(-10)
H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> .....	4.7(-11)		CS <sup>+</sup> .....	3(-10)	6(-11)
C <sub>8</sub> H.....	4.6(-11)		H <sub>2</sub> CS.....	7(-10)	6(-10)
C <sub>8</sub> H <sup>-</sup> .....	2.1(-12)		C <sub>2</sub> S.....	7(-9)	6(-10)
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H...	3.1(-10)		C <sub>3</sub> S.....	1(-9)	<2(-10)
			SO.....	1.5(-9)	5.7(-9)
OCS.....	2.2(-9)	3.5(-9)	SO <sub>2</sub> .....	3(-10)	2.6(-9)
NS.....	8.0(-10)	4.6(-10)			

TABLE 3.6 – Abondances moléculaires (par rapport à H<sub>2</sub>) observées dans TMC-1 (CP) et L134N. Ces valeurs sont tirées de [Agúndez and Wakelam \(2013\)](#).  $a(b)$  se réfère ici à  $a \times 10^b$ .

de l'ordre de  $\sim 90\%$  avec  $\sigma_{\text{obs}} = \pm 1$  dex et  $\sim 75\%$  avec  $\sigma_{\text{obs}} = \pm 0.5$  dex. Comme nous le verrons dans en Section 4.2 du Chapitre 4, la différence observée dans la fraction de molécules reproduite par le modèle dans ces deux sources peut être due au fait qu'elles se soient formées à partir de matériel ayant connu une évolution physique différente.

#### 3.3.3 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'impact de la variation des constantes de vitesses des réactions de la phase gaz sur les résultats du modèle. Cela nous a permis d'identifier les réactions qui contribuent le plus à changer quantitativement les résultats (réactions "clés"). En utilisant les résultats de cette étude nous avons pu montrer que le modèle reproduit raisonnablement bien les observations dans TMC-1 (CP) et L134N. La fraction d'espèces reproduites au temps de meilleur ajustement est de  $\sim 77\%$  pour TMC-1 (CP) et  $\sim 90\%$  pour L134N en considérant  $\sigma_{\text{obs}} = \pm 1$  dex.

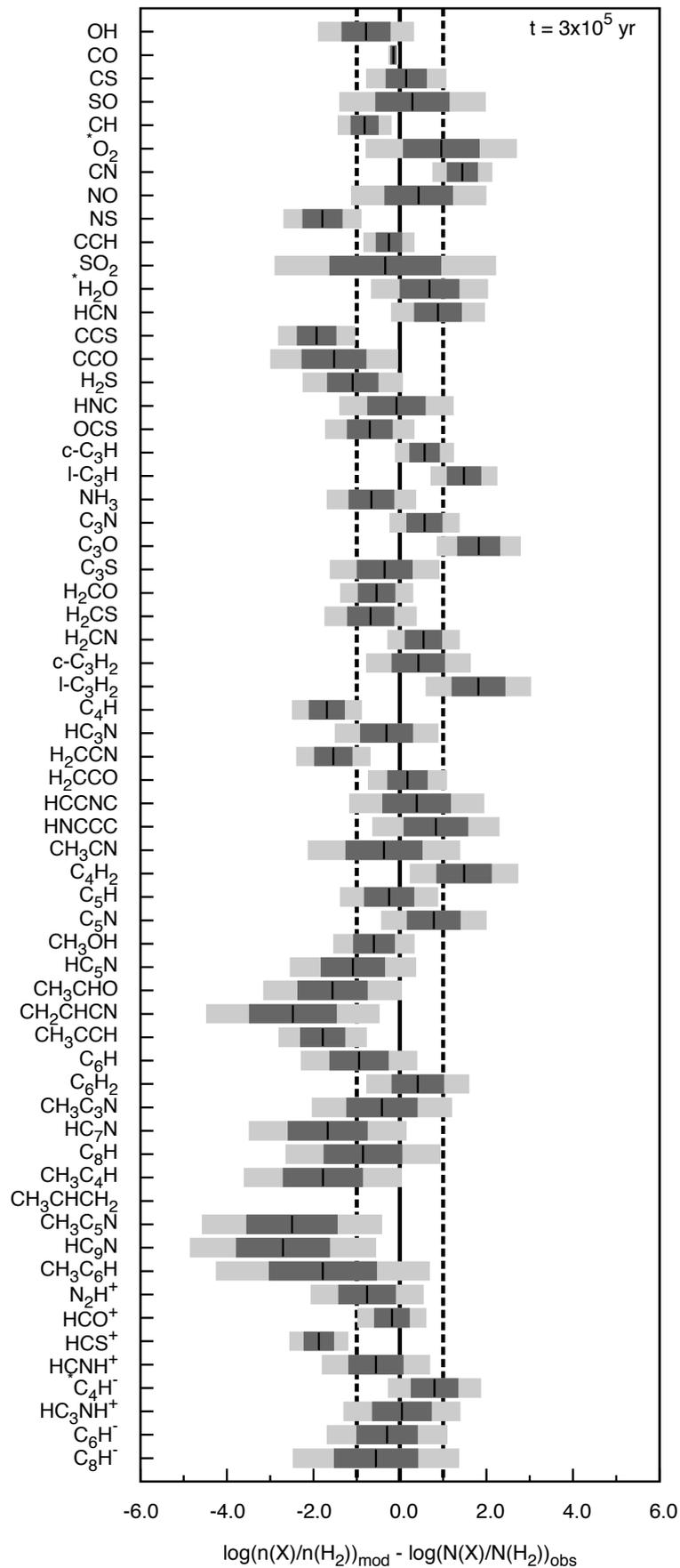


FIGURE 3.10 – Écarts absolus entre le logarithme des abondances calculées et observées dans TMC-1 (CP) au temps de meilleur ajustement. Les espèces apparaissant avec un \* sont les espèces pour lesquelles les abondances mesurées sont des limites supérieures.

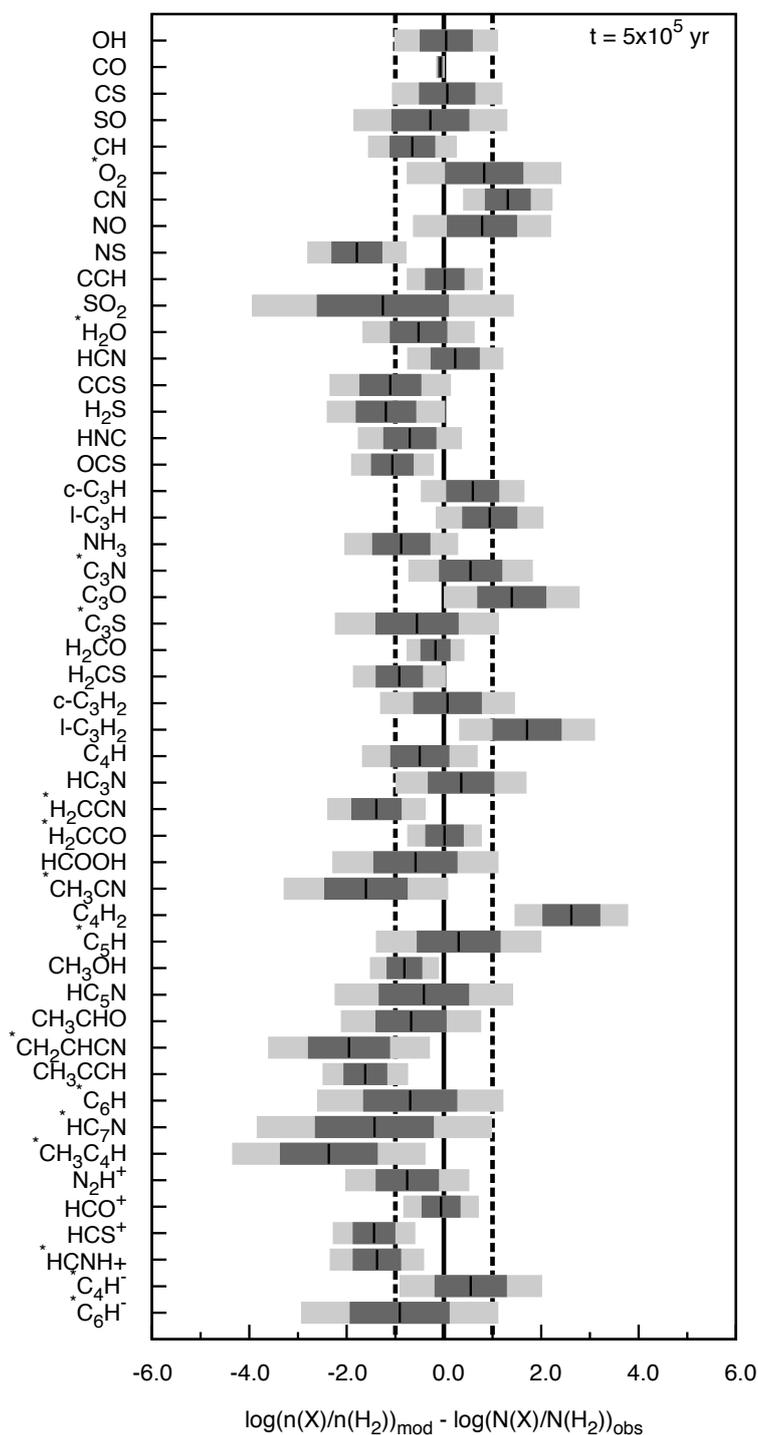


FIGURE 3.11 – Écarts absolus entre le logarithme des abondances calculées et observées dans L134N au temps de meilleur ajustement. Les espèces apparaissant avec un \* sont les espèces pour lesquelles les abondances mesurées sont des limites supérieures.



# 4 | DU MILIEU DIFFUS À LA NAISSANCE DES NUAGES MOLÉCULAIRES

## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX DIFFUS</b>	<b>97</b>
4.1.1	Température des grains	97
4.1.1.1	Chauffage radiatif	97
4.1.1.2	Refroidissement par émission de photons	98
4.1.1.3	Température d'équilibre	98
4.1.2	Benchmark de la modélisation du milieu diffus avec le code PDR de Meudon	99
4.1.3	Benchmark de la chimie à la surface des grains avec un modèle Monte-Carlo macroscopique	101
<b>4.2</b>	<b>DYNAMIQUE À GRANDE ÉCHELLE ET FORMATION DES NUAGES MOLÉCULAIRES</b>	<b>102</b>
4.2.1	Introduction	102
4.2.2	Description des données utilisées	104
4.2.3	Présentation générale des résultats pour un clump	108
4.2.4	Étude comparée de deux clumps	111
4.2.4.1	Présentation générale des données	111
4.2.4.2	Comparaison des abondances moléculaires dans la phase dense	113
4.2.4.3	Analyse multivariée et clustering sur un clump	116
4.2.5	Discussion et conclusion	122

---



### 4.1 MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX DIFFUS

L'objectif à terme étant d'utiliser le modèle développé pour suivre l'évolution de la composition chimique du milieu diffus jusqu'à la formation des nuages moléculaires, nous nous concentrons ici sur la chimie du milieu interstellaire diffus. Nous discutons dans un premier temps du calcul de la température des grains dans le modèle puis réalisons ensuite un benchmark avec deux types modèles. Le premier benchmark est réalisé avec le modèle PDR de Meudon (Le Petit et al., 2006) et vise à valider l'utilisation de notre modèle à basse densité. Dans ce but, nous avons calculé la structure en densité et en température d'une tranche de gaz illuminée par le rayonnement UV dans des conditions typiques des nuages diffus du CNM et utilisé cette structure en entrée de notre modèle. Cette méthode nous permet d'étudier la validité du modèle sur une large gamme de température et de densité. Le second benchmark est réalisé avec un modèle Monte-Carlo macroscopique et vise à valider l'utilisation d'une approche "*rate equations*" pour la chimie à la surface des grains dans des environnements de faible densité.

#### 4.1.1 Température des grains

Nous avons jusqu'à présent considéré que les grains et le gaz avaient une température égale (c.-à-d. :  $T_{\text{gaz}} = T_{\text{dust}}$ ). Si ceci est approximativement vrai pour les plus gros grains dans le milieu dense (c.-à-d. : en négligeant les variations de température des plus petits grains dont la capacité calorifique est généralement faible), le découplage thermique entre les grains et le gaz doit être pris en compte dans les régions à faible densité. Dans ces régions, la température des grains interstellaires est contrôlée par leur capacité à absorber et à émettre des photons. Dans la suite, la température des grains est calculée de façon très simplifiée en suivant une approche similaire à Hollenbach et al. (1991). Nous ne considérons pas de transfert entre l'absorption des poussières dans l'UV et leur réémission dans l'IR dans la couche comprise entre la source de photons et la cellule de gaz considérée (cellule où l'évolution de la chimie est résolue).

##### 4.1.1.1 Chauffage radiatif

Lorsqu'un photon UV ou optique est absorbé par un grain, un électron de ce grain est excité dans l'un de ses états électroniques excités. Si l'état d'excitation de cet électron est suffisant, il peut être éjecté de la surface du grain et contribuer au chauffage du gaz en transférant son énergie cinétique aux espèces du gaz (le chauffage par effet photoélectrique est le processus dominant dans le milieu diffus). Dans le cas contraire, cet électron se désexcite et une partie de l'énergie est convertie en énergie vibrationnelle qui se dissipe par émission de chaleur. Le taux de chauffage du grain par ce processus

peut être calculé par (Hollenbach et al., 1991) :

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{abs}} = \pi r_{\text{dust}}^2 \int Q_{\text{abs}}(\nu) F(\nu) e^{-\tau(\nu)} d\nu. \quad (4.1)$$

Dans cette expression,  $F(\nu)$  est le flux de photons ayant une fréquence comprise entre  $[\nu, \nu + d\nu]$ . Le terme  $Q_{\text{abs}}(\nu)\pi r_{\text{dust}}^2$  donne la section efficace d'absorption d'un grain de rayon  $r_{\text{dust}}$ . Dans notre cas, nous considérons que les grains ont une taille fixe de  $0.1\mu\text{m}$  et qu'ils sont principalement formés de silicates. L'efficacité d'absorption correspondante  $Q_{\text{abs}}$  provient de Draine and Lee (1984). Le terme  $e^{-\tau(\nu)}$  prend en compte l'atténuation (par absorption et diffusion) du flux de photons par les poussières présentes entre la source et la cellule de gaz considérée. La principale source de photons considérée est l'ISRF (voir Figure 1.5 du Chapitre 1). Les composantes dues au rayonnement des jeunes étoiles (type OB principalement) et des étoiles évoluées proviennent de Mathis et al. (1983). Pour la composante associée à l'émission des PAHs et des poussières chaudes, nous avons utilisé le spectre calculé dans Draine and Li (2007) et correspondant à  $R_V = 3.1$ ,  $q_{\text{PAH}} = 4.6\%$  et  $\chi = 1$ . Enfin, le rayonnement associé au CMB est modélisé par l'émission d'un corps noir à  $\approx 2.7\text{ K}$ .

#### 4.1.1.2 Refroidissement par émission de photons

Les grains perdent de l'énergie par émission de photons infrarouges. Cette perte d'énergie peut être exprimée par le rayonnement d'un corps noir à la température  $T_{\text{dust}}$  (Hollenbach et al., 1991) :

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{em}} = 4\pi r_{\text{dust}}^2 \int Q_{\text{abs}}(\nu) \pi B_{\nu}(T_{\text{dust}}) d\nu, \quad (4.2)$$

où  $Q_{\text{abs}}(\nu)$  est approximé comme une loi de puissance de la forme :  $Q_{\text{abs}}(\nu) \propto \nu^2$  aux grandes longueurs d'ondes (Draine and Lee, 1984).

#### 4.1.1.3 Température d'équilibre

D'après ces deux équations, il est possible de remonter à la température d'équilibre du grain en résolvant l'équation d'équilibre thermique suivante :  $(dE/dt)_{\text{abs}} = (dE/dt)_{\text{em}}$ . Cette température d'équilibre nous donne alors la température du grain  $T_{\text{dust}}$  au point qui nous intéresse pour résoudre les équations de cinétique chimique. La Figure 4.1 présente une comparaison de la température des grains calculée avec le modèle Nautilus et le code PDR de Meudon (Le Petit et al., 2006)<sup>1</sup>. La structure du

1. Ce code modélise une tranche 1D, statique, stationnaire et plan-parallèle de gaz et de poussières interstellaires soumises à un champ de rayonnement. Il calcule en chaque point du nuage de façon couplée :

1. le transfert radiatif des X au sub-millimétrique en prenant en compte les absorptions dans le continu et dans les raies dues aux atomes, molécules et aux grains (le champ de rayonnement incident est semblable à celui présenté sur la Figure 1.5 du Chapitre 1),

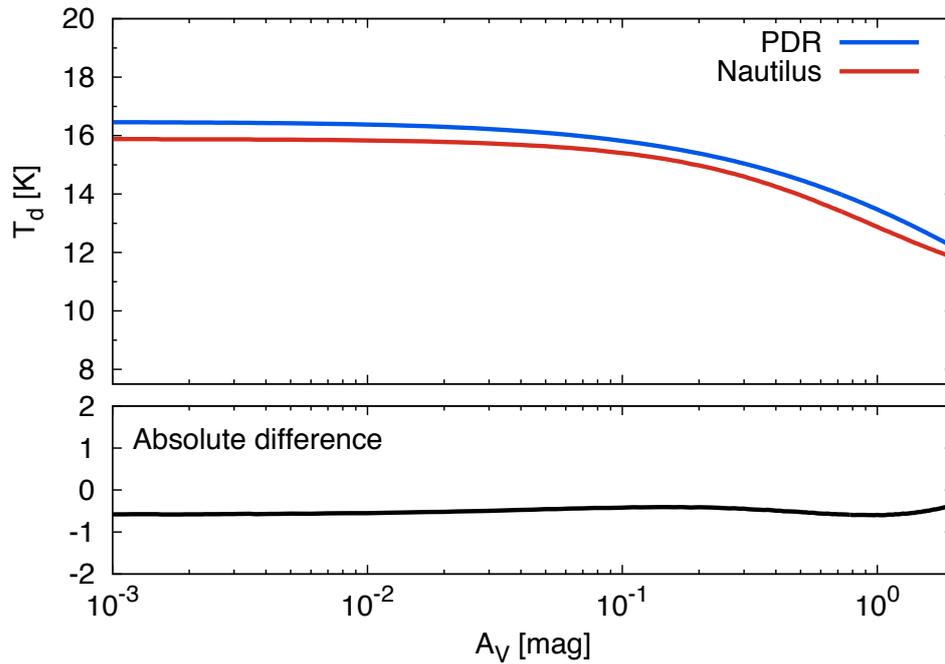


FIGURE 4.1 – Comparaison de la température des grains calculée par le code PDR de Meudon et celle calculée avec Nautilus. Dans ces deux cas, les grains sont supposés de taille constante égale à  $0.1\mu\text{m}$ .

nuage a été calculée avec le code PDR où j’ai considéré un nuage d’ $A_V = 2$ , éclairé sur une face et une pression constante  $P = 4 \times 10^3 \text{ K.cm}^{-3}$ , caractéristique du CNM (Jenkins and Tripp, 2011; Goldsmith, 2013; Gerin et al., 2015). Cette structure (densité, température du gaz, taille, extinction) a ensuite été utilisée en entrée de Nautilus pour calculer la température des grains avec le formalisme introduit.

#### 4.1.2 Benchmark de la modélisation du milieu diffus avec le code PDR de Meudon

Dans cette partie, j’ai cherché à benchmarker Nautilus avec le code PDR de Meudon dans des conditions typiques des nuages diffus en utilisant la structure présentée précédemment. Pour cette comparaison, les réactions de surface (excepté pour la for-

2. l’équilibre thermique en prenant en compte les processus de chauffage comme l’effet photoélectrique sur les grains, les ionisations par les rayons cosmiques, le chauffage chimique, ... ainsi que les principaux processus de refroidissement dus à l’émission de photons par les atomes et les molécules (le système étant hors équilibre thermodynamique, cela suppose de calculer explicitement les populations dans les états quantiques des espèces en prenant en compte les mécanismes d’excitation et de désexcitation collisionnels et radiatifs),
3. l’équilibre chimique en prenant en compte une centaine d’espèces couplées par plus d’un millier de réactions chimiques.

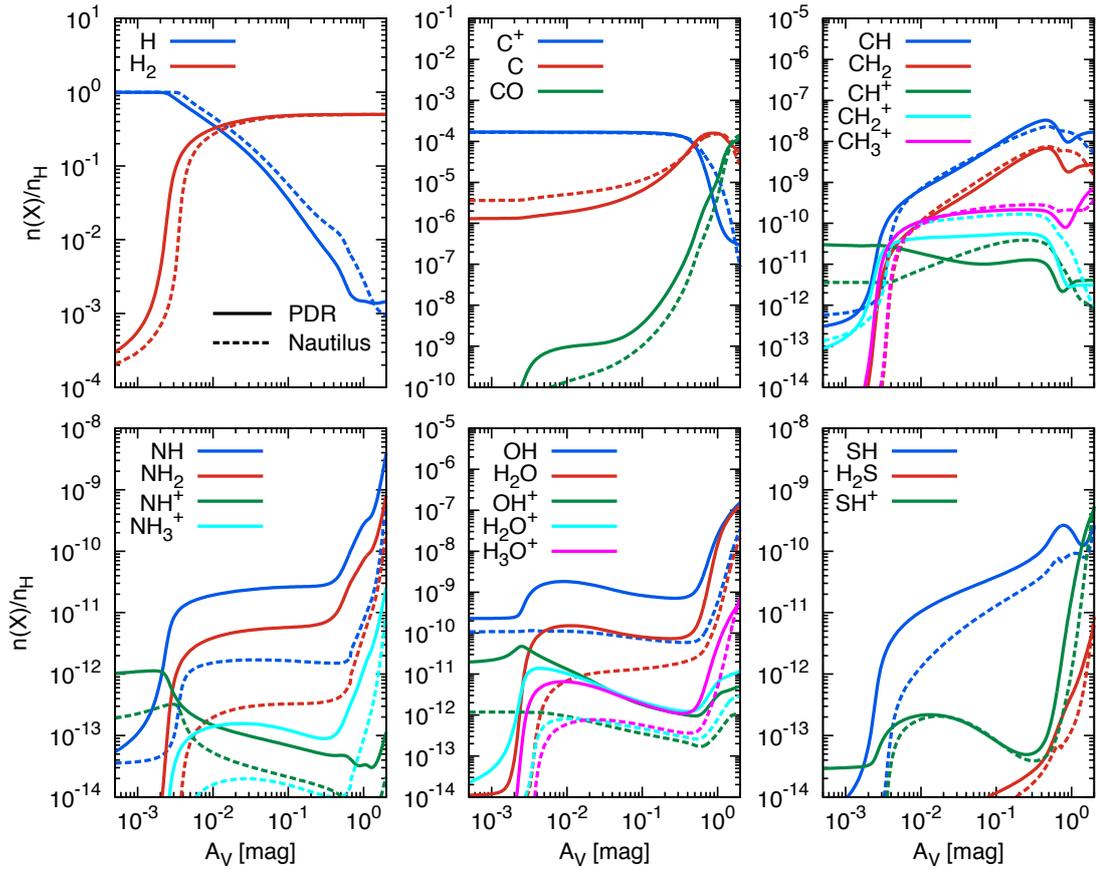


FIGURE 4.2 – Comparaison des résultats obtenus avec Nautilus et le code PDR de Meudon dans des conditions typiques des nuages diffus. J’ai considéré ici un nuage d’ $A_V = 2$  mag éclairé sur une face et de pression constante  $P = 4 \times 10^3$  K.cm $^{-3}$ .

mation de  $H_2$ ) ne sont pas prises en compte et le temps d’intégration est suffisamment long pour que l’état stationnaire soit atteint.

La Figure 4.2 présente les résultats obtenus pour H,  $H_2$ ,  $C^+$ , C, CO, ainsi que pour les principaux hydrures observés dans le milieu diffus (Snow and McCall, 2006; Gerin et al., 2016). La Figure 4.3 présente les résultats obtenus pour  $C_2$ ,  $C_2H$ , CN, HCN et leur forme ionisée.

Les résultats obtenus sont globalement en bon accord avec les résultats obtenus grâce au code PDR de Meudon. Les principales transitions ; H/ $H_2$  et  $C^+$ /C/CO, sont extrêmement bien reproduites. Les abondances des hydrures carbonés et soufrés sont relativement similaires entre les deux modèles. Les espèces qui présentent le plus de différences sont les hydrures azotés et oxygénés qui sont généralement sous-estimés d’un facteur  $\sim 10$ . Cependant, comme nous le verrons par la suite, ces espèces sont principalement formées à la surface des grains dans notre modèle. Je n’ai donc pas cherché à caractériser ces différences car la voie de formation qui forme ces molécules ici deviendra minoritaire par la suite (voir Section 4.2.3). Les résultats obtenus pour  $C_2$ ,  $C_2H$ , CN, HCN et leur forme ionisée présentent aussi un très bon accord avec les

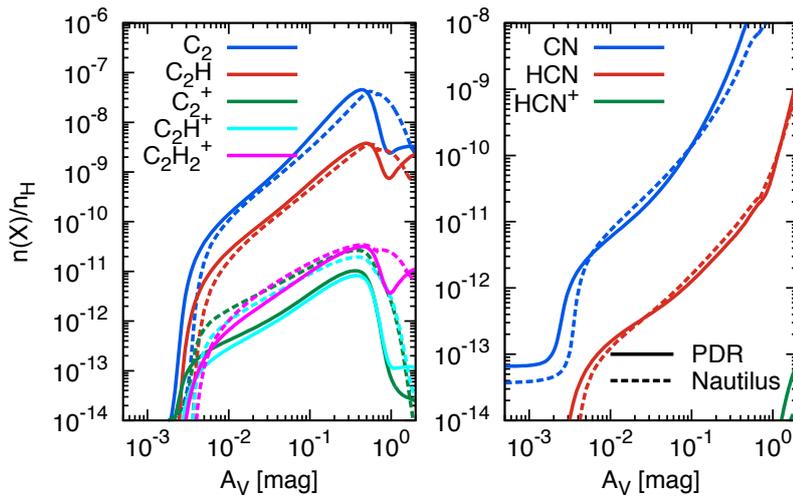


FIGURE 4.3 – Similaire à la Figure 4.2 mais pour une sélection d'espèces différentes.

résultats obtenus grâce au code PDR de Meudon (voir Figure 4.3).

### 4.1.3 Benchmark de la chimie à la surface des grains avec un modèle Monte-Carlo macroscopique

Comme nous en avons déjà discuté au Chapitre 1, l'aspect discret de la chimie à la surface des grains peut conduire à une mauvaise modélisation par les méthodes "rate equations" dès lors que le nombre d'espèces à la surface s'approche de l'unité. Ce cas peut se produire dans les conditions du milieu diffus qui est caractérisé par une faible densité, une faible extinction et une température de surface relativement importante.

Dans le but d'estimer la variation induite par l'utilisation de la méthode "rate equation" sur l'abondance des espèces calculées à la surface des grains, j'ai benchmarké ce modèle avec un modèle Monte-Carlo macroscopique. Ce modèle, que j'ai développé et dont le détail est donné en Annexe C de ce manuscrit, se base sur l'approche de Gillespie (1976). Pour cette comparaison, j'ai considéré plusieurs modèles avec des conditions physiques appropriées aux milieux diffus et translucides ainsi qu'un modèle dans des conditions nuages sombres. Ces modèles ainsi que les paramètres physiques qui leur sont associés sont donnés dans la Table 4.1. Dans chaque cas, la comparaison est réalisée à chaque pas de temps (intégration jusqu'à  $10^6$  ans) sur l'ensemble des espèces chimiques ayant une abondance supérieure à  $10^{-11}$  et présentant une différence de plus ou moins un facteur 5 avec le modèle Monte-Carlo. Il est important de noter qu'aucune méthode "rate equation" modifiée n'est utilisée ici.

Pour tous ces modèles, l'accord avec le modèle Monte-Carlo est globalement bon pour toutes les espèces. Pour les modèles D et E, aucune différence n'est observée entre l'utilisation du modèle Monte-Carlo et le modèle "rate equation". Dans le cas des modèles A et B, seules les abondances de  $O_2$ ,  $O_3$  et HCN en phase solide présentent une différence de plus d'un facteur 5 avec le modèle Monte Carlo. Cela affecte aussi légè-

TABLE 4.1 – Paramètres physiques utilisés pour les modèles de benchmarking entre le modèle Monte-Carlo et le modèle "rate equation"

Paramètres physique	Mod A	Mod B	Mod C	Mod D	Mod E
Densité [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$1 \times 10^2$	$5 \times 10^2$	$1 \times 10^3$	$5 \times 10^3$	$2 \times 10^4$
$T_{\text{gaz}}$ [K]	40	25	20	15	10
$A_V$ [mag]	0.07	0.2	0.4	1	15

rement l'abondance en phase gazeuse de ces trois espèces (différence inférieure à un facteur 5). Les profils d'abondances en fonction du temps pour ces trois espèces en phase solide sont présentés sur la Figure 4.4. Pour le modèle C, nous trouvons que le nombre d'espèces qui présentent une différence de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux résultats obtenus à l'aide du modèle Monte Carlo est légèrement plus important. Cela concerne :  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  et  $\text{CH}_3\text{CCH}$  à la surface des grains ainsi que  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_3$  dans la phase gazeuse. Les profils d'abondance de ces espèces pour ce modèle sont donnés sur la Figure 4.5. Le fait d'observer une différence plus marquée aux densités intermédiaires plutôt qu'aux faibles densités provient du fait que la diversité et l'abondance des composés adsorbés à la surface des grains est plus importante dans le cas où  $n_{\text{H}} = 1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  malgré que la température des grains reste significative (seules  $\approx 15$  espèces ont une abondance  $> 10^{-12}$  à la fin de la simulation pour le modèle A et B contre  $\approx 35$  dans le modèle C).

Ces résultats sont globalement en accord avec la comparaison réalisée sur ces deux méthodes par Vasyunin et al. (2009). La différence majeure de cette comparaison avec celle réalisée par Vasyunin et al. (2009) est que nous découplons la température du gaz et des grains à basse densité (les grains sont plus froids que le gaz lorsque la densité diminue). Les effets observés par Vasyunin et al. (2009) à basse densité ne sont donc pas aussi importants dans notre cas car les processus de surface (diffusion, réaction et désorption) sont globalement moins en compétition les uns avec les autres.

## 4.2 DYNAMIQUE À GRANDE ÉCHELLE ET FORMATION DES NUAGES MOLÉCULAIRES

### 4.2.1 Introduction

Dans cette partie, j'étudie l'influence de la dynamique à grande échelle sur la chimie des nuages moléculaires denses. Pour cela j'utilise les résultats d'une simulation hydrodynamique SPH ("Smoothed Particle Hydrodynamics") menée par Ian Bonnell et ses collaborateurs à l'université de St Andrews (UK).

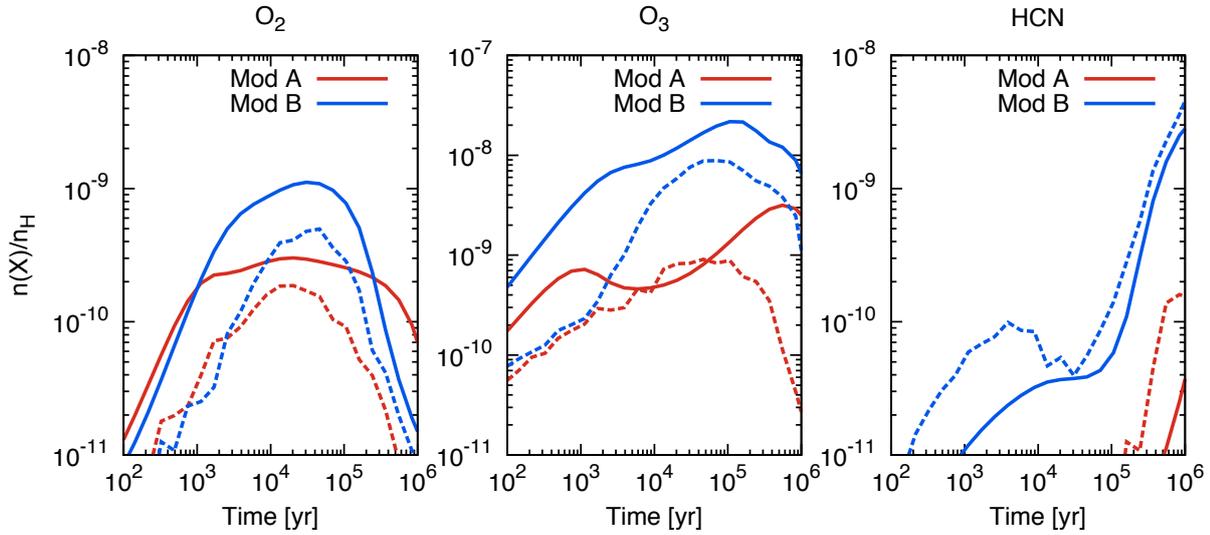


FIGURE 4.4 – Abondance à la surface des grains de  $O_2$ ,  $O_3$  et HCN en fonction du temps pour le modèle A et B (conditions typiques des nuages diffus). Les courbes en trait plein correspondent aux résultats obtenus avec le modèle "rate equation" et les courbes en trait pointillé ceux obtenus avec le modèle Monte Carlo.

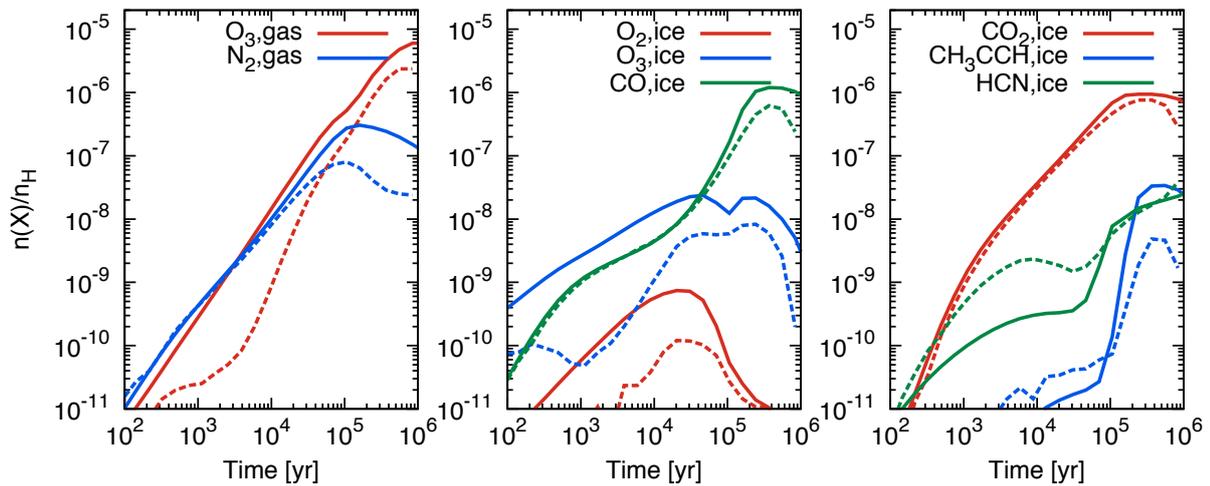


FIGURE 4.5 – Abondance en fonction du temps des espèces qui présentent une différence de plus d'un facteur 5 par rapport au modèle Monte Carlo pour le modèle C. Les courbes en trait plein correspondent aux résultats obtenus avec le modèle "rate equation" et les courbes en trait pointillé ceux obtenus avec le modèle Monte Carlo.

## 4.2.2 Description des données utilisées

Bonnell et al. (2013) s'intéressent à l'influence de la dynamique à l'échelle galactique sur la formation des nuages moléculaires. Étant donné les échelles de distance mises en jeu, ces simulations ont été réalisées en plusieurs étapes. Dans une première étape, la dynamique et la structure du milieu ont été suivies à l'échelle de la galaxie sur une période de 360 millions d'années. La matière interstellaire est ici découpée en  $2.5 \times 10^7$  particules SPH de  $40 M_{\odot}$  et est sujette à un potentiel galactique incluant l'action de quatre bras spiraux. Dans ce potentiel, la structuration du milieu interstellaire se fait par contraction induite par un choc à l'entrée du bras spiral.

La seconde étape a été réalisée en se focalisant sur une région de  $250 \times 250 \text{ pc}^2$  dans le but d'augmenter la résolution de la simulation (chaque cellule SPH de la simulation globale contenue dans cette région est divisée en 256 sous cellules). La cellule de gaz ainsi suivie contient  $1.09 \times 10^6$  particules SPH ayant une masse individuelle de  $0.156 M_{\odot}$ . Cette région est suivie sur une période correspondant à une rotation d'un quart d'orbite galactique, soit environ 54 millions d'années.

Au début de la simulation (c.-à-d. : lors de la première étape), la matière est considérée comme étant entièrement dans la phase chaude du WNM ("*Warm Neutral Medium*") qui se caractérise par  $n_{\text{H}} < 1 \text{ cm}^{-3}$  et  $T_{\text{gaz}} \approx 10^4 \text{ K}$ . Lorsque la matière entre dans le bras spiral, celle-ci subit une compression qui augmente significativement sa pression thermique. Lorsque le gaz atteint une densité  $n_{\text{H}} > 1 \text{ cm}^{-3}$  les processus de refroidissement<sup>2</sup> deviennent efficaces et le gaz se refroidit jusqu'à atteindre une densité supérieure à  $n_{\text{H}} \approx 100 \text{ cm}^{-3}$ . L'effet conjugué de la pression thermique et de la pression dynamique du milieu tiède environnant contribue significativement à comprimer ce gaz froid et peut localement conduire à la formation d'un nuage moléculaire (ces simulations n'incluant pas l'effet de la gravité à petite échelle, les nuages moléculaires formés ne sont pas des objets autogravitants).

Dans la suite, je n'ai pas travaillé sur l'ensemble des particules à disposition mais je me suis focalisé sur 10 clumps denses que nous avons sélectionnés dans l'échantillon. Ces 10 clumps proviennent de régions spatialement différentes et possèdent une "histoire" différente. Chaque clump contient entre 200 et 500 particules SPH. La sélection de ces particules s'est faite en regardant toutes les particules qui passent dans un rayon de 0.5 pc autour d'une particule présélectionnée présentant une forte densité (typiquement  $> 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ). Une fois ces clumps sélectionnés, nous avons extrait l'histoire physique de chacune des particules qui le composent (densité, température) et utilisé ces grandeurs comme entrée du code chimique. L'extinction  $A_V$  a été calculée de façon *ad-hoc* en utilisant les longueurs de lissage<sup>3</sup> des particules SPH par

2. Il est important de noter que les processus de refroidissement par les raies d'émission atomiques et moléculaires ne sont pas directement associés à un modèle chimique mais sont pris en compte de manière analytique en utilisant une fonction de refroidissement.

3. La longueur de lissage définit une taille caractéristique pour chacune des particules SPH (mesure de l'étalement du noyau sur lequel la fonction est définie). Dans ces simulations, la longueur de lissage est variable et dépend de la densité de chaque particule (elle diminue lorsque la densité de la particule

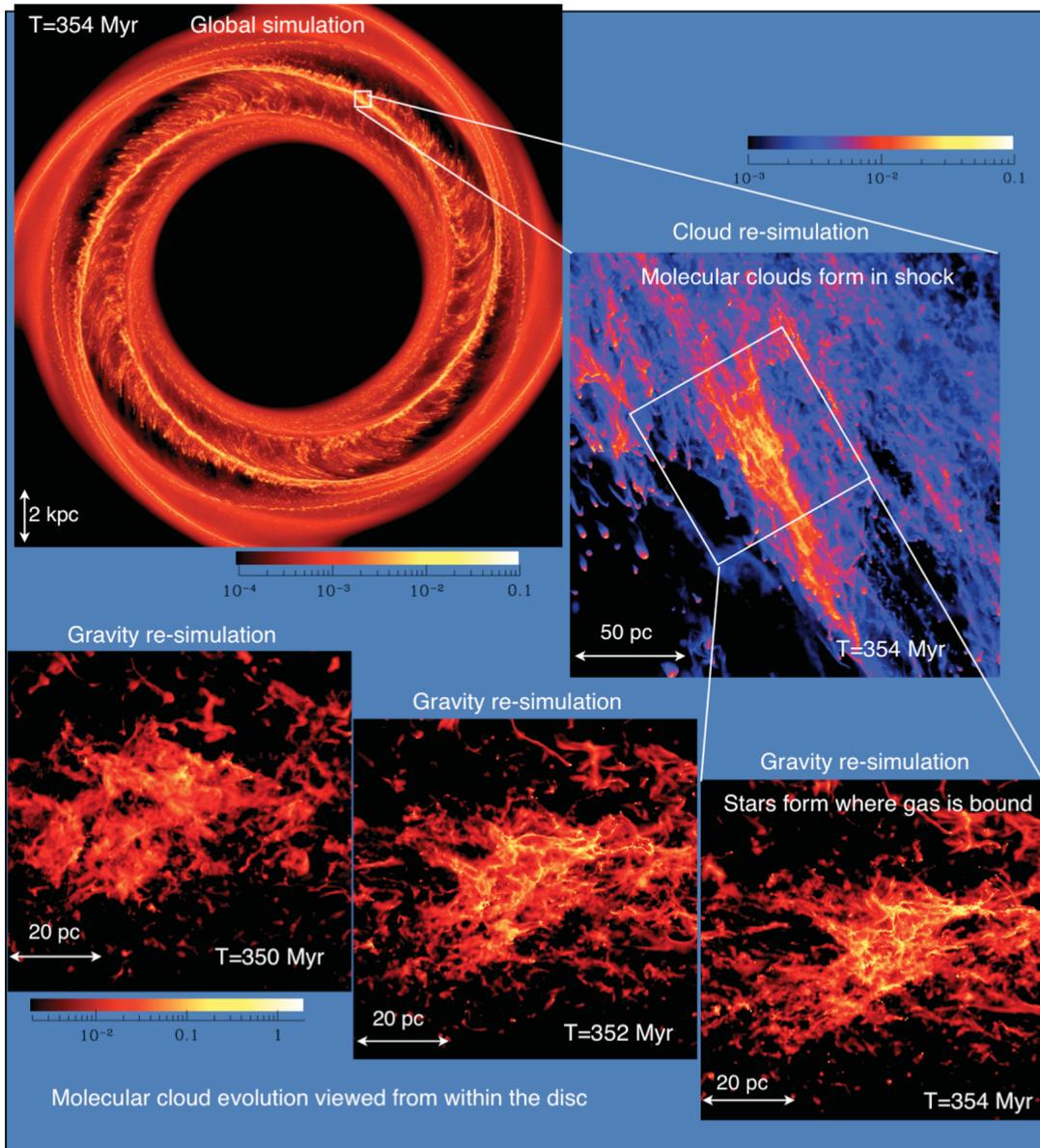


FIGURE 4.6 – Résumé de la simulation hydrodynamique dont sont extraites les données utilisées. Dans la simulation globale, la structuration de la matière se fait par contraction induite par un choc à l’entrée du bras spiral. Cette matière peut alors se refroidir et se condenser pour former un nuage dense. Une région de  $250 \times 250 \text{ pc}^2$  a ensuite été sélectionnée et suivie sur une période de 54 millions d’années en augmentant la résolution d’un facteur 256 par rapport à la simulation globale. Cette région contient  $1.09 \times 10^6$  particules SPH ayant une masse individuelle de  $0.156 M_{\odot}$ . Les simulations incluant l’autogravité n’ont pas été utilisées dans notre étude.

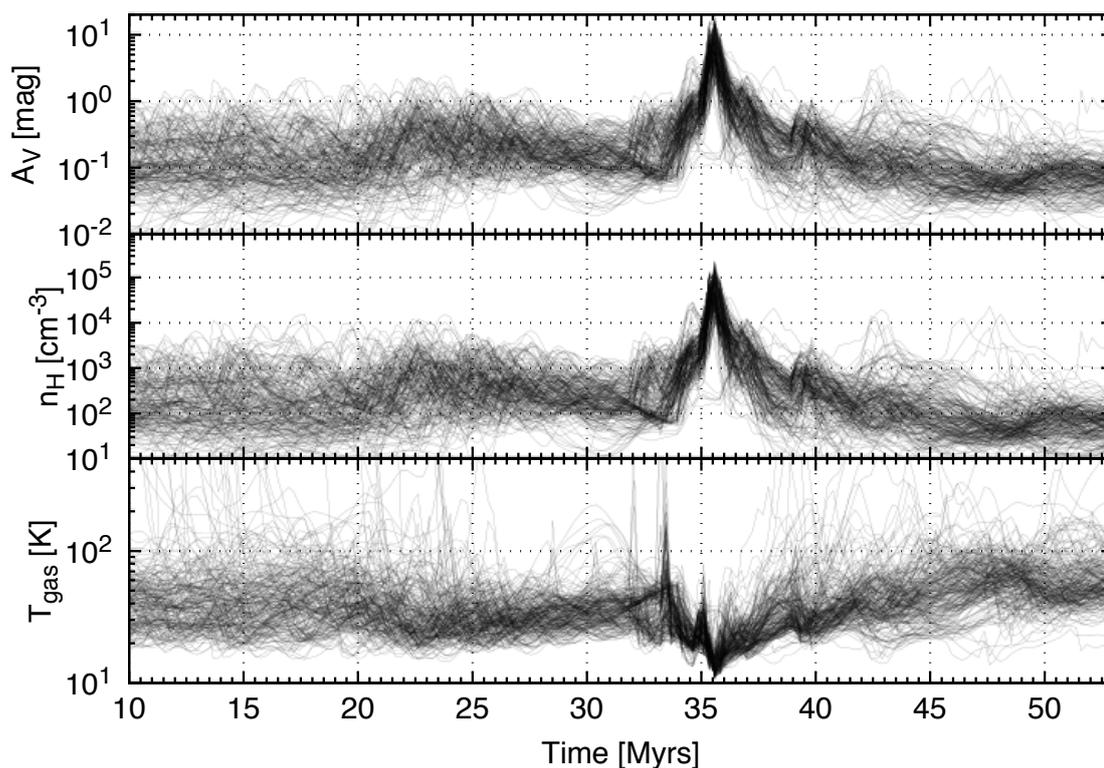


FIGURE 4.7 – Exemple de conditions physiques extraites pour chaque particule d’un clump en fonction du temps. Pour ce clump individuel, le nombre de particules SPH qui lui est associé (c.-à-d. : passant dans un rayon de 0.5 pc au pic de densité) est de 237.

$A_V = N_H/1.9 \times 10^{21} \approx hn_H/1.9 \times 10^{21}$ , où  $h$  est la longueur de lissage de la particule considérée. Les Figures 4.7 et 4.8 présentent un exemple des conditions physiques extraites en fonction du temps pour chaque particule appartenant à un clump donné. La Figure 4.7 présente l’histoire de chaque particule de ce clump individuel (237 particules SPH au total) en fonction du temps et la Figure 4.8 la statistique qui leur est associée<sup>4</sup>. La Figure 4.9 présente quant à elle une coupe transversale de la densité dans le plan perpendiculaire à l’axe  $Z$  au point de plus forte densité de ce clump.

Le modèle utilisé ici est le modèle trois phases présenté au Chapitre 2 et où j’ai considéré  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ . Pour ces modèles, j’ai utilisé les abondances élémentaires déduites le long de la ligne de visée devant Zeta Oph (composante à -15 km/s) listées dans Jenkins (2009) (ces abondances sont en générale considérées comme étant typiques des nuages diffus du voisinage solaire). Ces abondances élémentaires sont données dans la Table 4.2. Le champ de rayonnement est le champ de rayonnement interstellaire moyen  $\chi = 1$  et le taux d’ionisation par les rayons cosmiques est pris comme étant égal à  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ . Un certain nombre d’études ont montré que

augmente).

4. Il est important de noter que sur cette figure, les dispersions à  $\pm 1\sigma$  correspondent en réalité aux valeurs au 16<sup>ème</sup> et au 84<sup>ème</sup> centile. Une notation similaire est adoptée dans tout ce chapitre.

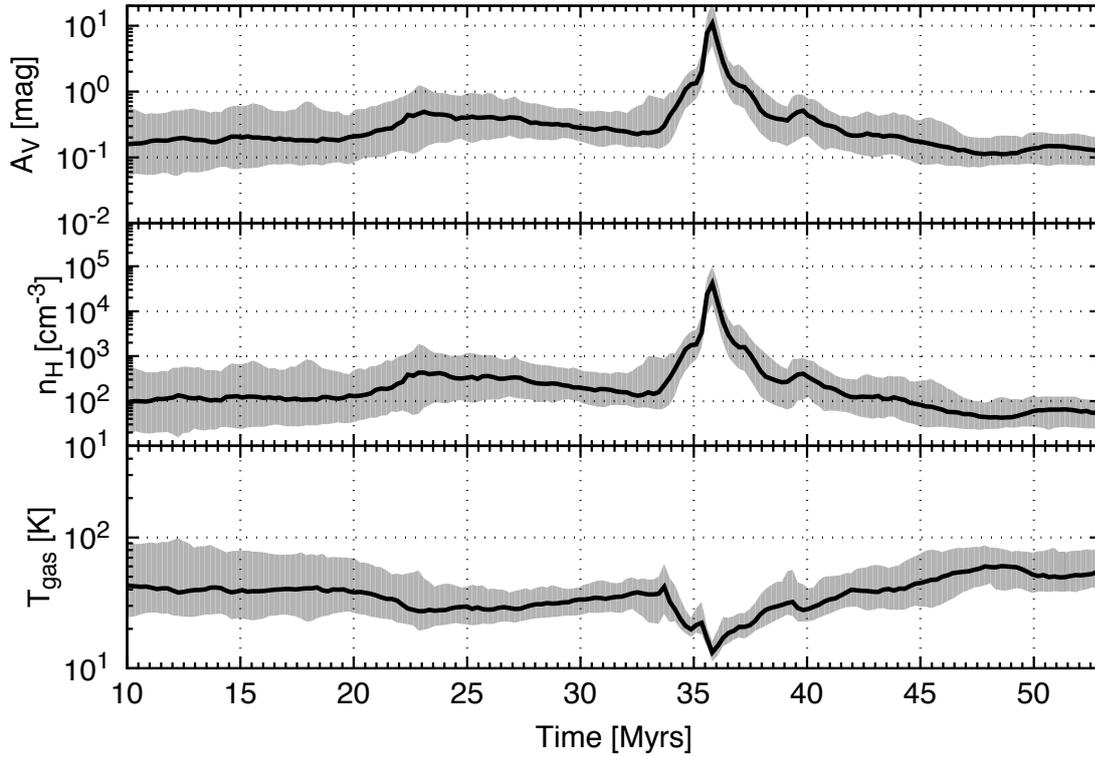


FIGURE 4.8 – Statistique des conditions physiques associées à l’ensemble des particules du clump présenté en Figure 4.7. La courbe noire présente la valeur médiane de chaque paramètre en fonction du temps et la région en gris la dispersion autour de la médiane à  $\pm 1\sigma$ .

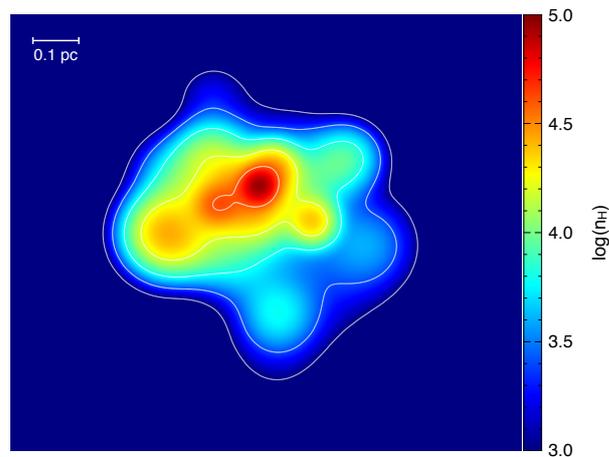


FIGURE 4.9 – Coupe transversale de la densité dans le plan perpendiculaire à l’axe Z au point de plus forte densité pour le clump présenté en Figure 4.7.

TABLE 4.2 – Abondances initiales utilisées pour suivre l'évolution chimique lors de la formation des nuages denses. Ces abondances élémentaires proviennent de Jenkins (2009) et sont celles relevées le long de la ligne de visée vers Zeta Oph (composante à -15km/s).  $a(b)$  se réfère ici à  $a \times 10^b$ .

Elément	$n(i)/n_{\text{H}}$	Elément	$n(i)/n_{\text{H}}$
H . . . . .	1.0	Fe <sup>+</sup> . . . .	2.0(-7)
He . . . . .	0.09	Na <sup>+</sup> . . . .	2.3(-7)
N . . . . .	6.2(-5)	Mg <sup>+</sup> . . . .	2.3(-6)
O . . . . .	3.3(-4)	P <sup>+</sup> . . . . .	7.8(-8)
C <sup>+</sup> . . . . .	1.8(-4)	Cl <sup>+</sup> . . . .	3.4(-8)
S <sup>+</sup> . . . . .	2.8(-5)	F . . . . .	1.8(-8)
Si <sup>+</sup> . . . . .	1.8(-6)		

ce taux était environ 10 fois plus important dans le milieu diffus (Indriolo and McCall, 2012; Indriolo et al., 2015) mais nous négligeons cet effet ici.

Les résultats présentés ci-dessous s'attardent dans un premier temps à la comparaison des particules d'une même région. Une étude plus générale sur la comparaison de particules provenant de clumps différents est ensuite présentée. L'interprétation de ces modèles étant relativement complexe (principalement car l'évolution des conditions physiques est différente pour chaque particule) nous nous restreindrons à l'étude approfondie de deux clumps.

### 4.2.3 Présentation générale des résultats pour un clump

Cette partie présente les résultats pour le clump dont l'histoire de chaque particule est présentée sur les Figure 4.7 et 4.8. Comme il est possible de le voir sur ces deux figures, les conditions physiques en fonction du temps de ces différentes particules d'un même clump présentent une très grande dispersion dans les régions diffuses et translucides (i.e. régions caractérisées par  $n_{\text{H}} \lesssim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ). Lorsque le milieu se densifie, cette dispersion s'atténue et atteint une densité de l'ordre de  $\log(n_{\text{H}}) \approx 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  aux alentours de 36 millions d'années. La Figure 4.10 présente les abondances médianes et la dispersion à  $\pm 1\sigma$  calculées avec le modèle pour H, H<sub>2</sub>, C<sup>+</sup>, C et CO au cours du temps. Pour l'ensemble de ces particules, l'hydrogène est principalement sous forme de H<sub>2</sub>. La fraction moléculaire dans les parties caractérisées par  $n_{\text{H}} \approx 10^2 \text{ cm}^{-3}$  présente une très forte dispersion et varie entre  $\sim 0.1$  et  $\sim 1.0$  avant  $t \approx 36 \times 10^6$  ans (temps pour lequel la densité est la plus forte). Après ce temps, la fraction moléculaire présente une dispersion moins importante comprise entre  $\sim 0.8$  et  $\sim 1.0$  (la valeur médiane étant  $f_{\text{H}_2} \approx 0.9$ ). Avant  $t \approx 10 \times 10^6$  ans, un nombre important de particules sont caractérisées par des densités comprises entre 10 et 100  $\text{cm}^{-3}$  et des températures comprises entre 60 et 2000 K (les particules caractérisées par une densité faible et une température élevée proviennent très probablement du milieu inter-bras). Dans ces ré-

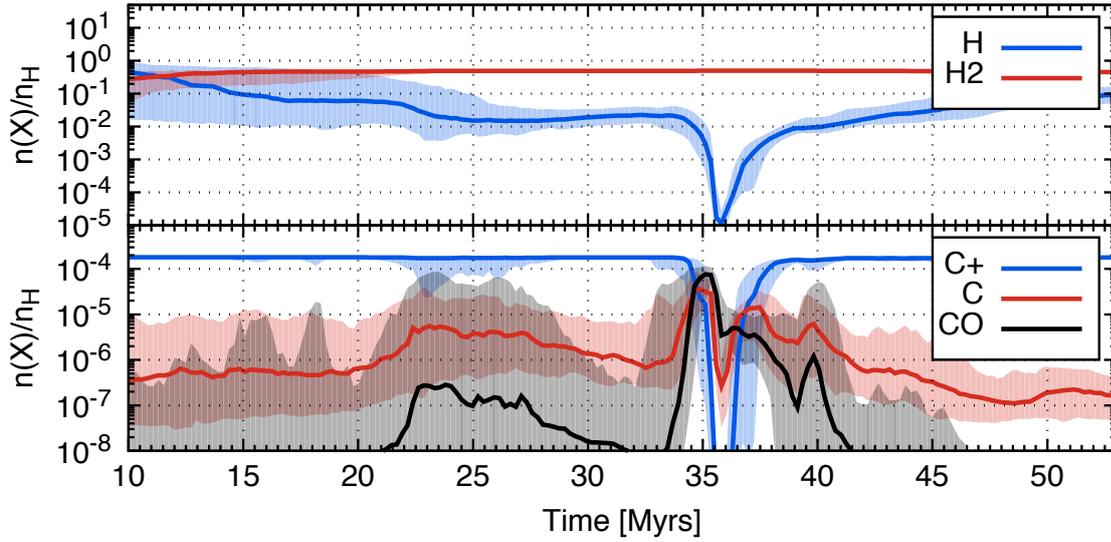


FIGURE 4.10 – Abondance médiane et dispersion à  $\pm 1\sigma$  au cours du temps obtenues pour H, H<sub>2</sub>, C<sup>+</sup>, C et CO. Ces résultats ont été obtenus en considérant l'ensemble des particules présentées sur la Figure 4.7.

gions, la formation de H<sub>2</sub> est peu efficace et il faut attendre  $t \approx 12 \times 10^6$  ans pour que la transition H-H<sub>2</sub> se produise. Après ce temps, la fraction moléculaire augmente peu à peu jusqu'à atteindre  $f_{\text{H}_2} \approx 1$  dans les parties les plus denses. Lorsque la densité diminue après  $t \approx 36 \times 10^6$  ans, la fraction moléculaire reste importante car le milieu est suffisamment dense et opaque pour que la photodissociation de H<sub>2</sub> soit faible.

La transition C<sup>+</sup>, C, CO se passe aux alentours de  $t \approx 34 \times 10^6$  ans lorsque la densité est de l'ordre de  $n_{\text{H}} \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$ . L'effondrement du CO en phase gazeuse peu après cette période marque une accrétion efficace à la surface des grains. A cette période, la chimie en phase solide est très active.

La Figure 4.11 présente la composition de la glace calculée entre  $t = 34 \times 10^6$  ans et  $t = 36 \times 10^6$  ans (point de plus forte densité). Le panneau de gauche présente la contribution des espèces observées dans les glaces interstellaires (Boogert et al., 2015). Le panneau de droite présente quant à lui un *zoom* sur la composante dénotée "Others" du panneau de gauche. On y trouve des espèces azotées (telles que HCN et N<sub>2</sub>), soufrées (HS, H<sub>2</sub>S et OCS) mais aussi C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> ainsi que le radical HCO. Cette composition a été calculée en utilisant l'abondance médiane sur toutes les particules du clump. H<sub>2</sub>O domine la composition de la glace et représente une fraction  $> 30\%$  du matériel présent à la surface. Comme il est possible de le voir sur cette figure, la première monocouche est formée à  $t \approx 34.5 \times 10^6$  ans et se compose majoritairement de H<sub>2</sub>O. En ce point, la densité médiane est de l'ordre de  $n_{\text{H}} \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$  et l'extinction vaut  $A_V \approx 0.1 \text{ mag}$ . Lorsque  $t \approx 35.4 \times 10^6$  ans, la densité est de l'ordre de  $n_{\text{H}} \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$  et la déplétion de CO commence à devenir importante. Après ce temps, la chimie à la surface devient très active et un grand nombre de composés sont formés.

Bien qu'une très faible quantité de composé ne soit présent à la surface des grains

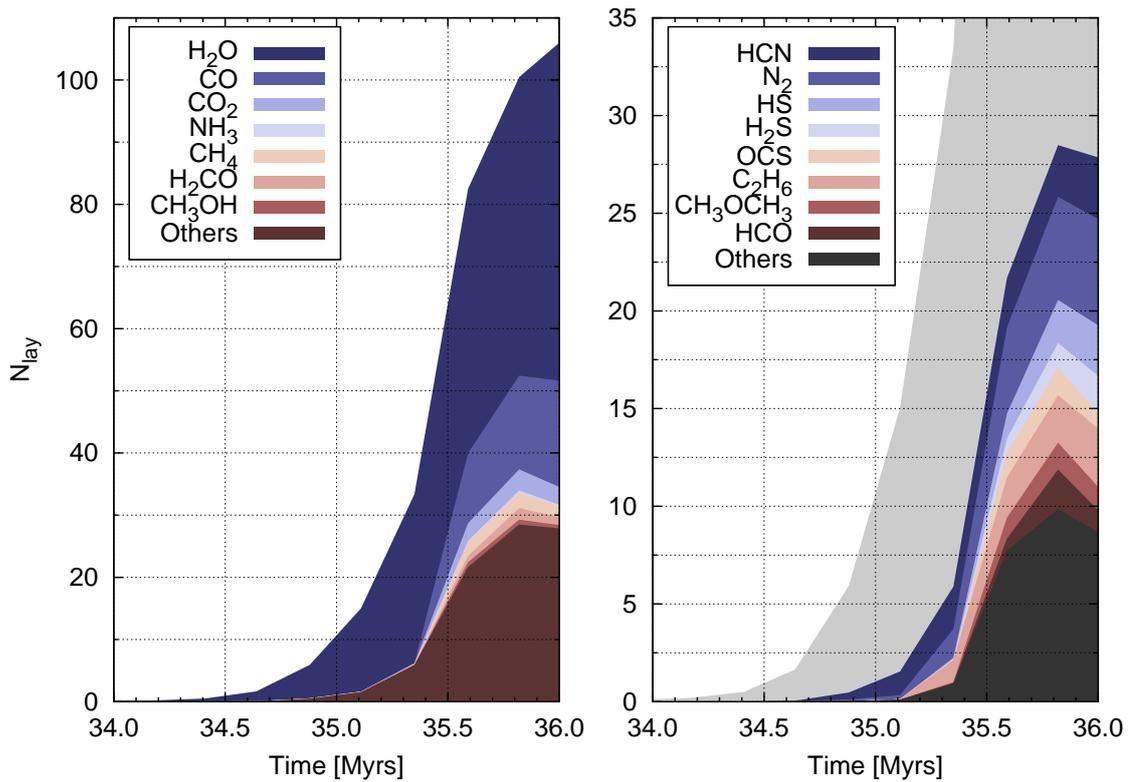


FIGURE 4.11 – Composition de la glace à la surface des grains calculée entre  $t = 34 \times 10^6$  ans et  $t = 36 \times 10^6$  ans (point de plus forte densité). À gauche : contribution des espèces observées dans les glaces interstellaires (Boogert et al., 2015). À droite : *zoom* sur la composante dénotée "Others" du panneau de gauche.

dans les régions les plus diffuses, la chimie de surface a un impact significatif sur la formation de plusieurs molécules autres que  $\text{H}_2$ . Les Figures 4.12 et 4.13 présentent les résultats obtenus pour ce clump sur les abondances d'une sélection d'espèces en phase gazeuse lorsque la chimie à la surface des grains est prise en compte ou non (toutes les espèces présentant une différence de plus d'un ordre de grandeur sur l'abondance médiane obtenue à  $n_{\text{H}} \approx 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ). Dans le cas de la formation de  $\text{H}_2$ , la chimie de surface est prise en compte dans les deux cas.

Les abondances calculées de  $\text{H}_2\text{O}$  montrent que sa formation est beaucoup plus efficace à la surface des grains qu'en phase gazeuse qui doit passer par la formation de  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Dans le cas de la formation de  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3$ , l'hydrogénation successive de N est très efficace par rapport à la voie de formation dans la phase gazeuse seule qui passe par la formation de  $\text{N}^+$  dont le potentiel d'ionisation est de 14.5 eV. La formation de  $\text{HCN}$  et  $\text{HNC}$  passe par la recombinaison dissociative de  $\text{HCNH}^+$  qui est principalement formé par  $\text{C}^+ + \text{NH}_3$ . C'est ainsi la faible abondance de  $\text{NH}_3$  qui explique la faible abondance de ces deux espèces dans le cas où la chimie de surface n'est pas prise en compte. Dans ce cas, la formation de ces deux espèces passe par la formation de  $\text{CN}^+$ ,  $\text{HCN}^+/\text{HNC}^+$  et finalement  $\text{HCNH}^+$ .

Il est intéressant de noter que pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$  et  $\text{HNC}$  dans la partie dense, la présence de grains induit une abondance dans le gaz plus faible causée par la déplétion sur les surfaces.

### 4.2.4 Étude comparée de deux clumps

Nous nous intéressons maintenant à la comparaison entre deux clumps que nous avons sélectionnés.

#### 4.2.4.1 Présentation générale des données

La Figure 4.14 présente une comparaison entre les conditions physiques extraites du clump précédemment étudié (noté clump 1 dans la suite) avec un autre clump issu de notre sélection (noté clump 2). Le clump 1 est composé de 237 particules SPH et le clump 2 en contient 287. La Figure 4.15 présente une comparaison de la densité le long d'une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l'axe Z et au point de plus forte densité de chaque clump. Comme il est possible de le voir sur la Figure 4.14, ces deux clumps présentent des histoires différentes bien que les conditions physiques dans la partie la plus dense soient relativement similaires. Tout d'abord, bien que les conditions physiques dans le milieu diffus/translucide soient relativement similaires, le clump 2 y passe une fraction de son temps beaucoup plus importante (environ 5 millions d'années supplémentaire par rapport au clump 1). De plus, dans le cas du clump 1, la transition entre la partie diffuse/translucide et la partie dense se fait de façon relativement monotone et l'on passe d'une densité de l'ordre de  $n_{\text{H}} \approx 10^2 \text{ cm}^{-3}$  à une densité d'environ  $n_{\text{H}} \approx 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  en  $\sim 1.5$  millions d'années. Dans le cas du clump 2, cette transition n'est pas monotone et un nombre significatif de particules

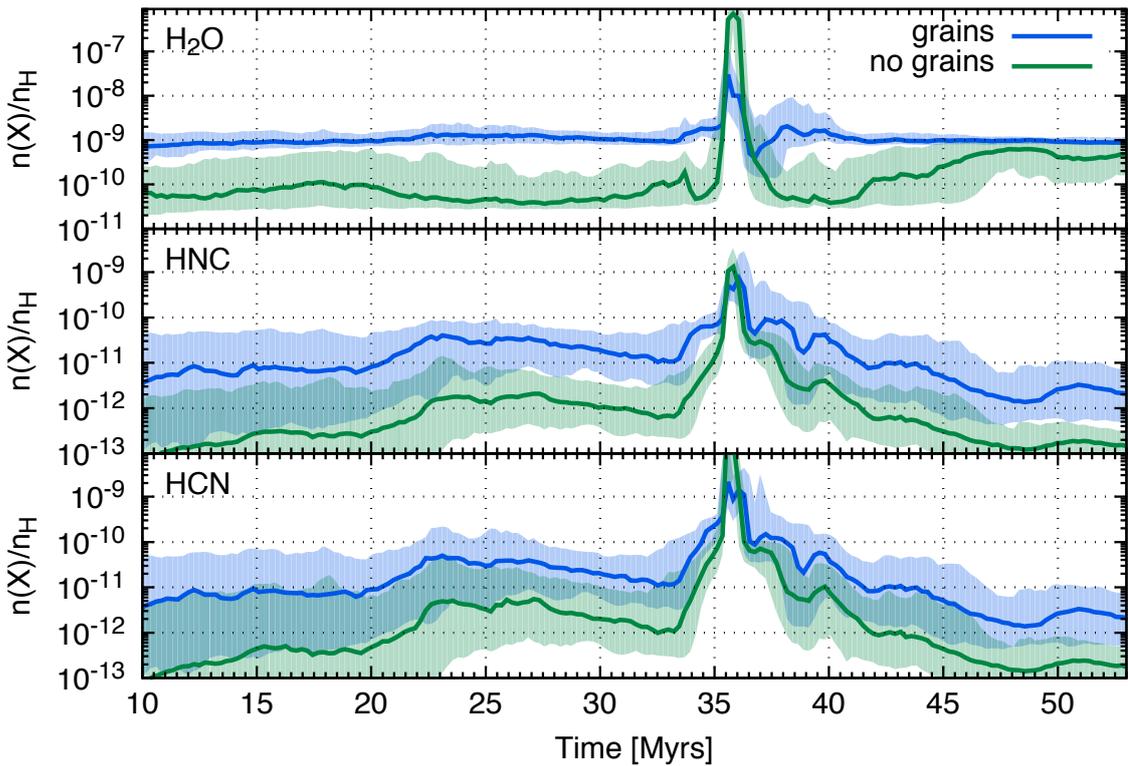


FIGURE 4.12 – Abondance médiane et dispersion à  $\pm 1\sigma$  en fonction du temps obtenues pour H<sub>2</sub>O, HNC et HCN en phase gazeuse. Les résultats présentés en bleu correspondent au cas où la chimie à la surface des grains est prise en compte. Les résultats en vert correspondent au cas où seule la chimie en phase gazeuse est prise en compte (sauf pour la formation de H<sub>2</sub> qui se fait toujours à la surface des grains).

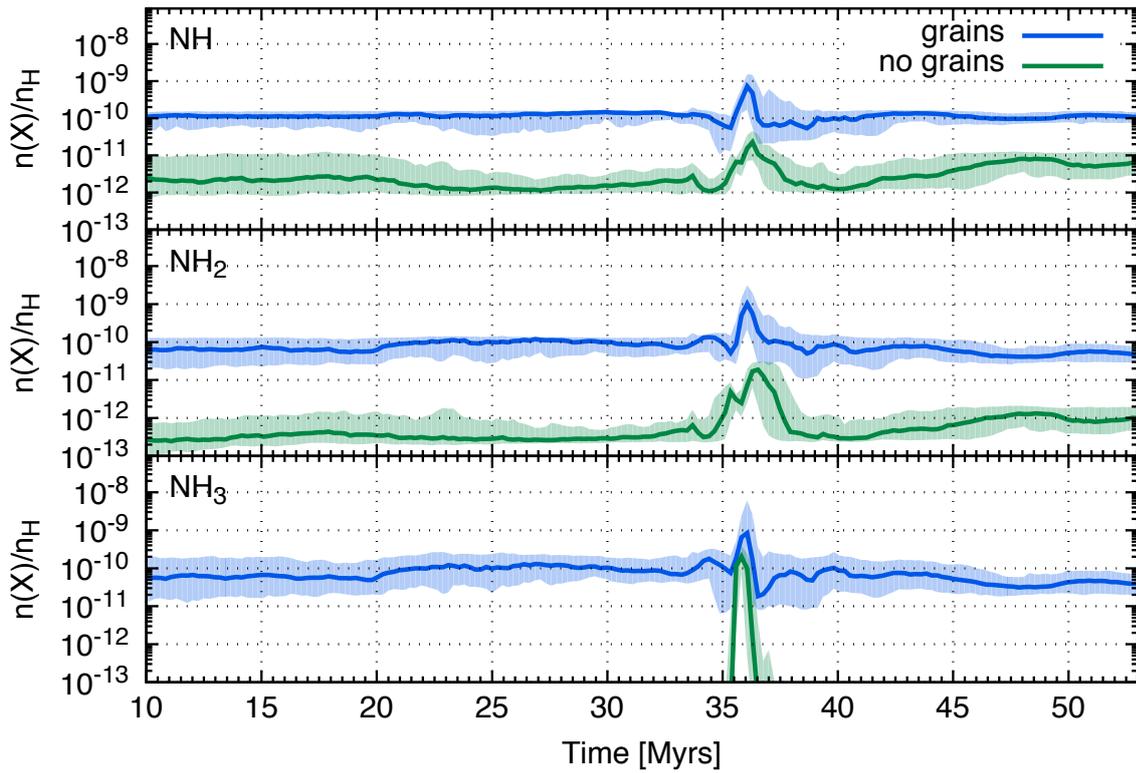


FIGURE 4.13 – Similaire à la Figure 4.12 mais pour  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_3$  en phase gazeuse.

passent par une région de densité intermédiaire ( $n_{\text{H}} \approx 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  à  $t \approx 43.5 \times 10^6$  ans) et restent à une densité de quelques  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  avant de finalement atteindre une densité de  $n_{\text{H}} \approx 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  à  $t \approx 46 \times 10^6$  ans. Dans ce cas, la formation du nuage moléculaire se fait par collision de ces clumps de densités intermédiaires.

#### 4.2.4.2 Comparaison des abondances moléculaires dans la phase dense

Dans cette partie, nous restreignons la comparaison au pic de densité des deux clumps (à  $t \approx 36 \times 10^6$  ans pour le clump 1 et  $t \approx 46 \times 10^6$  ans pour le clump 2) ainsi que sur les abondances médianes calculées sur toutes les particules de chaque clump.

De façon très générale, il apparait que la majeure partie des différences observées entre ces deux clumps se trouve dans l'abondance calculée des chaînes carbonées. La Table 4.3 présente les abondances médianes de toutes les espèces ayant une abondance supérieure à  $10^{-12}$  par rapport à  $n_{\text{H}}$  et présentant une différence de plus d'un ordre de grandeur (dénoté D en dex sur cette table) au pic de densité de ces deux clumps.

La Figure 4.16 présente l'abondance en phase gazeuse de deux de ces espèces ( $\text{C}_6\text{H}$  et  $\text{HC}_3\text{N}$ ) obtenue pour chaque particule de ces deux clumps en fonction de sa densité locale (au pic de densité médian de chaque clump). Comme il est possible de le voir sur cette figure, pour  $n_{\text{H}}$  compris entre  $\sim 10^4$  et  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , un grand nombre de particules du clump 2 présentent des abondances élevées ( $\sim 10^{-8}$  par rapport à  $n_{\text{H}}$ ) pour ces deux espèces. Dans le cas du clump 1, ces abondances ne dépassent jamais  $\sim 10^{-9}$

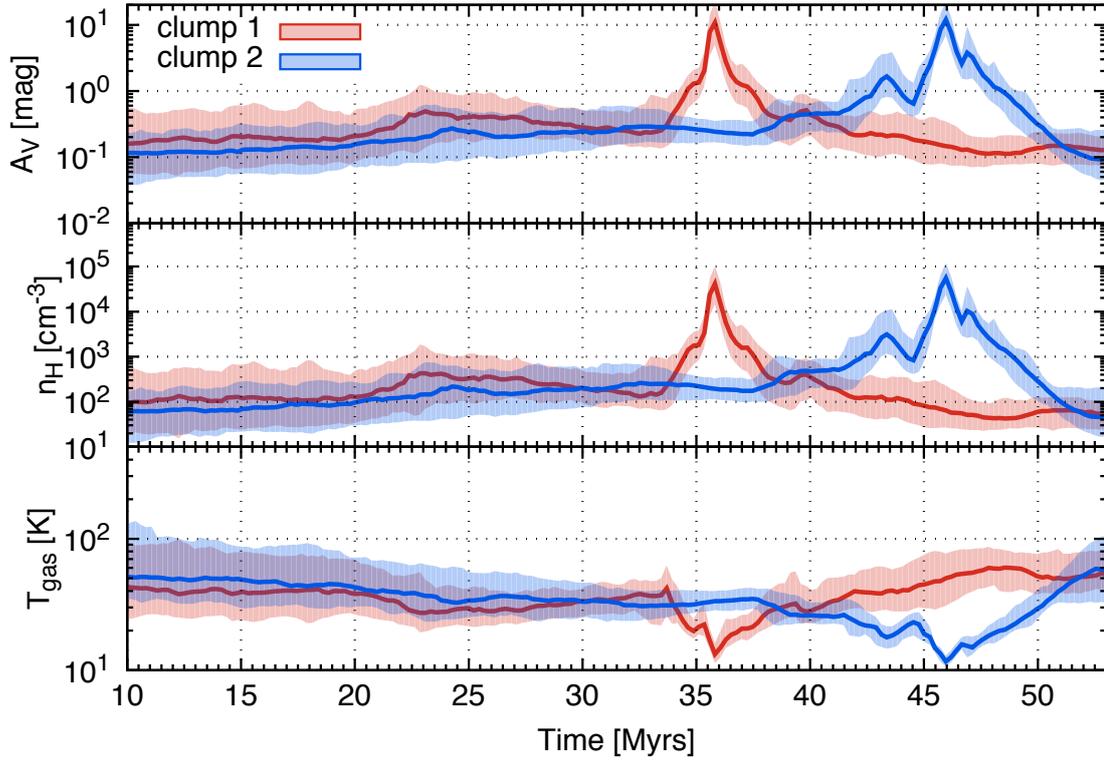


FIGURE 4.14 – Comparaison de la statistique (valeur médiane et dispersion à  $\pm 1\sigma$ ) associée aux paramètres physiques extraits des simulations SPH pour l'ensemble des particules du clump 1 et du clump 2 en fonction du temps. Le clump 1 est composé de 237 particules SPH et le clump 2 en contient 287.

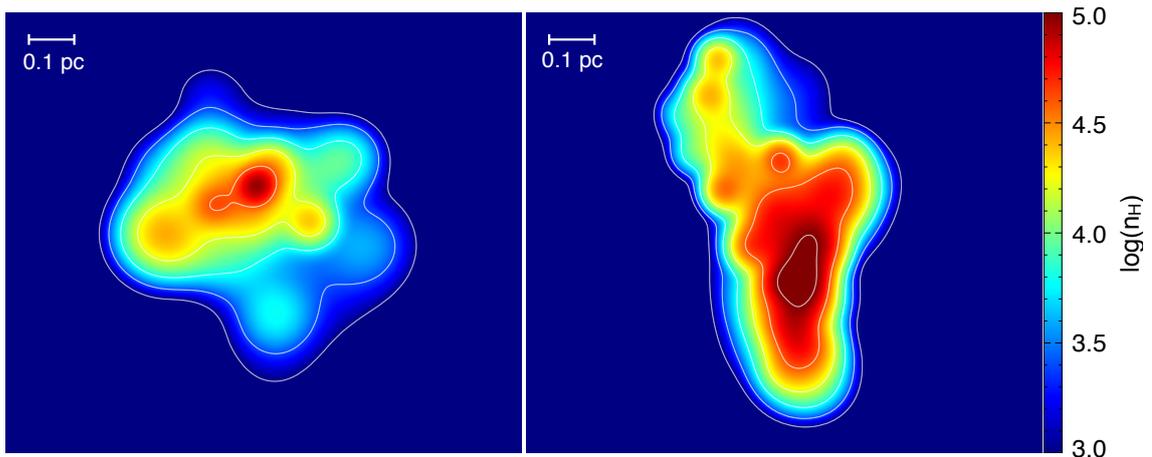


FIGURE 4.15 – Comparaison de la densité le long d'une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l'axe Z et au point de plus forte densité de chaque clump. Le panneau de gauche est pour le clump 1 et le panneau de droite pour le clump 2.

Molécule	clump 1	clump 2	D [dex]	Molécule	clump 1	clump 2	D [dex]
C <sub>4</sub>	3.7(-12)	1.4(-10)	1.6	C <sub>3</sub> N	1.4(-11)	1.5(-10)	1.0
C <sub>5</sub>	2.5(-12)	6.0(-11)	1.4	C <sub>4</sub> N	5.5(-12)	1.1(-10)	1.3
C <sub>4</sub> H	2.9(-11)	3.7(-10)	1.1	HC <sub>3</sub> N	1.3(-11)	3.2(-10)	1.4
C <sub>5</sub> H	7.3(-12)	1.8(-10)	1.4	HC <sub>5</sub> N	1.3(-12)	4.3(-11)	1.5
C <sub>6</sub> H	1.8(-12)	1.0(-10)	1.8	H <sub>2</sub> CCN	3.6(-12)	4.7(-11)	1.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0(-09)	2.2(-08)	1.3	HCCNC	1.2(-12)	1.8(-11)	1.2
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	3.0(-11)	1.6(-09)	1.7	NC <sub>4</sub> N	9.2(-12)	6.9(-10)	1.9
C <sub>7</sub> H <sub>2</sub>	8.2(-12)	1.2(-09)	2.2	HCNH <sup>+</sup>	1.3(-12)	1.6(-11)	1.1
C <sub>8</sub> H <sub>2</sub>	7.0(-12)	9.9(-10)	2.2				
C <sub>5</sub> H <sub>2</sub>	7.0(-11)	1.7(-09)	1.4	CCS	8.1(-11)	1.2(-09)	1.2
C <sub>9</sub> H <sub>2</sub>	1.0(-12)	4.2(-10)	2.6	C <sub>3</sub> S	9.4(-11)	1.5(-09)	1.2
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.4(-12)	5.2(-11)	1.2	C <sub>4</sub> S	3.5(-12)	5.4(-11)	1.2
C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	3.5(-12)	4.0(-11)	1.1	HCS <sup>+</sup>	1.7(-12)	2.0(-11)	1.1
C <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1.0(-12)	1.9(-11)	1.3				
C <sub>5</sub> H <sup>-</sup>	3.0(-12)	5.9(-11)	1.3	SiC <sub>6</sub> H	1.3(-09)	3.1(-08)	1.4
C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	1.2(-12)	6.3(-11)	1.7	SiC <sub>8</sub> H	7.5(-10)	3.4(-08)	1.7
CCN	5.3(-12)	6.1(-11)	1.1				

TABLE 4.3 – Liste de toutes les molécules présentant une différence de plus d’un ordre de grandeur sur les abondances médianes calculées (sur l’ensemble des particules de chaque clump) au pic de densité du clump 1 et du clump 2. D donne ici la différence absolue du logarithme des abondances médianes de chaque clump pour les molécules identifiées.  $a(b)$  se réfère ici à  $a \times 10^b$ .

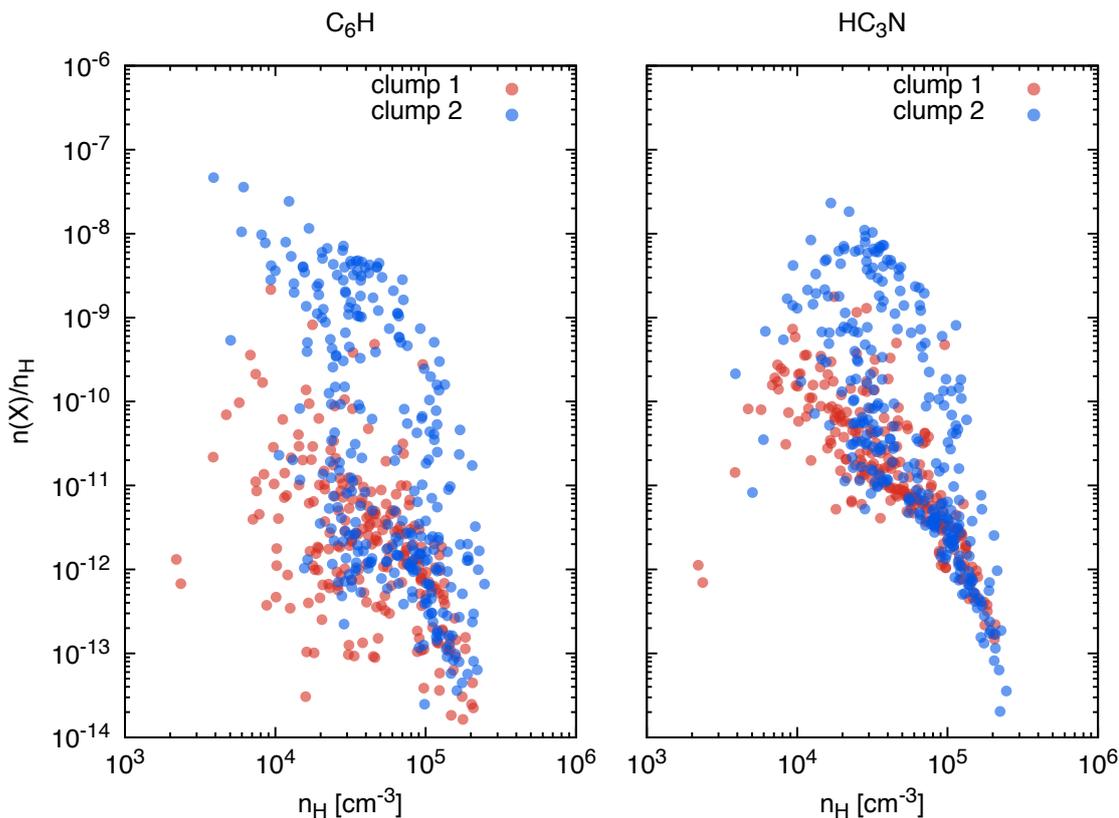


FIGURE 4.16 – Abondance en phase gazeuse de  $C_6H$  et  $HC_3N$  en fonction de la densité locale obtenue pour chaque particule du clump 1 et 2 à leur pic de densité respectif (c.-à-d. :  $t \approx 36 \times 10^6$  ans pour le clump 1 et  $t \approx 46 \times 10^6$  ans pour le clump 2).

par rapport à  $n_H$  quelle que soit la densité de la particule considérée. Cette tendance se retrouve pour toutes les espèces répertoriées dans la Table 4.3. Les espèces autres que celles répertoriées dans cette table semblent relativement insensibles à cet effet et présentent une dispersion beaucoup plus faible, comme illustré sur la Figure 4.17 pour  $CH_3OH$  et  $CH_3CHO$ . La dispersion observée pour les chaînes carbonées listées dans la Table 4.3 n'est donc pas uniquement due à des variations locales des conditions physiques mais provient de l'histoire vécue par chacune de ces particules avant d'arriver en ces points.

#### 4.2.4.3 Analyse multivariée et clustering sur un clump

Dans le but de comprendre les tendances observées pour le clump 2, j'ai cherché à classer ces résultats en utilisant un algorithme de clustering. Pour cela, j'ai utilisé un algorithme de classification de type  $k$ -mean. Cette méthode de classification, relativement simple à mettre en oeuvre, cherche à diviser chaque point d'un ensemble en  $k$  groupes de façon à minimiser la distance d'un point particulier à la moyenne des points de son cluster. Cette méthode demandant de connaître a priori le nombre  $k$  de clusters

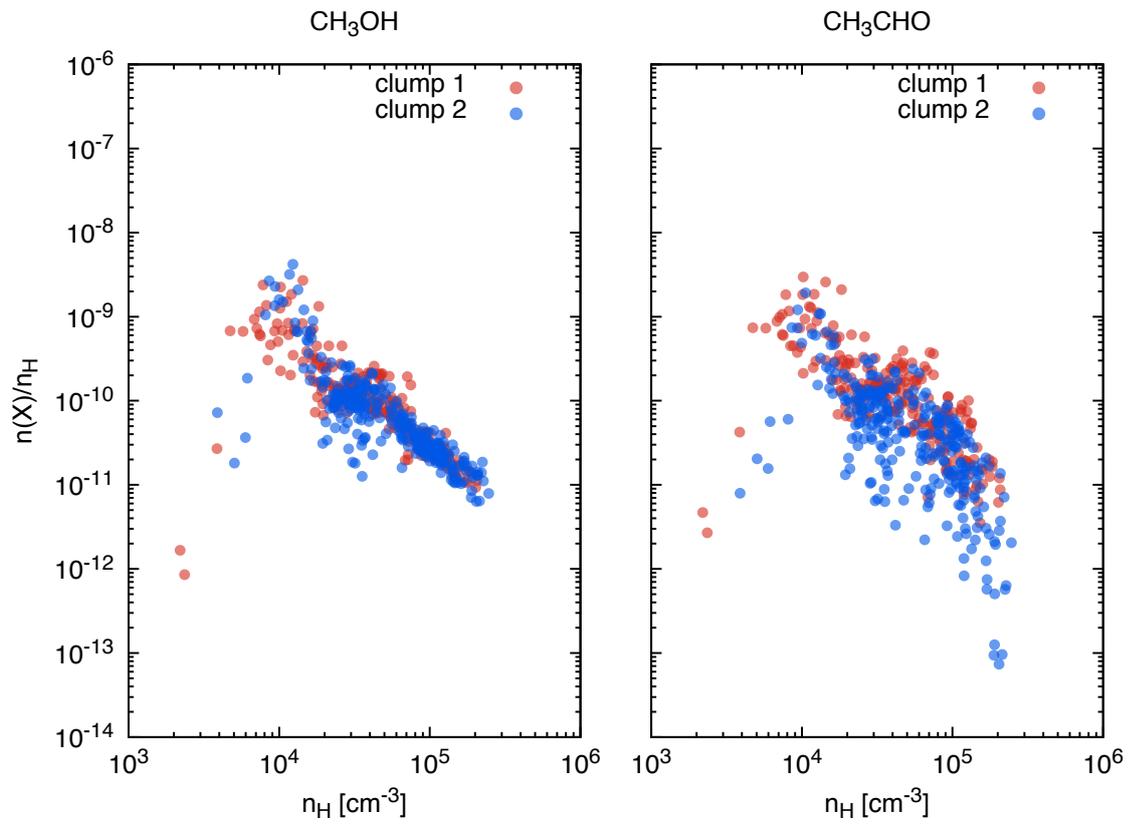


FIGURE 4.17 – Similaire à la Figure 4.16 mais pour CH<sub>3</sub>OH et CH<sub>3</sub>CHO.

à utiliser, j'ai sélectionné  $k$  en appliquant le critère de "elbow"<sup>5</sup>. Étant donné le nombre important de variables (ici le nombre d'espèces) et de particules, j'ai effectué ce clustering sur les résultats d'une analyse en composantes principales (ACP). Cette méthode est un outil d'analyse de données multivariées qui permet de synthétiser les relations entre variables en établissant des similarités entre elles. Bien que cet outil d'analyse génère de précieuses informations sur la relation entre les différentes variables du problème, l'ACP est uniquement utilisée ici pour réduire l'espace des paramètres et ainsi faciliter le clustering.

D'après cette analyse, il apparaît que la dispersion importante de l'abondance des chaînes carbonées observée précédemment est très fortement corrélée à l'abondance des électrons du gaz ainsi qu'à la densité locale. Les Figures 4.18 et 4.19 présentent les abondances de  $C_6H$  et  $HC_3N$  en fonction de l'abondance électronique obtenue pour chaque particule du clump 2. Le panneau de gauche présente le résultat du clustering effectué (le nombre de clusters déterminé par le critère de "elbow" est ici de 3) alors que la palette de couleurs du panneau de droite trace la densité du milieu  $n_H$  en  $cm^{-3}$ . Dans la suite, les particules apparaissant en bleu foncé seront associées au cluster 1, les points en rouge au cluster 2 et les points en vert au cluster 3. Ces clusters sont composés de respectivement 41, 129 et 117 particules SPH.

Les particules dont l'abondance de ces deux molécules est la plus importante (c.-à-d. : toutes les particules du cluster 3) se caractérisent par une abondance électronique faible (de l'ordre de  $\sim 10^{-8}$  par rapport à  $n_H$ ) au pic de densité. Les particules du cluster 1 présentent elles aussi une fraction électronique faible mais les effets de densités locales agissent dans le sens d'une diminution de l'abondance de ces deux molécules. Cela est principalement causé par une adsorption efficace de ces molécules à la surface des grains. Les particules du cluster 2 tracent quant à elles des abondances en phase gazeuse relativement faibles pour ces deux espèces (quelques  $10^{-9}$  par rapport à  $n_H$  au maximum). La faible abondance de ces deux molécules lorsque la fraction électronique est importante est provoquée par la recombinaison dissociative efficace des différents cations intermédiaires avec ces électrons dans la phase gazeuse.

La faible abondance électronique observée dans le cluster 3 semble directement reliée au passage de ces particules par une région de densité intermédiaire avant d'entrer dans la phase la plus dense. La Figure 4.20 présente la statistique sur les conditions physiques (la valeur médiane et la dispersion à  $\pm 1\sigma$ ) calculée sur les trois clusters identifiés au pic de densité du clump 2.

Comme il est possible de le voir sur cette figure, les particules présentant une abon-

---

5. Dans cette méthode, le nombre de clusters est choisi de manière itérative. On fixe le nombre de clusters initial (en générale égal à 1) puis on calcule la somme de la distance au carré entre chaque point du cluster et son barycentre. On répète cette opération plusieurs fois en incrémentant le nombre de clusters à chaque fois. Le nombre de clusters optimal est donné par le point où la somme de la distance au carré de chaque cluster subit une forte décroissance (un décrochage) avant de se stabiliser vers une valeur qui varie peu lorsque l'on augmente le nombre de clusters. En d'autres termes, ce point est le point où l'ajout d'un cluster supplémentaire ne va pas permettre de faire diminuer l'erreur sur le clustering de manière significative.

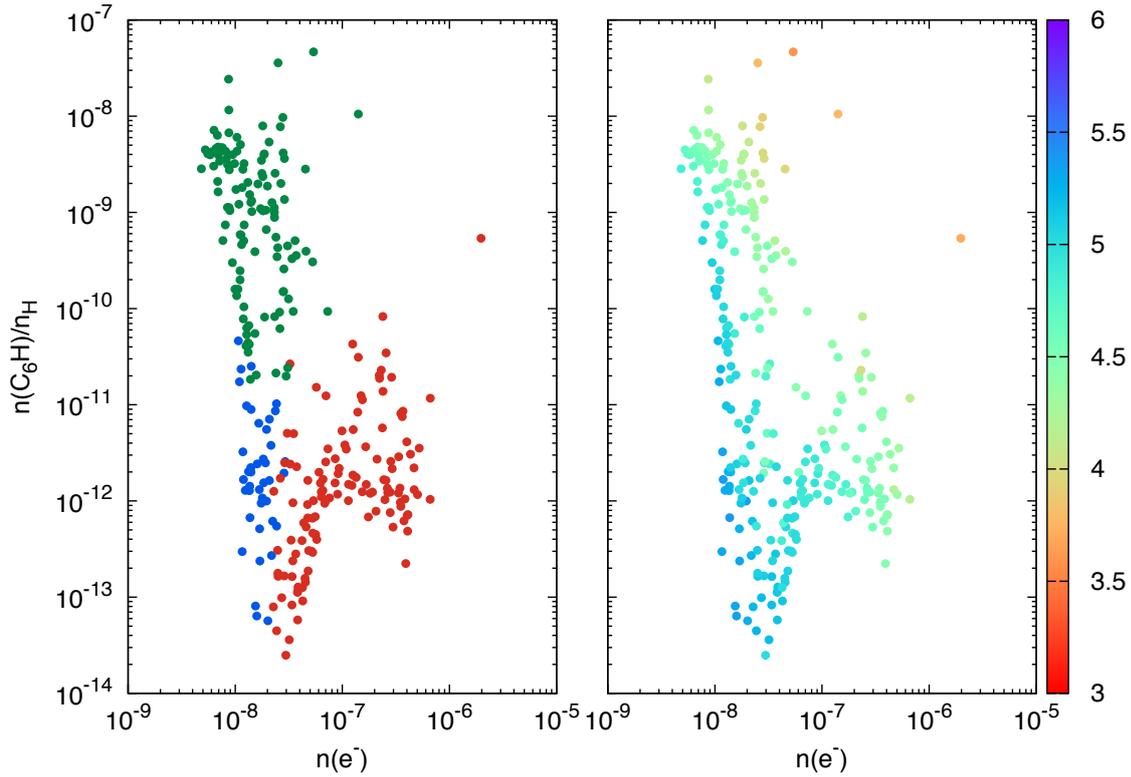


FIGURE 4.18 – Abondance en phase gazeuse de  $C_6H$  en fonction de l'abondance électronique obtenue pour chaque particule du clump 2 au pic de densité ( $t \approx 46 \times 10^6$  ans). À gauche : les couleurs tracent les trois clusters identifiés par le clustering. Ces clusters sont composés de respectivement 41 particules SPH pour les points en bleu foncé, 129 pour les points en rouge et 117 pour les points en vert. À droite : la palette de couleurs trace ici la densité du milieu  $n_H$  en  $\text{cm}^{-3}$ .

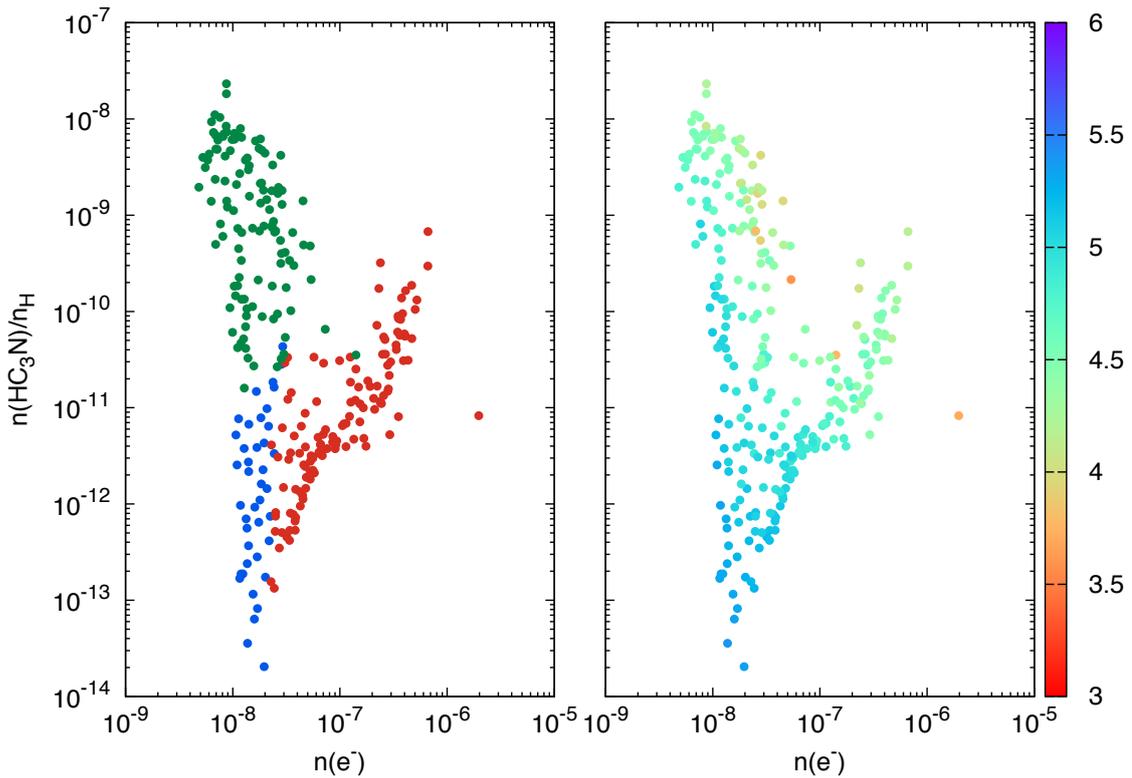


FIGURE 4.19 – Similaire à la Figure 4.18 mais pour  $\text{HC}_3\text{N}$  en phase gazeuse.

dance élevée de chaînes carbonées sont les particules ayant connu une période de densité relativement importante aux alentours de  $43 \times 10^6$  ans puis de densité intermédiaire jusqu'à la formation du nuage moléculaire à  $t \approx 46 \times 10^6$  ans. Cette préphase dense ainsi que la phase à densité intermédiaire ont un impact significatif sur l'abondance électronique du milieu car elle impacte l'abondance des principaux donneurs d'électrons (ici S, Si, Mg et Fe).

Au pic de densité du cluster 3 (à  $t \approx 46 \times 10^6$  ans), la fraction de ces éléments dans la phase gaz par rapport à leur abondance initiale est de :  $\sim 0.1\%$  pour Si et Mg, et  $\sim 1\%$  pour S et Fe. En comparaison, cette fraction est de l'ordre de  $\sim 5\%$  pour S, Si et Mg et  $\sim 15\%$  pour Fe dans le cas du cluster 2. Dans le cas des particules du cluster 3, cette faible fraction est due à une adsorption efficace de ces éléments à la surface des grains durant la période qui précède la formation du nuage moléculaire. Aux alentours de  $t \approx 43.5 \times 10^6$  ans, la densité est suffisante pour avoir une adsorption efficace de ces éléments à la surface des grains. Lorsque le milieu retourne dans des conditions de nuage translucide, les conditions de densité, de température et d'extinction sont suffisantes pour garder une quantité importante de ces éléments à la surface des grains. Lorsque la densité réaugmente, la déplétion de ces éléments reprend et leur abondance dans la phase gazeuse est suffisamment affectée pour significativement impacter l'abondance électronique au pic de densité du nuage moléculaire. Dans le cas du cluster 3, les principaux réservoirs de ces éléments au pic de densité (à  $t \approx 46 \times 10^6$

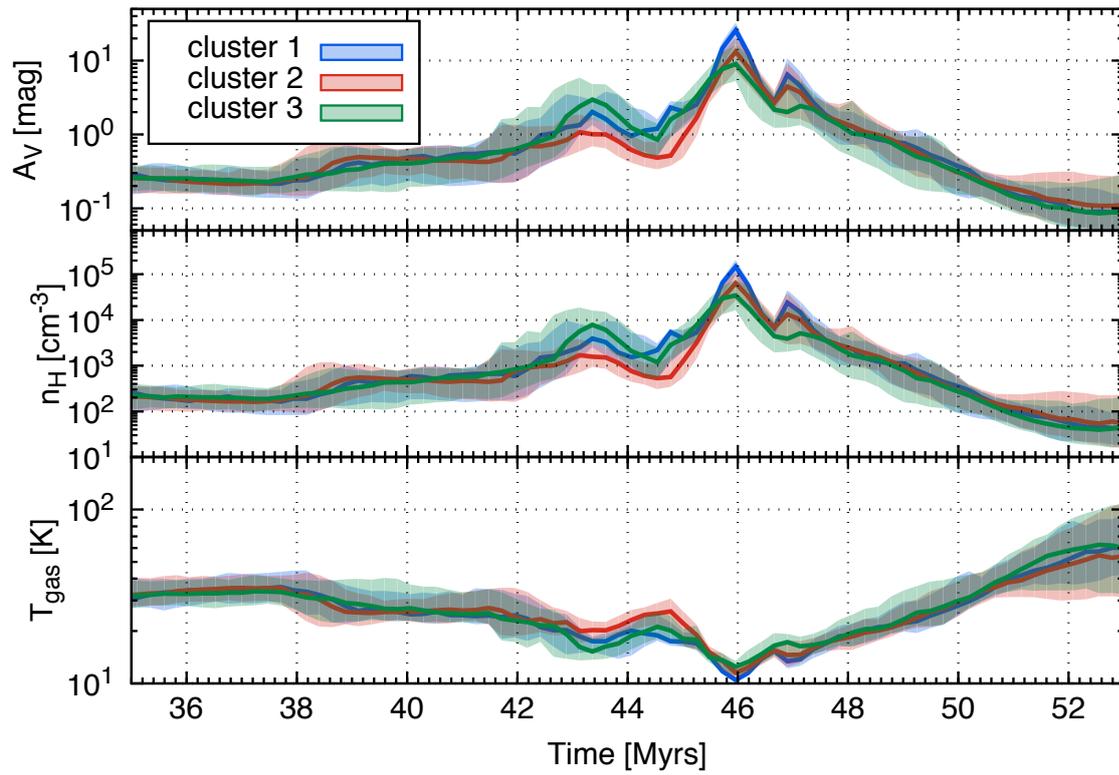


FIGURE 4.20 – Comparaison de la statistique (valeur médiane et dispersion à  $\pm 1\sigma$ ) associée aux paramètres physiques extraits des simulations SPH pour l'ensemble des particules du cluster 1, 2 et 3 du clump 2 en fonction du temps. Ces clusters sont composés de respectivement 41, 129 et 117 particules SPH.

ans) sont :

- HS ( $\sim 35\%$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\sim 30\%$ ),  $\text{H}_2\text{CS}$  ( $\sim 8\%$ ) et OCS ( $\sim 7\%$ ) à la surface des grains pour S.
- $\text{SiH}_4$  ( $\sim 30\%$ ),  $\text{SiC}_8\text{H}$  ( $\sim 26\%$ ),  $\text{SiC}_6\text{H}$  ( $\sim 11\%$ ), ainsi que  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiCH}_4$  ( $\sim 3\%$  chacun), à la surface des grains pour Si. Pour cet élément, une contribution de la phase gazeuse est aussi assurée par  $\text{SiC}_6\text{H}$  ( $\sim 3\%$ ) et  $\text{SiC}_8\text{H}$  ( $\sim 5\%$ ).
- FeH ( $\sim 94\%$ ) et Fe ( $\sim 5\%$ ) à la surface des grains pour Fe.
- $\text{MgH}_2$  ( $\sim 88\%$ ) et MgH ( $\sim 11\%$ ) à la surface des grains pour Mg.

Cette faible fraction électronique permet alors la mise en place d'une chimie ion-molécule très riche en phase gazeuse et donc une production efficace de ces chaînes carbonées.

#### 4.2.5 Discussion et conclusion

Comme nous venons de le voir, l'histoire de l'évolution des conditions physiques dans les phases antérieures à la formation des nuages moléculaires peut avoir un impact significatif sur la composition moléculaire de ce dernier. La Figure 4.21 présente une comparaison des résultats obtenus pour le clump 1 (à gauche) et le clump 2 (à droite) le long d'une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l'axe Z et au point de plus forte densité de ces clumps. La densité suivant cette coupe est présentée sur le panneau supérieur, le panneau du milieu présente les résultats obtenus pour le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et le panneau inférieur pour le cyanoacétylène ( $\text{HC}_3\text{N}$ ). Comme nous l'avons vu dans le cas du clump 2, le fait de passer par une phase relativement dense durant la période qui précède la formation du nuage moléculaire peut significativement affecter l'abondance en phase gazeuse des principaux donneurs d'électrons et ainsi l'abondance de certaines molécules (principalement les chaînes carbonées comme illustré sur la Figure 4.21 pour  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{HC}_3\text{N}$ ). Les principaux donneurs d'électrons sont alors déplétés à la surface des grains et y résident jusqu'à la formation du nuage moléculaire. La quantité d'éléments résidant à la surface des grains jusqu'à la formation du nuage moléculaire dépend alors complètement des conditions physiques de la phase intermédiaire (phase séparant la préphase dense et la formation du nuage moléculaire). Dans le cas du clump 2, les conditions de densité, de température et d'extinction sont suffisantes pour garder une quantité importante de ces éléments à la surface des grains. Dans le cas où cette phase intermédiaire posséderait des conditions physiques typiques des nuages diffus, il est alors peu probable que ces éléments résident dans la phase solide jusqu'à la formation du nuage moléculaire. Ces éléments seraient alors désorbés dans la phase gazeuse par photodésorption principalement (les énergies d'adsorption des principaux réservoirs de ces éléments à la surface des grains sont suffisamment importantes pour que la désorption thermique soit peu efficace).

Si ces résultats montrent que les variations d'abondances moléculaires observées dans les différents nuages moléculaires du voisinage solaire peuvent être liées à leur

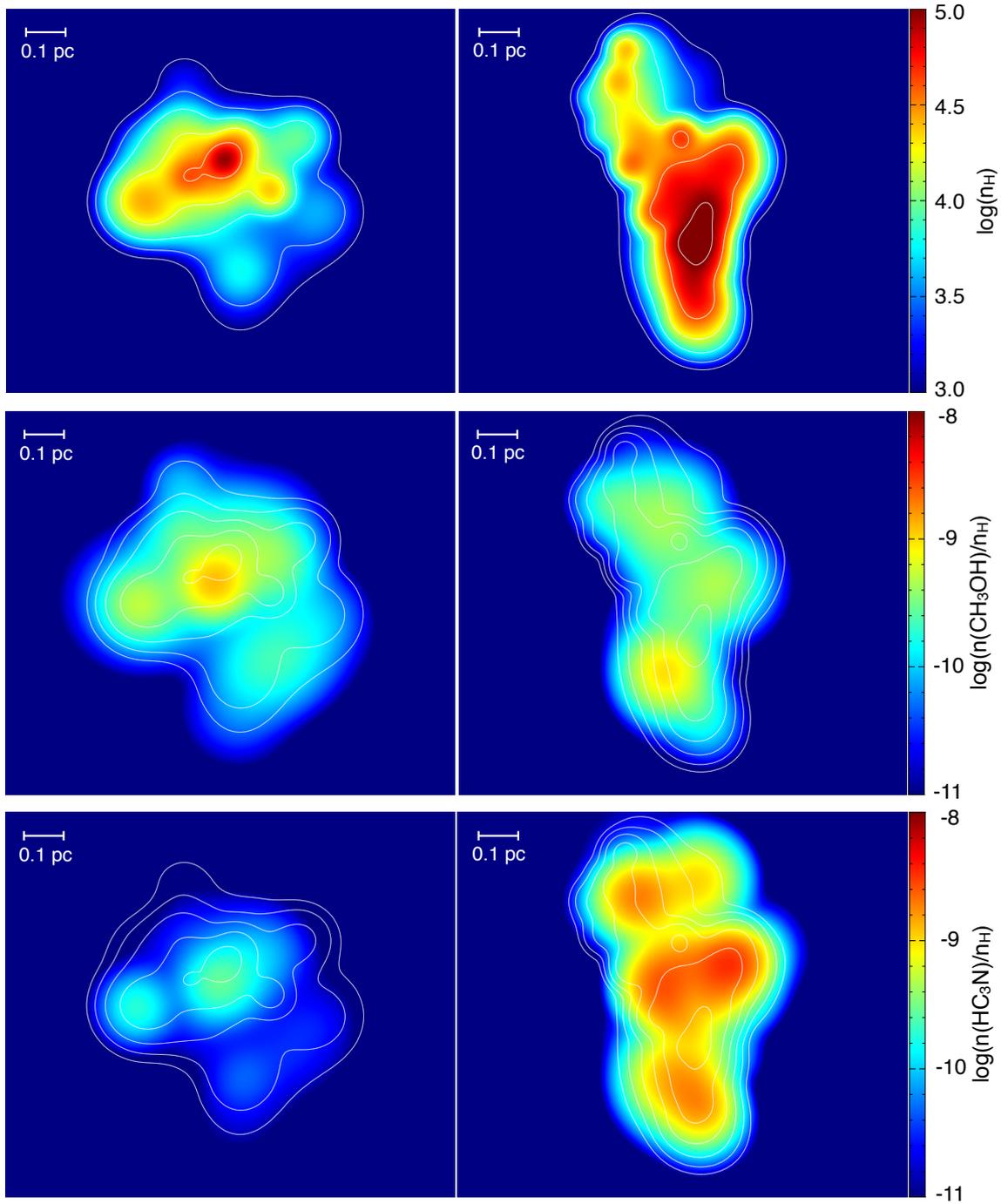


FIGURE 4.21 – Comparaison de la densité (panneau supérieur), de l’abondance de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (panneau du milieu) et de  $\text{HC}_3\text{N}$  (panneau inférieur) le long d’une coupe transversale dans le plan perpendiculaire à l’axe Z et au point de plus forte densité de chaque clump. Le panneau de gauche présente les résultats obtenus pour le clump 1 et le panneau de droite pour le clump 2.

évolution dynamique, ils montrent aussi que ces différentes évolutions peuvent induire de fortes variations de ces abondances au sein d'un même nuage. En effet, comme il est possible de le voir sur la Figure 4.21 pour le clump 2, le point qui correspond au maximum d'abondance de CH<sub>3</sub>OH présente une abondance en HC<sub>3</sub>N relativement similaire (en ce point,  $n(\text{CH}_3\text{OH})/n_{\text{H}} \approx 1.2 \times 10^{-9}$  et  $n(\text{HC}_3\text{N})/n_{\text{H}} \approx 1.6 \times 10^{-9}$ ). En revanche le point correspondant au maximum d'abondance de HC<sub>3</sub>N présente un fort déficit (de plus d'un ordre de grandeur) en CH<sub>3</sub>OH. Ce résultat peut être rapproché de ce qui est observé dans TMC-1, où de fortes variations d'abondances, et notamment pour les chaînes carbonées, sont observées sur des échelles inférieures au parsec (Pratap et al., 1997; Dickens et al., 2001).

# 5 | CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de cette thèse, je me suis intéressé à l'étude de la composition et l'évolution de la matière interstellaire, en phase gazeuse et à la surface des grains, des phases les plus diffuses aux phases les plus denses. Pour cela, j'ai utilisé le modèle de chimie gaz-grains dépendant du temps Nautilus.

## LE MODÈLE DE CHIMIE DÉPENDANT DU TEMPS NAUTILUS

Une grosse partie de mon travail a été d'apporter des améliorations à ce modèle. Ces améliorations sont passées par l'ajout de nouveaux processus importants pour les milieux considérés (mécanisme de photodésorption par exemple), mais aussi par une redéfinition de la chimie à la surface des grains. Le modèle ainsi développé est un modèle trois phases (pour le gaz, la surface et le manteau) dans lequel une distinction est faite entre les processus à la surface des grains et dans le manteau. Dans ce modèle, la surface et le manteau sont considérés comme chimiquement actifs et la diffusion dans le manteau est contrôlée par l'auto-diffusion de la glace d'eau. Ce modèle prend en compte un certain nombre de nouveaux processus tels que la compétition entre la réaction et la diffusion des molécules adsorbées, où encore des mécanismes réactionnels dit non-diffusifs, tels que le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes de type van der Waals.

**Perspectives** Bien que les modèles soient de plus en plus complexes, tant sur le plan de la taille des réseaux chimiques utilisés que sur la quantité de processus pris en comptes, il n'en demeure pas moins qu'un certain nombre de processus manquent de contraintes théoriques et expérimentales. C'est notamment le cas pour des processus tels que la photodésorption et la désorption chimique. Bien que des données expérimentales commencent à donner des contraintes sur ces mécanismes, leur introduction dans les modèles chimiques souffre d'un manque de bases théoriques au vue de l'importance qui leur est souvent associée. Un gros travail reste donc à faire pour traduire théoriquement ces résultats expérimentaux et les implémenter dans les modèles astrochimiques.

## MODÉLISATION DE LA CHIMIE DES MILIEUX FROIDS ET DENSES

L'application de ce modèle à l'étude de la chimie dans les milieux denses et froids m'a permis de montrer que la plupart des molécules observées dans les glaces interstellaires sont raisonnablement bien reproduites par ce modèle. Nous trouvons que la prise en compte de la compétition de réaction diffusion a un gros impact sur les résultats obtenus. En effet, comme l'ont déjà montré [Garrod and Pauly \(2011\)](#), cette compétition semble indispensable pour la formation du CO<sub>2</sub> sur les surfaces. Plus généralement, nous montrons que cette compétition a un impact sur toutes les espèces formées par des réactions ayant une barrière d'activation. Dans les conditions typiques des nuages denses, nous trouvons ainsi que cette compétition modifie les voies de formation majoritaires de H<sub>2</sub>O ainsi que les réservoirs d'azote à la surface de grains (qui passent de NH<sub>3</sub> à HCN et N<sub>2</sub>). Ces deux résultats sont principalement dus à l'ouverture de voies réactionnelles présentant un barrière d'activation avec H<sub>2</sub>. Ces résultats montrent l'importance d'avoir une bonne approche pour déterminer l'abondance de H<sub>2</sub> sur les surfaces et que l'hypothèse, réalisée par certaines études, consistant à négliger son adsorption doit être prise avec précaution. Nous trouvons aussi que cette compétition peut avoir un effet significatif sur la production des molécules organiques complexes à basse température par le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. Il apparaît cependant que cette voie de formation dépend énormément des paramètres de diffusion mais aussi des voies de formation qui ne sont pas réellement contraintes. Le scénario de formation par le mécanisme Eley-Rideal et la formation de complexes de type van der Waals à la surface des grains qui nous avons proposé pour la formation de ces molécules à basse température offre une voie alternative aux mécanismes diffusifs. La comparaison des résultats obtenus par l'analyse de sensibilité sur les constantes de vitesses de réaction de la phase gaz avec les observations dans TMC-1 (CP) et L134N nous ont permis de montrer que le modèle reproduit raisonnablement bien les abondances observées dans ces deux sources. La fraction d'espèces reproduites au temps de meilleur ajustement atteint  $\sim 77\%$  pour TMC-1 (CP) et  $\sim 90\%$  pour L134N (avec  $\sigma_{\text{obs}} = \pm 1$  dex).

**Perspectives** Au vu de la sensibilité du modèle à certains paramètres de surface, une analyse de sensibilité élargie à tous les paramètres serait un point cruciale pour l'identification de paramètres clés.

## DU MILIEU DIFFUS À LA NAISSANCE DES NUAGES MOLÉCULAIRES

La deuxième partie de ce travail de thèse a été d'appliquer ce modèle pour suivre l'évolution chimique de la matière lors du processus de formation des nuages molé-

---

culaires à partir du milieu diffus. Pour cela j'ai utilisé les résultats d'une simulation hydrodynamique SPH menée par Ian Bonnell et ses collaborateurs à l'université de St Andrews. De ces simulations nous avons extrait l'histoire physique d'un certain nombre de particules que nous avons utilisée en entrée du modèle Nautilus. Cela nous a permis d'étudier l'évolution de la composition chimique de chaque particules depuis le milieu diffus, jusqu'à la formation des nuages denses. Avec cette étude novatrice, nous montrons que l'histoire de l'évolution des conditions physiques dans les phases antérieures à la formation des nuages moléculaires peut avoir un impact significatif sur la composition moléculaire de ce dernier. Nous observons que suivant l'évolution des conditions physiques dans ces phases antérieures, un certain nombre de molécules peuvent présenter une très forte variation d'abondance malgré des conditions physiques semblables dans la phase la plus dense. Ceci est principalement observé pour les chaînes carbonées et provient d'une variation de l'abondance électronique du milieu. Cette variation de l'abondance électronique est reliée à l'histoire des particules qui composent le nuage moléculaire, et notamment de l'interaction des principaux donneurs d'électrons avec les grains dans les phases antérieures à sa formation.

**Perspectives** Les résultats de cette dernière étude étant relativement riches et récents, une étude plus approfondie est nécessaire. En l'occurrence, les résultats obtenus par l'analyse en composantes principales (qui n'ont pas directement été utilisés ici), restent à être exploités.



# A | RÉACTIONS CLÉS

TABLE A.1: Réactions "clés" identifiées par l'analyse de sensibilité à  $10^5$  ans.

Réaction	Espèce affectée	Coefficient de corrélation
Diss./ioni. par les RC		
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	He	-0.57
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{He}^+$	0.77
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	H	0.85
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	C	-0.56
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	O	-0.54
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	OH	0.78
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	CS	-0.55
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	SO	0.67
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{O}_2$	0.70
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}_2$	-0.66
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	NO	0.69
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_2$	-0.55
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	0.58
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	HNC	0.58
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	c- $\text{C}_3\text{H}$	0.60
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	l- $\text{C}_3\text{H}$	0.65
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_2\text{H}_2$	0.65
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_3\text{N}$	0.61
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_3\text{O}$	0.58
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{CO}$	0.62
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	HCCSi	0.51
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	c- $\text{C}_3\text{H}_2$	0.63
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	l- $\text{C}_3\text{H}_2$	0.59
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_4\text{H}$	0.59
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_4$	0.53
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{HC}_3\text{N}$	0.60
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_4\text{N}$	0.60

TABLE A.1 : Suite de la page précédente

Réaction	Espèce affectée	Coefficient de corrélation
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HCOOH	0.63
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HCNCC	0.56
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HNCCC	0.59
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.56
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	NC <sub>4</sub> N	0.57
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	SiC <sub>4</sub> H	0.55
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0.66
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>5</sub> H	0.61
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>5</sub> N	0.57
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	CH <sub>3</sub> OH	0.59
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>5</sub> O	0.57
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HC <sub>5</sub> N	0.53
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub>	0.61
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0.58
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	0.63
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub>	0.50
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sup>+</sup>	-0.51
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	S <sup>+</sup>	-0.58
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.88
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HCO <sup>+</sup>	0.63
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HCNH <sup>+</sup>	0.53
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.70
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	0.56
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	c-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.57
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	l-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.55
$H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.52
$H_2 \rightarrow H + H^+ + e^-$	H <sup>+</sup>	0.56
Réactions neutres-neutres		
O + HCO → H + CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	0.58
O + HNO → NO + OH	HNO	-0.82
O + CH <sub>3</sub> → H + H <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub>	-0.51
H + HCO → CO + H <sub>2</sub>	HCO	-0.63
N + CN → C + N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	0.58
N + HCO → H + OCN	OCN	0.51
O + C <sub>2</sub> → C + CO	C <sub>2</sub>	-0.69
O + CN → N + CO	N <sub>2</sub>	-0.55
O + CN → N + CO	CN	-0.75
C + HCO → H + CCO	CCO	0.56
C + OCS → CO + CS	OCS	-0.52

TABLE A.1 : Suite de la page précédente

Réaction	Espèce affectée	Coefficient de corrélation
$O + CCS \rightarrow CO + CS$	CCS	-0.66
$C + CH_2NH \rightarrow CH_2 + HCN$	$CH_2NH$	-0.51
$C + CH_2NH \rightarrow H + H_2CCN$	$CH_2NH$	-0.56
$H_2CCO + C \rightarrow C_2H_2 + CO$	$H_2CCO$	-0.55
$CH_3OH + C \rightarrow CH_3 + HCO$	$CH_3OH$	-0.54
$C + C_3 \rightarrow C_4$	O	-0.53
$C + C_3 \rightarrow C_4$	CO	0.56
Réactions ions-neutres		
$H + CN^- \rightarrow HCN + e^-$	$CN^-$	-0.57
$CO + He^+ \rightarrow He + O + C^+$	$He^+$	-0.51
$N + CH_3^+ \rightarrow H + H_2NC^+$	$H_2NC^+$	0.59
Associations radiatives		
$H_2 + C^+ \rightarrow CH_2^+ + h\nu$	$O_3$	-0.53
$C + C_3 \rightarrow C_4 + h\nu$	O	-0.53
$C + C_3 \rightarrow C_4 + h\nu$	CO	0.56
$H_2 + CH_3^+ \rightarrow CH_5^+ + h\nu$	$CH_5^+$	0.59
Recombinaisons dissociatives		
$C_2H_4^+ + e^- \rightarrow H + C_2H_3$	$C_2H_3$	0.56
$CNC^+ + e^- \rightarrow C + CN$	$CNC^+$	-0.58

 TABLE A.2: Réactions "clés" identifiées par l'analyse de sensibilité à  $10^6$  ans.

Réaction	Espèce affectée	Coefficient de corrélation
Diss./ioni. par les RC		
$He \rightarrow He^+ + e^-$	C	0.65
$He \rightarrow He^+ + e^-$	O	0.61
$He \rightarrow He^+ + e^-$	N	0.52
$He \rightarrow He^+ + e^-$	He	-0.63
$He \rightarrow He^+ + e^-$	CH	0.52
$He \rightarrow He^+ + e^-$	$C_2$	0.62
$He \rightarrow He^+ + e^-$	CN	0.55
$He \rightarrow He^+ + e^-$	CCH	0.54
$He \rightarrow He^+ + e^-$	$C_3$	0.56
$He \rightarrow He^+ + e^-$	$C_4$	0.53
$He \rightarrow He^+ + e^-$	c- $C_3H$	0.53
$He \rightarrow He^+ + e^-$	l- $C_3H$	0.50

TABLE A.2 : Suite de la page précédente

Réaction	Espèce affectée	Coefficient de corrélation
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_5$	0.51
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_4\text{H}$	0.53
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_5\text{H}$	0.52
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_5\text{H}_2$	0.54
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_6\text{H}_2$	0.55
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{C}^+$	0.69
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{He}^+$	0.85
$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_2^+$	0.61
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}$	0.95
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{OH}$	0.56
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{CO}$	0.58
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}_2$	-0.76
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{NO}$	0.53
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{HF}$	-0.74
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_2$	-0.50
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{S}$	0.50
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{NH}_2$	0.51
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_4$	-0.50
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_3\text{N}$	-0.50
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{HOOH}$	0.66
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{C}_5$	-0.50
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH}$	0.71
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{Fe}^+$	0.50
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{Mg}^+$	0.56
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{Na}^+$	0.56
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{e}^-$	0.54
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{H}_3^+$	0.84
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}$	0.58
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{H}^+$	0.62
Réactions neutres-neutres		
$\text{S} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{CS}$	$\text{H}_2\text{CS}$	0.55
$\text{Si} + \text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{SiC}_4\text{H}$	$\text{SiC}_4\text{H}$	0.50
$\text{H} + \text{HS} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2$	$\text{HS}$	-0.55
$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$\text{HCO}$	-0.87
$\text{N}_2 + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}^+$	$\text{N}_2\text{H}^+$	0.52
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{O}$	-0.94
Recombinaisons dissociatives		
$\text{HCO}^+ \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{CO}$	$\text{HCO}^+$	-0.66





# B | COMPARAISON DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE DE SENSIBILITÉ

Cette annexe présente la comparaison des résultats obtenus par l'analyse de sensibilité présentée au Chapitre 3. Les abondances observées (à  $\pm 0.5$  dex) dans TMC-1 (CP) et L134N apparaissent en bleu et en vert respectivement. Les traits pointillés sont les espèces pour lesquelles les abondances mesurées sont des limites supérieures.

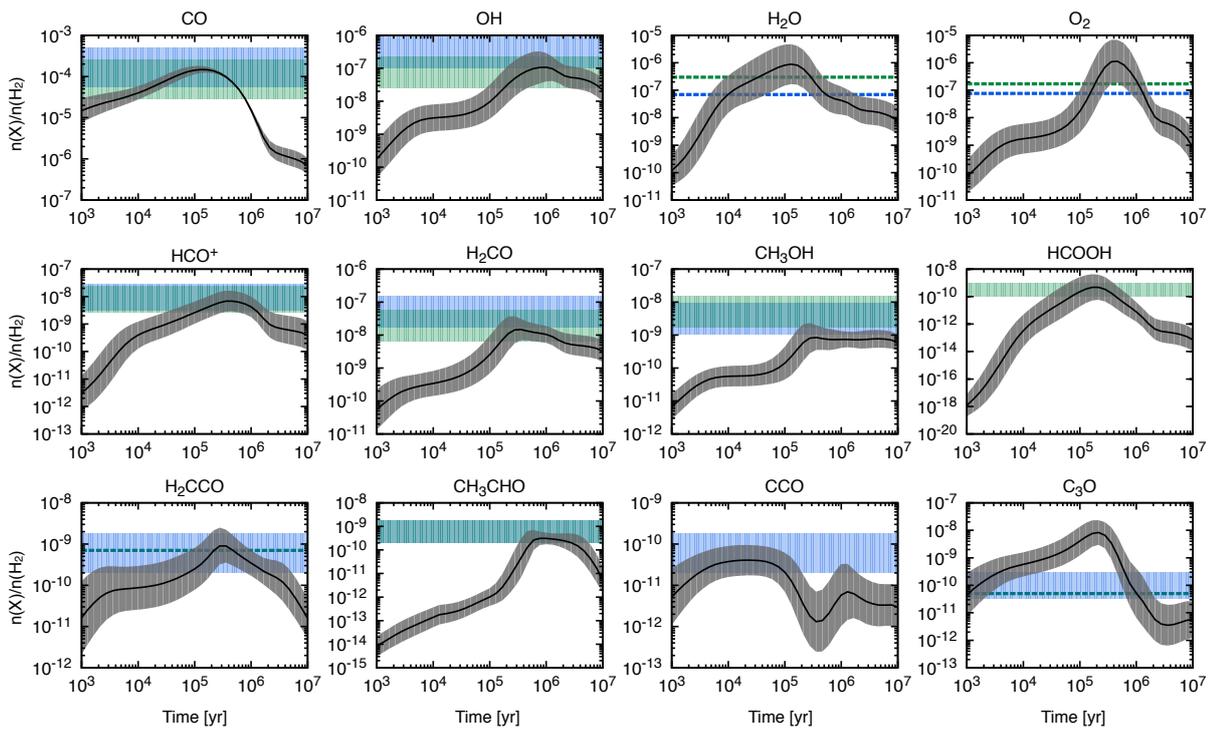


FIGURE B.1 – Abondances en fonction du temps (et dispersion à  $\pm 1\sigma$ ) des espèces oxygénées observées dans TMC-1 (CP) et L134N.

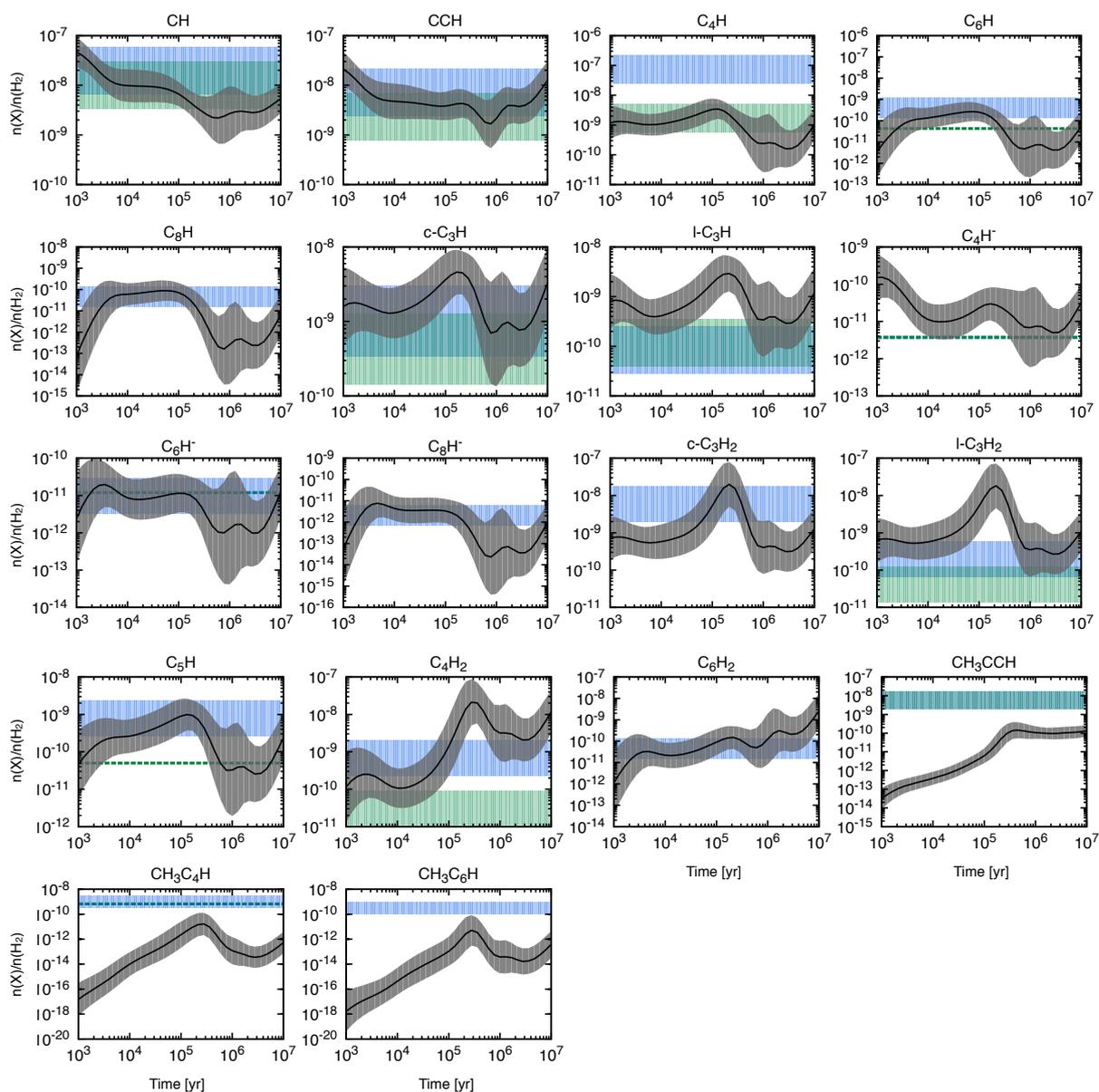


FIGURE B.2 – Similaire à la Figure B.1 mais pour les hydrocarbures.

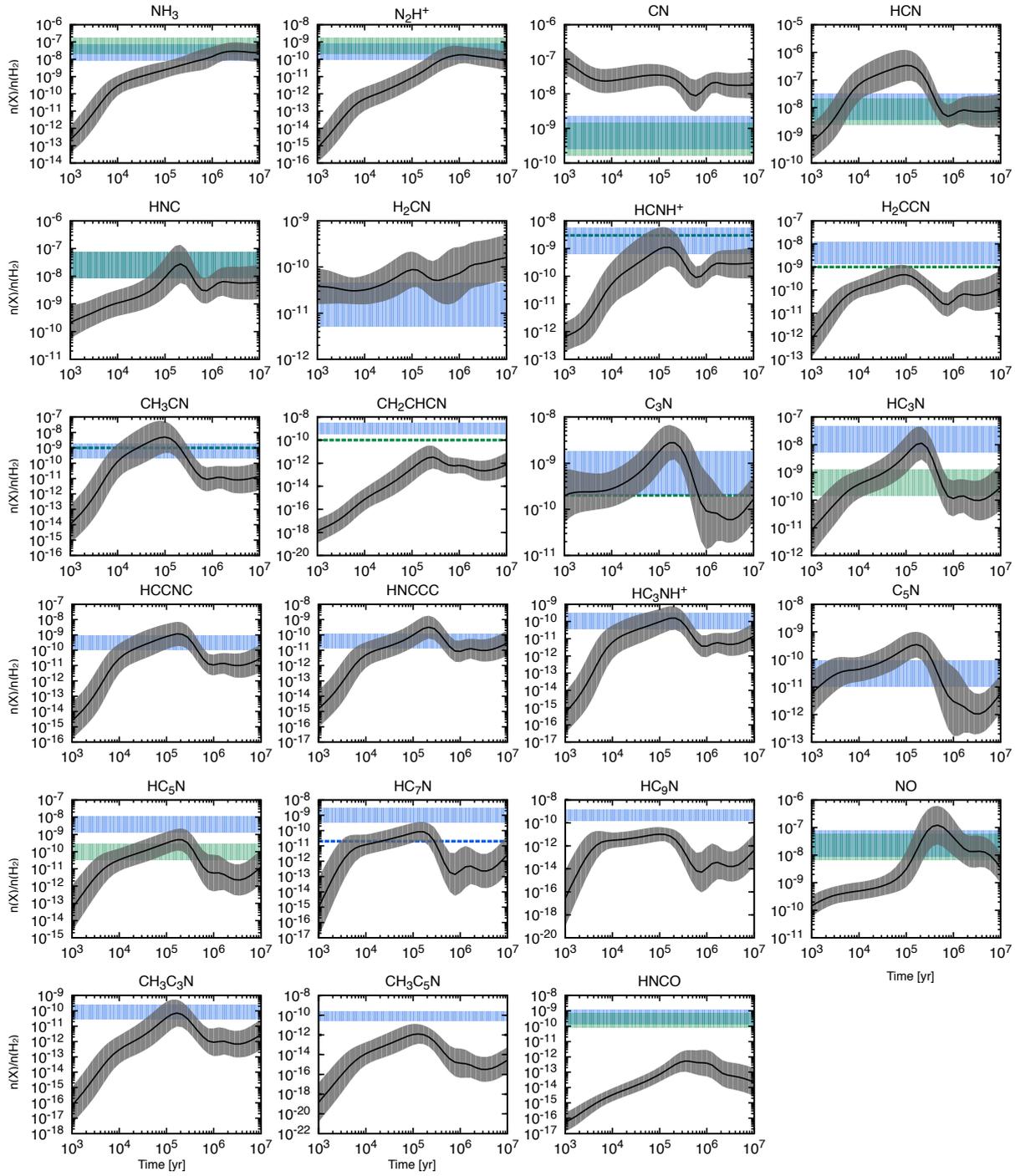


FIGURE B.3 – Similaire à la Figure B.1 mais pour les espèces azotées.

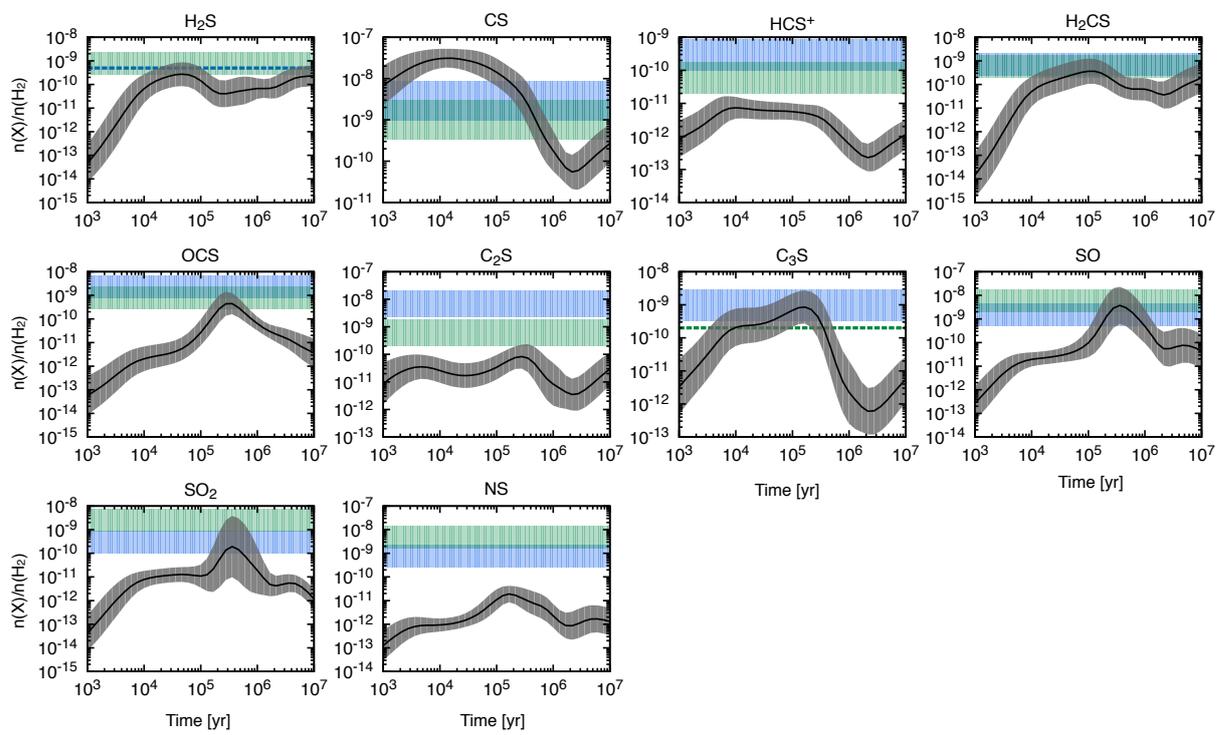


FIGURE B.4 – Similaire à la Figure B.1 mais pour les espèces sulfurées.

# C | MODÈLE MONTE-CARLO MACROSCOPIQUE

Comme discuté au Chapitre 1, la méthode dite "*rate equation*" suppose que l'évolution du système chimique est un processus continu et déterministe. Cela sous-entend donc que le système considéré soit suffisamment grand et homogène pour que les fluctuations statistiques du système soient négligeables. Bien que cette condition soit relativement respectée à la surface des grains dans les régions denses et froides un certain nombre de cas peuvent s'éloigner de ce cadre.

La formulation stochastique décrit l'évolution chimique de systèmes réactifs dans un sens qui permette de prendre en compte ces processus discrets. Ce qui suit décrit la mise en oeuvre d'une formulation stochastique de la chimie à la surface des grains interstellaires que j'ai développé. Cette formulation se base sur le travail de Gillespie (1976) et s'applique aux systèmes homogènes (c.-à-d. : que toutes les espèces contenues dans le volume considéré soient supposées comme bien mélangées). Le modèle ainsi développé est similaire à celui présenté dans Vasyunin and Herbst (2013a).

Nous considérons ici un volume  $V$  contenant  $N$  espèces chimiques  $\{S_1, \dots, S_N\}$  qui sont couplées par  $M$  réactions chimiques  $\{R_1, \dots, R_M\}$ . On note  $X_i(t)$  le nombre de molécules d'espèces  $S_i$  qui composent le système au temps  $t$ . Le but ici est donc d'estimer le vecteur  $\vec{X}(t) \equiv (X_1(t), \dots, X_N(t))$  en se donnant le vecteur  $\vec{X}(t_0)$  à  $t_0$ .

Dans ce qui suit, nous considérons que chaque réaction peut être caractérisée par deux quantités :

- un vecteur d'état  $\vec{v}_j \equiv (v_{1j}, \dots, v_{Nj})$  où  $v_{ij}$  caractérise la variation de la population de molécules  $S_i$  causée par la réaction  $R_j$ . Ainsi, si le système est dans un état  $\vec{x}$  et que la réaction  $R_j$  se passe, le système passe directement dans l'état  $\vec{x} + \vec{v}_j$ .
- sa propension  $a_j$  défini comme :  
 $a_j(\vec{x})dt \equiv$  la probabilité, se donnant  $\vec{X}(t) = \vec{x}$ , que la réaction  $R_j$  prenne place quelque part dans  $V$  dans le prochain intervalle  $[t, t + dt]$ .

Tout l'algorithme proposé par Gillespie (1976) est basé sur la recherche de la probabilité  $p(\tau, j | \vec{x}, t)$ , défini comme la probabilité, se donnant  $\vec{X}(t) = \vec{x}$ , que la prochaine réaction prenant place dans le système dans l'intervalle  $[t + \tau, t + \tau + d\tau]$ , soit une réaction  $R_j$ .

Gillespie (1976) montre que cette probabilité peut être calculée par :

$$p(\tau, j|\vec{x}, t) = a_j(\vec{x}) \exp(-a_0(\vec{x})\tau) \quad (\text{C.1})$$

où

$$a_0(\vec{x}) \equiv \sum_{j'=1}^M a_{j'}(\vec{x}) \quad (\text{C.2})$$

est la propension combinée de toutes les réactions du système.

On calcule ensuite la probabilité  $p_1$  qu'une quelconque réaction se produise dans l'intervalle  $[t + \tau, t + \tau + d\tau[$  :

$$p_1(\tau|\vec{x}, t) = \sum_{j'=1}^M p(\tau, j'|\vec{x}, t) = \sum_{j'=1}^M a_{j'}(\vec{x}) \exp(-a_0(\vec{x})\tau) = a_0(\vec{x}) \exp(-a_0(\vec{x})\tau) \quad (\text{C.3})$$

En écrivant la probabilité conditionnelle  $p(\tau, j|\vec{x}, t)$  sous la forme

$$p(\tau, j|\vec{x}, t) = p_1(\tau|\vec{x}, t) \cdot p_2(j|\tau, \vec{x}, t), \quad (\text{C.4})$$

il vient que :

$$p_2(j|\tau, \vec{x}, t) = a_j(\vec{x})/a_0(\vec{x}) \quad (\text{C.5})$$

Gillespie (1976) montre que la paire de variable aléatoire  $(\tau, j)$  peut être obtenue à partir de  $p_1$  et  $p_2$  par :

$$\tau = \frac{1}{a_0} \ln \left( \frac{1}{r_1} \right) \quad (\text{C.6})$$

et

$$j = \text{le plus petit entier satisfaisant } \sum_{j'=1}^j a_{j'}(\vec{x}) > r_2 a_0(\vec{x}). \quad (\text{C.7})$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont deux nombres aléatoires uniformément distribués dans l'intervalle  $[0,1]$ .

Se donnant la condition initiale  $\vec{X}(t_0)$  à  $t_0$ , l'algorithme de Gillespie (1976) consiste alors à itérer les étapes suivantes jusqu'à  $t = t_{\text{stop}}$  :

1. En partant de  $\vec{X}(t)$ , tirer  $r_1$  et  $r_2$  aléatoirement dans  $[0,1]$  ;
2. Déterminer  $\tau$  par  $\tau = (1/a_0) \ln(1/r_1)$ ,
3. Déterminer  $j$  par  $j = \text{le plus petit entier satisfaisant } \sum_{j'=1}^j a_{j'}(\vec{x}) > r_2 a_0(\vec{x})$  ;
4. Mettre à jour le vecteur d'état  $\vec{X}(t)$  :  $\vec{X}(t + \tau) = \vec{x} + \vec{v}_j$  ;
5. Avancer de  $t = t + \tau$ .

# D | RECUEIL D'ARTICLES

## Articles attachés :

- [1] **Ruaud, M.**, Wakelam, V. and Hersant, F. (2016). Gas and grain chemical composition in cold cores as predicted by the Nautilus three-phase model. *MNRAS*.
- [2] **Ruaud, M.**, Loison, J. C., Hickson, K. M., Gratier, P., Hersant, F., and Wakelam, V. (2015). Modelling complex organic molecules in dense regions : Eley-Rideal and complex induced reaction. *MNRAS*, 447 :4004–4017.

## Liste de publications :

- [1] Wakelam, V., Loison, J.-C., Hickson, K. M., and **Ruaud, M.** (2015). A proposed chemical scheme for HCCO formation in cold dense clouds. *MNRAS*, 453 :L48–L52.
- [2] Wakelam, V., Loison, J.-C., Herbst, E., Pavone, B., Bergeat, A., Béroff, K., Chabot, M., Faure, A., Galli, D., Geppert, W. D., Gerlich, D., Gratier, P., Harada, N., Hickson, K. M., Honvault, P., Klippenstein, S. J., Le Picard, S. D., Nyman, G., **Ruaud, M.**, Schlemmer, S., Sims, I. R., Talbi, D., Tennyson, J., and Wester, R. (2015). The 2014 KIDA Network for Interstellar Chemistry. *ApJS*, 217 :20.
- [3] Le Petit, F., **Ruaud, M.**, Bron, E., Godard, B., Roueff, E., Languignon, D., and Le Bourlot, J. (2015). Physical conditions in the Central Molecular Zone inferred by  $H_3^+$ . to be published in *A&A*.
- [4] Gerin, M., **Ruaud, M.**, Goicoechea, J. R., Gusdorf, A., Godard, B., de Luca, M., Falgarone, E., Goldsmith, P., Lis, D. C., Menten, K. M., Neufeld, D., Phillips, T. G., and Liszt, H. (2015). [C II] absorption and emission in the diffuse interstellar medium across the Galactic plane. *A&A*, 573 :A30.



# Gas and grain chemical composition in cold cores as predicted by the Nautilus three-phase model

Maxime Ruaud,<sup>1,2★</sup> Valentine Wakelam<sup>1,2</sup> and Franck Hersant<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270, Floirac, France

<sup>2</sup>CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270 Floirac, France

Accepted 2016 April 13. Received 2016 April 7; in original form 2016 January 26

## ABSTRACT

We present an extended version of the two-phase gas–grain code NAUTILUS to the three-phase modelling of gas and grain chemistry of cold cores. In this model, both the mantle and the surface are considered as chemically active. We also take into account the competition among reaction, diffusion and evaporation. The model predictions are confronted to ice observations in the envelope of low-mass and massive young stellar objects as well as towards background stars. Modelled gas-phase abundances are compared to species observed towards TMC-1 (CP) and L134N dark clouds. We find that our model successfully reproduces the observed ice species. It is found that the reaction–diffusion competition strongly enhances reactions with barriers and more specifically reactions with H<sub>2</sub>, which is abundant on grains. This finding highlights the importance having a good approach to determine the abundance of H<sub>2</sub> on grains. Consequently, it is found that the major N-bearing species on grains go from NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> and HCN when the reaction–diffusion competition is taken into account. In the gas phase and before a few 10<sup>5</sup> yr, we find that the three-phase model does not have a strong impact on the observed species compared to the two-phase model. After this time, the computed abundances dramatically decrease due to the strong accretion on dust, which is not counterbalanced by the desorption less efficient than in the two-phase model. This strongly constrains the chemical age of cold cores to be of the order of few 10<sup>5</sup> yr.

**Key words:** astrochemistry – molecular processes – ISM: abundances – ISM: clouds – ISM: molecules.

## 1 INTRODUCTION

Interstellar grains play a central role in the physics of the interstellar medium. These grains are responsible for the observed extinction of the starlight (Trumpler 1930) and provide shielding, allowing an increase of the molecular complexity in dense regions. They are also known to act as catalysts for reactions, the most important one leading to the formation of H<sub>2</sub> (Gould & Salpeter 1963). In dense and shielded regions, icy mantles are known to form around dust grain cores via accretion of gas-phase species followed by chemical reactions at the surface of the grains. Observations of these mantles have shown that they mostly consist of amorphous water, carbon monoxide, carbon dioxide, methanol, ammonia and methane (see the review of Boogert, Gerakines & Whittet 2015). Although difficult to identify, several other compounds are thought to be present and formed on the surface of those grains. In particular, the observed gas-phase abundance of complex molecules in star-forming environments seems tightly linked to the physical and chemical pro-

cesses occurring in the solid state (see the review of Herbst & van Dishoeck 2009). However, the recent detection of molecules such as methyl formate or dimethyl ether in cold regions (Cernicharo et al. 2012; Bacmann et al. 2012) has challenged models and brought some authors (see e.g. Balucani, Ceccarelli & Taquet 2015) to reassess the relative contribution of gas-phase reactions compared to grain chemistry. Although the relative contribution of gas-phase and grain surface chemistry on the formation of the most complex organic molecules is still unclear, it seems well established that grains play a crucial role even at low temperature. This is the case for the formation of methanol for example for which gas-phase chemistry cannot alone explain its observed abundances (Garrod et al. 2006; Geppert et al. 2006). Modelling the formation and the evolution of these icy grains is therefore essential if we aim at studying the chemistry of dense and cold regions.

A number of studies have addressed this link by coupling the gas-phase chemistry to the solid phase using various numerical methods with different degrees of complexity and refinement. The four usually employed approaches are: (1) the rate equation approach (D’Hendecourt, Allamandola & Greenberg 1985; Hasegawa, Herbst & Leung 1992; Caselli, Hasegawa & Herbst 1998), (2) the master

\* E-mail: ruaud@obs.u-bordeaux1.fr

equation (Biham et al. 2001; Stantcheva, Shematovich & Herbst 2002), (3) the macroscopic kinetic Monte Carlo method (Tielens & Hagen 1982; Vasyunin & Herbst 2013), and (4) the microscopic kinetic Monte Carlo method (Chang, Cuppen & Herbst 2005; Cuppen & Herbst 2005). Rate equation methods are relatively easy to implement and fast in term of computation time (see Cuppen, Karssemeijer & Lamberts 2013, for a review on such techniques).

The model developed by Hasegawa et al. (1992) refers to the well-known two-phase (gas and grains) model in which no distinction is made between the outermost and inner monolayers. In this model, the surface and the mantle are treated as a single phase with the same properties for adsorption, diffusion and reaction. Subsequently, Hasegawa & Herbst (1993b) developed a three-phase (gas, grain surface and grain mantle) model in which the surface and the mantle are treated as separate phases. In this model, species can only react and desorb from the surface phase. The mantle is considered as inert and grows by incorporating material from the surface. Following the same approach, Taquet, Ceccarelli & Kahane (2012) developed a similar model but using a multilayer method in which each layer is considered as a specific entity rather than one single, averaged, phase, i.e. the mantle. Based on recent calculations and experiments it has become clear that sub-surface processes, such as photodissociation, diffusion and recombination should be at work in interstellar grain mantles (Andersson & van Dishoeck 2008; Öberg et al. 2009b). Motivated by these findings several authors modified the original three-phase model of Hasegawa & Herbst (1993b) to take into account this active bulk chemistry (Kalvāns & Shmeld 2010; Garrod 2013).

In this paper we present an extended version of the two-phase gas–grain code NAUTILUS to the three-phase modelling. The formalism used to distinguish surface and mantle layers is based on the pioneering work of Hasegawa & Herbst (1993b). In this model, both the mantle and the surface are considered as chemically active. As opposed to previous models, we assume that the bulk diffusion is driven by the diffusion of water molecules in the ice, as suggested by molecular dynamics simulations and experiments (Ghesquière et al. 2015). This paper is organized as follows. In Section 2, we describe our chemical model and all the processes that we take into account. In Section 3, we present our modelling results for the solid phase under dark cloud conditions and we compare these results with the available observations. In Section 4, we present our modelling results for the gas phase and we compare these results with observations in the TMC-1 (CP) and L134N dark clouds. Finally, Section 5 contains a summary of our work.

## 2 MODEL DESCRIPTION

This new three-phase model (gas, grain surface and grain mantle) is a modified version of the two-phase gas–grain code NAUTILUS extensively used to study the chemistry in various environments (Loison, Wakelam & Hickson 2014; Wakelam et al. 2014; Reboussin et al. 2015) and already presented in details in Reboussin et al. (2014) and Ruaud et al. (2015). As in Hasegawa & Herbst (1993b), it is assumed that both accretion and desorption only occur between the gas and the outermost surface layer. We have, however, assumed that chemical reactions can occur in the mantle as on the surface but with a smaller diffusion rate of the species compared to the surface.

### 2.1 General equations

The differential equations governing gaseous, surface and mantle concentrations of a species  $i$ , denoted as  $n(i)$ ,  $n_s(i)$  and  $n_m(i)$  [ $\text{cm}^{-3}$ ]

respectively, are:

$$\left. \frac{dn(i)}{dt} \right|_{\text{tot}} = \sum_l \sum_j k_{lj} n(l) n(j) + k_{\text{diss}}(j) n(j) + k_{\text{des}}(i) n_s(i) - k_{\text{acc}}(i) n(i) - k_{\text{diss}}(i) n(i) - n(i) \sum_l k_{ij} n(j),$$

$$\left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{\text{tot}} = \sum_l \sum_j k_{lj}^s n_s(l) n_s(j) + k_{\text{diss}}^s(j) n_s(j) + k_{\text{acc}}(i) n(i) + k_{\text{swap}}^m(i) n_m(i) + \left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{m \rightarrow s} - n_s(i) \sum_j k_{ij}^s n_s(j) - k_{\text{des}}(i) n_s(i) - k_{\text{diss}}^s(i) n_s(i) - k_{\text{swap}}^s(i) n_s(i) - \left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{s \rightarrow m},$$

$$\left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{\text{tot}} = \sum_l \sum_j k_{lj}^m n_m(l) n_m(j) + k_{\text{diss}}^m(j) n_m(j) + k_{\text{swap}}^m(i) n_s(i) + \left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{s \rightarrow m} - n_m(i) \sum_j k_{ij}^m n_m(j) - k_{\text{diss}}^m(i) n_m(i) - k_{\text{swap}}^m(i) n_m(i) - \left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{m \rightarrow s}.$$

$k_{ij}$ ,  $k_{ij}^s$  and  $k_{ij}^m$  [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ] represent the rate coefficients for reactions between species  $i$  and  $j$  in the gas phase, on the grain surface and in the mantle, respectively.  $k_{\text{acc}}$  and  $k_{\text{des}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] are respectively the accretion/evaporation rate coefficient of individual species on/to/from the grain surface. In our model  $k_{\text{des}}$  can be thermal or non-thermal (see Section 2.2).  $k_{\text{diss}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] gather dissociation rate coefficients by (1) direct cosmic ray processes, (2) secondary UV photons induced by cosmic-rays and (3) the standard interstellar UV photons (see Wakelam et al. 2012).  $k_{\text{swap}}^s$  and  $k_{\text{swap}}^m$  [ $\text{s}^{-1}$ ] are the surface–mantle and mantle–surface swapping rates, respectively.  $dn_s(i)/dt|_{s \rightarrow m}$  and  $dn_m(i)/dt|_{m \rightarrow s}$  are related to the individual transfer of the species  $i$  from the surface to the mantle and vice versa. Those terms are calculated as follows:

$$\left. \frac{dn_s(i)}{dt} \right|_{s \rightarrow m} = \alpha_{\text{gain}} \frac{n_s(i)}{n_{s,\text{tot}}} \frac{dn_{s,\text{gain}}}{dt},$$

and

$$\left. \frac{dn_m(i)}{dt} \right|_{m \rightarrow s} = \alpha_{\text{loss}} \frac{n_m(i)}{n_{m,\text{tot}}} \frac{dn_{s,\text{loss}}}{dt},$$

where  $dn_{s,\text{gain}}/dt$  and  $dn_{s,\text{loss}}/dt$  are the overall rate of gain and loss of surface material, respectively,

$$\frac{dn_{s,\text{gain}}}{dt} = \sum_i \left[ \sum_l \sum_j k_{lj}^s n_s(l) n_s(j) + k_{\text{diss}}^s(j) n_s(j) + k_{\text{acc}}(i) n(i) \right],$$

$$\frac{dn_{s,\text{loss}}}{dt} = \sum_i \left[ n_s(i) \sum_j k_{ij}^s n_s(j) + k_{\text{des}}(i) n_s(i) + k_{\text{diss}}^s(i) n_s(i) \right].$$

Therefore, the sum of  $dn_{s,\text{gain}}/dt$  and  $dn_{s,\text{loss}}/dt$  represents the net rate of change in the total surface material. This sum is thus  $>0$  in the case of net accretion from the gas phase on to grain surface and  $<0$  in the case of net desorption from the grain surface to the gas phase. This approach slightly differs to the one proposed by Hasegawa & Herbst (1993b) in the sense that the overall rate of gain and loss of surface molecules is simultaneously used to compute the individual rate of species transfer from the surface to the mantle and from the mantle to the surface, respectively. Using this notation, we can define the average absolute number of particles of species  $i$  present in the surface layer as  $N_s(i) = n_s(i)/n_{\text{dust}}$  where  $n_s(i)$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] is the surface concentration of surface species  $i$  and  $n_{\text{dust}}$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] is the gas-phase concentration of dust particles.  $\alpha_{\text{gain}}$  and  $\alpha_{\text{loss}}$  are defined as (see Garrod & Pauly 2011)

$$\alpha_{\text{gain}} = \frac{\sum_i N_s(i)}{\beta N_{\text{site}}}$$

and

$$\alpha_{\text{loss}} = \begin{cases} \frac{\sum_i N_m(i)}{\sum_i N_s(i)}, & \text{if } \sum_i N_m(i) < \sum_i N_s(i) \\ 1, & \text{otherwise} \end{cases}$$

where  $N_{\text{site}}$  is the total number of surface sites on a grain.  $\beta$  is used to set the number of active surface layers on the grain. We assume that  $\beta = 2$  as suggested by Fayolle et al. (2011a) to account for surface roughness, i.e. the two outermost layers are considered as part of the surface. It is important to note that since  $dn_s(i)/dt|_{s \rightarrow m}$  and  $dn_m(i)/dt|_{m \rightarrow s}$  are related to the net rate of change in total surface material, those terms do not represent a physical motion of material between surface and mantle but rather a way to treat the continuous renewal of the grain surface material (Hasegawa & Herbst 1993b; Garrod & Pauly 2011). The true physical motion of material between surface and mantle is accounted by  $k_{\text{swap}}^s$  and  $k_{\text{swap}}^m$  [ $\text{s}^{-1}$ ]. As discussed by Garrod (2013), the surface–mantle swapping is a pair-wise process and requires that each swapping rate of all species must collectively produce no net transfer between the two phases. In our model this requirement is achieved following Garrod (2013). We first calculate the swapping rates from mantle to surface,

$$k_{\text{swap}}^m(i) = \begin{cases} \frac{1}{t_{\text{hop}}^m(i)} [\text{s}^{-1}] & \text{if } N_{\text{lay},m} < 1 \\ \frac{1}{t_{\text{hop}}^m(i) N_{\text{lay},m}} [\text{s}^{-1}] & \text{if } N_{\text{lay},m} > 1 \end{cases}$$

where  $N_{\text{lay},m} = \sum_i N_m(i)/N_{\text{site}}$  is the number of mantle layers and  $t_{\text{hop}}^m = v^{-1} \exp(E_{\text{diff}}^m/T_{\text{dust}})$  the mantle thermal hopping time (i.e. the time required for the species to migrate from one site to an adjacent one via thermal hopping). The surface to mantle rates are then built to match a total rate identical to the mantle to surface one,

$$k_{\text{swap}}^s(i) = \frac{\sum_j k_{\text{swap}}^m(j) n_m(j)}{n_{s,\text{tot}}} [\text{s}^{-1}].$$

Unlike Garrod (2013), we set all the species (except H,  $\text{H}_2$ , C, N and O) with  $E_{\text{diff}}^m(i) < E_{\text{diff}}^m(\text{H}_2\text{O})$  to the diffusion barrier of  $\text{H}_2\text{O}$  considering that the bulk diffusion mechanism is driven by the diffusion of the water molecules in the ice, in agreement with the calculations of Ghesquière et al. (2015) for  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , CO and  $\text{H}_2\text{CO}$  trapped in an amorphous  $\text{H}_2\text{O}$  ice for temperatures in the range 90–170 K. This treatment allows us to reproduce the observed desorption kinetics by TPDs experiments for which first- and zero-order desorption kinetics are at work (see Appendix A). We do not include H,  $\text{H}_2$ , C, N

and O assuming that these species are sufficiently light to efficiently diffuse in the ice even at low temperature.

## 2.2 Accretion, diffusion and desorption

Accretion, diffusion and thermal desorption rate coefficients are computed based on Hasegawa et al. (1992). We assume a sticking probability of 1.0 for all the neutral species, except for H and  $\text{H}_2$ . For these two species, we use the temperature-dependent expressions of Matar et al. (2010) and Chaabouni et al. (2012) derived from laboratory experiments. As stated in Section 2.1, several non-thermal desorption mechanisms are also included: (1) the cosmic-rays desorption mechanism (see Hasegawa & Herbst 1993a), (2) the chemical desorption mechanism (desorption due to the exothermicity of surface reactions, set to  $\sim 1$  per cent efficiency) (see Garrod, Wakelam & Herbst 2007), and (3) the photo-desorption. The non-thermal desorption mechanisms considered in other studies such as Roberts et al. (2007) are not included in this work.

Over the past years, quantitative photo-desorption yields have been measured experimentally for pure ices sample using hydrogen discharge lamps: CO (Öberg et al. 2007; Muñoz Caro et al. 2010),  $\text{H}_2\text{O}$  (Öberg et al. 2009c),  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  (Öberg, van Dishoeck & Linartzt 2009a; Yuan & Yates 2013) and  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Öberg et al. 2009b). Thanks to these experiments, useful photo-desorption yields were determined for astrochemical models despite the fact that the mechanism itself was not very well understood. More recently, wavelength-dependent UV studies have been performed for pure and mixed ices: CO (Fayolle et al. 2011b; Bertin et al. 2012, 2013),  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  (Fayolle et al. 2013). These wavelength-dependent studies helped in the understanding of the photo-desorption process and give new insights on this process. From these experiments, the following points emerge.

- (i) The photo-desorption is an indirect process, induced by a photo-absorption in sub-surface molecular layers and an energy transfer to the surface molecules (Muñoz Caro et al. 2010; Bertin et al. 2012).
- (ii) Only the topmost ice layers are involved in the photo-desorption process, i.e. two to five first monolayers.
- (iii) The photo-desorption process is highly wavelength dependent as shown in Fayolle et al. (2011b) Bertin et al. (2012, 2013) and Fayolle et al. (2013).
- (iv) This mechanism highly depends on the composition of the ice and how this ice is mixed, as shown by Bertin et al. (2012, 2013).

Following this and considering the lack of knowledge on this process, we follow the recommendations of Bertin et al. (2013) and choose to use a simplistic approach and to consider a single photo-desorption yield for all the molecules rather than individual ones determined from experiments. In the following the photo-desorption rate is kept constant using a photo-desorption yield  $Y_{\text{pd}} = 10^{-4}$  molecule/photon (Andersson & van Dishoeck 2008). The corresponding rates for (1) the standard interstellar UV photons and (2) the secondary UV photons induced by cosmic-rays used are

$$k_{\text{des,UV}}(i) = F_{\text{UV}} S_{\text{UV}} \exp(-2A_V) Y_{\text{pd}} \frac{\pi r_{\text{dust}}^2}{N_{\text{site}}} [\text{s}^{-1}],$$

for the standard interstellar UV photons, and

$$k_{\text{des,UV-CR}}(i) = F_{\text{UV-CR}} S_{\text{UV-CR}} Y_{\text{pd}} \frac{\pi r_{\text{dust}}^2}{N_{\text{site}}} [\text{s}^{-1}],$$

for the secondary UV photons induced by cosmic-rays. In those expressions,  $S$  is the scaling factor for the UV radiation field,  $F$  its strength in unit of photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  and  $r_{\text{dust}}$  the grain radius. The factor of 2 in the exponential part of the first expression comes from Roberge et al. (1991) and accounts for the UV extinction relative to  $A_V$ . For the standard interstellar UV photons field, we set  $F_{\text{UV}} = 1.0 \times 10^8$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Öberg et al. 2007) and  $F_{\text{UV-CR}} = 1.0 \times 10^4$  photons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (Shen et al. 2004). In the following, the impact of the photo-desorption is not discussed since it does not impact our modelling results.

### 2.3 Grain surface reactions

We consider that most reactions proceed through the Langmuir–Hinshelwood mechanism. In a previous work, we also considered that some reactions can proceed through the Eley–Rideal mechanism (see Ruaud et al. 2015, for details) but did not consider this mechanism here. The reason is that this mechanism is found to have a minor impact on the computed abundances due to the low diffusion to binding ratio that we use (i.e.  $E_{\text{diff}}^s = 0.4 \times E_{\text{des}}$  for our standard model; see Section 3). We carried tests to see the impact of the Eley–Rideal mechanism and found that for  $E_{\text{diff}}^s \gtrsim 0.45 \times E_{\text{des}}$  this mechanism competes with the Langmuir–Hinshelwood mechanism due to the higher surface diffusion energy. When  $E_{\text{diff}}^s \gtrsim 0.45 \times E_{\text{des}}$  this mechanism enhances the computed abundances of species like  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (as already found in Ruaud et al. 2015).

The Langmuir–Hinshelwood mechanism supposes that each reactant is already pre-adsorbed on the surface (i.e. physisorbed) before encountering another reactant and possibly leading to the formation of a new species. The surface reaction rate for this mechanism is

$$k_{ij}^x = \kappa_{ij} \left( \frac{1}{t_{\text{hop}}^x(i)} + \frac{1}{t_{\text{hop}}^x(j)} \right) \frac{1}{N_{\text{site}} n_{\text{dust}}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}],$$

where  $x$  stands for  $s$  (surface species) and  $m$  (mantle species).  $\kappa_{ij}$  is the probability that the reaction occurs and  $t_{\text{hop}}^x = v_i^{-1} \exp(E_{\text{diff}}^x(i)/T_{\text{dust}})$  the thermal hopping time. In this expression,  $v_i$  is the characteristic vibration frequency of the species  $i$  (see Hasegawa et al. 1992) and  $E_{\text{diff}}^x(i)$  its diffusion energy barrier. For mantle reactions, we modified the original expression given by Hasegawa et al. (1992) by dividing  $k_{ij}^m$  by  $\sum_i N_m(i)/N_{\text{site}}$ , i.e. the number of mantle layers, considering that the time needed for a mantle species to scan the entire grain mantle increases as the mantle is growing.

When the reaction is exothermic and barrierless, we consider that  $\kappa_{ij} = 1$  (Hasegawa et al. 1992). Inversely, for exothermic reactions with activation barriers, denoted as  $E_{A,ij}$ , we calculate  $\kappa_{ij}$  as the result of the competition among reaction, hopping and evaporation as suggested by Chang, Cuppen & Herbst (2007) and Garrod & Pauly (2011):

$$\kappa_{ij} = \frac{v_{ij} \kappa_{ij}^*}{v_{ij} \kappa_{ij}^* + k_{\text{hop}}^x(i) + k_{\text{evap}}(i) + k_{\text{hop}}^x(j) + k_{\text{evap}}(j)},$$

where  $\kappa_{ij}^*$  can be expressed as  $\exp(-E_{A,ij}/T_{\text{dust}})$  or the quantum mechanical probability for tunnelling through a rectangular barrier of thickness  $a$ :  $\kappa_{ij}^* = \exp[-2(a/\hbar)(2\mu E_{A,ij})^{1/2}]$ , where  $\mu$  is the reduced mass (see Hasegawa et al. 1992, for details). Here,  $v_{ij}$  is taken to be equal to the larger value of the characteristic frequencies of the two reactants  $i$  and  $j$  (Garrod & Pauly 2011).

**Table 1.** Initial abundances.

Element	$n_i/n_{\text{H}}^\dagger$	References
H <sub>2</sub>	0.5	
He	0.09	1
N	6.2(−5)	2
O	2.4(−4)	3
C <sup>+</sup>	1.7(−4)	2
S <sup>+</sup>	8.0(−8)	4
Si <sup>+</sup>	8.0(−9)	4
Fe <sup>+</sup>	3.0(−9)	4
Na <sup>+</sup>	2.0(−9)	4
Mg <sup>+</sup>	7.0(−9)	4
P <sup>+</sup>	2.0(−10)	4
Cl <sup>+</sup>	1.0(−9)	4
F	6.68(−9)	5

<sup>†</sup>a(b) stands for  $a \times 10^b$ .

(1) See discussion in Wakelam & Herbst (2008); (2) Jenkins (2009); (3) see discussion in Hincelin et al. (2011); (4) low metal abundance from Graedel, Langer & Frerking (1982), (5) depleted value from Neufeld, Wolfire & Schilke (2005).

### 3 MODEL PREDICTIONS FOR THE ICE COMPOSITION

Throughout this paper we use typical cold dense cloud conditions, i.e.  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{gas}} = T_{\text{dust}} = 10 \text{K}$ ,  $A_V = 10$  mag and  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{s}^{-1}$ . The adopted gas-phase network is *kida.uva.2014* (see Wakelam et al. 2015). The grain network is the one presented in Ruaud et al. (2015) and based on the previous work of Garrod et al. (2007). Hydrogen-abstraction reactions were added for reactions with HCO, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>3</sub>OH (Chuang et al. 2016)<sup>1</sup>. For the H-atom abstraction reaction from CH<sub>3</sub>OH, we use the reaction barriers used in Garrod (2013), i.e.  $E_A = 4380 \text{K}$  for the reaction leading to CH<sub>2</sub>OH and  $E_A = 6640 \text{K}$  for the reaction leading to CH<sub>3</sub>O.

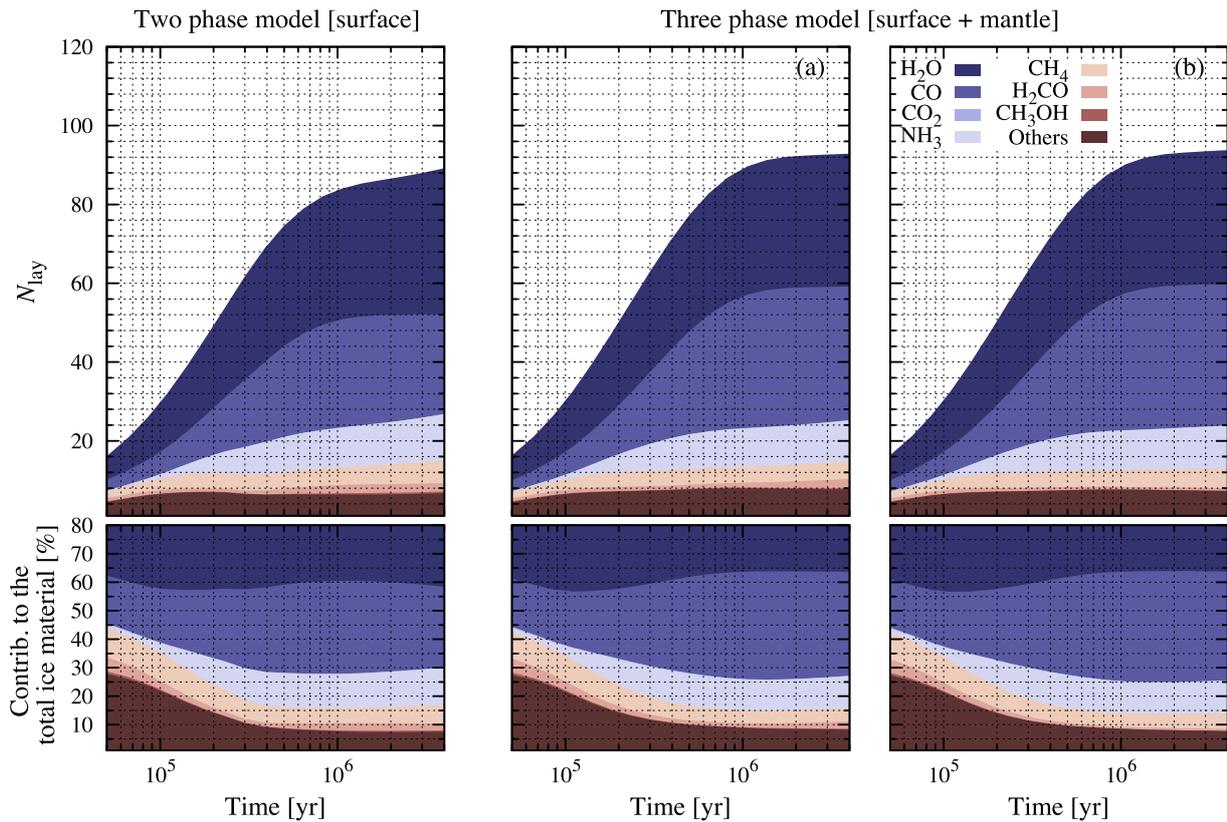
The binding energy of H is taken equal to  $E_{\text{des}}(\text{H}) = 650 \text{K}$  as suggested by theoretical calculations on amorphous solid water ice (Al-Halabi & van Dishoeck 2007). For diffusion barriers, we assume  $E_{\text{diff}}^s = 0.4 \times E_{\text{des}}$  and  $E_{\text{diff}}^m = 0.8 \times E_{\text{des}}$  for surface and mantle species, respectively.<sup>2</sup> A specific value  $E_{\text{diff}}^s(\text{H}) = 230 \text{K}$  for H is used coming from the calculations of Al-Halabi & van Dishoeck (2007). A similar diffusion barrier was derived by the experiment of Matar et al. (2008) for D atoms (i.e.  $E_{\text{diff}}^s(\text{D}) = 255 \pm 23 \text{K}$ ) as well as Hama et al. (2012) for H atoms (i.e.  $E_{\text{diff}}^s(\text{H}) = 255 \pm 11 \text{K}$ ) on amorphous water ice surfaces. Finally, initial abundances are summarized in Table 1, grains are considered to be spherical with a  $0.1 \mu\text{m}$  radius, a  $3 \text{g.cm}^{-3}$  density,  $\simeq 10^6$  surface sites<sup>3</sup> and a dust-to-gas mass ratio of 0.01.

In the following, all the two-phase model are run using the same parameters than those used for the three-phase model, except for the diffusion-to-binding energy ratio which is taken to be equal to  $E_{\text{diff}} = 0.5 \times E_{\text{des}}$  (to be consistent with previous studies based on

<sup>1</sup> The final network contains 717 species (489 for the gas phase and 228 for the grain surface) coupled through more than 11500 reactions (7509 for the gas phase and more than 4000 for the grain surface).

<sup>2</sup> Note that, except for H, H<sub>2</sub>, C, N and O, we have set  $E_{\text{diff}}^m(i) = E_{\text{diff}}^m(\text{H}_2\text{O})$  for all species that have  $E_{\text{diff}}^m(i) < E_{\text{diff}}^m(\text{H}_2\text{O})$ , as discussed in Section 2.1.

<sup>3</sup> The effect of grain growth, which leads to an increase in the number of grain sites, is neglected.



**Figure 1.** Computed ice thickness and contribution to the total ice material for major ice compounds, when the reaction–diffusion competition is not activated, as a function of time. Left: results obtained with the two-phase model. Middle: results obtained with the three-phase model where the mantle is considered as inert (model *a*). Right: full surface and mantle chemistry (model *b*). Note that  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  have very low abundances in these three models and may not be clearly visible on this plot.

two-phase modelling). For H, the specific values defined above are employed.

### 3.1 General effect of the three-phase model on the ice composition

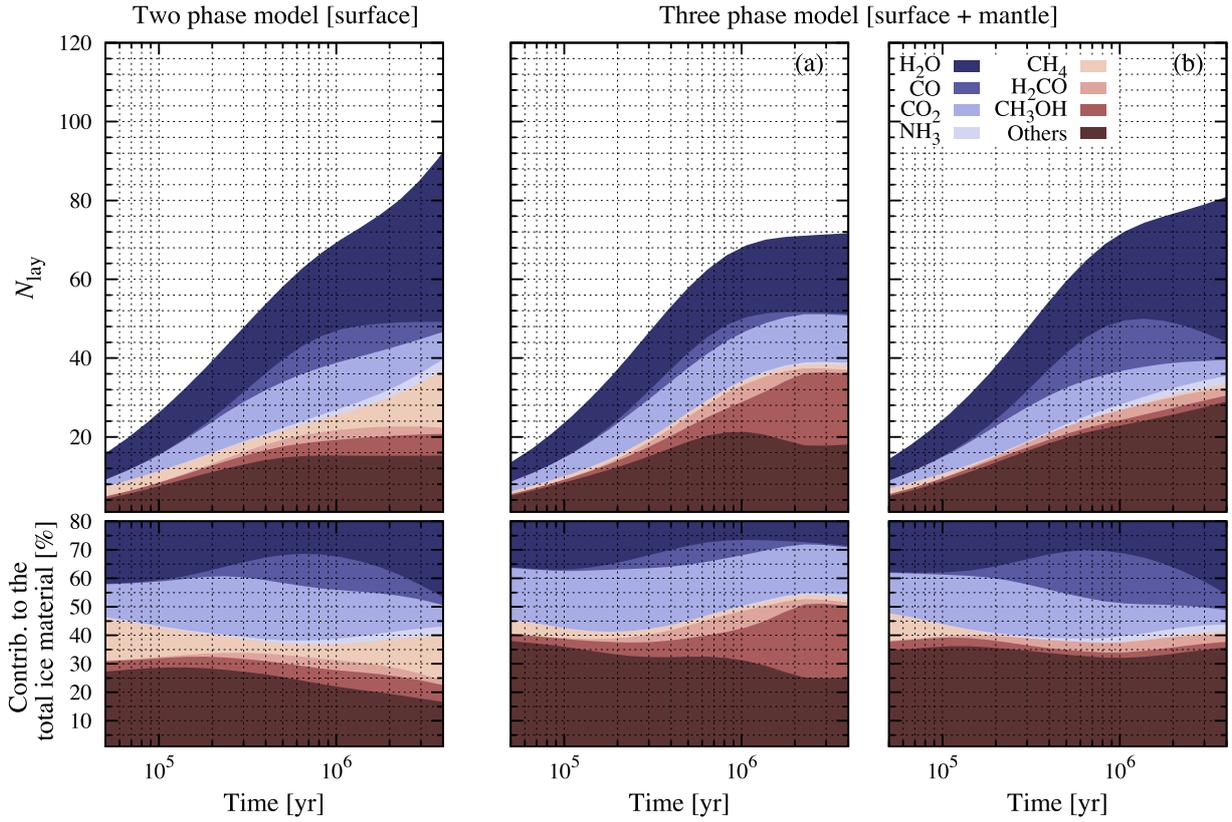
In this section we discuss the impact of the introduced layered structure of the grain on the major ice compounds. We ran two types of models in which the mantle is considered as (1) chemically inert (labelled as model *a*), and (2) fully chemically active (i.e. including photodissociation, swapping and reactions; labelled as model *b*). To study the effect of the reaction–diffusion competition, we ran these two models with and without this process. For comparison, we compare our results to the two-phase model.

Figs 1 and 2 show the model predictions for the major ice compounds between 0.5 and 4 Myr, with and without the reaction–diffusion competition, respectively. In both cases, the left panel shows the results for two-phase model, the middle one the results for the three-phase model where the mantle is considered as inert (model *a*) and the right panel the results when the full mantle chemistry is accounted for (model *b*). In all the models, we show the observed main ice components:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  for which the relative amounts of each molecule vary.

For all cases, a thickness of  $\gtrsim 80$  monolayers of ice is reached after 1 Myr. The computed ice is very water rich in all the simulations and  $\text{H}_2\text{O}$  represents at least 30 per cent of the total

material of the ice (see the bottom panel of Figs 1 and 2). In absence of reaction–diffusion competition,  $\text{H}_2\text{O}$  is mainly formed on the surface by the reaction  $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . When this competition is taken into account, the main reaction path leading to  $\text{H}_2\text{O}$  ice is  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  ( $E_A = 2100$  K; Baulch et al. 1984) on the surface rather than reaction with atomic H. This difference can be explained by the fact that when considering the reaction–diffusion competition, the rates of reaction with activation barriers are enhanced by several orders of magnitude (this point will be discussed in Section 4.1.). The same formation path was found by Cuppen & Herbst (2007) using the CTRW Monte Carlo code technique and Garrod & Pauly (2011) that also accounts for this competition.

If the reaction–diffusion is not taken into account,  $\text{CO}$  can be very abundant as well, and can account, as water ice, for almost  $\sim 30$  per cent of the total ice material. When the reaction–diffusion competition is activated, the  $\text{CO}$  abundance is highly decreased due to the enhanced  $\text{O} + \text{HCO}$  reaction to form  $\text{CO}_2$ . In opposition to Garrod & Pauly (2011), the reaction with barrier  $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  ( $E_A = 150$  K; Fulle et al. 1996) is found to be inefficient compared to this reaction path and represents, in the best case, only few per cent of the total flux leading to  $\text{CO}_2$  formation. This may arise from the fact that in Garrod & Pauly (2011) the barrier thickness  $a$  used to calculate the square-well tunnelling rate of the reaction  $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$  is set to  $2 \text{ \AA}$  whereas we use a typical value of  $1 \text{ \AA}$  for all the reactions that have a barrier as commonly assumed in most gas–grain models (Tielens & Hagen 1982; Hasegawa et al. 1992).



**Figure 2.** Same as Fig. 1 but with the incorporation of the reaction–diffusion competition. Note that  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{CO}$  have very low abundances in these three models and may not be clearly visible on this plot.

In both two-phase models (Figs 1 and 2),  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_4$  are efficiently produced by the successive hydrogenation of nitrogen and carbon atoms on grains and can represent as much as  $\sim 10$  per cent of the total ice material. The fact that these two molecules are produced with a slightly smaller abundance in the three-phase models is mainly due to the fact that we use a low diffusion-to-binding ratio of 0.4 for the surface as compared to 0.5 for the two-phase model. This implies that atoms (other than H) or light molecules move more rapidly on the surface by thermal hopping, making reactions involving such species more competitive in front of hydrogenation reactions.

In all models, there is a non-negligible contribution coming from other molecules stated as ‘Others’ in Figs 1 and 2. The fraction of the ices represented by these species can be as high as 30 per cent at 2 Myr in models with the reaction–diffusion competition. In the model where the full chemistry is activated for the surface and the mantle (model *b*), this contribution comes principally from N-bearing species such as HCN,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  and  $\text{HC}_3\text{N}$ , but also species such as  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , HCOOH, HCO,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CCH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$ . The major ice compounds (i.e. species having an abundance larger than 0.2 per cent with respect to solid water) for this model are summarized in Table 2, for  $t = 2\text{ Myr}$ . From this table, it can be seen that HCN,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and HCOOH account for  $\lesssim 5$  monolayers (denoted as ML hereafter) each of the total ice thickness,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  and  $\text{CH}_3\text{O}$  for  $\sim 1$  ML. Species like  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CCH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  are also present and account for 0.6–0.7 ML each, i.e. abundances  $\sim 2.0 - 2.5$  per cent with respect to solid water. Such a high abundance of complex organic molecules (e.g.  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) may not

be realistic since no abstraction reactions are considered for the formation of such molecules.

The fact that S-bearing species are absent from this list is due to the low sulphur initial abundance used, which comes from the low metal abundance of Graedel et al. (1982). As emphasized by Theulé et al. (2013), a large part of these species has not been observed in interstellar ices but are suspected to be present in ices of molecular clouds. Such high abundance of radicals, such as HCO and  $\text{CH}_3\text{O}$ , has already been reported by Taquet et al. (2012) and Chang & Herbst (2014). Unlike Taquet et al. (2012), Chang & Herbst (2014) consider an active mantle chemistry, i.e. including mantle photodissociation, diffusion and reaction but using a unified microscopic–macroscopic Monte Carlo code. For these two species, the results obtained with our three-phase model are found to be very similar to those presented in Chang & Herbst (2014). Their model also predicts a very high abundance of OH radical, which is not the case in our simulations. This difference can be due to the fact that they do not allow any  $\text{H}_2$  to remain on the grains because of the rapid  $\text{H}_2$  accretion and desorption which considerably slows down the Monte Carlo simulations. Consequently, they have no reactions involving  $\text{H}_2$  at the surface and in the mantle of the grains. In our case such high abundance of OH may not be observed due to the reaction  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  ( $E_A = 2100$  K; Baulch et al. 1984), which is found to be, as already mentioned, the major reaction leading to  $\text{H}_2\text{O}$ . Since in two-phase models, the surface chemistry is treated assuming that the ice surrounding the interstellar grain core can be represented as an isotropic lattice with periodic potential (i.e. the surface and the mantle have same properties), this chemical diversity is not as important, because photodissociation is counterbalanced

**Table 2.** Calculated ice abundances at  $t = 2\text{Myr}^\dagger$  using the developed three-phase model. In this model, the mantle is considered as active (model *b*) and the diffusion-to-binding ratio was set to  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ .

Molecule	$n(x)/n_{\text{H}_2\text{O}}$ (per cent)	$n(x)/n_{\text{H}}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$N_{\text{ML}}$
Surface + mantle			
$\text{H}_2\text{O}^a$	100.0	97.5	28.8
Surface			
$\text{H}_2\text{O}^a$	2.7	2.6	0.8
$\text{CO}^a$	0.8	0.8	0.3
$\text{CO}_2^a$	0.5	0.5	0.2
$\text{HCN}^c$	0.5	0.5	0.1
$\text{N}_2^b$	0.4	0.4	0.1
$\text{HCOOH}^b$	0.3	0.3	0.08
$\text{HCO}$	0.2	0.2	0.06
$\text{NH}_3^a$	0.2	0.2	0.04
$\text{CH}_3\text{OH}^a$	0.2	0.2	0.04
Mantle			
$\text{H}_2\text{O}^a$	97.2	94.8	28.0
$\text{CO}^a$	33.0	32.2	9.5
$\text{CO}_2^a$	22.5	20.0	5.9
$\text{HCN}^c$	19.0	18.6	5.5
$\text{N}_2^b$	14.6	14.2	4.2
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	13.0	12.6	3.7
$\text{HCOOH}^b$	11.0	10.5	3.1
$\text{H}_2\text{CO}^b$	9.0	8.9	2.6
$\text{HCO}$	7.5	7.3	2.1
$\text{NH}_3^a$	5.9	5.7	1.7
$\text{CH}_3\text{OH}^a$	5.7	5.6	1.7
$\text{CH}_3\text{NH}_2^c$	5.1	5.0	1.5
$\text{CH}_3\text{O}$	4.1	4.0	1.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^b$	2.6	2.5	0.7
$\text{C}_2\text{H}_6^b$	2.5	2.4	0.7
$\text{CH}_2\text{OH}$	2.4	2.3	0.7
$\text{CH}_3\text{CCH}$	2.1	2.0	0.6
$\text{CH}_4^a$	1.7	1.6	0.5
$\text{C}_2\text{H}_5$	1.4	1.3	0.4
$\text{CH}_3\text{CHO}^b$	0.6	0.6	0.2
$\text{CH}_3\text{OCH}_2$	0.6	0.6	0.2
$\text{NO}^c$	0.5	0.5	0.1
$\text{HC}_3\text{N}$	0.4	0.4	0.1
$\text{HNO}$	0.2	0.2	0.07
$\text{C}_2\text{H}_4^c$	0.2	0.2	0.05

*Notes.* The top panel shows the total solid water abundance and its contribution to the total ice material in term of number of monolayers, i.e. denoted as  $N_{\text{ML}}$ . The second panel is related to the major surface compounds and the third panel is related to the mantle species.

$^\dagger$  Best time defined to fit observations in MYSOs, LYSOs and towards background stars. See Section 3.2.

<sup>a</sup> Molecules securely identified (Boogert et al. 2015).

<sup>b</sup> Likely and possibly identified species as well as upper limit detections (Boogert et al. 2015).

<sup>c</sup> Species that are suspected to be present (Theulé et al. 2013).

by hydrogenation reactions. In the case of three-phase modelling, this ‘equilibrium’ is broken by the difficulty for species to move in the ice.

The fact that we include or not the full chemistry in the mantle strongly affects the results. In model *b* with the reaction–diffusion competition, the reactions on the surface layers lead mostly to large molecules such as  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  because of the faster diffusion of heavy species. These complex species are then incorporated in the mantle (when there is accretion of other gas-phase species) where they are dissociated by cosmic ray induced photons. The

radicals resulting from the dissociations (e.g.  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) are then mostly hydrogenated into more simple molecules such as  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_4$ . In the three-phase model *a* with the reaction–diffusion competition and an inert mantle (middle panel of Fig. 2),  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_4$  abundances are very small compared to observations in interstellar ices because  $\text{CO}$  has been transformed into  $\text{CO}_2$  while nitrogen and carbon are locked in more complex species in the chemically inactive mantle (e.g.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). In model *b* with the reaction–diffusion competition and an active mantle,  $\text{NH}_3$  is formed in the grain mantle by the reaction  $\text{H}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$  ( $E_{\text{A}} = 6300$  K; Mitchell 1984) and by hydrogenation of  $\text{NH}_2$ , resulting from the dissociation of  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Similarly,  $\text{CH}_4$  is formed in the grain mantle by photodissociation of  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and by hydrogenation of  $\text{CH}_3$  which is produced in the mantle by photodissociation of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

The chemistry we presented depends on the efficiency of the accretion process compared to the diffusion time on the surface. If the diffusion time of species on the surface is larger than the accretion time-scale (and so the transfer of species from the surface to the mantle where they can diffuse less), then the formation of complex species would be much less efficient. In fact, at the densities of cold cores the continuous renewal of the surfaces by fresh material accreting from the gas-phase does not impact the surface reactivity by transfer of species from the surface to the mantle. The typical time for a species to arrive on a particular grain of radius  $r_{\text{dust}}$  is given by:

$$\tau_{\text{acc}}^{-1}(i) = n(i)v(i)\pi r_{\text{dust}}^2$$

$$\simeq 8 \times 10^2 \left( \frac{r_{\text{dust}}}{0.1 \mu\text{m}} \right)^2 \left( \frac{T_{\text{gaz}}}{10\text{K}} \right)^{1/2} \left( \frac{m_i}{1.0 \text{amu}} \right)^{-1/2} n(i) [\text{yr}^{-1}].$$

If we consider that the initial concentration of the most abundant species (except H and  $\text{H}_2$ ) under dark cloud conditions (i.e. at  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ ) is  $\simeq 1 \text{molecule.cm}^{-3}$ , it means that a grain accretes  $\simeq 10^2$  molecules per year. It therefore requires  $\simeq 10^4$  yr to cover  $10^6$  and so on. The density required to see an effect of the renewal of the surface by successive accretion can be obtained by comparing this time to the typical diffusion time of a species on the surface  $t_{\text{diff}}^s$ . At  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$  and using a diffusion-to-binding ratio of 0.4, the diffusion time of light atoms, e.g. H ( $E_{\text{diff}}^s = 230$  K), O ( $E_{\text{diff}}^s = 320$  K), N ( $E_{\text{diff}}^s = 320$  K), etc, or molecules such as  $\text{H}_2$  ( $E_{\text{diff}}^s = 180$  K),  $\text{O}_2$  ( $E_{\text{diff}}^s = 400$  K) or  $\text{CO}$  ( $E_{\text{diff}}^s = 460$  K).... is shorter than the typical time to cover one layer by successive accretion where  $t_{\text{diff}}^s(\text{H}_2) \simeq 10^{-6}$  yr,  $t_{\text{diff}}^s(\text{H}) \simeq 10^{-4}$  yr,  $t_{\text{diff}}^s(\text{O}) \simeq t_{\text{diff}}^s(\text{N}) \simeq 1$  yr,  $t_{\text{diff}}^s(\text{O}_2) \simeq 10^4$  yr and  $t_{\text{diff}}^s(\text{CO}) \simeq 10^6$  yr. It results that for O and N, for example, this effect can be important for  $n_{\text{H}} \gtrsim 10^8 \text{cm}^{-3}$ . In the case of the formation of  $\text{CO}_2$ , since  $E_{\text{diff}}^s(\text{HCO}) > E_{\text{diff}}^s(\text{O})$ , for densities  $n_{\text{H}} \gtrsim 10^8 \text{cm}^{-3}$ , the surface reaction  $\text{O} + \text{HCO}$  will start to become inefficient due to the rapid transfer of both reactants into the icy mantle.

### 3.2 Comparison with interstellar ice

We have compared the results of our two-phase model and three-phase models *b* (both with the reaction–diffusion competition process and an active mantle) with the abundances of ices observed in the envelopes around young stellar objects, i.e. low-mass and massive young stellar objects (LYSOs and MYSOs, respectively), and towards background stars (BG stars) reported by Boogert et al. (2015). For these models, we have determined the time of best fit (following the method described in Garrod et al. 2007). This time together with the modelled and observed abundances are listed in

**Table 3.** Best-fitting ice composition against observation in MYSOs, LYSOs and towards BG Stars. All the models were run with the reaction–diffusion competition accounted.

Model	Best-fitting time (yr)	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO
Two-phase	$2.0 \times 10^6$	100	25	39	17	7	24	8
Three-phase ( <i>b</i> ) ( $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$ )	$1.0 \times 10^6$	100	8	90	4	5	1	4
Three-phase ( <i>b</i> ) ( $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ )	$2.0 \times 10^6$	100	34	23	6	6	2	9
Three-phase ( <i>b</i> ) ( $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$ )	$2.0 \times 10^6$	100	43	35	7	9	18	11
Observations <sup>a</sup>								
BG stars		100	20–43	18–39	6–10	<7	<3	
MYSOs		100	4–14	12–25	5–23	~7	1–3	~2–7
LYSOs		100	12–35	23–37	5–12	4–8	3–6	~6

<sup>a</sup>Observed ice composition taken from the review of Boogert et al. (2015).

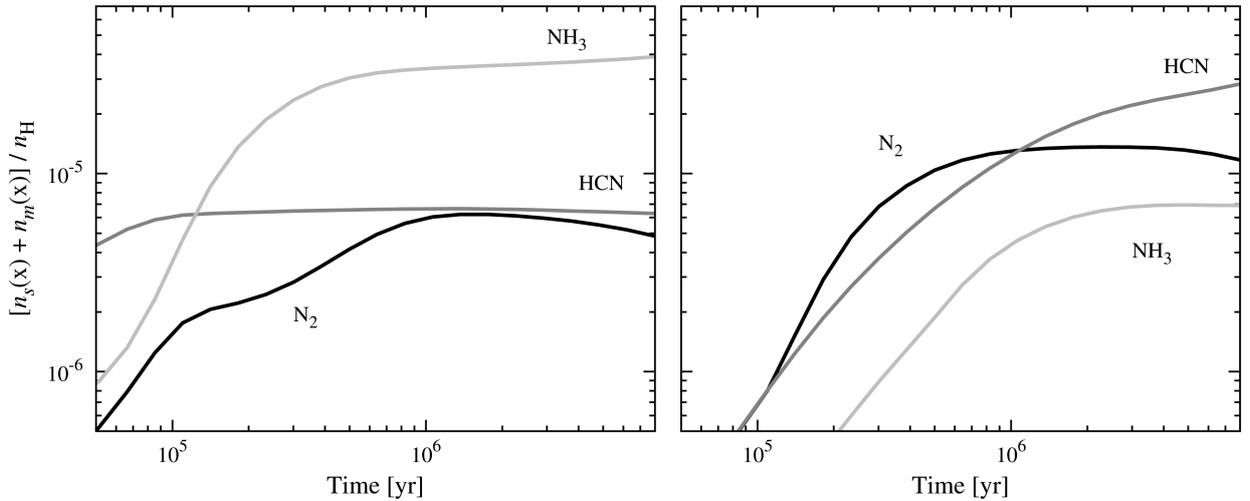

**Figure 3.** HCN, N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> abundances on grains with respect to n<sub>H</sub> as a function of time obtained with the three-phase model *b*. The left panel corresponds to the results obtained without taking into account the reaction–diffusion competition, while the right panel corresponds to the results when this competition was accounted for.

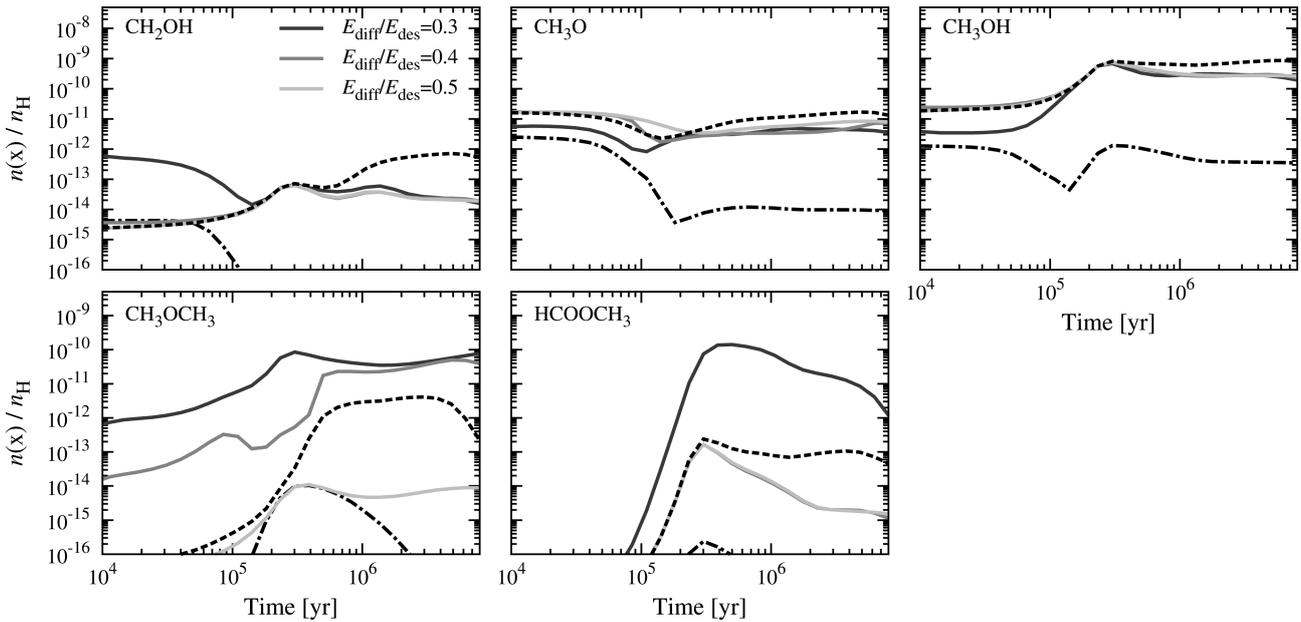
Table 3. Two additional models *b* were tested in which  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  and  $0.5$  and will be discussed in the following and in Section 4.

While discussing the comparison, it is important to keep in mind that the observed ices towards such sources are known to be slightly to strongly affected by thermal processing (Boogert et al. 2015) and that such comparison may not be relevant for simulations run under dark cloud conditions, i.e. where the temperature is as low as 10 K and the density is kept fixed. For this reason, our comparison is made over the entire range of observational values rather than averaged values and aims to estimate how our modelling results can qualitatively reproduce the observed ice composition in these sources. We do not show the results for models where the reaction–diffusion competition is not taken into account since we are not able to reproduce the observed CO<sub>2</sub> ice abundance and we strongly overestimate the CO abundance.

The results obtained with the two-phase model show a good agreement with the observed abundances in ices except for CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>4</sub> which are overproduced. In comparison, the three-phase model calculation where the full mantle chemistry is considered and where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$  is assumed shows a very good agreement with observations for all the observed species. As for the two-phase model, the results obtained with the three-phase model where we assumed  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$  slightly overproduce CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>4</sub>. The model with  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  shows a good agreement for these two molecules but underestimate the CO abundance and strongly overestimate the CO<sub>2</sub> abundance.

As seen in Table 2, the reservoir of O-bearing species is water while CO, CO<sub>2</sub> contain most of the carbon. Surprisingly, HCN and N<sub>2</sub> are found to be the reservoirs of nitrogen in the icy mantle of the grain, i.e. more abundant than NH<sub>3</sub>. Fig. 3 presents the calculated abundances of N<sub>2</sub>, HCN and NH<sub>3</sub> on the grain with the three-phase model (*b*) where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ . In this figure, the left panel corresponds to the results obtained without the reaction–diffusion competition activated and the right panel when this competition was accounted. When the reaction–diffusion competition is not taken into account, at relevant ages (i.e.  $t \gtrsim 10^5$  yr), NH<sub>3</sub> on the grains is always the major nitrogen-bearing species. When the reaction–diffusion competition is taken into account, the abundance of NH<sub>3</sub> is highly reduced due to a lower abundance of H. This lower abundance of H is caused by the enhanced reaction rates that have a barrier and that consume the atomic hydrogen. On the other hand, the production of HCN on the grain is enhanced, compared to the case where the reaction–diffusion competition is not taken into account, by the reaction  $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$  ( $E_A = 2070$  K; Mitchell 1984).

Since comets could reflect (at least partially) the primordial material that formed them (Öberg et al. 2011; Boogert et al. 2015), it is interesting to compare qualitatively our results with observations in these objects. We focus on the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko for which in situ measurements were acquired, even though there seems to be a large diversity on the composition of comets. The ROSINA experiment on board ROSETTA spacecraft has found that in the coma of the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, HCN



**Figure 4.** Abundance with respect to  $n_{\text{H}}$  of selected gas-phase species as a function of time. The black dashed lines correspond to the results obtained with the two-phase model where  $E_{\text{diff}}/E_{\text{des}} = 0.5$ . The grey solid lines correspond to the results obtained with the three-phase model with  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ . All these results, except for the black dash-dotted lines, were obtained by accounting for the reaction–diffusion competition. The black dash-dotted lines correspond to the result obtained with the three-phase model with  $E_{\text{diff}}/E_{\text{des}} = 0.4$  but without the reaction–diffusion competition.

would be more abundant than  $\text{NH}_3$  (Le Roy et al. 2015) and would in fact be more abundant than  $\text{N}_2$  (Rubin et al. 2015).  $\text{HC}_3\text{N}$  was also detected in the coma of the comet and is predicted by our model.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , however, is the fourth most abundant N-bearing species in our model and was apparently not detected in the coma of the comet 67P/Churyumov-Gerasimenko but seems to be present on the comet as seen by the COSAC experiment onboard of the Rosetta’s lander Philae with an abundance of 0.6 relative to water (Goesmann et al. 2015). If we make the same comparison with other volatiles identified in this comet by Le Roy et al. (2015), we find the same species in our most abundant ones, except for  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

#### 4 EFFECT ON THE GAS-PHASE ABUNDANCES

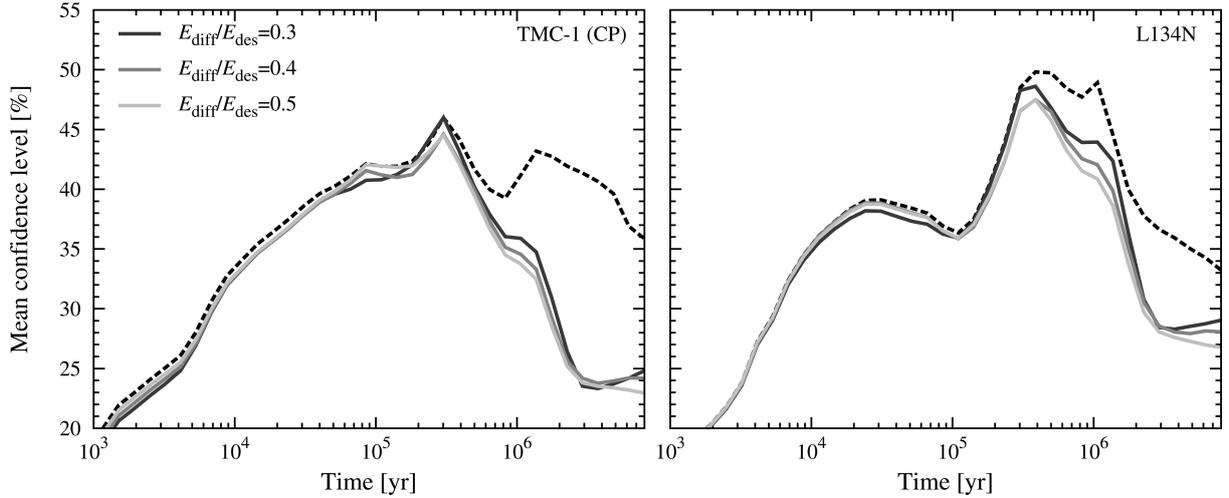
In this section we focus on the gas-phase abundances only and study the impact of the three-phase model on the predicted gas-phase abundances. We first discuss the differences in the gas-phase predictions of the three-phase and two-phase models and then look at the impact on the comparison with observed abundances in the well-known TMC-1 (CP) and L134N dark clouds. For this section, we can consider either the model *a* or *b* since the chemistry or its absence in the mantle does not influence the gas-phase composition, i.e. because net accretion from the gas-phase dominates. In order to see the impact of varying the diffusion-to-binding energy ratio on the modelled gas-phase abundances, we ran our three-phase model using  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ .

##### 4.1 General effects

As mentioned in Section 3.2, three-phase modelling, where the reaction–diffusion competition was not activated, produces worse results than when accounted, especially for  $\text{CO}_2$  on grains that is highly underestimated. Nevertheless, it is interesting to see its impact on the computed gas-phase abundances. Fig. 4 shows the

calculated abundance of five selected gas-phase species as a function of time. The black dash-dotted lines correspond to the results where the reaction–diffusion competition was not taken into account and  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$  was assumed. The grey solid lines show the results when this competition was accounted for and where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ , respectively. The black dashed lines show the results obtained with the two-phase model where we used  $E_{\text{diff}}/E_{\text{des}} = 0.5$ . As presented here, the reaction–diffusion competition on the grain surface can have a strong impact on the modelled gas-phase abundances. For models where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ , all those species are formed at the surface of the grains and released in the gas-phase at their formation by chemical desorption.  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  are formed via the successive hydrogenations of  $\text{CO}$ , which present two activation barriers for reactions  $\text{H}+\text{CO}$  and  $\text{H}+\text{H}_2\text{CO}$  of the order of  $E_{\text{A}} \simeq 10^3$  K.  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and  $\text{HCOOCH}_3$  are formed by the successive hydrogenation of  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (which is formed by  $\text{CH}_3+\text{HCO}$ ) and by  $\text{HCO}+\text{CH}_3\text{O}$ , respectively.

For all these species, the predicted gas-phase abundances are larger when the reaction–diffusion competition is taken into account (dark grey solid lines versus black dash-dotted lines in Fig. 4). This is due to a strong enhancement of activation-energy-barrier-mediated reactions when this competition is considered. Since this competition is introduced to take into account the fact that two molecules mobile on the surface may meet in the same binding sites and possibly react before one of the reactant hops into an adjacent binding site, this result is not straightforward considering the high mobility of hydrogen atoms. This comes from the manner that we treat (or not) the reaction–diffusion competition. In our case, we always assume that hydrogenation reactions that have a barrier proceed through tunnelling of H atoms. Considering a barrier thickness of 1 Å, the probability of reaction without taking into account the reaction–diffusion competition is  $\kappa_{ij}^* = \exp[-2(a/\hbar)(2\mu E_{\text{A},ij})^{1/2}] \sim 10^{-9}$  where *i* stands for H and *j* for CO or  $\text{H}_2\text{CO}$  for example. When the reaction competition is activated,  $\kappa_{ij} \simeq v_{ij}\kappa_{ij}^*/[v_{ij}\kappa_{ij}^* + k_{\text{hop}}^s(\text{H})]$ , considering that



**Figure 5.** Calculated mean confidence level as a function of time for fitted with TMC-1 (CP) (left panel) and L134N (right panel) observations. The dashed lines correspond to the results obtained with the three-phase model  $b$  where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ . The solid lines correspond to the results obtained using the two-phase model with  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.5$ . In all cases, the reaction–diffusion competition was accounted for.

only H is moving and that  $k_{\text{hop}}^s(\text{H}) \gg k_{\text{des}}(\text{H})$ . At  $T_{\text{dust}} = 10$  K, with  $E_{\text{diff}}^s(\text{H}) = 230$  K and considering  $v_{ij} \simeq v_{\text{H}}$  of the order of  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{hop}}^s(\text{H}) = v_{\text{H}} \exp(-E_{\text{diff}}^s(\text{H})/T_{\text{dust}}) \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ . This leads to  $\kappa_{ij} = 0.90$ , a value  $\sim 10^9$  times higher than  $\kappa_{ij}^*$ , so the reaction probability is greatly enhanced considering the reaction–diffusion competition although H is very mobile at the grain surface. Increasing the diffusion-to-binding energy ratio (except for H that we consider known from theory) does not modify the calculated abundances of  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  since  $\kappa_{ij}$  depends mostly on  $k_{\text{hop}}^s(\text{H})$ . On the contrary, the calculated abundances of  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and  $\text{HCOOCH}_3$  increase when  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}}$  decreases because these species are formed from reactions between radicals rather than just hydrogenation.

#### 4.2 Comparison with TMC-1 and L134N dark clouds

We compare the gas-phase predicted abundances with our three-phase model including the reaction–diffusion competition and the full chemistry in the mantle (with  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ) to the molecules observed in the two dark clouds TMC-1 (CP) and L134N listed in Agúndez & Wakelam (2013). As mentioned in Section 3.2, it is important to note that such comparison should be taken with care since these sources are known to have a complex structure (see Pagani et al. 2007, for L134N for example) and could have different physical history. Fig. 5 presents the mean confidence level calculated following Garrod et al. (2007) for fit with TMC-1 (CP) and L134N observations. As it can be seen, the new model proposed here does not have a strong impact on the general confidence level which lies between  $\sim 45$  per cent for TMC-1 (CP) and  $\sim 50$  per cent for L134N at its maximum. On average, this corresponds to less than a factor of 10 deviation between modelled and observed abundances for the best matches. The fact that the mean confidence level does not vary significantly from two-phase to three-phase modelling is mainly due to the fact that most of the molecules observed in both, TMC-1 (CP) and L134N clouds, originate from gas-phase chemistry. The three-phase model where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  was assumed gives a better mean confidence level compared to the results obtained with  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$  and  $0.5$ . However, as seen in

Section 3.2, the model where  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.3$  is assumed gives a worse agreement for the comparison with ice observations in comparison to the results obtained with  $E_{\text{diff}}^s/E_{\text{des}} = 0.4$ . The use of the three-phase model suggests a chemical age for both TMC-1-CP and L134N dark clouds of a few  $10^5$  yr whereas the two-phase model proposes two ages with the same confidence level of a few  $10^5$  yr and  $\sim 10^6$  yr. This latter age is strongly rejected by the use of the three-phase model precisely due to large accretion on dust which is not counterbalanced by the desorption. It is, however, important to keep in mind that these chemical ages depend greatly on the model as well as on the comparison method used and can vary from one study to the other depending on the assumptions made. At the time of best agreement, for both two- and three-phase models,  $\sim 60$  per cent and  $\sim 70$  per cent of the observed species in TMC-1 (CP) and L134N, respectively, are reproduced by the model within a factor of 10. For TMC-1 (CP), this represents 44 over 64 molecules observed and 36 over 50 for L134N.

## 5 CONCLUSION

In this paper, we present a new three-phase model for gas–grain simulations in which the mantle as well as the surface is considered as active. Mantle photodissociation, diffusion and reactions are taken into account. Following Fayolle et al. (2011a), to account for surface roughness, we consider that the two outermost monolayers are part of the surface. We also assume that the bulk diffusion is driven by the diffusion of water molecules in the ice as suggested by molecular dynamics simulations and experiments (Ghesquière et al. 2015). The diffusion-to-binding ratio of surface species is taken to be equal to 0.4, except for H for which we use a specific value coming from theoretical calculations (Al-Halabi & van Dishoeck 2007). The proposed model successfully reproduces the TPD data on ice desorption and deals with zeroth- and first-order desorption kinetics. The main conclusions of this study are the following.

(i) Considering the reaction–diffusion competition or not has a strong impact on the modelling results. This competition seems indispensable to form  $\text{CO}_2$  on grains as already found by Garrod & Pauly (2011). The reaction–diffusion competition not only affects

the CO<sub>2</sub> abundance on grains but more generally all the species that are formed via reactions that have a barrier. In this context, H<sub>2</sub>O ice is found to be formed by H<sub>2</sub>+OH→H<sub>2</sub>O+H ( $E_A = 2100$  K; Baulch et al. 1984) on the surface rather than reaction with H (in agreement with Cuppen & Herbst 2007). NH<sub>3</sub> is found to be formed by H<sub>2</sub>+NH<sub>2</sub>→NH<sub>3</sub>+H ( $E_A = 6300$  K; Mitchell 1984) and by successive hydrogenation of NH. HCN is predominantly formed by H<sub>2</sub>+CN→HCN+H ( $E_A = 2070$  K; Mitchell 1984) in the grain mantle. By incorporating the reaction–diffusion competition, it becomes crucial to have a good approach to determine the abundance of H<sub>2</sub> in interstellar ices.

(ii) The low diffusion-to-binding energy ratio, used for surface, makes reactions involving light atoms or molecules other than H more competitive in front of hydrogenation reactions. This leads to a lower abundance of species formed by hydrogenation chains on the grains as well as in the gas phase.

(iii) The proposed three-phase model qualitatively reproduces most of the observed ice species in envelopes of young stellar objects and towards background stars. A number of others species are found to be abundant on grains, with abundances of the order of a few  $\times 10^{-6}$  with respect to the total proton density. These species are essentially N-bearing species such as N<sub>2</sub>, HCN and CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. Species like CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, HCOOH, HCO, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CCH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> are also found to be abundant on the grain surface, i.e. with abundances  $\gtrsim 10^{-6}$  with respect to the total proton density.

(iv) It is found that accounting for the reaction–diffusion competition modifies the major N-bearing species on the grain which go from NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> and HCN. The abundance of NH<sub>3</sub> is found to be reduced due to a lower abundance of H caused by the reaction–diffusion competition. On the other hand, this competition is found to promote the formation of HCN by H<sub>2</sub>+CN→HCN+H ( $E_A = 2070$  K; Mitchell 1984).

(v) The developed three-phase model does not have a strong impact on the computed abundances of the observed species in TMC-1 (CP) and L134N dark clouds compared to the original two-phase model before 10<sup>6</sup> yr. After 10<sup>6</sup> yr, we find that the agreement dramatically falls down compared to the agreement obtained with the two-phase model. This is the result of a dramatic fall down of the gas phase abundances due to the large accretion on dust which is, unlike the two-phase model, not counterbalanced by the desorption. This strongly constrains the chemical-age of these clouds to be of the order of a few 10<sup>5</sup> yr and strongly rejects the largest ages of a few 10<sup>6</sup> yr.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been funded by the European Research Council (starting Grant 3DICE, grant agreement 336474). The authors are also grateful to the CNRS programme ‘Physique et Chimie du Milieu Interstellaire’ (PCMI) for partial funding of their work.

## REFERENCES

Agúndez M., Wakelam V., 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8710  
 Al-Halabi A., van Dishoeck E. F., 2007, *MNRAS*, 382, 1648  
 Andersson S., van Dishoeck E. F., 2008, *A&A*, 491, 907  
 Bacmann A., Taquet V., Faure A., Kahane C., Ceccarelli C., 2012, *A&A*, 541, L12  
 Balucani N., Ceccarelli C., Taquet V., 2015, *MNRAS*, 449, L16  
 Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr Chairman J. A., Troe J., Watson R. T., 1984, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1259

Bertin M. et al., 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 9929  
 Bertin M. et al., 2013, *ApJ*, 779, 120  
 Biham O., Furman I., Pirronello V., Vidali G., 2001, *ApJ*, 553, 595  
 Boogert A. A., Gerakines P. A., Whittet D. C., 2015, *ARA&A*, 53, 541  
 Caselli P., Hasegawa T. I., Herbst E., 1998, *ApJ*, 495, 309  
 Cernicharo J., Marcelino N., Roueff E., Gerin M., Jiménez-Escobar A., Muñoz Caro G. M., 2012, *ApJ*, 759, L43  
 Chaabouni H., Bergeron H., Baouche S., Dulieu F., Matar E., Congiu E., Gavilan L., Lemaire J. L., 2012, *A&A*, 538, A128  
 Chang Q., Herbst E., 2014, *ApJ*, 787, 135  
 Chang Q., Cuppen H. M., Herbst E., 2005, *A&A*, 434, 599  
 Chang Q., Cuppen H. M., Herbst E., 2007, *A&A*, 469, 973  
 Chuang K.-J., Fedoseev G., Ioppolo S., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2016, *MNRAS*, 455, 1702  
 Cuppen H. M., Herbst E., 2005, *MNRAS*, 361, 565  
 Cuppen H. M., Herbst E., 2007, *ApJ*, 668, 294  
 Cuppen H. M., Karssemeijer L. J., Lamberts T., 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8840  
 D’Hendecourt L. B., Allamandola L. J., Greenberg J. M., 1985, *A&A*, 152, 130  
 Fayolle E. C., Öberg K. I., Cuppen H. M., Visser R., Linnartz H., 2011a, *A&A*, 529, A74  
 Fayolle E. C., Bertin M., Romanzin C., Michaut X., Öberg K. I., Linnartz H., Fillion J.-H., 2011b, *ApJ*, 739, L36  
 Fayolle E. C. et al., 2013, *A&A*, 556, A122  
 Fulle D., Hamann H. F., Hippler H., Troe J., 1996, *J. Chem. Phys.*, 105, 983  
 Garrod R. T., 2013, *ApJ*, 765, 60  
 Garrod R. T., Pauly T., 2011, *ApJ*, 735, 15  
 Garrod R., Park I. H., Caselli P., Herbst E., 2006, *Faraday Discussions*, 133, 51  
 Garrod R. T., Wakelam V., Herbst E., 2007, *A&A*, 467, 1103  
 Geppert W. D. et al., 2006, *Faraday Discussions*, 133, 177  
 Ghesquière P., Mineva T., Talbi D., Theulé P., Noble J. A., Chiavassa T., 2015, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 11455  
 Goesmann F. et al., 2015, *Science*, 349, Available at: <http://science.sciencemag.org/content/349/6247/aab0689>  
 Gould R. J., Salpeter E. E., 1963, *ApJ*, 138, 393  
 Graedel T. E., Langer W. D., Frerking M. A., 1982, *ApJS*, 48, 321  
 Hama T., Kuwahata K., Watanabe N., Kouchi A., Kimura Y., Chigai T., Pirronello V., 2012, *ApJ*, 757, 185  
 Hasegawa T. I., Herbst E., 1993a, *MNRAS*, 261, 83  
 Hasegawa T. I., Herbst E., 1993b, *MNRAS*, 263, 589  
 Hasegawa T. I., Herbst E., Leung C. M., 1992, *ApJS*, 82, 167  
 Herbst E., van Dishoeck E. F., 2009, *ARA&A*, 47, 427  
 Hincelin U., Wakelam V., Hersant F., Guilloteau S., Loison J. C., Honvault P., Troe J., 2011, *A&A*, 530, A61  
 Jenkins E. B., 2009, *ApJ*, 700, 1299  
 Kalvāns J., Shmeld I., 2010, *A&A*, 521, A37  
 Le Roy L. et al., 2015, *A&A*, 583, A1  
 Loison J.-C., Wakelam V., Hickson K. M., 2014, *MNRAS*, 443, 398  
 Matar E., Congiu E., Dulieu F., Momeni A., Lemaire J. L., 2008, *A&A*, 492, L17  
 Matar E., Bergeron H., Dulieu F., Chaabouni H., Accolla M., Lemaire J. L., 2010, *J. Chem. Phys.*, 133, 104507  
 Mitchell G. F., 1984, *ApJS*, 54, 81  
 Muñoz Caro G. M., Jiménez-Escobar A., Martín-Gago J. Á., Rogero C., Atienza C., Puertas S., Sobrado J. M., Torres-Redondo J., 2010, *A&A*, 522, A108  
 Neufeld D. A., Wolfire M. G., Schilke P., 2005, *ApJ*, 628, 260  
 Öberg K. I., Fuchs G. W., Awad Z., Fraser H. J., Schlemmer S., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2007, *ApJ*, 662, L23  
 Öberg K. I., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2009a, *A&A*, 496, 281  
 Öberg K. I., Garrod R. T., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2009b, *A&A*, 504, 891  
 Öberg K. I., Linnartz H., Visser R., van Dishoeck E. F., 2009c, *ApJ*, 693, 1209

- Öberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., van den Broek S., van Dishoeck E. F., Bottinelli S., Blake G. A., Evans N. J., II, 2011, *ApJ*, 740, 109
- Pagani L., Bacmann A., Cabrit S., Vastel C., 2007, *A&A*, 467, 179
- Reboussin L., Wakelam V., Guilloteau S., Hersant F., 2014, *MNRAS*, 440, 3557
- Reboussin L., Wakelam V., Guilloteau S., Hersant F., Dutrey A., 2015, *A&A*, 579, A82
- Roberge W. G., Jones D., Lepp S., Dalgarno A., 1991, *ApJS*, 77, 287
- Roberts J. F., Rawlings J. M. C., Viti S., Williams D. A., 2007, *MNRAS*, 382, 733
- Ruud M., Loison J. C., Hickson K. M., Gratier P., Hersant F., Wakelam V., 2015, *MNRAS*, 447, 4004
- Rubin M. et al., 2015, *Science*, 348, 232
- Shen C. J., Greenberg J. M., Schutte W. A., van Dishoeck E. F., 2004, *A&A*, 415, 203
- Stantcheva T., Shematovich V. I., Herbst E., 2002, *A&A*, 391, 1069
- Taquet V., Ceccarelli C., Kahane C., 2012, *A&A*, 538, A42
- Theulé P., Duvernay F., Danger G., Borget F., Bossa J. B., Vinogradoff V., Mispelaer F., Chiavassa T., 2013, *Adv. Space Res.*, 52, 1567
- Tielens A. G. G. M., Hagen W., 1982, *A&A*, 114, 245
- Trumpler R. J., 1930, *PASP*, 42, 214
- Vasyunin A. I., Herbst E., 2013, *ApJ*, 762, 86
- Wakelam V., Herbst E., 2008, *ApJ*, 680, 371
- Wakelam V. et al., 2012, *ApJS*, 199, 21
- Wakelam V., Vastel C., Aikawa Y., Coutens A., Bottinelli S., Caux E., 2014, *MNRAS*, 445, 2854
- Wakelam V. et al., 2015, *ApJS*, 217, 20
- Yuan C., Yates J. T., 2013, *J. Chem. Phys.*, 138, 154303

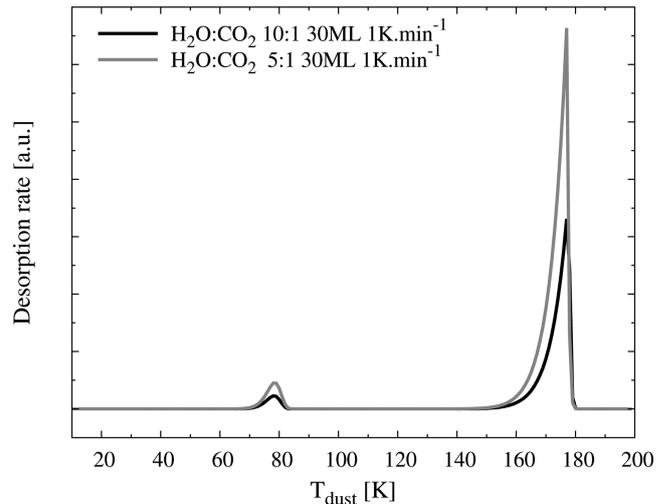
## APPENDIX A: TPD EXPERIMENTS

Desorption is a two-step process in which first- and zero-order desorption kinetics are at work. The first-order desorption is caused by the desorption of the volatile species from the surface while the zero order is caused by the replacement of desorbed surface species by mantle species. This last point is also known as the co-desorption process when the ice is composed of volatiles trapped in a more refractory ice that desorb with the refractory material.

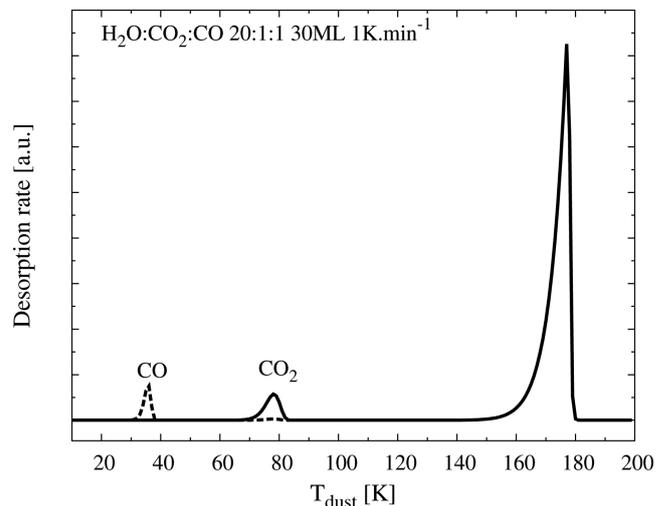
One of the major problems of the two-phase model is that the desorption does not take into account the zeroth-order kinetic desorption which leads to an unphysical treatment when net desorption occurs. In our model, this problem is solved by treating the surface and the mantle as separate phases and that the diffusion in the mantle is driven by the self-diffusion of water in the ice, i.e. following the recent findings of Ghesquière et al. (2015).

In the following, we used experimental results obtained by Fayolle et al. (2011a), in which TPD experiments were performed on CO:H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O and CO:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O ices using the CRYOPAD experimental setup. For this comparison, we focus on the results obtained in experiments 6, 7 and 19 of Fayolle et al. (2011a). Figs A1 and A2 present these simulated TPD experiments using the developed three-phase model. For these simulations, we adopted the same initial conditions as those used in Fayolle et al. (2011a). The temperature was linearly increased over the time, using a 1K.min<sup>-1</sup> heating rate. We also turned off all the chemical reactions and considered only surface and mantle diffusion as well as desorption from the surface.

As it can be seen in these two figures, the three-phase model gives qualitatively very similar results than those obtained by the experiment of Fayolle et al. (2011a). The shapes and the positions of the simulated desorption peaks show a very good agreement with the observed ones. The fact that the H<sub>2</sub>O desorption peak is shifted at higher temperature in our case comes from the higher binding



**Figure A1.** Simulated CO<sub>2</sub> desorption rates as a function of  $T_{\text{dust}}$  from two binary water-dominated ice mixture. The heating rate used is 1 K.min<sup>-1</sup>. The black line corresponds to a 30 ML ice composed of H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> 10:1 and the grey line to a 30 ML ice composed of H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> 5:1.



**Figure A2.** Simulated CO and CO<sub>2</sub> desorption rates as a function of  $T_{\text{dust}}$  from a tertiary water-dominated ice mixture H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:CO 20:1:1. The heating rate used is 1 K.min<sup>-1</sup>.

energy, i.e.  $E_{\text{des}}(\text{H}_2\text{O}) = 5700$  K versus  $E_{\text{des}}(\text{H}_2\text{O}) = 4400$  K in Fayolle et al. (2011a). From these experiments, the authors measured the entrapment efficiency of CO and CO<sub>2</sub> within H<sub>2</sub>O ice.<sup>4</sup> From our simulations and following Fayolle et al. (2011a), we deduce an entrapment efficiency of 9 per cent with respect to H<sub>2</sub>O for experiment no. 6, 18 per cent for no. 7 and 5 per cent for no. 19, which is in good agreement with the measured ones.

<sup>4</sup> The authors defined the entrapment efficiency as the fraction of volatiles with respect to its initial content ice mixture, which remains trapped within the H<sub>2</sub>O ice, after the mixture is heated above volatiles sublimation temperature, but below the H<sub>2</sub>O sublimation temperature.

# Modelling complex organic molecules in dense regions: Eley–Rideal and complex induced reaction

M. Ruaud,<sup>1,2</sup>★ J. C. Loison,<sup>3,4</sup> K. M. Hickson,<sup>3,4</sup> P. Gratier,<sup>1,2</sup> F. Hersant<sup>1,2</sup>  
and V. Wakelam<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Bordeaux, LAB, UMR 5804, F-33270 Floirac, France

<sup>2</sup>CNRS, LAB, UMR 5804, F-33270 Floirac, France

<sup>3</sup>Univ. Bordeaux, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France

<sup>4</sup>CNRS, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France

Accepted 2014 December 18. Received 2014 December 18; in original form 2014 November 17

## ABSTRACT

Recent observations have revealed the existence of complex organic molecules (COMs) in cold dense cores and pre-stellar cores. The presence of these molecules in such cold conditions is not well understood and remains a matter of debate since the previously proposed ‘warm-up’ scenario cannot explain these observations. In this paper, we study the effect of Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms of gas-phase carbon atoms with the main ice components of dust grains on the formation of COMs in cold and dense regions. Based on recent experiments, we use a low value for the chemical desorption efficiency (which was previously invoked to explain the observed COM abundances). We show that our introduced mechanisms are efficient enough to produce a large amount of COMs in the gas phase at temperatures as low as 10 K.

**Key words:** astrochemistry – ISM: abundances – ISM: clouds – ISM: molecules.

## 1 INTRODUCTION

Complex organic molecules (COMs, hereafter), such as CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHO, HCOOCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> (see Herbst & van Dishoeck 2009, for a review), have long been observed in hot cores or hot corinos of warm star-forming regions such as SgB2 (Cummins, Linke & Thaddeus 1986), OMC-1 (Blake et al. 1987) or IRAS 16293-2422 (Bottinelli et al. 2004). Although some of these molecules such as CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>CHO were also observed in cold environments like the TMC-1 or L134N dark clouds (Matthews, Friberg & Irvine 1985; Friberg et al. 1988), a search for more complex COMs dimethyl ether yielded only upper limits (Friberg et al. 1988). In the B1-b dense core, Öberg et al. (2010) reported detections of CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHO, HCOOCH<sub>3</sub> and tentatively detected CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>. Recently, Cernicharo et al. (2012) reported the discovery of the methoxy radical (CH<sub>3</sub>O) in this source. Furthermore, observations conducted by Bacmann et al. (2012) have revealed the existence of a variety of COMs in the cold pre-stellar core L1689b and more recently towards the pre-stellar core L1544 (Vastel et al. 2014). From these detections, new challenges arise for current chemical models. Indeed, in star-forming regions, these COMs are thought to be formed via recombination of radicals, at temperatures around 30 K, on ices during the warm-up period which are then released into the

gas phase at temperatures above 100 K (Garrod & Herbst 2006). In cold cores which are characterized by a very low temperature (~10 K), this mechanism cannot explain the observed abundance of such molecules.

Recently, Vasyunin & Herbst (2013), have proposed that these complex species are formed via gas phase ion-molecular and neutral-neutral chemistry from precursors such as formaldehyde and methanol. In this scenario, these precursors are formed on icy grain surfaces thanks to the surface mobility of atoms such as hydrogen, oxygen and nitrogen. These precursors are then released to the gas phase via efficient reactive desorption (i.e. ~10 per cent of the newly formed species desorb; Garrod, Wakelam & Herbst 2007). The proposed scenario leads to reasonable results at temperature as low as 10 K for a range of molecules. However, the reactive desorption mechanism is not a fully understood process. Recent experiments conducted by Minissale & Dulieu (2014) showed that this process may not be as efficient as previously thought (see discussion in Section 2.1). It is important to note that thermal and cosmic ray induced desorption mechanisms are unable to reproduce the observed COM abundances in their simulations.

In this paper, we propose an alternative/complementary scenario, in which Eley–Rideal and the complex induced reaction mechanisms on grain surfaces modify the chemical reactivity and can be efficient under some conditions to reproduce the observed COM abundances in cold and dense regions. Indeed, usual gas-grain models consider that atoms and molecules present in the gas phase may

\* E-mail: ruaud@obs.u-bordeaux1.fr

stick on interstellar dust grains through collisions. These species are only weakly bound to the surface (physisorbed), considering in most cases a sticking probability equal to 1 (Hasegawa, Herbst & Leung 1992). These species can then react through the Langmuir–Hinshelwood mechanism (i.e. diffusion process).

In most astrophysical models, Eley–Rideal (atom or molecule reacting directly with adsorbed species) mechanisms are neglected considering the low density of reactive species on grains. This may not be the case for carbon atom collisions with interstellar ices as carbon atoms show high reactivity with most of the molecules adsorbed on grain surfaces and are present in the gas phase at high abundances.

Another critical point is the strength of the adsorption itself. In current astrochemical models, the adsorption energy of a carbon atom on ice is taken to be 800 K (Hama & Watanabe 2013). This value has neither been measured nor calculated and could be significantly underestimated as *ab initio* calculations lead to a binding energy of the C...H<sub>2</sub>O van der Waals complex equal to 3600 K (Hwang, Mebel & Wang 1999; Schreiner & Reisenauer 2006; Ozkan & Dede 2012) and to a binding energy of the C...CH<sub>3</sub>OH van der Waals complex equal to 8400 K (Dede & Ozkan 2012). Then, even if carbon atoms have been shown to react quickly with methanol in the gas phase (Shannon et al. 2013), the strength of the C...CH<sub>3</sub>OH complex may prevent reaction if the energy dissipation is efficient enough to stabilize the complex.

This paper is organized as follows. In Section 2, we describe our chemical model and we introduce the basics of the considered mechanisms. In Section 3, we present the effect of Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms on our models and on the formation of COMs. In Section 4, we compare our modelling results with the observed COM abundances in B1-b and L1689b cold dense cores and L1544 pre-stellar core, showing that these processes play a significant role in reproducing the observed abundances. Finally, Section 5 contains a general discussion and a summary of our work.

## 2 CHEMICAL MODEL

### 2.1 The gas-grain code

For this work, we used the full gas-grain chemical model NAUTILUS described in Semenov et al. (2010) and Reboussin et al. (2014). This model is adapted from the original gas-grain model of Hasegawa et al. (1992) and its subsequent evolutions made over the years at Ohio State University. In this model, the abundance of each species is computed by solving a set of rate equations for gas-phase and grain-surface chemistries. Gas-phase and grain-surface chemistries are connected via accretion and desorption. Because of the low grain temperature expected in cold dense cores, we only consider physisorption. Desorption can be thermal, induced by stochastic cosmic ray heating or via the exothermicity of surface reactions. The rate at which surface bound species thermally desorb follows a Boltzmann law at the dust temperature (Hasegawa et al. 1992). The cosmic ray induced desorption is treated following Hasegawa & Herbst (1993) and the corresponding rate is given by

$$k_{\text{crd}}(i) = f(70 \text{ K})k_{\text{des}}(i, 70 \text{ K}), \quad (1)$$

where  $f(70 \text{ K})$  is the fraction of the time spent by grains at 70 K which is estimated to be  $\sim 3.16 \times 10^{-19}$  for a cosmic ionization rate  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{\text{des}}(i, 70 \text{ K})$  the rate of thermal desorption for a grain at  $T_{\text{dust}} = 70 \text{ K}$ . The desorption by exothermicity of surface reactions is treated following Garrod et al. (2007). In this scenario, for each surface reaction that leads to a single product,

we consider that a part of the energy released during the reaction could contribute to break the surface-molecule bond. The fraction  $f$  of reactions resulting in desorption is calculated by modelling the competition between the rate of desorption and the rate of energy lost to the grain:

$$f = \frac{vP}{v_s + vP} = \frac{aP}{1 + aP}, \quad (2)$$

where  $a = v/v_s$ , the ratio of the surface-molecule bond frequency to the energy at which energy is lost to the grain surface.  $P$  gives the probability of desorption and follows the Rice–Ramsperger–Kessel theory (see Garrod et al. 2007, and references therein for more information). The value  $a$  is not well constrained but could be in the range of  $\sim 0.0$  (no chemical desorption) to  $\sim 0.1$  (high efficiency). However, recent experiments conducted by Minissale & Dulieu (2014) on the efficiency of the reactive desorption of the oxygen system (i.e. system with two open channels leading to O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) on oxidized graphite showed that this process is highly dependent on the surface coverage and linearly decreases with increasing surface coverage. They explain this phenomenon saying that the presence of a pre-adsorbed species possibly enhances the probability for the newly formed excited molecules to dissipate their excess energy, presumably making the chemical desorption process inefficient when the grain coverage is important.

Therefore, under these conditions, we choose to use a moderate value for the reactive desorption efficiency. We considered a value of  $a = 0.01$ , which is equivalent to consider that  $\sim 1$  per cent of the newly formed species desorb at formation and  $\sim 99$  per cent remain on the grain surface (see Garrod et al. 2007).

The surface chemistry is treated assuming that the ice mantle surrounding the interstellar grain core can be represented as an isotropic lattice with periodic potential. The width of barrier between two adjacent binding sites is set to 1 Å and the height  $E_b$  of the barrier against diffusion is assumed to be  $0.5 \times E_D$  (Garrod & Herbst 2006), where  $E_D$  is the desorption energy of the species. Atoms and molecules can diffuse on the grain surface by thermal hopping and then react with each other, according to Hasegawa et al. (1992). We do not take into account diffusion by quantum tunneling in this study.

We also assume the ‘encounter desorption’ process proposed by Hincelin, Chang & Herbst (2014) for grain surface molecular hydrogen. The determination of the H<sub>2</sub> coverage on a dust grain is critical due to the very different binding energies involved depending on whether H<sub>2</sub> adsorbs on water substrate ( $E_D = 440 \text{ K}$ ) or on H<sub>2</sub> substrate ( $E_D = 23 \text{ K}$ ) (Cuppen & Herbst 2007). Since H<sub>2</sub> is the most abundant species in the gas phase and because s–H<sub>2</sub>O (water molecule on surface) is thought to be the main component of the ice mantle, the use of a single binding energy for H<sub>2</sub> can lead to very different results depending on the assumptions made. Indeed, considering that H<sub>2</sub> adsorbate on a water substrate can lead, at high density, to the formation of several H<sub>2</sub> monolayers on grain surfaces, is physically unacceptable considering the very low binding energy of H<sub>2</sub> on itself. In contrast, considering the binding energy of H<sub>2</sub> on itself prevents the adsorption of H<sub>2</sub> on to grain surfaces, which is not satisfactory at low temperature. The proposed approach by Hincelin et al. (2014) is based on the facile desorption of molecular hydrogen when it is adsorbed on an H<sub>2</sub> substrate and deals with these two binding energies. This method leads to reasonable results with a microscopic Monte Carlo stochastic method.

Finally, grains are considered to be spherical with a 0.1 μm radius, a 3 g cm<sup>-3</sup> density and  $\sim 10^6$  surface sites, all chemically active. The dust to gas mass ratio is set to 0.01.

**Table 1.** Desorption energies of added species.

Species	$E_D$ (K)	References
C...H <sub>2</sub> O	3600	Schreiner & Reisenauer (2006)
C...NH <sub>3</sub>	14400	Ab initio calculations (this work)
C...CO <sub>2</sub>	1200	M06-2X/cc-pVTZ (this work)
C...CH <sub>4</sub>	400	Kim et al. (2003) (CCSD(T)/6-311+G(3df,2p))
C...CH <sub>3</sub> OH	8400	Dede & Ozkan (2012)
O...CO	258	Goumans & Andersson (2010)
CH...H <sub>2</sub> O	5800	Bergeat et al. (2009)
CH...NH <sub>3</sub>	13470	Blitz et al. (2012)
CH...CO <sub>2</sub>	1800	M06-2X/cc-pVTZ (this work)
CH...CH <sub>3</sub> OH	5800	= CH...H <sub>2</sub> O
CH <sub>2</sub> ...CO <sub>2</sub>	1050	estimation
CH <sub>3</sub> ...CO <sub>2</sub>	1175	estimation
CH <sub>4</sub> ...CO <sub>2</sub>	1300	estimation
CH <sub>3</sub> CO	2650	Garrod & Herbst (2006) (=CH <sub>2</sub> CHO)
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	3500	estimation
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	5530	Hama & Watanabe (2013) (=CH <sub>3</sub> OH)
CH <sub>2</sub> NH	5530	Hama & Watanabe (2013) (=CH <sub>3</sub> OH)
HOCO	2000	Hama & Watanabe (2013) (/H <sub>2</sub> CO)
HCOCO	2050	Hama & Watanabe (2013) (=H <sub>2</sub> CO)
HCOCHO	2050	Hama & Watanabe (2013) (=H <sub>2</sub> CO)
CH <sub>3</sub> O	5084	Garrod & Herbst (2006) (=CH <sub>2</sub> OH)

## 2.2 The new chemical network

For this study, to calculate the various desorption rates, and the diffusive reaction rates, we used the binding energies  $E_D$  from Garrod & Herbst (2006). We adopted the gas-phase network *kida.uva.2011* with updates from Loison et al. (2012), Wakelam et al. (2013) and Loison, Wakelam & Hickson (2014b). The grain network is based on Garrod et al. (2007). The grain surface network has been modified in order to include the new surface mechanisms (formation of van der Waals complexes and low temperature Eley–Rideal mechanisms). Several new species have been added to the model (see Table 1; adopted binding energies are also reported with their respective references) together with the reactions involving those species in the gas phase. The new mechanisms are described in Section 2.2.1 and

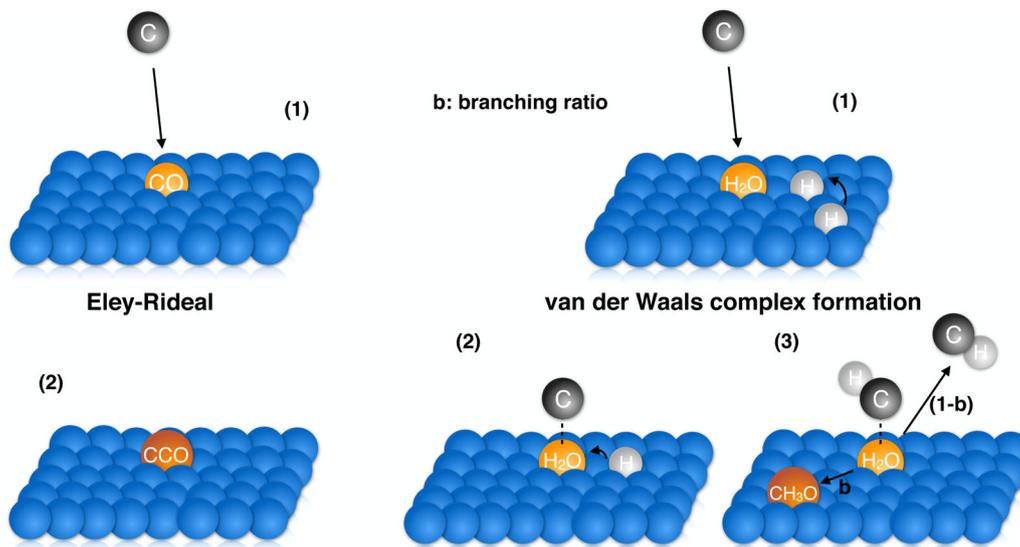
the new reactions are listed in Tables A1 and A2 of Appendix A. The full network is available at <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/models>.

### 2.2.1 Chemistry

In this study, we consider that when gas-phase carbon atoms land on grain surfaces they can either react directly (i.e. Eley–Rideal mechanism,  $C + s-X \rightarrow s-CX$ ) or form van der Waals complexes ( $C + s-X \rightarrow s-C \dots X$ ) with the main constituent molecules present on interstellar grains (i.e.  $s-X = s-H_2O, s-CO, s-NH_3, s-CO_2, s-CH_4, s-H_2CO$  and  $s-CH_3OH$ , see Fig. 1) or simply be physisorbed.

We consider that when there is no barrier for reaction, the  $C + s-X$  reaction occurs via the Eley–Rideal mechanism. This is the case for reactions  $C + H_2$ ,  $C + CO$  and  $C + H_2CO$  which have no barrier (Husain & Kirsch 1971; Harding 1983; Harding, Guadagnini & Schatz 1993; Husain & Ioannou 1999). On the other hand, for reactions such as  $C + s-H_2O$ ,  $C + s-CO_2$ ,  $C + s-NH_3$ ,  $C + s-CH_4$  and  $C + s-CH_3OH$ , we consider that atomic carbon will preferentially form a complex due to the presence of a deep van der Waals complex well. Consequently, they will not react except through tunneling assuming that the height of the barrier is relatively unaffected by the presence of ice. This latter approximation is rather uncertain (Bromley et al. 2014) but has been shown to be valid for some systems using theoretical calculations:  $O + CO$  (Talbi, Chandler & Rohl 2006),  $H + HOCCOH$  (Woods et al. 2013),  $H + H_2CO$  (Goumans 2011). Moreover, as the van der Waals energies are large, we consider that the  $s-C \dots X$  complexes are unable to move on the surface (see Table 1).

When a van der Waals complex is formed, atomic carbon will react with the highly mobile H atoms through reactions:  $s-C \dots X + s-H$ . The product of these reactions is energized  $s-CH \dots X$  radicals [e.g. internal energy for the  $CH \dots H_2O$  complex of  $\sim 358 \text{ kJ mol}^{-1}$  corresponding to the value of the exothermicity of the  $C + H \rightarrow CH$  reaction added to the difference of  $C \dots H_2O$  (Hwang et al. 1999; Schreiner & Reisenauer 2006; Ozkan & Dede 2012) and  $CH \dots H_2O$  (Bergeat et al. 2009) van der Waals bond strengths]. Considering the large value of the CH internal energy, energy dissipation is unlikely to be efficient enough to stabilize the  $CH \dots$  ice complex (see Table 1). We therefore consider that a small fraction of the CH radicals will desorb (i.e. 1 percent), another small fraction (i.e.



**Figure 1.** Sketch illustrating the Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms on grain surfaces.

1 per cent) will remain in the form of the CH...X complex and that most will react with the species X leading to more complex molecules. The reactions s-C...X + s-H → s-CH...X → s-Y are considered to have no barrier similarly to the gas phase for most of the CH reactions (Bocherel et al. 1996; Canosa et al. 1997; Hickson, Caubet & Loison 2013). The different reactions and products (with branching ratios) are given in Table A1 of Appendix A.

The products of surface reactions are usually considered to be adduct formation and the bimolecular exit channels are neglected given the fast energy dissipation (equivalent to a gas-phase reaction with infinite pressure). For example, the s-CH + s-CH<sub>4</sub> reaction is assumed to lead only to s-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and not to s-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + s-H. This approximation is almost systematically used in current astrophysical models of grain chemistry and has yet to be verified by theoretical calculations. Nevertheless, it is likely to be a poor assumption for reactions where the bimolecular exit channel is very exothermic involving a low exit barrier. A good example is the s-CH + s-CO<sub>2</sub> reaction leading to s-HCOCO adduct formation which may partly fall apart to give s-HCO + s-CO. Even if s-CO and s-HCO remain relatively close together on the ice, they will lose their internal and kinetic energies through interaction with the surface preventing reformation of the s-HCOCO adduct which probably presents a notable barrier. The reactions of atomic species such as N, O with H on interstellar ices will also result in the formation of other highly energetic hydride species reagents. In the case of atomic nitrogen, the resulting s-NH and s-NH<sub>2</sub> radicals could then possess a significantly increased reactivity with respect to their ground state counterparts. However, as s-NH and s-NH<sub>2</sub> both show large to very large barriers for reactions with s-H<sub>2</sub>O, s-CO, s-CO<sub>2</sub>, s-CH<sub>3</sub>OH, s-CH<sub>4</sub> and s-H<sub>2</sub>CO, we currently neglect these reactions (Cohen & Westberg 1991; Röhrig & Wagner 1994).

The case of energized OH (formed by the O + H addition) is different. OH radicals show a high reactivity with CH<sub>3</sub>OH (Jimenez, Gilles & Ravishankara 2003; Xu & Lin 2007; Shannon et al. 2013) and H<sub>2</sub>CO (Yetter et al. 1989; Xu, Zhu & Lin 2006) leading to H atom abstraction and then to CH<sub>3</sub>O and HCO radicals and water. As s-CH<sub>3</sub>O and s-HCO radicals will mainly react with the highly mobile s-H atoms on the surface, reforming s-CH<sub>3</sub>OH and s-H<sub>2</sub>CO, the main global reaction is s-OH + s-H → s-H<sub>2</sub>O. The only specific case is when an O atom is bound to a CO molecule on the ice surface, s-O...CO, as energized OH formed by the s-O...CO + s-H reaction may react with s-CO to form s-HOCO. Indeed, the OH + CO → HOCO reaction shows a very small barrier (Fulle et al. 1996; Joshi & Wang 2006; Nguyen et al. 2012). The energized HOCO adduct may then fall apart further to yield H + CO<sub>2</sub> as shown in a recent H<sub>2</sub>O-CO ice photodissociation

experiment (Arasa et al. 2013). We introduce the s-O...CO van der Waals complex and HOCO in the model. We performed DFT calculations showing that HOCO reacts with H atoms without a barrier, producing formic acid (HCOOH) or H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> through direct H atom abstraction (in good agreement with Yu & Francisco 2008; Dibble & Zeng 2010). In their H<sub>2</sub>O-CO ice photodissociation study, Arasa et al. (2013) calculated that most of the OH is relaxed, 3 per cent of OH radicals lead to HOCO formation and only 0.036 per cent lead to CO<sub>2</sub> + H formation. However, in their case the OH formed by H<sub>2</sub>O photodissociation had an average OH internal energy estimated to be equal to 68 kJ mol<sup>-1</sup>, much smaller than in the case of OH formation from the O + H addition reaction (430 kJ mol<sup>-1</sup>). We consider that energized OH from the s-O...CO + s-H addition leads to 1 per cent of OH desorption, 20 per cent of OH relaxation, 19 per cent to s-HOCO formation and 60 per cent to s-H + s-CO<sub>2</sub> formation. For the s-H + s-HOCO reaction, we consider that 10 per cent of reactive events lead to s-HCOOH formation, 19 per cent to s-H<sub>2</sub>O + s-CO with the other 70 per cent leading to s-H<sub>2</sub> + s-CO<sub>2</sub> formation. As already mentioned, in the case of energized CH, we assume only 1 per cent of relaxation, compared to a value of 20 per cent for the equivalent energized OH formation process. The reason for this assumption is that the van der Waals complexes of atomic carbon are generally much stronger than those of oxygen atoms (O...CO stabilization is calculated equal to 258 K; Goumans & Andersson 2010) so that carbon atom complexes are characterized by shorter van der Waals distances. As a result, energized CH radicals are produced much closer to the molecule and should react more easily.

All the introduced processes and assumptions made are summarized in Table 2 and illustrated by the sketch of the Fig. 1.

### 2.2.2 Formalism in the gas-grain code

The Eley-Rideal and complexation mechanisms are computed assuming that for an incident species *i* and an adsorbed species *j* on the grain, the corresponding rate is given by

$$R_{ij} = \eta_j \sigma_d \langle v(i) \rangle n(i) n_d \text{ [cm}^{-3} \text{s}^{-1}\text{]}, \quad (3)$$

where  $\eta_j = n_s(j) / \sum_k n_s(k)$  represents the average density of the molecule on the surface,  $\sigma_d$  the cross-section of the grain,  $\langle v(i) \rangle$  the thermal velocity of the incident species *i*,  $n(i)$  its abundance and  $n_d$  the number density of grains.  $n_s(k)$  refers to the surface abundance of the species *k*.

**Table 2.** Summary of grain surface processes considered in this study.

Reaction†	Assumptions and comments	
C + s-X	→ s-CX → s-C...X	Eley-Rideal mechanism when there is no barrier for reaction: s-H <sub>2</sub> , s-CO and s-H <sub>2</sub> CO Complex induced reaction mechanism otherwise: s-H <sub>2</sub> O, s-CO <sub>2</sub> , s-CH <sub>3</sub> OH, s-CH <sub>4</sub> and s-NH <sub>3</sub> Due to the large value of CH internal energy and because carbon atom complexes are characterized by short van der Waals distances (i.e. they should react easily), we consider that:
s-C...X + s-H	→ s-CHX → s-CH...X → CH + s-X	(i) most leads to more complex molecules (within a part will desorb due to reactive desorption), (ii) a small fraction remain on the form of s-CH...X (i.e. 1 per cent in most cases), (iii) a small fraction of s-CH radicals desorb (i.e. 1 per cent).
s-O...CO + s-H	→ s-HOCO → s-OH + s-CO → s-H + s-CO <sub>2</sub> → OH + s-CO	The O...CO case: (i) 19 per cent lead to s-HOCO formation (within a part will desorb due to reactive desorption), (ii) 20 per cent of s-OH relaxation (much larger than for carbon atoms due to the larger van der Waals distance), (iii) 60 per cent of s-CO <sub>2</sub> formation, (iv) 1 per cent of s-OH desorption.

**Table 3.** Standard cold dense cloud model.

Parameter	Value
$T$	10 K
$n_{\text{H}}$	$1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$
$A_V$	10
$\zeta_{\text{H}_2}$	$1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$
Initial abundances	Atomic (except for H)

**Table 4.** Initial abundances used in our models.

Element	$n_i/n_{\text{H}}^\dagger$
H <sub>2</sub>	0.5
He	0.09 <sup>a</sup>
N	6.2(-5) <sup>b</sup>
O	2.4(-4) <sup>c</sup>
C <sup>+</sup>	1.7(-4) <sup>b</sup>
S <sup>+</sup>	8.0(-9) <sup>d</sup>
Si <sup>+</sup>	8.0(-9) <sup>d</sup>
Fe <sup>+</sup>	3.0(-9) <sup>d</sup>
Na <sup>+</sup>	2.0(-9) <sup>d</sup>
Mg <sup>+</sup>	7.0(-9) <sup>d</sup>
P <sup>+</sup>	2.0(-10) <sup>d</sup>
Cl <sup>+</sup>	1.0(-9) <sup>d</sup>

Notes.  $\dagger a(b) = a \times 10^b$

<sup>a</sup>See discussion in Wakelam & Herbst (2008).

<sup>b</sup>From Jenkins (2009).

<sup>c</sup>See discussion in Hincelin et al. (2011).

<sup>d</sup>Low metal abundance from Graedel, Langer & Frerking (1982).

### 3 MODELING RESULTS

In the following sections, we present the results obtained with the new mechanisms introduced. For the simulations, we consider typical cold dense core conditions (Vasyunin & Herbst 2013) for our nominal model, i.e.  $n_{\text{H}} = 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_{\text{gas}} = T_{\text{dust}} = 10 \text{ K}$ ,  $A_V = 10$  and  $\zeta_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ . Initial input parameters and initial abundances are summarized in Tables 3 and 4. We first compare the nominal model (hereafter Model A) with Model B, which takes into account the mechanisms described in the previous section (i.e. carbon and oxygen complex induced reactions and the Eley–Rideal mechanism). We also considered an additional model

in which we switched off the grain surface reaction  $\text{s-H} + \text{s-CO} \rightarrow \text{s-HCO}$  in order to test our mechanism on the formation of methanol against the classical reaction scheme (Model C). We then performed a sensitivity analysis of our mechanism on the grain temperature, the cosmic ray ionization rate and the density.

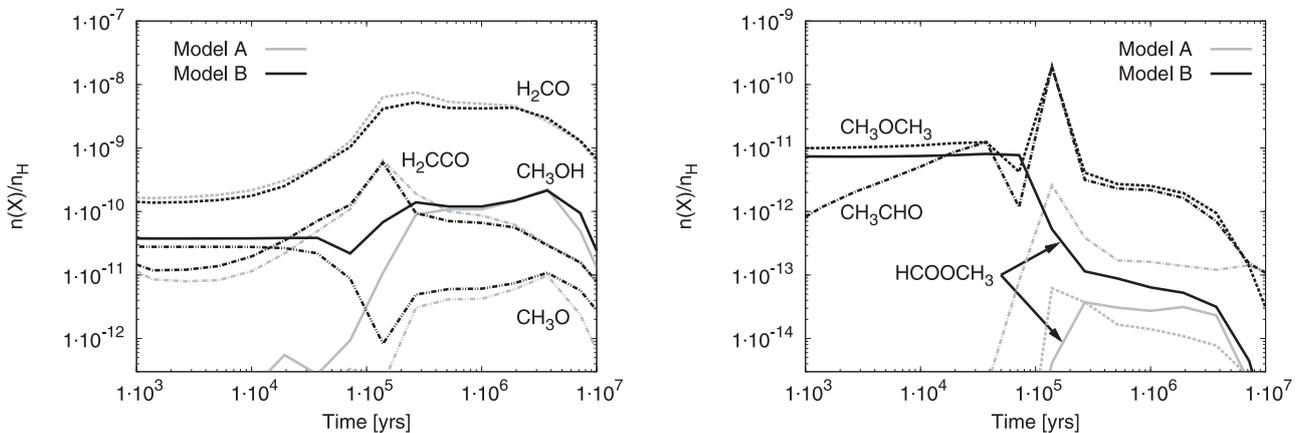
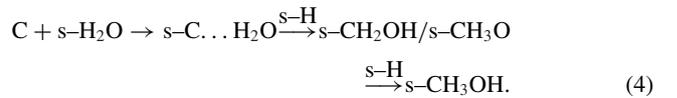
#### 3.1 Effect of the Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms

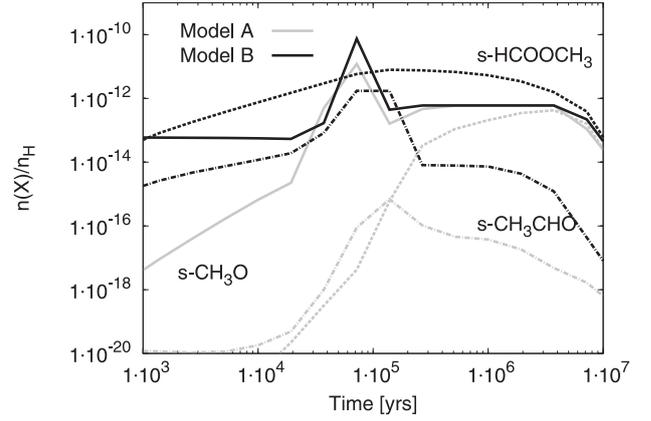
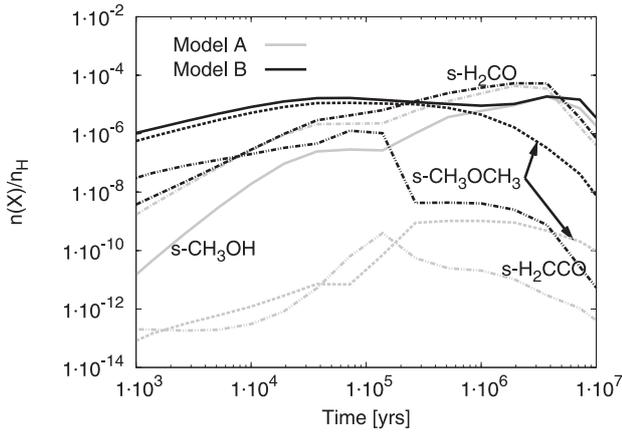
##### 3.1.1 Formation of complex organic molecules

Our calculations suggest that the Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms play an important role in the formation of some COMs. Figs 2 and 3 show the abundances of a selection of these species (CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>CCO, HCOOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHO and CH<sub>3</sub>O) as a function of time in the gas phase and at the surface of the grains, for Models A (nominal model) and B (model with the new mechanisms). The H<sub>2</sub>CO abundance is not changed in the gas phase or on the grains. The H<sub>2</sub>CCO abundance on the surface is strongly increased, whereas in the gas it is unchanged. The gas-phase abundances of H<sub>2</sub>CO and H<sub>2</sub>CCO do not change much because these species are efficiently produced in the gas phase following the forming process described in Vasyunin & Herbst (2013), i.e.  $\text{O} + \text{CH}_3$  for H<sub>2</sub>CO,  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$  and the dissociative recombination of CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> for H<sub>2</sub>CCO. For the other selected species, Model B shows a strong enhancement both in the gas phase and at the surface of the grains.

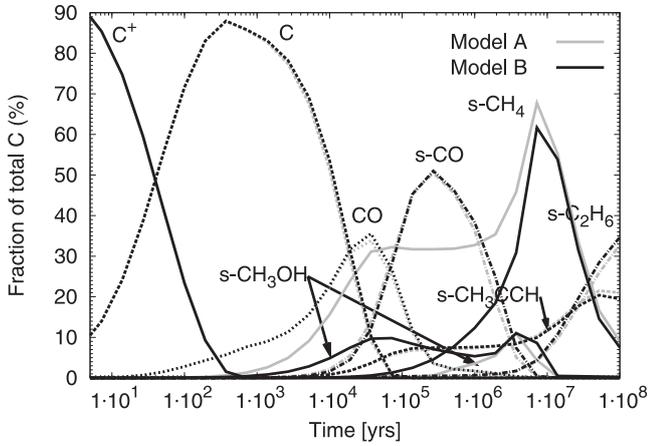
Before 10<sup>4</sup> yr, carbon is mostly in atomic form (see Fig. 4). Thus the formation of C complexes with the main constituents of ices at these times, i.e. H<sub>2</sub>O and CO, is very efficient and produces larger molecules more quickly than in Model A. The larger abundance of these species in the gas phase then reflects the larger surface abundances.

In Model B, the formation of methanol starts on the surface by the formation of the s–C . . . H<sub>2</sub>O complex through the adsorption of gas-phase atomic carbon on the water ice covered grain. The hydrogenation of this complex leads to a reorganization of the molecule to form s–CH<sub>2</sub>OH and s–CH<sub>3</sub>O. Hydrogenation of these molecules produce methanol:

**Figure 2.** Abundance (with respect to  $n_{\text{H}}$ ) of selected species in the gas phase for Models A and B as a function of time.

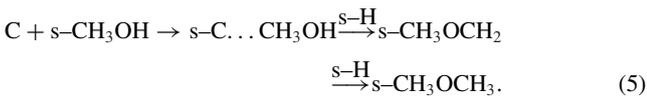


**Figure 3.** Abundance (with respect to  $n_H$ ) of selected species on the grain surfaces for Models A and B as a function of time.



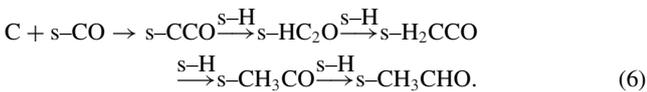
**Figure 4.** Main carriers of carbon as a function of time for Models A and B.

Similarly, the  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  molecule is formed on the surface through the following path:



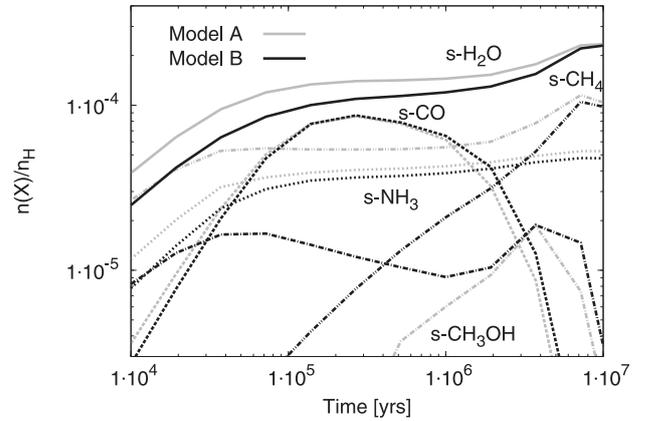
At early times, the  $\text{s-CH}_3\text{OCH}_3$  abundance is increased because  $\text{s-CH}_3\text{OH}$  is more abundant and because the direct formation of  $\text{s-C} \dots \text{CH}_3\text{OH}$  by van der Waals complexes is more efficient than by a diffusive Langmuir–Hinshelwood mechanism.

The  $\text{s-CH}_3\text{CHO}$  molecule is formed by



Here again, the  $\text{s-CH}_3\text{CHO}$  abundance is much larger compared to Model A because the precursor  $\text{s-CCO}$  is much more efficiently formed.

Although we did not change the formation of  $\text{HCOOCH}_3$  on the surface, its abundance is strongly increased. In fact, during the formation of the COMs on the surface, a small fraction of the products (including intermediate radicals) desorb into the gas phase due to reactive desorption. These radicals can then undergo gas-phase reactions and lead to the formation of more complex molecules (see also Vasyunin & Herbst 2013). Before  $10^4$  yr,  $\text{HCOOCH}_3$  is formed



**Figure 5.** Major ice compounds abundance as a function of time for Models A and B.

by the reaction between atomic oxygen and  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  (from reaction path 5). After  $10^4$  yr, it is the dissociative recombination of  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2^+$ , itself formed from reaction between formaldehyde and  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , which produces  $\text{HCOOCH}_3$ .

After a few  $10^5$  yr, other gas-phase reactions contribute to the formation of  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , such as the dissociative recombination of  $\text{CH}_3\text{OCH}_4^+$  and  $\text{CH}_3\text{CHOH}^+$  and the neutral-neutral reaction  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ . However, the formation paths (5) and (6) are always the dominant ones. It is interesting to point out that despite the fact that we have not changed the desorption mechanisms, the increase of the surface abundances are large enough to propagate to the gas-phase abundances. We have only considered a small efficiency for the chemical desorption (see Section 2.1). Increasing this efficiency would increase the gas-phase abundances of COMs by the same amount. Moreover, we have introduced the reactions of carbon atoms with  $\text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (as well as with  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and  $\text{H}_2\text{CCO}$ ) using Husain & Ioannou (1999). These new reactions are rapid and decrease the abundance of these species as long as gas-phase C is abundant (few  $10^5$  yr).

### 3.1.2 Effect on the major ice compounds

Fig. 5 shows the abundances of the major ice compounds as a function of time for Models A and B. As expected the major ice component is water, with a fractional abundance  $\geq 10^{-4}$  after  $10^6$  yr, which corresponds to approximately 100 monolayers deposited on

each grain. CO becomes the second major component between  $8 \times 10^4$  and  $1 \times 10^6$  yr due to a massive freeze-out from the gas at these times. The modification of the chemical networks in Model B has a moderate impact on the ice composition compared to our nominal version except for s-CH<sub>4</sub> and s-CH<sub>3</sub>OH.

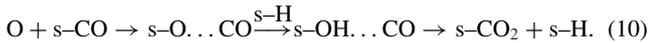
The s-CH<sub>3</sub>OH abundance is enhanced by several orders of magnitude until  $2 \times 10^6$  yr, where both models give similar abundances. This difference is due to the efficient formation mechanism of s-CH<sub>3</sub>OH through successive hydrogenation of s-C...H<sub>2</sub>O as described before. In contrast s-CH<sub>4</sub> is strongly decreased until  $5 \times 10^6$  yr. This trend can be explained by the difference in the s-CH abundance, s-CH<sub>4</sub> being produced by the hydrogenation of s-CH in both models. In the new network, s-CH is formed by one of the product channels of the reactions between atomic hydrogen s-H and complexes with atomic carbon (s-C...H<sub>2</sub>O, s-C...NH<sub>3</sub>, s-C...CO<sub>2</sub> etc, see Table A1 of Appendix A). The branching ratio producing s-CH for such channels have been set to 1 per cent (see Section 2.2.1). The consequence is that most of the carbon is then transferred into more complex species and the abundance of s-CH is much smaller compared to Model A, in which s-CH comes from the sticking of gas-phase CH. As a test, we have increased this branching ratio and the result is that the s-CH<sub>4</sub> increases until it produces the same amount of s-CH<sub>4</sub> as in Model A if the branching ratio is set to 100 per cent.

### 3.1.3 The CO<sub>2</sub> ice case

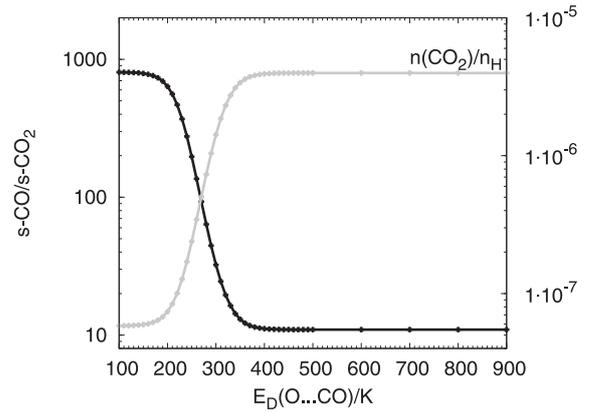
Carbon dioxide is one of the most abundant species observed in interstellar ices ranging into the tens of per cent with respect to the water ice abundance (see Öberg et al. 2011). Chemical models have difficulties to reproduce such large abundances of a species that need heavy species to diffuse on the cold interstellar grains before forming CO<sub>2</sub>. Indeed, three processes are typically cited for the formation of CO<sub>2</sub> on grain surfaces (see Garrod & Pauly 2011):



Reaction (7) is barrierless but s-HCO is quickly hydrogenated to form s-H<sub>2</sub>CO. Reaction (8) is typically assigned a small activation energy barrier but s-CO and s-OH need to be mobile on the grain surface, which is not the case at 10 K considering diffusion by thermal hopping only. Reaction (9) is thought to require a more substantial activation energy (i.e. 1000 K) but it happens to be the main formation path of CO<sub>2</sub> ice in Model A. Following Garrod & Pauly (2011) a new path is introduced in Model B:



The efficiency of this formation mechanism depends on the binding energy of the s-O...CO complex. In Model B, we have assumed a value of 258 K based on Goumans & Andersson (2010). This value is calculated at the MPWB1K and CCSD(T)/CBS levels, which are thought to describe weak interactions well. However, the calculations concern free CO and the binding value can be notably different for CO adsorbed on ice. To illustrate the effect of this assumption, we have varied this binding energy over the range 100–900 K. Fig. 6 presents the computed s-CO/s-CO<sub>2</sub> ratio as a function of  $E_D(\text{s-O} \dots \text{CO})$  for  $t = 10^6$  yr. The efficiency of the



**Figure 6.** Computed s-CO/s-CO<sub>2</sub> ratio (at  $10^6$  yr) and CO<sub>2</sub> abundance on the grain surface as a function of the binding energy of s-O...CO(K).

conversion of s-CO to s-CO<sub>2</sub> strongly decreases with the binding energy of the s-O...CO complex and reaches a plateau when  $E_D(\text{s-O} \dots \text{CO})$  is larger than 350 K. When the binding energy of s-O...CO is smaller than  $\approx 200$  K, the lifetime of the s-O...CO complex on the grain surface is too short due to thermal evaporation and the complex is destroyed before reacting (i.e. for the set of parameters chosen here). When  $E_D \approx 350$  K, the oxygen is strongly bound to the CO and the lifetime of the O...CO complex on the grain surface is sufficiently long to form efficiently s-CO<sub>2</sub> by the introduced pathway (s-CO/s-CO<sub>2</sub>  $\approx 10$ ). In term of grain coverage, when  $E_D(\text{s-O} \dots \text{CO}) \gtrsim 400$  K  $\sim 2$  monolayer of CO<sub>2</sub> ice are built on the grain surface.

## 3.2 Sensitivity to the model physical parameters

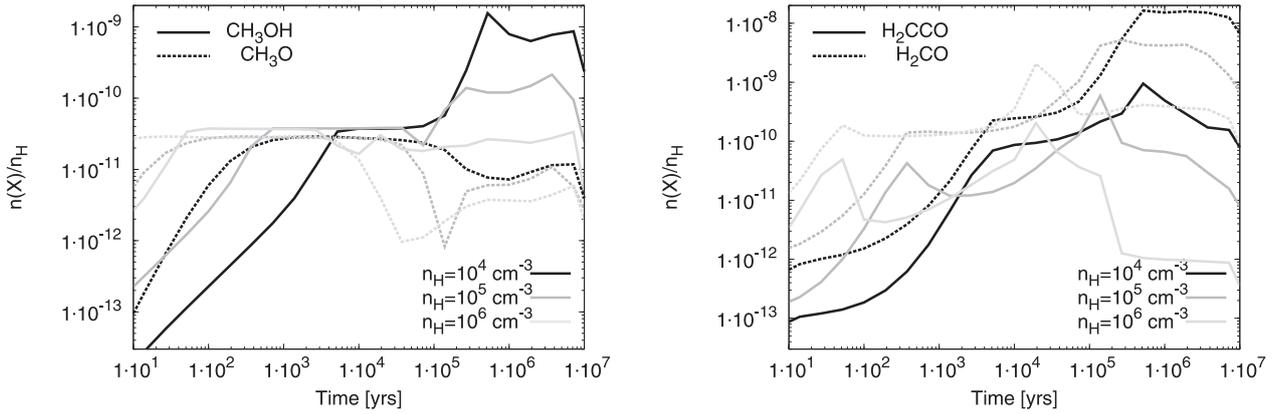
In this section, we study the sensitivity of our new model to the temperature, the cosmic ray ionization rate and the density.

### 3.2.1 Sensitivity to the temperature and the cosmic ray ionization rate

We have run Models A and B with a temperature of  $T = 8$  and 12 K (smaller and larger than in our nominal one) and for a cosmic ionization rate  $\zeta_{\text{H}_2} = 5.0 \times 10^{-18}$  and  $5.0 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$  (again smaller and larger than the nominal model). For each model, all the other input parameters are kept constant and equal to the standard ones defined in Tables 3 and 4.

With a lower temperature (8 K instead of 10 K), the abundances of methanol and the methoxy radical (CH<sub>3</sub>O) are lowered by a factor of  $\sim 10$  between  $t = 10^5$  and  $10^6$  yr in the gas phase. At this temperature, the diffusion of atomic hydrogen is much less efficient than in the  $T = 10$  K case. This result is independent of the new mechanisms that we have introduced. At a temperature of 12 K instead of 10 K, the species abundances are not significantly affected, very likely because the increase of the surface reactivity is counterbalanced by the increase in the evaporation of atomic hydrogen from the surface.

Varying the cosmic ionization rate has a significant impact on the computed abundances of all the studied species. In particular, an increase in this rate increases the formation of radicals at the surface of the grains by cosmic ray induced UV photodissociations and increases the evaporation of surface species through the stochastic heating of grains. In our case, this promotes the surface radical coverage and helps to desorb molecules into the gas phase. On



**Figure 7.** Abundance (with respect to  $n_{\text{H}}$ ) as a function of time of selected gas-phase species for Model B with  $n_{\text{H}} = 1.0 \times 10^4$ ,  $1.0 \times 10^5$  and  $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ .

average, the gas-phase abundance of the studied species is enhanced by a factor of  $\sim 2$ – $10$  between  $10^5$  and  $10^6$  yr when  $\zeta_{\text{H}_2}$  increases from  $5.0 \times 10^{-18}$  to  $5.0 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ . This result was however also obtained with the older chemical network (Model A).

### 3.2.2 Sensitivity to the density

We ran Models A and B for densities  $n_{\text{H}} = 1.0 \times 10^4$  and  $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ , in addition to the standard density of  $n_{\text{H}} = 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . All the other input parameters were kept constant and equal to the standard ones defined in Tables 3 and 4. Fig. 7 shows the abundances of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CCO}$  and  $\text{H}_2\text{CO}$  in the gas phase as a function of time for Model B and the three densities. In the gas phase, as well on the grain surface, the abundance of these species rise earlier. This is due to a larger depletion of species on to the grains and thus a greater production of COMs. However, in the gas phase, the abundance reach a plateau (similar for all densities) while the abundance on the grain surface is still increasing. This is due to the increase of the destruction by reactions with gas-phase atomic carbon (which is the main destruction path until carbon is in atomic form) with the density. This effect is only seen in Model B since with the introduced mechanisms the formation of COMs at early times is completely controlled by the abundance of gas-phase atomic carbon. At longer times ( $\leq 10^5$  yr), the abundances are larger when the density is smaller simply because the species tend to stay on the grains at larger densities.

### 3.3 Sensitivity to the reaction $\text{s-CO} + \text{s-H}$

The efficiency of the formation of methanol on the surface by hydrogenation of CO ice is highly debated and there is still no real consensus. Initially, Tielens & Hagen (1982) and Tielens & Allamandola (1987) proposed the following hydrogenation scheme from CO to  $\text{CH}_3\text{OH}$  (see Tielens & Charnley 1997):



Following this idea, several experimental studies of H-atom bombardment of CO ice were performed by different groups leading to conflicting results (Hiraoka et al. 2002; Watanabe & Kouchi 2002). Both,  $\text{H} + \text{CO}$  and  $\text{H} + \text{H}_2\text{CO}$  reactions, show notable barriers for reaction in the gas phase and this is very likely to be the case on grain surfaces. However, on grain surfaces, H is expected to undergo efficient quantum tunneling. Fuchs et al. (2009) found that

the discrepancy between these two groups was caused mainly by a difference in the H atom flux setting. They also found that the  $\text{s-CO} + \text{s-H}$  and  $\text{s-H}_2\text{CO} + \text{s-H}$  hydrogenation reactions proceed by a tunneling process with an energy barrier of  $390 \pm 40$  K and  $415 \pm 40$  K, respectively (experience performed with a 12 K interstellar ice analogue).

In order to test this methanol formation path against our new mechanism, we ran an additional model in which we switched off the reaction  $\text{s-CO} + \text{s-H}$  in our Model B (i.e. which is equivalent to making the assumption that the thickness of the barrier cannot be overcome by tunnelling). Fig. 8 shows the computed abundances of  $\text{s-CO}$ ,  $\text{s-HCO}$  and  $\text{s-CH}_3\text{OH}$  for Model B and the additional model where the Eley-rideal and complex induced reactions mechanisms were allowed and the  $\text{s-H} + \text{s-CO}$  reaction turned off (Model C). Before  $10^5$  yr, all computed abundances are similar in both models. After  $10^5$  yr, removing the hydrogenation of  $\text{s-CO}$  (Model C) increases strongly the abundance of  $\text{s-CO}$ . The abundance of  $\text{CH}_3\text{OH}$  in the gas phase and on the grain surfaces is not too affected until  $\sim 10^6$  yr. As a conclusion, the new formation path of  $\text{s-CH}_3\text{OH}$  that we have introduced is found to be the dominant one until  $\sim 10^6$  yr and is able to produce a large amount of methanol on grain surfaces and in the gas phase.

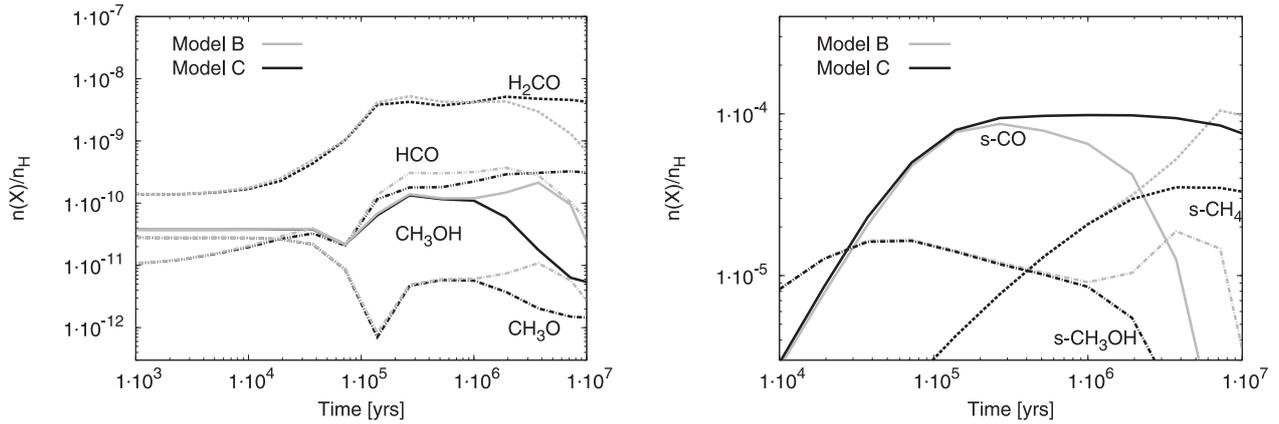
## 4 COMPARISON WITH OBSERVATIONS IN COLD DENSE CORES

To compare the modelling results with observations, we used the method described in Loison et al. (2014a). We have computed at each time step the mean distance of disagreement using the following formula:

$$D(t) = \frac{1}{N_{\text{obs}}} \sum_i |\log[n(X)_i(t)] - \log[n(X)_{\text{obs}}]|, \quad (11)$$

where  $n(X)_i(t)$  is the calculated abundance of species  $i$  and  $n(X)_{\text{obs}}$  the observed one.  $N_{\text{obs}}$  refers to the total number of observed species. With this method, the smaller the  $D$  value, the better the agreement between modelled and observed abundances.

In order to validate our introduced mechanism, we compared our modelling results with observations of the TMC-1 and L134N dark clouds for which many observational constraints are available (approximately 50 molecules for L134N and 60 for TMC-1 (see Agúndez & Wakelam 2013, for a review)). We ran models A and B with a density of  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , all the other parameters being equal to those of Tables 3 and 4. We found a similar level



**Figure 8.** Abundance (with respect to  $n_{\text{H}}$ ) as a function of time of selected gas phase and grain surface species for Models B and C. Models ran using standard parameters defined in Tables 3 and 4.

**Table 5.** Observed and computed fractional abundances of COMs in L1689b and B1-b dense cores.

	L1689b†	Model A	Model B	B1-b†	Model A	Model B
Density (in $\text{cm}^{-3}$ )		$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$		$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$
Time of best fit (in yr)		$2 \times 10^5$	$2 \times 10^5$		$5 \times 10^5$	$5 \times 10^5$
HCOOCH <sub>3</sub>	7.4(−10)	5.20(−14)	3.60(−13)	2.0(−11)	6.10(−14)	1.70(−13)
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	1.3(−10)	2.20(−13)	<b>2.35(−10)</b>	2.0(−11)	3.30(−14)	<b>5.50(−12)</b>
CH <sub>3</sub> CHO	1.7(−10)	1.89(−12)	<b>1.80(−10)</b>	1.0(−11)	3.40(−13)	<b>4.70(−12)</b>
H <sub>2</sub> CCO	2.0(−10)	<b>6.80(−10)</b>	<b>5.50(−10)</b>	1.3(−11)	2.00(−10)	1.40(−10)
CH <sub>3</sub> O	–	2.90(−12)	7.55(−12)	4.7(−12)	<b>8.30(−12)</b>	<b>1.20(−11)</b>
H <sub>2</sub> CO	1.3(−9)	1.60(−8)	1.05(−8)	4.0(−10)	1.05(−8)	8.50(−9)
CH <sub>3</sub> OH	–	1.00(−10)	3.10(−10)	3.1(−9)	2.15(−10)	2.40(−10)

*Notes.* Observed and calculated fractional abundances expressed in unit of  $n(X)/n(\text{H}_2)$ . †Observed fractional abundances are those listed in Vasyunin & Herbst (2013). Boldface indicates less than a factor of 4 disagreement between model and observations. Here, a(b) stands for  $a \times 10^b$ .

of agreement between Model A and Model B with a ‘best age’, using equation (11), of  $2 \times 10^6$  yr and  $1 \times 10^6$  yr for TMC-1 and L134N, respectively. At these times, and assuming that the observed abundances were reproduced by the model when the difference between the two was smaller than one order of magnitude, the fraction of reproduced molecule is  $\sim 60$  and  $\sim 70$  per cent for TMC-1 and L134N, respectively. The fact that both Models A and B produce similar agreements is due to the fact that the introduced mechanism does not greatly affect the molecules observed in these two clouds.

#### 4.1 COMs in the TMC-1 dark cloud

Using the data from the 8 to 50 GHz spectral survey of TMC-1 obtained with the 45 m Nobeyama Radio Telescope (Kaifu et al. 2004), we determined observational upper limits for CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> and HCOOCH<sub>3</sub>. For this, the published noise values for each individual line of the survey were interpolated to create a regular noise vector spanning the observed frequency range. We used the WEEDS package (Maret et al. 2011) to create synthetic LTE spectra with the following common characteristics: a FWHM linewidth of  $\Delta v = 0.5 \text{ km s}^{-1}$  and an excitation temperature of  $T_{\text{ex}} = 5 \text{ K}$ . The column density of each modelled species was varied until at least one of the modelled lines had a peak temperature larger than three times the local noise value. Along with a fixed  $N(\text{H}_2) = 10^{22} \text{ cm}^{-2}$  this defines the upper limit on the abundance of each species. We find that  $N(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/N(\text{H}_2) < 2 \times 10^{-9}$ ,  $N(\text{CH}_3\text{NH}_2)/N(\text{H}_2) < 5 \times 10^{-9}$  and  $N(\text{HCOOCH}_3)/N(\text{H}_2) < 1 \times 10^{-9}$ . The calculated abundances

of these species at the time of ‘best age’ (i.e. determined in the previous section) with Model B (using a density of  $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4$ ) gives  $n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/n(\text{H}_2) = 8.30 \times 10^{-12}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{NH}_2)/n(\text{H}_2) = 3.60 \times 10^{-10}$  and  $n(\text{HCOOCH}_3)/n(\text{H}_2) = 3.00 \times 10^{-13}$  which is far lower than the upper limits determined. These upper limits are therefore only poor constraints on the calculated COM abundances in this source.

In the next two sections, we focus on other dense cold sources where COMs have been observed.

#### 4.2 L1689b and B1-b cold dense cores

In Table 5, we reported the observed COM abundances in B1-b and L1689b from Bacmann et al. (2012) and Cernicharo et al. (2012), together with the modelled abundances at the ‘best age’. The modelled abundances have been obtained with Models A and B for a density of  $n_{\text{H}} = 1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . The ‘best age’ was obtained by computing the distance of disagreement as previously explained and using the molecules listed in Table 5. We found the ‘best age’ to be  $\sim 1.0 \times 10^5$  yr for L1689b and  $\sim 5.0 \times 10^5$  for B1-b.

At the time of best agreement and except for HCOOCH<sub>3</sub>, most of the computed abundances differ from observational abundances by less than a factor of  $\sim 10$  for all species when the Eley–Rideal mechanism and complex induced reactions are included (Model B). In the case of L1689b dense core, the observed abundances of CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHO and H<sub>2</sub>CCO are reproduced within a factor of 3, whereas H<sub>2</sub>CO is reproduced within a factor of 8. In the case of B1-b dense core, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>CHO are very well

**Table 6.** Observed and computed fractional abundance of COMs in L1544 pre-stellar core.

	L1544†	Model A	Model B
Density (in $\text{cm}^{-3}$ )		$4 \times 10^4$	$4 \times 10^4$
Time of best fit (in yr)		$3 \times 10^5$	$2 \times 10^5$
HCOOCH <sub>3</sub>	$\leq 1.5(-9)$	2.20(-13)	4.15(-12)
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	$\leq 2.0(-10)$	2.25(-13)	6.15(-11)
CH <sub>3</sub> CHO	1.0(-10)	4.15(-12)	<b>6.65(-11)</b>
HCOOH	1.0(-10)	<b>2.25(-10)</b>	<b>3.75(-10)</b>
H <sub>2</sub> CCO	1.0(-9)	<b>1.50(-9)</b>	<b>1.45(-9)</b>
CH <sub>3</sub> CCH	5.0(-9)	9.20(-10)	8.40(-10)
CH <sub>3</sub> O	$\leq 1.5(-10)$	6.90(-12)	3.40(-12)
CH <sub>3</sub> OH	6.0(-9)	4.65(-10)	3.60(-10)
H <sub>2</sub> O	3.0(-7)	<b>9.40(-8)</b>	<b>3.20(-7)</b>

Notes. Observed and calculated fractional abundances expressed in unit of  $n(X)/n(\text{H}_2)$ . †Fractional abundances are from Vastel et al. (2014). Boldface indicates less than a factor of 4 disagreement between model and observations. Here,  $a(b)$  stands for  $a \times 10^b$ .

reproduced (within a factor of 3). H<sub>2</sub>CCO and H<sub>2</sub>CO are overproduced by a factor of  $\sim 10$  and  $\sim 20$ , respectively, while CH<sub>3</sub>OH is underestimated by a factor of  $\sim 10$ . For both clouds, Model B reproduces the observed COM abundances much better. Despite the fact that the HCOOCH<sub>3</sub> abundance is larger in Model B than in Model A, we still underestimate the abundance compared to the observations.

### 4.3 The pre-stellar core L1544

Recently, Vastel et al. (2014) reported the detection of a number of COMs in the pre-stellar core L1544. They estimate, thanks to the methanol lines, that these COM emissions come from the border of the core, at a radius of  $\sim 8000$  au, where  $T \sim 10$  K and  $n_{\text{H}_2} \sim 2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ . In this region, Caselli et al. (2012) also revealed a large amount of water in the gas phase (i.e.  $n(\text{H}_2\text{O})/n_{\text{H}_2} \simeq 3.0 \times 10^{-7}$ ). The observed and computed abundances for Models A and B ( $n_{\text{H}}$  was set to  $4.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  and all the other input parameters equal to those defined in Tables 3 and 4) are reported in Table 6. The ‘best age’ was found to be  $\sim 3.0 \times 10^5$  yr in Model A and  $\sim 2.0 \times 10^5$  yr in Model B.

In this source also, the computed abundances show a reasonable agreement with the observed ones. In particular, the abundances of HCOOH, H<sub>2</sub>CCO, CH<sub>3</sub>CHO and H<sub>2</sub>O are very well reproduced (by less than a factor of 4 between the observed and the calculated abundances). However, we underestimate the abundance of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>CCH by a factor of  $\sim 17$  and  $\sim 6$ , respectively. Our model predicts an abundance of HCOOCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>O of  $4 \times 10^{-12}$ ,  $6 \times 10^{-11}$  and  $3 \times 10^{-12}$ , respectively.

It is very interesting to note that we do not need the photodesorption process, as suggested by the authors, to reproduce the observed COM and water abundances. In our case, the non-thermal desorption process is driven by a chemical desorption efficiency of 1 per cent. This value is found to be sufficient to reproduce the observed gas-phase abundances thanks to efficient COM and precursor formation on grain surfaces.

## 5 CONCLUSION

In this paper, we have studied the effect of the Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms of carbon atoms with the main ice components of dust grains on the formation of COMs in cold

dense regions. This study was achieved using our gas-grain chemical model NAUTILUS. We used a moderate value for the efficiency of the chemical desorption (i.e. we considered that  $\sim 1$  per cent of the newly formed species desorb) in agreement with recent experiments made by Minissale & Dulieu (2014). We also studied the effect of oxygen complexation on CO ice on the formation of CO<sub>2</sub> ices.

The main conclusions of this modelling study can be summarized as follows.

(1) The Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms are found to enhance considerably the abundance of the most complex COMs both in the gas phase and at the surface of grains. At the time of best agreement, we found that the gas-phase abundances of CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> and HCOOCH<sub>3</sub> are enhanced at least by a factor  $\sim 10$  up to  $\sim 100$  when the Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms were activated while the abundances of H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>CCO remains relatively constant. We find that using a moderate value of 1 per cent for the chemical desorption efficiency, the surface abundances of complex species are large enough to propagate to the gas-phase abundances. The observed and calculated abundances of COMs in the different environments studied here are, in most cases, in good agreement.

(2) During this efficient production of COMs on grain surfaces, a small fraction of intermediate radicals are injected into the gas phase. These intermediate radicals can then undergo gas-phase reactions and contribute to the formation of COMs in the gas phase. These contributions are found to be efficient at evolved ages (i.e. when the carbon is mostly in molecular form). However, in most cases, the grain surface formation paths are found to be the dominant ones.

(3) We introduced the complex s–O...CO for the formation of CO<sub>2</sub> ice on grain surfaces. We assumed a binding energy of the s–O...CO complex of 258 K based on Goumans & Andersson (2010). Using this value, the expected abundance of CO<sub>2</sub> ice is not achieved. This is due to the short lifetime of the s–O...CO complex on the grain surfaces (i.e. the complex is destroyed before reacting). We then studied the dependence of the CO/CO<sub>2</sub> ice ratios by varying the value of the binding energy of the s–O...CO complex. We find that a value of  $E_D \approx 400$  K is sufficient to have a significant fraction of CO<sub>2</sub> ice on the grain surfaces (i.e. s–CO/s–CO<sub>2</sub>  $\approx 10$ ).

(4) We observe that the main formation route to CH<sub>3</sub>O is controlled by the grain surface reactions s–C...H<sub>2</sub>O + s–H and s–H<sub>2</sub>CO + s–H. These channels are sufficient enough to reproduce the observed abundance of the methoxy radical. In our models, the proposed gas-phase formation route CH<sub>3</sub>OH + OH  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O + H<sub>2</sub>O made by Cernicharo et al. (2012) and Vasyunin & Herbst (2013) is inefficient compared to those mentioned above.

(5) The methanol formation route by successive hydrogenation of the s–C...H<sub>2</sub>O complex is found to be more competitive than the one usually proposed (i.e. by successive hydrogenation of s–CO) until  $\sim 10^6$  yr. The introduced reaction path is able to produce a large amount of grain surface and gas-phase methanol. However, in all our models, we still underestimate the gas-phase methanol abundance at least by a factor of  $\sim 10$  compared with the observations.

## ACKNOWLEDGEMENTS

MR, JCL, KMH, PG, FH and VW thanks the following funding agencies for their partial support of this work: the French CNRS/INSU programme PCMI and the ERC Starting Grant (3DICE, grant agreement 336474).

## REFERENCES

- Agúndez M., Wakelam V., 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8710
- Anicich V. G., 1993, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, 1469
- Arasa C., van Hemert M. C., van Dishoeck E. F., Kroes G. J., 2013, *J. Phys. Chem. A*, 117, 7064
- Atkinson R. et al., 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461
- Bacmann A., Taquet V., Faure A., Kahane C., Ceccarelli C., 2012, *A&A*, 541, L12
- Baulch D. L. et al., 2005, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, 757
- Bergeat A., Moisan S., MÅreau R., Loison J., 2009, *Chem. Phys. Lett.*, 480, 21
- Blake G. A., Sutton E. C., Masson C. R., Phillips T. G., 1987, *ApJ*, 315, 621
- Blitz M. A., Talbi D., Seakins P. W., Smith I. W. M., 2012, *J. Phys. Chem. A*, 116, 5877
- Bocherel P., Herbert L. B., Rowe B. R., Sims I. R., Smith I. W. M., Travers D., 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 3063
- Bottinelli S. et al., 2004, *ApJ*, 617, L69
- Bromley S. T., Goumans T. P. M., Herbst E., Jones A. P., Slater B., 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 18623
- Canosa A., Sims I. R., Travers D., Smith I. W. M., Rowe B. R., 1997, *A&A*, 323, 644
- Caselli P. et al., 2012, *ApJ*, 759, L37
- Cernicharo J., Marcelino N., Roueff E., Gerin M., Jiménez-Escobar A., Muñoz Caro G. M., 2012, *ApJ*, 759, L43
- Chang Y.-W., Wang N. S., 1995, *Chem. Phys.*, 200, 431
- Cohen N., Westberg K. R., 1991, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20
- Cummins S. E., Linke R. A., Thaddeus P., 1986, *ApJS*, 60, 819
- Cuppen H. M., Herbst E., 2007, *ApJ*, 668, 294
- Dede Y., Ozkan I., 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 2326
- Dibble T. S., Zeng Y., 2010, *Chem. Phys. Lett.*, 495, 170
- Dobe S., Berces T., Szilagyí I., 1991, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2331
- Fleurat-Lessard P., Rayez J.-C., Bergeat A., Loison J.-C., 2002, *Chem. Phys.*, 279, 87
- Friberg P., Hjalmarsen A., Madden S. C., Irvine W. M., 1988, *A&A*, 195, 281
- Fuchs G. W., Cuppen H. M., Ioppolo S., Romanzin C., Bisschop S. E., Andersson S., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2009, *A&A*, 505, 629
- Fulle D., Hamann H. F., Hippler H., Troe J., 1996, *J. Chem. Phys.*, 105, 983
- Garrod R. T., Herbst E., 2006, *A&A*, 457, 927
- Garrod R. T., Pauly T., 2011, *ApJ*, 735, 15
- Garrod R. T., Wakelam V., Herbst E., 2007, *A&A*, 467, 1103
- Glass G. P., Kumaran S. S., Michael J. V., 2000, *J. Phys. Chem. A*, 104, 8360
- Goumans T. P. M., 2011, *MNRAS*, 413, 2615
- Goumans T. P. M., Andersson S., 2010, *MNRAS*, 406, 2213
- Graedel T. E., Langer W. D., Frerking M. A., 1982, *ApJS*, 48, 321
- Grotheer H.-H., Riecktr G., Walter D., Just T., 1989, *Symp. (Int.) Combust.*, 22, 963
- Hama T., Watanabe N., 2013, *Chem. Rev.*, 113, 8783
- Harding L. B., 1983, *J. Phys. Chem.*, 87, 441
- Harding L. B., Guadagnini R., Schatz G. C., 1993, *J. Phys. Chem.*, 97, 5472
- Harding L. B., Klippenstein S. J., Georgievskii Y., 2005, *Proc. Combust. Inst.*, 30, 985
- Hasegawa T. I., Herbst E., 1993, *MNRAS*, 261, 83
- Hasegawa T. I., Herbst E., Leung C. M., 1992, *ApJS*, 82, 167
- Herbst E., van Dishoeck E. F., 2009, *ARA&A*, 47, 427
- Hickson K. M., Caubet P., Loison J.-C., 2013, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2843
- Hincelin U., Wakelam V., Hersant F., Guilloteau S., Loison J. C., Honvault P., Troe J., 2011, *A&A*, 530, A61
- Hincelin U., Chang Q., Herbst E., 2014, preprint ([arXiv:1410.7375](https://arxiv.org/abs/1410.7375))
- Hippler H., Viskolcz B., 2002, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 4663
- Hiraoka K., Sato T., Sato S., Sogoshi N., Yokoyama T., Takashima H., Kitagawa S., 2002, *ApJ*, 577, 265
- Hoyermann K., Nacke F., 1996, *Symp. (Int.) Combust*, 26, 505
- Hoyermann K., Loftfield N., Sievert R., Wagner H., 1981, *Symp. (Int.) Combust*, 18, 831
- Husain D., Ioannou A. X., 1999, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 129, 1
- Husain D., Kirsch L. J., 1971, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2025
- Husain D., Young A., 1975, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 71, 525
- Hwang D., Mebel A., Wang B., 1999, *Chem. Phys.*, 244, 143
- Jenkins E. B., 2009, *ApJ*, 700, 1299
- Jimnez E., Gilles M., Ravishankara A., 2003, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157, 237
- Johnson D. G., Blitz M. A., Seakins P. W., 2000, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2549
- Joshi A., Wang H., 2006, *Int. J. Chem. Kinetics*, 38, 57
- Kaifu N. et al., 2004, *PASJ*, 56, 69
- Kim G.-S., Nguyen T. L., Mebel A. M., Lin S. H., Nguyen M. T., 2003, *J. Phys. Chem. A*, 107, 1788
- Loison J.-C., Halvick P., Bergeat A., Hickson K. M., Wakelam V., 2012, *MNRAS*, 421, 1476
- Loison J.-C., Wakelam V., Hickson K. M., Bergeat A., Mereau R., 2014a, *MNRAS*, 437, 930
- Loison J.-C., Wakelam V., Hickson K. M., 2014b, *MNRAS*, 443, 398
- Maret S., Hily-Blant P., Pety J., Bardeau S., Reynier E., 2011, *A&A*, 526, A47
- Matthews H. E., Friberg P., Irvine W. M., 1985, *ApJ*, 290, 609
- Michael J. V., Nava D. F., Payne W. A., Stief L. J., 1979, *J. Chem. Phys.*, 70, 5222
- Minissale M., Dulieu F., 2014, *J. Chem. Phys.*, 141
- Moskaleva L. V., Lin M. C., 1998, *J. Phys. Chem. A*, 102, 4687
- Nguyen T., Xue B., Weston R., Barker J., Stanton J., 2012, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 1549
- Oehlers C., Wagner H. G., Ziemer H., Temps F., Dóbé S., 2000, *J. Phys. Chem. A*, 104, 10500
- Ozkan I., Dede Y., 2012, *Int. J. Quantum Chem.*, 112, 1165
- Reboussin L., Wakelam V., Guilloteau S., Hersant F., 2014, *MNRAS*, 440, 3557
- Röhrig M., Wagner H. G., 1994, *Symp. (Int.) Combust*, 25, 975
- Sayah N., Li X., Caballero J., Jackson W., 1988, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 45, 177
- Schreiner P. R., Reisenauer H. P., 2006, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 880
- Seetula J., Kalinowski I., Slagle I., Gutman D., 1994, *Chem. Phys. Lett.*, 224, 533
- Semenov D. et al., 2010, *A&A*, 522, A42
- Senosiain J. P., Klippenstein S. J., Miller J. A., 2006, *J. Phys. Chem. A*, 110, 5772
- Shannon R., Blitz M., Goddard A., Heard D., 2013, *Nature Chem.*, p. 745
- Song X., Hou H., Wang B., 2005, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3980
- Stief L. J., Nesbitt F. L., Payne W. A., Kuo S. C., Tao W., Klemm R. B., 1995, *J. Chem. Phys.*, 102, 5309
- Talbi D., Smith I. W. M., 2009, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 8477
- Talbi D., Chandler G., Rohl A., 2006, *Chem. Phys.*, 320, 214
- Tielens A. G. G. M., Allamandola L. J., 1987, in Hollenbach D. J., Thronson H. A., Jr, eds, *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 134 *Interstellar Processes*. Kluwer, Dordrecht, p. 397
- Tielens A. G. G. M., Charnley S. B., 1997, *Orig. Life Evol. Biosph.*, 27, 23
- Tielens A. G. G. M., Hagen W., 1982, *A&A*, 114, 245
- Tsang W., 1987, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 471
- Tsang W., Hampson R. F., 1986, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1087
- Vastel C., Ceccarelli C., Lefloch B., Bachiller R., 2014, *ApJ*, 795, L2
- Vasyunin A. I., Herbst E., 2013, *ApJ*, 769, 34
- Wakelam V., Herbst E., 2008, *ApJ*, 680, 371
- Wakelam V. et al., 2012, *ApJS*, 199, 21
- Wakelam V., Smith I. W. M., Loison J.-C., Talbi D., Klippenstein S. J., Bergeat A., Geppert W. D., Hickson K. M., 2013, preprint ([arXiv:1310.4350](https://arxiv.org/abs/1310.4350))

- Watanabe N., Kouchi A., 2002, *ApJ*, 571, L173  
 Woods P. M., Slater B., Raza Z., Viti S., Brown W. A., Burke D. J., 2013, *ApJ*, 777, 90  
 Xu S., Lin M., 2007, *Proc. Combust. Inst.*, 31, 159  
 Xu S., Zhu R. S., Lin M. C., 2006, *Int. J. Chem. Kinetics*, 38, 322  
 Yang Y., Zhang W., Pei S., Shao J., Huang W., Gao X., 2005, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 725, 133  
 Yetter R. A., Rabitz H., Dryer F. L., Maki R. G., Klemm R. B., 1989, *J. Chem. Phys.*, 91, 4088  
 Yu H.-G., Francisco J. S., 2008, *J. Chem. Phys.*, 128, 244315  
 Yu H.-G., Muckerman J. T., Francisco J. S., 2007, *J. Chem. Phys.*, 127, 094302  
 Yu T., Yang D. L., Lin M. C., 1993, *Int. J. Chem. Kinetics*, 25, 1053  
 Zabarnick S., Fleming J., Lin M., 1988, *Symp. (Int.) Combust.*, 21, 713  
 Öberg K. I., Bottinelli S., Jørgensen J. K., van Dishoeck E. F., 2010, *ApJ*, 716, 825  
 Öberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., van den Broek S., van Dishoeck E. F., Bottinelli S., Blake G. A., Evans N. J., II, 2011, *ApJ*, 740, 109

## APPENDIX A: REACTIONS ADDED TO THE NETWORK

**Table A1.** Grain chemistry.

Reaction	Barrier (K)	Branching ratios	Comments
Eley–Rideal and complex induced reaction mechanisms			
C + s-H <sub>2</sub> O → s-C...H <sub>2</sub> O	0		Ab initio calculations
C + s-CO <sub>2</sub> → s-C...CO <sub>2</sub>	0		M06-2X/cc-pVTZ
C + s-NH <sub>3</sub> → s-C...NH <sub>3</sub>	0		Ab initio calculations
C + s-CH <sub>4</sub> → s-C...CH <sub>4</sub>	0		Ab initio calculations
C + s-CH <sub>3</sub> OH → s-C...CH <sub>3</sub> OH	0		Ab initio calculations
CH + s-H <sub>2</sub> O → s-CH...H <sub>2</sub> O	0		Ab initio calculations
CH + s-CO <sub>2</sub> → s-CH...CO <sub>2</sub>	0		Ab initio calculations
CH + s-NH <sub>3</sub> → s-CH...NH <sub>3</sub>	0		Blitz et al. (2012)
CH + s-CH <sub>3</sub> OH → s-CH...CH <sub>3</sub> OH	0		Ab initio calculations
O + s-CO → s-O...CO	0		Goumans & Andersson (2010); Talbi et al. (2006)
C + s-CO → s-CCO	0		Ab initio calculations
C + s-H <sub>2</sub> → s-CH <sub>2</sub>	0		Husain & Kirsch (1971); Husain & Young (1975) Harding (1983); Harding et al. (1993)
C + s-H <sub>2</sub> CO → s-H <sub>2</sub> CCO	0		Husain & Ioannou (1999)
Grain surface reactions			
s-C...H <sub>2</sub> O + s-H → s-CH <sub>2</sub> OH	0	49 per cent	
→ s-CH <sub>3</sub> O	0	49 per cent	
→ s-CH...H <sub>2</sub> O	0	1 per cent	
→ CH + s-H <sub>2</sub> O	0	1 per cent	
s-C...NH <sub>3</sub> + s-H → s-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0	98 per cent	
→ s-CH...NH <sub>3</sub>	0	1 per cent	
→ CH + s-NH <sub>3</sub>	0	1 per cent	
s-C...CO <sub>2</sub> + s-H → s-HC(O)CO	0	0 per cent	
→ s-HCO + s-CO	0	98 per cent	
→ s-CH...CO <sub>2</sub>	0	1 per cent	
→ CH + s-CO <sub>2</sub>	0	1 per cent	
s-C...CH <sub>4</sub> + s-H → s-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0		Fleurat-Lessard et al. (2002)
s-C...CH <sub>3</sub> OH + s-H → s-CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	0	89 per cent	
→ s-CH...CH <sub>3</sub> OH	0	10 per cent	
→ CH + s-CH <sub>3</sub> OH	0	1 per cent	
s-CH...H <sub>2</sub> O + s-H → s-CH <sub>2</sub> + s-H <sub>2</sub> O	0		Ab initio calculations
s-CH...CO <sub>2</sub> + s-H → s-CH <sub>2</sub> ...CO <sub>2</sub>	0		
s-CH <sub>2</sub> ...CO <sub>2</sub> + s-H → s-CH <sub>3</sub> ...CO <sub>2</sub>	0		
s-CH <sub>3</sub> ...CO <sub>2</sub> + s-H → s-CH <sub>4</sub> ...CO <sub>2</sub>	0		
s-CH...NH <sub>3</sub> + s-H → s-CH <sub>2</sub> + s-NH <sub>3</sub>	0		
s-CH...CH <sub>3</sub> OH + s-H → s-CH <sub>2</sub> + s-CH <sub>3</sub> OH	0		
s-O...CO + s-H → s-HOCO	0	19 per cent	Yu & Francisco (2008); Dibble & Zeng (2010)
→ s-CO <sub>2</sub> + s-H	0	60 per cent	Yu & Francisco (2008); Dibble & Zeng (2010)
→ s-OH + s-CO	0	20 per cent	Yu & Francisco (2008); Dibble & Zeng (2010)
→ OH + s-CO	0	1 per cent	
s-CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> + s-H → s-CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0		Dimethyl ether formation
s-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + s-H → s-CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0		Ab initio calculations
s-C...NH <sub>3</sub> + s-N → s-HCN + s-NH <sub>2</sub>	0		Talbi & Smith (2009)

**Table A1.** – *continued*

Reaction	Barrier (K)	Branching ratios	Comments
s-HC(O)CO + s-H → s-HC(O)CHO	0		Glyoxal formation
s-CCO + s-H → s-HCCO	0		
s-HCCO + s-H → s-H <sub>2</sub> CCO	0		
s-H <sub>2</sub> CCO + s-H → s-CH <sub>3</sub> CO	1720		Michael et al. (1979)
s-CH <sub>3</sub> CO + s-H → s-CH <sub>3</sub> CHO	0		
s-CH <sub>3</sub> CO + s-CH <sub>3</sub> → s-CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	0		Acetone formation
s-HOCO + s-H → s-HCOOH	0	10 per cent	Yu & Francisco (2008); Dibble & Zeng (2010)
→ s-CO <sub>2</sub> + s-H <sub>2</sub>	0	70 per cent	Yu & Francisco (2008); Dibble & Zeng (2010)
→ s-H <sub>2</sub> O + s-CO	0	20 per cent	Yu & Francisco (2008); Dibble & Zeng (2010)
s-HOCO + s-N → s-OH + s-OCN	0	50 per cent	Dibble & Zeng (2010)
→ s-NH + s-CO <sub>2</sub>	0	50 per cent	Dibble & Zeng (2010)
s-HOCO + s-O → s-OH + s-CO <sub>2</sub>	0		Yu, Muckerman & Francisco (2007)
s-OH + s-CO → s-HOCO	150		Fulle et al. (1996)
→ s-CO <sub>2</sub> + s-H	150		Fulle et al. (1996)
s-H <sub>2</sub> CO + s-H → s-CH <sub>3</sub> O	2400		Hippler & Viskolcz (2002)
→ s-CH <sub>2</sub> OH	5400		Hippler & Viskolcz (2002)
→ s-HCO + s-H <sub>2</sub>	1740		Oehlers et al. (2000)
s-CH <sub>3</sub> O + s-H → s-CH <sub>3</sub> OH	0		
s-O + s-CH <sub>3</sub> → s-CH <sub>3</sub> O	0		
s-CH <sub>3</sub> + s-CH <sub>3</sub> O → s-CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	0		
s-HCO + s-CH <sub>3</sub> O → s-HCOOCH <sub>3</sub>	0		

**Table A2.** Gas-phase reactions (temperature range is 10–300 K).

Reaction	$\alpha^a$	$\beta^a$	$\gamma^a$	$F_0^b$	$g^c$	Form. <sup>d</sup>	Comments
H + CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> NH + H <sub>2</sub>	3.0(–12)	0	0	3	0	1	Equal to H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
→ CH <sub>3</sub> + NH <sub>2</sub>	1.07(–10)	0	0	3	0		
O + CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> NH + H <sub>2</sub>	1.0(–11)	0	0	2	0	1	/ O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Harding, Klippenstein & Georgievskii (2005)
→ H <sub>2</sub> CO + NH <sub>2</sub>	1.0(–10)	0	0	2	0		/ O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Tsang & Hampson (1986)
C + CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub>	3.0(–10)	0	0	3	0	1	k / C + alkenes and products from Moskaleva & Lin (1998)
N + CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> NH + NH	4.0(–11)	0.17	0	2	7	1	/ N + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Stief et al. (1995); Yang et al. (2005)
→ HCN + NH <sub>3</sub>	6.0(–11)	0.17	0	3	21		
H + CH <sub>2</sub> OH → H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	1.0(–11)	0	0	2	0	1	Tsang (1987)
→ CH <sub>3</sub> + OH	1.6(–10)	0	0	2	0		Tsang (1987)
O + CH <sub>2</sub> OH → H <sub>2</sub> CO + OH	1.0(–10)	0	0	2	0	1	Seetula et al. (1994); Grotheer et al. (1989)
C + CH <sub>2</sub> OH → CH <sub>3</sub> + CO	3.0(–10)	0	0	3	0	1	k / C + alkenes and products from Senosiain, Klippenstein & Miller (2006)
N + CH <sub>2</sub> OH → H <sub>2</sub> CO + NH	4.0(–11)	0.17	0	2	7	1	/ N + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Stief et al. (1995); Yang et al. (2005)
→ HCN + H <sub>2</sub> O	6.0(–11)	0.17	0	3	21		
H + CH <sub>3</sub> O → H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	3.0(–11)	0	0	1.6	100	1	Hoyermann et al. (1981), Dobe, Berces & Szilagy (1991)
→ CH <sub>3</sub> + OH	3.0(–12)	0	0	1.6	100		
O + CH <sub>3</sub> O → H <sub>2</sub> CO + OH	6.0(–12)	0	0	1.8	100	1	Hoyermann et al. (1981); Dobe et al. (1991)
→ CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	1.9(–12)	0	0	1.8	100		
C + CH <sub>3</sub> O → CH <sub>3</sub> + CO	3.0(–10)	0	0	3	0	1	k / C + alkenes and products from Senosiain et al. (2006)
N + CH <sub>3</sub> O → H <sub>2</sub> CO + NH	1.0(–11)	0.17	0	2	7		/ N + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Stief et al. (1995); Yang et al. (2005)
→ CH <sub>3</sub> + NO	3.0(–11)	0.17	0	3	21	1	
CN + CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> O + HCN	6.0(–11)	0	0	3	0	1	Sayah et al. (1988)
→ CH <sub>2</sub> OH + HCN	6.0(–11)	0	0	3	0		Sayah et al. (1988)
OH + CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> O + H <sub>2</sub> O	6.0(–13)	–1.2	0	2	10	1	Shannon et al. (2013)
→ CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	3.1(–12)	0	360	1.8	100		Atkinson et al. (2004)
CH + CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> CO	2.5(–10)	0	0	1.6	10	1	Rate constant from Johnson, Blitz & Seakins (2000)
C + H <sub>2</sub> CO → CH <sub>2</sub> + CO	3.0(–10)	0	0	1.8	0	1	Husain & Ioannou (1999)
CH + H <sub>2</sub> CO → CH <sub>3</sub> + CO	4.0(–10)	0	0	1.8	10	1	Zabarnick, Fleming & Lin (1988)
CN + H <sub>2</sub> CO → HCN + HCO	1.0(–11)	–0.4	0	3	100	1	Yu, Yang & Lin (1993); Chang & Wang (1995) assuming submerged barrier by comparison with CN + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
OH + H <sub>2</sub> CO → H <sub>2</sub> O + HCO	1.0(–11)	–0.6	0	2	10	1	Xu et al. (2006)
C + CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.0(–10)	0	0	3	100	1	/ C + CH <sub>3</sub> OH
H + CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + CH <sub>3</sub>	3.0(–11)	0	0	2	100	1	/ H + CH <sub>2</sub> OH
O + CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> → HCOOCH <sub>3</sub> + H	2.56(–10)	0.15	0	1.6	10	1	Hoyermann & Nacke (1996), Song, Hou & Wang (2005)

Table A2. – continued

Reaction	$\alpha^a$	$\beta^a$	$\gamma^a$	$F_0^b$	$g^c$	Form. <sup>d</sup>	Comments
N + CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + H <sub>2</sub> CN	3.0(−11)	0	0	3	10	1	/ N + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Stief et al. (1995); Yang et al. (2005)
C + CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.0(−10)	0	0	3	10	1	Capture rate constant, various products possible
C + HCOOCH <sub>3</sub> → 2xCO + H + CH <sub>3</sub>	3.0(−10)	0	0	3	100	1	Capture rate constant, various products possible but CO is very likely produced
H + HCCO → CH <sub>2</sub> + CO	1.7(−10)	0	0	1.6	0	1	Glass, Kumaran & Michael (2000), Baulch et al. (2005)
C + HCCO → C <sub>2</sub> H + CO	2.0(−10)	0	0	3	0	1	Estimation
O + HCCO → H + CO + CO	1.6(−10)	0	0	1.6	0	1	Baulch et al. (2005)
N + HCCO → HCN + CO	6.0(−11)	0	0	3	10	1	Estimation, part of the HCN lead to
							HNC considering the available energy
C + CH <sub>2</sub> CO → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CO	3.0(−10)	0	0	3	0	1	
C + CH <sub>3</sub> CHO → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO	3.0(−10)	0	0	1.8	0	1	Husain & Ioannou (1999)
HCCO + H <sub>3</sub> <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> CCO <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	1.0	3.1(−9)	2.8	3	0	2	Capture rate, this work
HCCO + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> CCO <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	1.0	1.4(−9)	2.8	3	0	2	Capture rate, this work
HCCO + HCO <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> CCO <sup>+</sup> + CO	1.0	1.3(−9)	2.8	3	0	2	Capture rate, this work
HCCO + N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> CCO <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	1.0	1.3(−9)	2.8	3	0	2	Capture rate, this work
H <sub>2</sub> CCO <sup>+</sup> + H → CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + CO	1.0	1.94(−9)	0.0	3	0	3	Capture rate, this work
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + CO → HCO <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub>	1.0	7.6(−10)	0.28	2	0	3	Anicich (1993)

Notes. <sup>a</sup> $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are the parameters used to compute the rate of the reaction.

<sup>b</sup> $F_0$  is an uncertainty parameter.

<sup>c</sup> $g$  is used to parametrize a possible temperature-dependence of the uncertainty  $F_0$ .

<sup>d</sup>Formula to compute the temperature-dependent rate coefficient: 1:  $k(T_{\text{gas}})_{\text{Kooij}} = \alpha(T_{\text{gas}}/300)^\beta e^{-\gamma/T_{\text{gas}}}$ , 2:  $k(T_{\text{gas}})_{\text{Ionpol1}} = \alpha\beta(0.62 + 0.4767\gamma(300/T_{\text{gas}})^{0.5})$   
3:  $k(T_{\text{gas}})_{\text{Ionpol2}} = \alpha\beta(1.0 + 0.0967\gamma(300/T_{\text{gas}})^{0.5} + (\gamma^2/10.526)(300/T_{\text{gas}}))$  (see Wakelam et al. 2012, for more information).

This paper has been typeset from a  $\text{\LaTeX}$  file prepared by the author.

# BIBLIOGRAPHIE

- Agúndez, M. and Wakelam, V. (2013). Chemistry of Dark Clouds : Databases, Networks, and Models. *Chemical Reviews*, 113 :8710–8737.
- Al-Halabi, A. and van Dishoeck, E. F. (2007). Hydrogen adsorption and diffusion on amorphous solid water ice. *MNRAS*, 382 :1648–1656.
- Andersson, S. and van Dishoeck, E. F. (2008). Photodesorption of water ice. A molecular dynamics study. *A&A*, 491 :907–916.
- Bacmann, A., Taquet, V., Faure, A., Kahane, C., and Ceccarelli, C. (2012). Detection of complex organic molecules in a prestellar core : a new challenge for astrochemical models. *A&A*, 541 :L12.
- Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr Chairman, J. A., Troe, J., and Watson, R. T. (1984). Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry : Supplement II. CODATA Task Group on Gas Phase Chemical Kinetics. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13 :1259–1380.
- Bertin, M., Fayolle, E. C., Romanzin, C., Öberg, K. I., Michaut, X., Moudens, A., Philippe, L., Jeseck, P., Linnartz, H., and Fillion, J.-H. (2012). UV photodesorption of interstellar CO ice analogues : from subsurface excitation to surface desorption. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 14 :9929.
- Bertin, M., Fayolle, E. C., Romanzin, C., Poderoso, H. A. M., Michaut, X., Philippe, L., Jeseck, P., Öberg, K. I., Linnartz, H., and Fillion, J.-H. (2013). Indirect Ultraviolet Photodesorption from CO :N<sub>2</sub> Binary Ices - an Efficient Grain-gas Process. *ApJ*, 779 :120.
- Bertin, M., Romanzin, C., Doronin, M., Philippe, L., Jeseck, P., Ligterink, N., Linnartz, H., Michaut, X., and Fillion, J.-H. (2016). UV Photodesorption of Methanol in Pure and CO-rich Ices : Desorption Rates of the Intact Molecule and of the Photofragments. *ApJL*, 817 :L12.
- Biham, O., Furman, I., Pirronello, V., and Vidali, G. (2001). Master Equation for Hydrogen Recombination on Grain Surfaces. *ApJ*, 553 :595–603.
- Bonnell, I. A., Dobbs, C. L., and Smith, R. J. (2013). Shocks, cooling and the origin of star formation rates in spiral galaxies. *MNRAS*, 430 :1790–1800.

- Boogert, A. A., Gerakines, P. A., and Whittet, D. C. (2015). Observations of the icy universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 53(1) :541–581.
- Caselli, P., Hasegawa, T. I., and Herbst, E. (1998). A Proposed Modification of the Rate Equations for Reactions on Grain Surfaces. *ApJ*, 495 :309–316.
- Cernicharo, J., Marcelino, N., Roueff, E., Gerin, M., Jiménez-Escobar, A., and Muñoz Caro, G. M. (2012). Discovery of the Methoxy Radical, CH<sub>3</sub>O, toward B1 : Dust Grain and Gas-phase Chemistry in Cold Dark Clouds. *ApJL*, 759 :L43.
- Chaabouni, H., Bergeron, H., Baouche, S., Dulieu, F., Matar, E., Congiu, E., Gavilan, L., and Lemaire, J. L. (2012). Sticking coefficient of hydrogen and deuterium on silicates under interstellar conditions. *A&A*, 538 :A128.
- Chang, Q., Cuppen, H. M., and Herbst, E. (2005). Continuous-time random-walk simulation of H<sub>2</sub> formation on interstellar grains. *A&A*, 434 :599–611.
- Chang, Q., Cuppen, H. M., and Herbst, E. (2007). Gas-grain chemistry in cold interstellar cloud cores with a microscopic Monte Carlo approach to surface chemistry. *A&A*, 469 :973–983.
- Chang, Q. and Herbst, E. (2014). Interstellar Simulations Using a Unified Microscopic-Macroscopic Monte Carlo Model with a Full Gas-Grain Network Including Bulk Diffusion in Ice Mantles. *ApJ*, 787 :135.
- Chuang, K.-J., Fedoseev, G., Ioppolo, S., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H. (2016). H-atom addition and abstraction reactions in mixed CO, H<sub>2</sub>CO and CH<sub>3</sub>OH ices - an extended view on complex organic molecule formation. *MNRAS*, 455 :1702–1712.
- Cravens, T. E., Victor, G. A., and Dalgarno, A. (1975). The absorption of energetic electrons by molecular hydrogen gas. *Planet. Space Sci.*, 23 :1059–1070.
- Crutcher, R. M., Wandelt, B., Heiles, C., Falgarone, E., and Troland, T. H. (2010). Magnetic Fields in Interstellar Clouds from Zeeman Observations : Inference of Total Field Strengths by Bayesian Analysis. *ApJ*, 725 :466–479.
- Cuppen, H. M. and Herbst, E. (2005). Monte Carlo simulations of H<sub>2</sub> formation on grains of varying surface roughness. *MNRAS*, 361 :565–576.
- Cuppen, H. M. and Herbst, E. (2007). Simulation of the Formation and Morphology of Ice Mantles on Interstellar Grains. *ApJ*, 668 :294–309.
- Cuppen, H. M., Karssemeijer, L. J., and Lamberts, T. (2013). The Kinetic Monte Carlo Method as a Way To Solve the Master Equation for Interstellar Grain Chemistry. *Chemical Reviews*, 113 :8840–8871.

- 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., Langer, W. D., and Velusamy, T. (2001). Small-Scale Abundance Variations in TMC-1 : Dynamics and Hydrocarbon Chemistry. *ApJ*, 558 :693–701.
- Draine, B. T. (1978). Photoelectric heating of interstellar gas. *ApJS*, 36 :595–619.
- Draine, B. T. (2011). *Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium*.
- Draine, B. T. and Lee, H. M. (1984). Optical properties of interstellar graphite and silicate grains. *ApJ*, 285 :89–108.
- Draine, B. T. and Li, A. (2007). Infrared Emission from Interstellar Dust. IV. The Silicate-Graphite-PAH Model in the Post-Spitzer Era. *ApJ*, 657 :810–837.
- Enrique-Romero, J., Rimola, A., Ceccarelli, C., and Balucani, N. (2016). The (impossible?) formation of acetaldehyde on the grain surfaces : insights from quantum chemical calculations. *MNRAS*, 459 :L6–L10.
- Fayolle, E. C., Bertin, M., Romanzin, C., Michaut, X., Öberg, K. I., Linnartz, H., and Fillion, J.-H. (2011a). CO Ice Photodesorption : A Wavelength-dependent Study. *ApJL*, 739 :L36.
- Fayolle, E. C., Bertin, M., Romanzin, C., Poderoso, H. A. M., Philippe, L., Michaut, X., Jeseck, P., Linnartz, H., Öberg, K. I., and Fillion, J.-H. (2013). Wavelength-dependent UV photodesorption of pure N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> ices. *A&A*, 556 :A122.
- Fayolle, E. C., Öberg, K. I., Cuppen, H. M., Visser, R., and Linnartz, H. (2011b). Laboratory H<sub>2</sub>O :CO<sub>2</sub> ice desorption data : entrapment dependencies and its parameterization with an extended three-phase model. *A&A*, 529 :A74.
- Fuchs, G. W., Cuppen, H. M., Ioppolo, S., Romanzin, C., Bisschop, S. E., Andersson, S., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H. (2009). Hydrogenation reactions in interstellar CO ice analogues. A combined experimental/theoretical approach. *A&A*, 505 :629–639.
- Fulle, D., Hamann, H. F., Hippler, H., and Troe, J. (1996). High pressure range of addition reactions of HO. II. Temperature and pressure dependence of the reaction HO+COHOCOHO+CO<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 105(3) :983–1000.
- Garrod, R. T. (2008). A new modified-rate approach for gas-grain chemical simulations. *A&A*, 491 :239–251.
- Garrod, R. T. (2013). A Three-phase Chemical Model of Hot Cores : The Formation of Glycine. *ApJ*, 765 :60.

- 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. and Pauly, T. (2011). On the Formation of CO<sub>2</sub> and Other Interstellar Ices. *ApJ*, 735 :15.
- 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.
- Gerin, M., Neufeld, D. A., and Goicoechea, J. R. (2016). Interstellar Hydrides. *ArXiv e-prints*.
- Gerin, M., Ruaud, M., Goicoechea, J. R., Gusdorf, A., Godard, B., de Luca, M., Falgarone, E., Goldsmith, P., Lis, D. C., Menten, K. M., Neufeld, D., Phillips, T. G., and Liszt, H. (2015). [C II] absorption and emission in the diffuse interstellar medium across the Galactic plane. *A&A*, 573 :A30.
- Ghesquière, P., Mineva, T., Talbi, D., Theulé, P., Noble, J. A., and Chiavassa, T. (2015). Diffusion of molecules in the bulk of a low density amorphous ice from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 17 :11455–11468.
- Gillespie, D. T. (1976). A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions. *Journal of Computational Physics*, 22 :403–434.
- Godard, B., Falgarone, E., and Pineau des Forêts, G. (2014). Chemical probes of turbulence in the diffuse medium : the TDR model. *A&A*, 570 :A27.
- Goldsmith, P. F. (2013). Diffuse Molecular Cloud Densities from UV Measurements of CO Absorption. *ApJ*, 774 :134.
- Goumans, T. P. M. and Andersson, S. (2010). Tunnelling in the O + CO reaction. *MNRAS*, 406 :2213–2217.
- Graedel, T. E., Langer, W. D., and Frerking, M. A. (1982). The kinetic chemistry of dense interstellar clouds. *ApJS*, 48 :321–368.
- Guzmán, V. V., Goicoechea, J. R., Pety, J., Gratier, P., Gerin, M., Roueff, E., Le Petit, F., Le Bourlot, J., and Faure, A. (2013). The IRAM-30 m line survey of the Horsehead PDR. IV. Comparative chemistry of H<sub>2</sub>CO and CH<sub>3</sub>OH. *A&A*, 560 :A73.
- Habing, H. J. (1968). The interstellar radiation density between 912 Å and 2400 Å. *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 19 :421.
- Hama, T., Kuwahata, K., Watanabe, N., Kouchi, A., Kimura, Y., Chigai, T., and Pirronello, V. (2012). The Mechanism of Surface Diffusion of H and D Atoms on Amorphous Solid Water : Existence of Various Potential Sites. *ApJ*, 757 :185.

- Hasegawa, T. I. and Herbst, E. (1993a). New gas-grain chemical models of quiescent dense interstellar clouds - The effects of H<sub>2</sub> tunnelling reactions and cosmic ray induced desorption. *MNRAS*, 261 :83–102.
- Hasegawa, T. I. and Herbst, E. (1993b). Three-Phase Chemical Models of Dense Interstellar Clouds - Gas Dust Particle Mantles and Dust Particle Surfaces. *MNRAS*, 263 :589.
- 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.
- Herbst, E. (2006). Astrochemistry and Star Formation : Successes and Challenges. In Roeser, S., editor, *Reviews in Modern Astronomy*, volume 19 of *Reviews in Modern Astronomy*, page 167.
- 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. *ARAAS*, 47 :427–480.
- Hincelin, U., Wakelam, V., Hersant, F., Guilloteau, S., Loison, J. C., Honvault, P., and Troe, J. (2011). Oxygen depletion in dense molecular clouds : a clue to a low O<sub>2</sub> abundance? *A&A*, 530 :A61.
- Hiraoka, K., Sato, T., Sato, S., Sogoshi, N., Yokoyama, T., Takashima, H., and Kitagawa, S. (2002). Formation of Formaldehyde by the Tunneling Reaction of H with Solid CO at 10 K Revisited. *ApJ*, 577 :265–270.
- Hollenbach, D. J., Takahashi, T., and Tielens, A. G. G. M. (1991). Low-density photodissociation regions. *ApJ*, 377 :192–209.
- Indriolo, N. and McCall, B. J. (2012). Investigating the Cosmic-Ray Ionization Rate in the Galactic Diffuse Interstellar Medium through Observations of H<sup>+</sup><sub>3</sub>. *ApJ*, 745 :91.
- Indriolo, N., Neufeld, D. A., Gerin, M., Schilke, P., Benz, A. O., Winkel, B., Menten, K. M., Chambers, E. T., Black, J. H., Bruderer, S., Falgarone, E., Godard, B., Goicoechea, J. R., Gupta, H., Lis, D. C., Ossenkopf, V., Persson, C. M., Sonnentrucker, P., van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., Wolfire, M. G., and Wyrowski, F. (2015). Herschel Survey of Galactic OH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> : Probing the Molecular Hydrogen Fraction and Cosmic-Ray Ionization Rate. *ApJ*, 800 :40.
- Jenkins, E. B. (2009). A Unified Representation of Gas-Phase Element Depletions in the Interstellar Medium. *ApJ*, 700 :1299–1348.
- Jenkins, E. B. and Tripp, T. M. (2011). The Distribution of Thermal Pressures in the Diffuse, Cold Neutral Medium of Our Galaxy. II. An Expanded Survey of Interstellar C I Fine-structure Excitations. *ApJ*, 734 :65.

- Kalvāns, J. and Shmield, I. (2010). Subsurface chemistry of mantles of interstellar dust grains in dark molecular cores. *A&A*, 521 :A37.
- Karssemeijer, L. J. and Cuppen, H. M. (2014). Diffusion-desorption ratio of adsorbed CO and CO<sub>2</sub> on water ice. *A&A*, 569 :A107.
- Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., and Vidali, G. (1999). Molecular Hydrogen Formation on Astrophysically Relevant Surfaces. *ApJ*, 522 :305–312.
- Le Petit, F., Nehmé, C., Le Bourlot, J., and Roueff, E. (2006). A Model for Atomic and Molecular Interstellar Gas : The Meudon PDR Code. *ApJS*, 164 :506–529.
- Lee, H.-H., Herbst, E., Pineau des Forets, G., Roueff, E., and Le Bourlot, J. (1996). Photodissociation of H<sub>2</sub> and CO and time dependent chemistry in inhomogeneous interstellar clouds. *A&A*, 311 :690–707.
- Leger, A., Jura, M., and Omont, A. (1985). Desorption from interstellar grains. *A&A*, 144 :147–160.
- Lequeux, J. (2005). *The Interstellar Medium*.
- Li, X., Heays, A. N., Visser, R., Ubachs, W., Lewis, B. R., Gibson, S. T., and van Dishoeck, E. F. (2013). Photodissociation of interstellar N<sub>2</sub>. *A&A*, 555 :A14.
- Lodders, K. (2003). Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *ApJ*, 591 :1220–1247.
- Matar, E., Bergeron, H., Dulieu, F., Chaabouni, H., Accolla, M., and Lemaire, J. L. (2010). Gas temperature dependent sticking of hydrogen on cold amorphous water ice surfaces of interstellar interest. *J. Chem. Phys.*, 133(10) :104507.
- Mathis, J. S., Mezger, P. G., and Panagia, N. (1983). Interstellar radiation field and dust temperatures in the diffuse interstellar matter and in giant molecular clouds. *A&A*, 128 :212–229.
- McCall, B. J. (2001). *Spectroscopy of trihydrogen(+) in laboratory and astrophysical plasmas*. PhD thesis, Department of Chemistry and Department of Astronomy and Astrophysics, University of Chicago, 5735 S. Ellis Ave., Chicago, IL 60637 <EMAIL>bjmccall@h3plus.uchicago.edu</EMAIL>.
- Minissale, M., Congiu, E., Baouche, S., Chaabouni, H., Moudens, A., Dulieu, F., Accolla, M., Cazaux, S., Manicó, G., and Pirronello, V. (2013). Quantum Tunneling of Oxygen Atoms on Very Cold Surfaces. *Physical Review Letters*, 111(5) :053201.
- Minissale, M. and Dulieu, F. (2014). Influence of surface coverage on the chemical desorption process. *J. Chem. Phys.*, 141(1) :014304.

- Minissale, M., Dulieu, F., Cazaux, S., and Hocuk, S. (2016). Dust as interstellar catalyst. I. Quantifying the chemical desorption process. *A&A*, 585 :A24.
- Mitchell, G. F. (1984). Effects of shocks on the molecular composition of a dense interstellar cloud. *ApJS*, 54 :81–101.
- Muñoz Caro, G. M., Jiménez-Escobar, A., Martín-Gago, J. Á., Rogero, C., Atienza, C., Puertas, S., Sobrado, J. M., and Torres-Redondo, J. (2010). New results on thermal and photodesorption of CO ice using the novel InterStellar Astrochemistry Chamber (ISAC). *A&A*, 522 :A108.
- Neufeld, D. A., Wolfire, M. G., and Schilke, P. (2005). The Chemistry of Fluorine-bearing Molecules in Diffuse and Dense Interstellar Gas Clouds. *ApJ*, 628 :260–274.
- Öberg, K. I., Bottinelli, S., Jørgensen, J. K., and van Dishoeck, E. F. (2010). A Cold Complex Chemistry Toward the Low-mass Protostar B1-b : Evidence for Complex Molecule Production in Ices. *ApJ*, 716 :825–834.
- Öberg, K. I., Fuchs, G. W., Awad, Z., Fraser, H. J., Schlemmer, S., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H. (2007). Photodesorption of CO Ice. *ApJL*, 662 :L23–L26.
- Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H. (2009a). Formation rates of complex organics in UV irradiated CH<sub>3</sub>OH-rich ices. I. Experiments. *A&A*, 504 :891–913.
- Öberg, K. I., Guzmán, V. V., Furuya, K., Qi, C., Aikawa, Y., Andrews, S. M., Loomis, R., and Wilner, D. J. (2015). The comet-like composition of a protoplanetary disk as revealed by complex cyanides. *Nature*, 520 :198–201.
- Öberg, K. I., Linnartz, H., Visser, R., and van Dishoeck, E. F. (2009b). Photodesorption of Ices. II. H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O. *ApJ*, 693 :1209–1218.
- Öberg, K. I., van Dishoeck, E. F., and Linnartz, H. (2009c). Photodesorption of ices I : CO, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>. *A&A*, 496 :281–293.
- Perets, H. B., Biham, O., Manicó, G., Pirronello, V., Roser, J., Swords, S., and Vidali, G. (2005). Molecular Hydrogen Formation on Ice Under Interstellar Conditions. *ApJ*, 627 :850–860.
- Prasad, S. S. and Tarafdar, S. P. (1983). UV radiation field inside dense clouds - Its possible existence and chemical implications. *ApJ*, 267 :603–609.
- 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 :862–885.

- Reboussin, L., Wakelam, V., Guilloteau, S., and Hersant, F. (2014). Grain-surface reactions in molecular clouds : the effect of cosmic rays and quantum tunnelling. *MNRAS*, 440 :3557–3567.
- Roberge, W. G., Jones, D., Lepp, S., and Dalgarno, A. (1991). Interstellar photodissociation and photoionization rates. *ApJS*, 77 :287–297.
- Ruaud, M., Loison, J. C., Hickson, K. M., Gratier, P., Hersant, F., and Wakelam, V. (2015). Modelling complex organic molecules in dense regions : Eley-Rideal and complex induced reaction. *MNRAS*, 447 :4004–4017.
- Ruaud, M., Wakelam, V., and Hersant, F. (2016). Gas and grain chemical composition in cold cores as predicted by the Nautilus 3-phase model. *MNRAS*.
- Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., and van Dishoeck, E. F. (2004). Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *A&A*, 415 :203–215.
- Snow, T. P. and McCall, B. J. (2006). Diffuse Atomic and Molecular Clouds. *ARAA*, 44 :367–414.
- Stantcheva, T., Caselli, P., and Herbst, E. (2001). Modified rate equations revisited. A corrected treatment for diffusive reactions on grain surfaces. *A&A*, 375 :673–679.
- Stantcheva, T., Shematovich, V. I., and Herbst, E. (2002). On the master equation approach to diffusive grain-surface chemistry : The H, O, CO system. *A&A*, 391 :1069–1080.
- Taquet, V., Ceccarelli, C., and Kahane, C. (2012). Multilayer modeling of porous grain surface chemistry. I. The GRAINOBLE model. *A&A*, 538 :A42.
- Theulé, P., Duvernay, F., Danger, G., Borget, F., Bossa, J. B., Vinogradoff, V., Mispelaer, F., and Chiavassa, T. (2013). Thermal reactions in interstellar ice : A step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Advances in Space Research*, 52 :1567–1579.
- 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.
- Vastel, C., Ceccarelli, C., Lefloch, B., and Bachiller, R. (2014). The Origin of Complex Organic Molecules in Prestellar Cores. *ApJL*, 795 :L2.

- Vasyunin, A. I. and Herbst, E. (2013a). A Unified Monte Carlo Treatment of Gas-Grain Chemistry for Large Reaction Networks. II. A Multiphase Gas-surface-layered Bulk Model. *ApJ*, 762 :86.
- Vasyunin, A. I. and Herbst, E. (2013b). Reactive Desorption and Radiative Association as Possible Drivers of Complex Molecule Formation in the Cold Interstellar Medium. *ApJ*, 769 :34.
- Vasyunin, A. I., Semenov, D. A., Wiebe, D. S., and Henning, T. (2009). A Unified Monte Carlo Treatment of Gas-Grain Chemistry for Large Reaction Networks. I. Testing Validity of Rate Equations in Molecular Clouds. *ApJ*, 691 :1459–1469.
- Visser, R., van Dishoeck, E. F., and Black, J. H. (2009). The photodissociation and chemistry of CO isotopologues : applications to interstellar clouds and circumstellar disks. *A&A*, 503 :323–343.
- 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. (2006). The effect of uncertainties on chemical models of dark clouds. *A&A*, 451 :551–562.
- Wakelam, V., Loison, J.-C., Herbst, E., Pavone, B., Bergeat, A., Béroff, K., Chabot, M., Faure, A., Galli, D., Geppert, W. D., Gerlich, D., Gratier, P., Harada, N., Hickson, K. M., Honvault, P., Klippenstein, S. J., Le Picard, S. D., Nyman, G., Ruaud, M., Schlemmer, S., Sims, I. R., Talbi, D., Tennyson, J., and Wester, R. (2015). The 2014 KIDA Network for Interstellar Chemistry. *ApJS*, 217 :20.
- 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 Science Reviews*, 156 :13–72.
- Watanabe, N. and Kouchi, A. (2002). Efficient Formation of Formaldehyde and Methanol by the Addition of Hydrogen Atoms to CO in H<sub>2</sub>O-CO Ice at 10 K. *ApJL*, 571 :L173–L176.

- Whittet, D. C. B. (2010). Oxygen Depletion in the Interstellar Medium : Implications for Grain Models and the Distribution of Elemental Oxygen. *ApJ*, 710 :1009–1016.
- Yuan, C. and Yates, J. T. (2013). Lyman- $\alpha$  photodesorption from CO<sub>2</sub>(ice) at 75 K : Role of CO<sub>2</sub> vibrational relaxation on desorption rate. *J. Chem. Phys.*, 138(15) :154303.