



HAL
open science

Influence de la conversion de spin nucléaire des molécules H₂ sur la chimie froide du milieu interstellaire : expérience et modélisation

Japhar Michoud

► **To cite this version:**

Japhar Michoud. Influence de la conversion de spin nucléaire des molécules H₂ sur la chimie froide du milieu interstellaire : expérience et modélisation. Astrophysique [astro-ph]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS601 . tel-04511702

HAL Id: tel-04511702

<https://theses.hal.science/tel-04511702>

Submitted on 19 Mar 2024

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 DE DOCTORAT
DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique

École Doctorale n° 564: Physique Île-de-France

réalisée

au Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en
Astrophysique et Atmosphères

sous la direction de Xavier MICHAUT et Franck LE PETIT

présentée par

Japhar MICHOU

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse :

Influence de la conversion de spin nucléaire des molécules H_2
sur la chimie du milieu interstellaire - Expériences et
modélisation

soutenue le 6 décembre 2023

Jury

M	Emmanuel DARTOIS	DR - ISMO - Orsay	Rapporteur
M	Robert GEORGES	Pr - IPR - Rennes	Rapporteur
M	Lahouari KRIM	Pr - MONARIS - Paris	Président
Mme	Astrid BERGEAT	MCF - ISM - Bordeaux	Examineur
M	Alexandre FAURE	DR - IPAG - Grenoble	Examineur
M	Franck LE PETIT	Astronome - LERMA - Meudon	Co-directeur de thèse
M	Xavier MICHAUT	Pr - LERMA - Paris	Directeur de thèse

« Si vous voulez découvrir les secrets de l'univers, pensez en termes d'énergie, de fréquence et de vibration »

Nikola Tesla

Remerciements

Ces trois années de thèse au sein du LERMA et financées par l'ISIM furent extrêmement enrichissantes et bien trop courtes. J'ai eu la chance d'intégrer deux équipes au domaine de recherche complémentaire, « Spin, Photons et glaces » à Jussieu et « Interactions matière/rayonnement » à Meudon, ce qui fut extrêmement formateur et je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces trois ans.

Je tiens en premier lieu à remercier Emmanuel Dartois et Robert Georges pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Vos remarques et vos commentaires pertinents sur le manuscrit ont permis de le clarifier. Je remercie également Astrid Bergeat et Alexandre Faure pour avoir examiné ce manuscrit avec attention ainsi que Lahouari Krim qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Un grand merci à mes directeurs de thèse Franck Le Petit et Xavier Michaut sans qui tout ce travail n'aurait pas vu le jour. Grâce à vous j'ai pu étudier deux axes de recherche complémentaires, ce qui m'a permis de comprendre pleinement le sujet et de développer des compétences autant expérimentales que de modélisation. Pour la partie modèle, ce n'était pas couru d'avance au vu de mon allergie chronique pour le code avant cette thèse. Franck, malgré un emploi du temps chargé, tu as consacré beaucoup de temps à me former sur le milieu interstellaire ainsi que sur la modélisation. Ce travail de modélisation aussi complexe qu'intéressant n'aurait pas vu le jour sans tes conseils avisés. Merci encore pour ta patience, ce temps précieux et la confiance que tu m'as accordée. Merci à toi Xavier de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Même si je ne te trouvais pas souvent dans ton bureau en raison des réunions, cours et autres responsabilités, tu as su trouver le temps (au dépens de tes heures de sommeil) pour me former à être un bon expérimentateur, pour développer la manip lorsque je travaillais sur le code à Meudon et pour m'aider à résoudre des problèmes expérimentaux ou de code. Dans les moments de déprime de débogage du code ou d'absence de résultats expérimentaux, tu m'as redonné la motivation nécessaire pour avancer et je t'en remercie infiniment. Merci pour ta patience, la confiance que tu m'as témoignée et ton investissement. Merci de m'avoir permis de participer à de nombreuses conférences notamment à celle de St Florent dont une des soirées restera mémorable lorsque je reçu cet appel soudain à 5h du matin. Un dernier remerciement pour l'organisation de ce workshop aux Etats-Unis où les « frenchies in CALTECH » ont débarqué en masse au JPL et pour ce merveilleux cours de surf à Los Angeles.

Je remercie très chaleureusement ma troisième directrice de thèse non officielle Evelyne Roueff. Merci d'avoir pris du temps pour m'aider dans ce travail de fourni qu'a été le réseau chimique de H₂O. Sans toi, le calcul des rapports de branchement aurait été bien plus fastidieux. Merci pour ces nombreuses discussions scientifiques qui nous ont données du fil à retordre pour prendre les bonnes décisions, pour toutes ces vérifications minutieuses et pour le temps que tu m'as accordé.

Merci Pascal pour avoir dessiné et plus qu'aider à la mise en place de COSPINU2. Ces moments passés à discuter du logiciel d'acquisition, comment serrer efficacement les joints en cuivre et autres, ont été fortement instructifs. Merci Patrick et Christian pour votre

travail sur le développement de COSPINU2. Votre investissement et bonne humeur ont été un réel plus dans cette thèse. Merci aux stagiaires, Delfina, Sasha, Diluka et Chloé, qui ont énormément participé à la mise en place du dispositif expérimental, aux différentes calibrations et aux mesures de CSN. Merci Jean Hugues pour toutes ces discussions scientifiques ou non, tes conseils qui m'ont permis d'avancer durant la thèse et pour l'organisation de cette magnifique école d'hiver aux Houches, aussi bien nourrissante scientifiquement qu'humainement. Merci à toi Mathieu pour m'avoir donné goût à la physique moléculaire en stage de M1, pour tous ces moments à discuter de l'avancement des manips et du code. Merci pour tes conseils et ces nombreuses bières bues après le boulot. Je tiens à te dire que cette blague du parachute me hante encore... Merci à Xavier, Raphaëlle Grifone, Christophe Prigent et Thomas Zanon de m'avoir permis d'enseigner durant ces trois années de thèse. Merci à Géraldine pour avoir travaillé avec moi sur COSPINU2 et à Laurent pour ces échanges que nous avons pu avoir. Merci à Dominique Bockelee-Morvan et Christof Janssen de m'avoir suivi durant cette thèse. Merci à Jacques et Emeric pour les nombreuses conversations que j'ai pu avoir avec vous et qui ont enrichies ma thèse de manière significative. Enfin, merci à tout le labo, Yao, Corine, Hao, Tarik, Julien, Hadj, Nora, Woihiba, Elise, Pélagie et Murielle pour votre bonne humeur quotidienne.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans mes compagnons thésards, Romain, Raphaël, Vincent, Antoine et Pierre. Merci à eux pour avoir partagé mon quotidien de doctorant. Je me souviendrais longtemps de cette virée dans les bars de New-York avec Romain où nous avons rencontré des gens tout aussi farfelus que sympathiques autour de parties de billard.

Comment oublier les collègues de l'ISMO ? Merci Anne pour ton accueil aux Houches et pour tous ces bons moments à discuter. Merci à Daniela, Lionel et Claire pour les chouettes conversations que nous avons pu partager.

Merci à ma famille qui m'a énormément soutenu durant cette thèse. Merci Bastien, Lucas et Charles pour l'amitié sincère que nous partageons depuis la crèche, pour m'avoir patiemment écouté me plaindre plus d'une fois de mes galères de thésard sur le code et les manips et pour votre soutien. Merci Louis, Alex, Léa, Max, Chloe, Jeanne et Nico pour votre soutien et pour les bons moments que nous passons ensemble. Merci à Guillaume, Charlie et Clémentine avec qui j'ai pu beaucoup échanger durant cette thèse que ce soit sur nos sujets respectifs ou sur le plan personnel. Merci aux collègues du master LUMI pour votre bonne humeur et les bonnes soirées que nous avons pu passer en M2 et après. Merci également à tous les amis du Green Linnet qui m'ont soutenu durant cette thèse, et pour certains depuis le début de mes études. Merci Mathieu pour ces moments à discuter d'astrophoto, de mon sujet de recherche ou de nos vies personnelles.

Un grand merci Florence de ton soutien inégalé durant la rédaction de ce manuscrit, de m'avoir patiemment écouté parler de mon sujet et pour les multiples questions que tu as pu poser afin de me faire réfléchir plus loin. Ta présence et tes encouragements tels que « Oh ça va, on l'a tous fait, tu vas l'avoir ta thèse », « Vous êtes mal organisés quand même les physiciens » ou « J'étais ric-rac pour rédiger mais jamais à ce point là » ont sur me redonner le sourire et le moral dans les moments difficiles et je t'en remercie sincèrement.

Enfin, un grand merci à Xavier, Franck, Florence et mon père qui ont corrigé partiellement ou entièrement ce manuscrit et sans qui le nombre de fautes seraient bien plus important.

Abstract

This thesis focuses on the influence of *ortho/para* chemistry in the interstellar medium and on the nuclear spin conversion of H_2 on analogues of interstellar ice films. Work was carried out to implement a *ortho/para* chemical network into the astrochemical model developed at Meudon (Meudon PDR code) and laboratory astrophysical experiments at LERMA were conducted.

In the first part, the analysis of the impact of *ortho/para* properties of H_2 on H_2O chemistry in different regions of the interstellar medium was discussed based on the rovibrational emissions of H_2O . The study in two photon-dominated regions (PDRs), the Orion bar and S140, allowed conclusions to be drawn regarding the influence of *ortho/para* chemistry. In dense and hot PDRs like the Orion bar, collisional excitation dominates state-to-state chemical formation and destruction processes. In this case, *ortho/para* chemical reactions have a very weak impact on the emissions of produced H_2O molecules. On the other hand, in less dense and colder PDRs like S140, *ortho/para* chemistry must be taken into account to interpret observational data. Finally, a study on a grid of models was carried out by varying the pair of parameters (incident UV radiation field on the cloud - medium density). These grids allowed us to analyze the impact of selective *ortho/para* chemistry on the *ortho/para* abundances of H_2O . We were able to determine the physico-chemical conditions necessary for the detection of H_2O by telescopes. For low incident UV radiation fields and moderate density, the intensity of rovibrational transitions of H_2O can vary by up to a factor of 5 due to processes involving the *ortho* or *para* nature of H_2 . Therefore, it is important to implement these micro-physical processes in models for the interpretation of observational data.

The second part presents the establishment of a new experimental setup developed at LERMA since 2017 to study *in situ* by IR absorption spectroscopy the behavior of H_2 molecules adsorbed on low-temperature ice films. The goal is to quantify the mechanisms of nuclear spin conversion of H_2 and its isotopes on icy surfaces by monitoring the temporal evolution of the absorption of two rovibrational transitions $\text{Q}(0)$ and $\text{Q}(1)$ enhanced by the interaction of the molecule with the intense electric field existing at the surface of the ice. An experimental protocol was refined to control, from one experiment to another, the thicknesses of the deposited ice as well as the rate of their coverage in H_2 . From a certain thickness of ice of $5 \mu\text{m}$, it was observed that the number of molecules that can adsorb on the surface reaches a threshold value. This phenomenon, combined with interference effects of IR light in H_2O ice films, limits infrared absorption on the rovibrational lines of H_2 . The first results of nuclear spin conversion at a temperature of 6 K show that the characteristic time constant, typically 2500 minutes, shortens when the coverage rate of H_2 on the ice surface is high. Desorption phenomena were also observed at 6 K on surfaces saturated with H_2 , highlighting the competition between conversion and desorption mechanisms during the experiment which lasts several days. At 10 K, it seems that desorption phenomena have a more significant impact on the *in situ* measurement due to temperature fluctuations of the substrate (typically 0.8 K). A dozen nuclear spin conversion experiments performed at 10 K reveal an average characteristic time constant

ABSTRACT

of 592 ± 324 minutes, significantly higher than the values found in the literature ; this substantially alters our understanding of the role of grains on H_2 in the interstellar medium and its chemistry.

Keywords : Interstellar Medium, Photon Dominated Region, Modelling, *ortho/para* Chemistry, Nuclear Spin Isomers, Infrared Spectroscopy, Nuclear Spin Conversion, Desorption

Resumé

Cette thèse porte sur l'influence de la chimie *ortho/para* dans le milieu interstellaire et sur la conversion de spin nucléaire de H_2 sur des analogues de film de glace interstellaire. Un travail d'implémentation d'un réseau chimique *ortho/para* dans le modèle astrochimique développé à Meudon (code PDR de Meudon) et des expériences d'astrophysique de laboratoire au LERMA ont été menés.

Dans une première partie, l'analyse de l'impact des propriétés *ortho/para* de H_2 sur la chimie de H_2O dans différentes régions du milieu interstellaire ont été discutées à partir des émissions rovibrationnelles de H_2O . L'étude dans deux régions dominées par les photons (PDR), la barre d'Orion et S140, a permis de conclure sur l'influence de la chimie *ortho/para*. Dans les PDR denses et chaudes comme la barre d'Orion, l'excitation collisionnelle domine les processus de formation et destruction chimiques état à état. Dans ce cas, les réactions chimiques *ortho/para* n'ont qu'un très faible impact sur les émissions des molécules de H_2O produites. En revanche, dans les PDR moins denses et plus froides comme S140, il faut tenir compte de la chimie *ortho/para* pour interpréter les données observationnelles. Enfin, une étude sur une grille de modèles a été réalisée en faisant varier le couple de paramètres (champ de rayonnement UV incident sur le nuage - densité du milieu). Ces grilles nous ont permis d'analyser l'impact de la chimie sélective *ortho/para* sur les abondances *ortho/para* de H_2O . Nous avons pu déterminer les conditions physico-chimiques nécessaires à la détection de H_2O par des télescopes. Pour de faibles champs de rayonnement UV incidents et une densité modérée, l'intensité des transitions rovibrationnelles de H_2O peut varier jusqu'à un facteur 5 du fait des processus impliquant le caractère *ortho* ou *para* de H_2 . Il est donc important d'implémenter ces processus micro-physiques dans les modèles pour l'interprétation des données observationnelles.

La deuxième partie présente la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental développé au LERMA depuis 2017 pour étudier *in situ* par spectroscopie d'absorption IR le comportement de la molécule de H_2 collée sur des films de glace à basse température. Le but est de quantifier les mécanismes de conversion de spin nucléaire de H_2 et ses isotopes sur des surfaces glacées en suivant l'évolution temporelle de l'absorption de 2 transitions rovibrationnelles Q(0) et Q(1) exaltées par l'interaction de la molécule avec le champ électrique intense qui existe à la surface de la glace. Un protocole expérimental a été affiné afin de pouvoir contrôler d'une expérience à une autre les épaisseurs de glace déposées ainsi que le taux de leur couverture en H_2 . A partir d'une certaine épaisseur de glace de $5 \mu\text{m}$, il a été observé que le nombre de molécules pouvant s'adsorber sur la surface atteint une valeur seuil. Ce phénomène, combiné à des effets d'interférences de la lumière IR dans les films de glace de H_2O limite l'absorption infrarouge sur les raies rovibrationnelles de H_2 . Les premiers résultats de conversion de spin nucléaire à une température de 6 K montrent que la constante de temps caractéristique, typiquement 2500 minutes, raccourcit lorsque le taux de couverture en H_2 de la surface de glace est grand. Des phénomènes de désorption ont également été observés à 6 K sur les surfaces saturées en H_2 mettant en lumière la compétition entre les mécanismes de conversion et de désorption durant l'expérience qui dure plusieurs jours. A 10 K, il semble que les phénomènes de désorption

ont des conséquences plus importantes sur la mesure *in situ* à cause des fluctuations de température du substrat (typiquement 0.8 K). Une douzaine d'expériences de conversion de spin nucléaire effectuées à 10 K révèlent une constante de temps caractéristique moyenne de 592 ± 324 minutes bien supérieure aux valeurs trouvées dans la littérature ; ce qui change sensiblement notre vision du rôle des grains sur H_2 dans le milieu interstellaire et sa chimie.

Mots clés : Milieu interstellaire, Région dominée par les photons, Modélisation, Chimie *ortho/para*, Isomères de spin nucléaire, Spectroscopie infrarouge, Conversion de spin nucléaire, Désorption

Table des matières

Acronymes	xxiii
Introduction	xxv
I Contexte	1
I.1 Le milieu interstellaire (MIS)	1
I.1.1 Le cycle de la matière galactique	1
I.1.2 Principaux constituants du MIS	1
I.1.2.1 Gaz	1
I.1.2.2 Le champ magnétique	2
I.1.2.3 Les grains interstellaires	3
I.1.2.4 Les rayons cosmiques	4
I.1.2.5 Le champ de rayonnement interstellaire	4
I.1.2.6 Les glaces interstellaires	5
I.1.3 Les différentes phases dans le MIS	5
I.1.4 Régions dominées par les photons : PDR	7
I.1.4.1 Structure générale	7
I.1.4.2 La chimie dans les PDR	8
I.1.5 Molécules dans les PDR denses	10
I.1.5.1 Région H I et transition H/H ₂	10
I.1.5.2 Après la transition H/H ₂	11
I.1.5.3 Coeur sombre	13
I.2 Isométrie de spin nucléaire et spectroscopie rovibrationnelle	14
I.2.1 Indiscernabilité des particules	14
I.2.2 Propriétés spectroscopiques de H ₂	15
I.2.2.1 Etats électroniques de H ₂	15
I.2.2.2 Vibration-Rotation de H ₂	16
I.2.2.3 Etats de spin nucléaire de H ₂	18
I.2.2.4 Transitions rovibrationnelles de H ₂	21
I.2.3 Propriétés spectroscopiques de H ₂ O	21
I.2.3.1 Vibration-Rotation de H ₂ O	21
I.2.3.2 Groupe de symétrie de H ₂ O	24
I.2.3.3 Etats de spin nucléaire de H ₂ O	27
I.2.3.4 Transitions rovibrationnelles de H ₂ O	27
I.2.4 Isométrie de spin nucléaire de H ₃ ⁺ et CH ₄	28
I.2.4.1 La molécule de H ₃ ⁺	29
I.2.4.2 La molécule de CH ₄	30
I.2.5 Populations d'isomères de spin nucléaire et rapport <i>ortho/para</i> (OPR) en fonction de la température	32
I.3 Conversion de spin nucléaire	33
I.3.1 Collisions réactives	35
I.3.2 Interactions intermoléculaires	35

I.3.3	Interaction intramoléculaires	35
I.3.4	Conversion intramoléculaire en présence d'un champ électrique	36
I.3.5	Conversion de spin nucléaire de H ₂ et H ₂ O	36
I.4	Le rapport <i>ortho/para</i> dans le MIS	37
I.4.1	Rapport <i>ortho/para</i> de H ₂	37
I.4.2	Rapport <i>ortho/para</i> de H ₂ O	39
I.4.2.1	Rapport <i>ortho/para</i> de l'eau dans les comètes	39
I.4.2.2	Rapport <i>ortho/para</i> de H ₂ O dans les disques protoplanétaires	40
I.4.2.3	Rapport <i>ortho/para</i> de H ₂ O dans les nuages interstellaires	42
I.4.2.4	Rapport <i>ortho/para</i> de H ₂ O dans les PDR	42
II	Code PDR de Meudon	45
II.1	Description générale du code PDR de Meudon	45
II.1.1	Transfert de rayonnement	48
II.1.2	Chimie	48
II.1.2.1	Description	48
II.1.2.2	Types de réactions	50
II.1.3	Bilan thermique	53
III	Vers une chimie <i>ortho/para</i> dans le code PDR	57
III.1	La chimie <i>ortho/para</i>	58
III.1.1	Evolution d'un système chimique et résolution	58
III.1.1.1	Résolution du système	59
III.1.2	Réseau chimique test et équations différentielles	61
III.1.2.1	Jacobien	62
III.1.2.2	Résidu	63
III.1.2.3	Modification des taux de formation et destruction	64
III.1.3	Implémentation de la chimie <i>ortho/para</i> dans le code PDR	65
III.1.3.1	Structure de la partie chimie dans le code PDR	65
III.1.3.2	Mise à jour faite dans la chimie	65
III.2	L'excitation des espèces <i>ortho/para</i>	67
III.2.1	Contexte	67
III.2.1.1	Destruction	68
III.2.1.2	Formation	69
III.2.1.3	Processus de formation et destruction par la chimie	69
III.2.2	Réseau chimique test et processus de formation et destruction état à état	70
III.2.2.1	Modification des taux de formation dans les états quantiques	73
III.2.3	Implémentation de l'excitation des espèces <i>ortho/para</i> dans le code PDR	73
III.2.3.1	Structure de l'excitation dans le code PDR	73
III.2.3.2	Mise à jour faite dans l'excitation	73
IV	Réseau chimique <i>ortho/para</i> de H₂O	77
IV.1	La chimie de H ₂ O	78
IV.1.1	Chaîne réactionnelle	78
IV.1.2	Le réseau UGAN (<i>University of Grenoble Alpes Astrochemical Network</i>)	80
IV.1.3	Réseau chimique de H ₂ O avec chimie sélective <i>ortho/para</i>	80
IV.2	Rapports de branchement	82
IV.2.1	Prescriptions	85

IV.2.2	Cas (1,2) \rightarrow (2,1)	86
IV.2.3	Cas (1,2) \rightarrow (3,0)	86
IV.2.4	Cas (3,0) \rightarrow (1,2)	87
IV.2.5	Cas (2,2) \rightarrow (3,1)	87
IV.3	Généralisation des rapports de branchement	88
IV.3.1	Généralisation de (2,2) \rightarrow (3,1)	89
IV.3.1.1	Abondances <i>ortho/para</i> équivalentes	90
IV.3.1.2	Rapport <i>ortho/para</i> statistique	91
IV.3.1.3	Etat fondamental <i>ortho</i>	92
IV.3.1.4	Etat fondamental <i>para</i>	92
V	Rapport <i>ortho/para</i> dans les régions de photodissociation	95
V.1	La barre d'Orion	95
V.1.1	Structure	95
V.1.2	Composition chimique de la barre d'Orion	97
V.1.3	Observations de H ₂ O dans la barre d'Orion	98
V.1.4	Analyse physico-chimique de la barre d'Orion	102
V.2	Sharpless 140	107
V.2.1	Intensités de H ₂ O dans S140	107
V.2.2	Analyse physico-chimique de S140	108
V.3	Modélisation des transitions rotationnelles de l'eau dans le MIS	112
V.4	Bilan	114
VI	Approche expérimentale	119
VI.1	Le dispositif COSPINU2	119
VI.1.1	Chambre ultravide	120
VI.1.2	Porte échantillon	122
VI.1.3	Rampe de manipulation des gaz	122
VI.1.4	Doseur et vanne micro-fuite <i>background</i>	125
VI.1.5	Spectromètre de masse à quadrupole	125
VI.1.5.1	La source d'ions	125
VI.1.5.2	Filtre de masse	126
VI.1.5.3	Détecteur	128
VI.1.6	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	128
VI.2	Caractérisation des épaisseurs de glace	129
VI.2.1	Relation entre le signal du QMS et la jauge de pression Bayard-Alpert	131
VI.2.2	Dépôts de H ₂ O en <i>background</i>	132
VI.2.3	Dépôts de H ₂ O avec le doseur	135
VI.3	Caractérisation des glaces en épaisseur et densité	141
VI.3.1	Correction du nombre de monocouches mesurées avec le QMS à partir des données de la rampe de mélange	141
VI.3.2	Mesure des épaisseurs de glaces épaisses	143
VI.3.3	Simulations des spectres d'absorption de glaces d'eau peu épaisses	144
VI.4	Couverture en H ₂ des glaces de H ₂ O et signal infrarouge	147
VI.4.1	Couverture en H ₂ des surfaces de glace et pollution résiduelle	148
VI.4.2	Relation entre le signal IR de H ₂ et la couverture d'une glace de ASWP de 5.5 μ m d'épaisseur	150
VI.4.3	Taux de couverture en H ₂ en fonction de l'épaisseur des glaces de ASWP	155

VII	Conversion de spin nucléaire de H_2 sur des glaces d'eau à basse température	163
VII.1	Conversion de spin de H_2 sur des glaces à 6 K	164
VII.1.1	Mesure des temps de conversion	164
VII.1.2	Effet de la couverture sur la CSN à 6 K	166
VII.1.2.1	Constantes de temps caractéristiques de conversion et désorption	166
VII.1.2.2	Effets de la conversion spin nucléaire sur les liaisons pen- dantes	170
VII.1.2.3	Effets de la conversion de spin nucléaire sur les raies Q(1) et Q(0)	173
VII.2	Conversion de spin de H_2 sur des glaces à 10 K	180
	Conclusions et perspectives	187
A	Rapports de branchement	191
A.1	Rapports de branchement #2	191
A.1.1	Cas (3,1) \rightarrow (2,2)	191
A.1.2	Cas (3,2) \rightarrow (4,1)	191
A.1.3	Cas (3,2) \rightarrow (3,2)	192
A.1.4	Cas (3,3) \rightarrow (4,2)	192
A.1.5	Cas (4,2) \rightarrow (3,3)	193
A.1.6	Cas (4,3) \rightarrow (5,2)	194
A.1.7	Cas (5,2) \rightarrow (4,3)	195
A.2	Généralisation des rapports de branchement #2	196
A.2.1	Généralisation de (3,2) \rightarrow (3,2)	196
A.2.1.1	Abondances <i>ortho/para</i> équivalentes	196
A.2.1.2	Rapport <i>ortho/para</i> statistique	196
A.2.1.3	Etat fondamental <i>ortho</i>	196
A.2.1.4	Etat fondamental <i>para</i>	196
A.2.2	Généralisation de (3,3) \rightarrow (4,2)	197
A.2.2.1	Abondances <i>ortho/para</i> équivalentes	197
A.2.2.2	Rapport <i>ortho/para</i> statistique	197
A.2.2.3	Etat fondamental <i>ortho</i>	197
A.2.2.4	Etat fondamental <i>para</i>	197
A.2.3	Généralisation de (4,2) \rightarrow (3,3)	197
A.2.3.1	Abondances <i>ortho/para/meta</i> équivalentes	197
A.2.3.2	Rapport <i>ortho/para, ortho/meta et para/meta</i> statistique .	198
A.2.3.3	Etat fondamental <i>ortho</i>	198
A.2.3.4	Etat fondamental <i>para</i>	198
A.2.3.5	Etat fondamental <i>meta</i>	199
A.2.4	Généralisation de (4,3) \rightarrow (5,2)	199
A.2.4.1	Abondances <i>ortho/para/meta</i> équivalentes	199
A.2.4.2	Rapport <i>ortho/para, ortho/meta et para/meta</i> statistique .	199
A.2.4.3	Etat fondamental <i>ortho</i>	199
A.2.4.4	Etat fondamental <i>para</i>	200
A.2.4.5	Etat fondamental <i>meta</i>	200
A.2.5	Généralisation de (5,2) \rightarrow (4,3)	200
A.2.5.1	Abondances <i>ortho/para/meta</i> équivalentes	200
A.2.5.2	Rapport <i>ortho/para, ortho/meta et para/meta</i> statistique .	200
A.2.5.3	Etat fondamental <i>ortho</i>	201
A.2.5.4	Etat fondamental <i>para</i>	201
A.2.5.5	Etat fondamental <i>meta</i>	201

B Réseau chimique <i>ortho/para</i> de H_2O	203
Bibliographie	213

Table des figures

I.1	Cycle de formation des étoiles et planètes	2
I.2	Liste des molécules interstellaires détectées comportant de 2 à 13 atomes ou plus	3
I.3	Structure en strates d'une région dominée par les photons	8
I.4	Réseau chimique de formation de H ₂ O et H ₃ ⁺ dans les PDR et les nuages moléculaires	14
I.5	Courbes d'énergie potentielle des premiers états électroniques de la molécule de H ₂ en fonction de la distance internucléaire	16
I.6	Schéma de la molécule de H ₂	17
I.7	Diagramme des 302 niveaux rovibrationnels de H ₂ dans son état électronique fondamental en fonction du nombre quantique rotationnel J	18
I.8	Axes d'inertie de la molécule d'eau	22
I.9	Modes de vibration de la molécule d'eau	22
I.10	Classification des molécules polyatomiques	23
I.11	Diagramme d'énergie rovibrationnel de H ₂ O dans son état électronique fondamental	25
I.12	Opérations de symétrie de la molécule d'eau	26
I.13	Représentation schématique des isomères de spin nucléaire de H ₂ O	26
I.14	Modes de vibration de H ₃ ⁺	29
I.15	Représentation schématique des isomères de spin nucléaire de H ₃ ⁺	30
I.16	Diagramme des 38 niveaux rovibrationnels de H ₃ ⁺ dans son état électronique et vibrationnel fondamental en fonction des nombres quantiques J et K	31
I.17	Représentation schématique des configurations de spin nucléaire des molécules de CH ₄	32
I.18	Rapport <i>ortho/para</i> de différents isomères de spin nucléaire d'intérêt astrophysique en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique	34
I.19	Différents objets interstellaires où H ₂ a été détecté	38
I.20	Rapports <i>ortho/para</i> de H ₂ O rapportés pour différentes comètes en fonc- tion de la température de spin	41
I.21	Rapports <i>ortho/para</i> de H ₂ O rapportées pour des comètes, un disque protoplanétaire et différents nuages moléculaires	43
II.1	Organigramme du fonctionnement du code PDR	47
II.2	Représentation de l'ISRF utilisé dans le code PDR de Meudon	49
III.1	Représentation graphique de la méthode de Newton-Raphson	59
III.2	Organigramme de la résolution de la chimie dans le code PDR	66
III.3	Organigramme de la résolution de l'excitation dans le code PDR	75
IV.1	Principales chaînes réactionnelles en phases gazeuse et solide menant à la formation et destruction de H ₂ O dans le milieu interstellaire	79

V.1	Photo de la nébuleuse d'Orion NGC 1976 prise avec le télescope spatial <i>Hubble</i>	96
V.2	Photo de la barre d'Orion prise avec le télescope spatial <i>JWST</i>	97
V.3	Schémas de la barre d'Orion	98
V.4	Comparaison des intensités intégrées des transitions de $H_2^{16}O$ entre les données observationnelles (en vertes) et les modèles du code PDR de Meudon dans la barre d'Orion	101
V.5	Concentrations des principales espèces chimiques mises en jeu dans la formation d'eau en phase gazeuse en fonction de la profondeur optique du nuage dans la barre d'Orion	103
V.6	Evolution du rapport <i>ortho/para</i> de l'eau et d'autres molécules dans la barre d'Orion en fonction de la profondeur du nuage	104
V.7	Comparaison des rapports <i>ortho/para</i> de H_2O modélisés par le code PDR de Meudon dans la barre d'Orion	106
V.8	Photo de S140 prise avec le télescope spatial <i>Spitzer</i>	107
V.9	Comparaison des intensités intégrées des transitions de l'eau entre différents modèles dans la région S140	110
V.10	Evolution de l'état physico-chimique du nuage S140 en fonction de la profondeur du nuage	111
V.11	Comparaison des rapports <i>ortho/para</i> de H_2O modélisés par le code PDR de Meudon dans le nuage S140	112
V.12	Rapport des intensités des transitions de H_2O -ortho avec chimie <i>ortho/para</i> sur sans chimie <i>ortho/para</i>	114
V.13	Rapport des intensités des transitions de H_2O -para avec chimie <i>ortho/para</i> sur sans chimie <i>ortho/para</i>	115
V.14	Intensités des transitions de H_2O -ortho avec chimie <i>ortho/para</i> prédites par le code PDR de Meudon	116
V.15	Intensités des transitions de H_2O -para avec chimie <i>ortho/para</i> prédites par le code PDR de Meudon	117
VI.1	Schéma du dispositif expérimental COSPINU2 vu de face	120
VI.2	Schéma du dispositif COSPINU2 vu de dessus	121
VI.3	Montage du porte-échantillon sur la tête du cryostat	123
VI.4	Fluctuations de la température au plus froid du cryostat	124
VI.5	Fluctuations de la température à une température de consigne de 10 K	124
VI.6	Schéma de la rampe de mélange dans COSPINU2	125
VI.7	Système de dosage du dispositif COSPINU2	126
VI.8	Schéma du spectromètre de masse à quadrupole (QMS) utilisé dans COSPINU2	127
VI.9	Spectre IR d'une conversion de spin nucléaire de H_2 à 6 K	130
VI.10	Evolution du courant mesuré pour la masse 18 amu par le QMS et la pression réelle de H_2O introduite dans la chambre à 296 K	133
VI.11	Spectres IR du stretching OH de l'eau et TPD pour différents dépôts de glaces de ASWC à 90 K	134
VI.12	Spectres IR du stretching OH de l'eau des glaces de ASWC déposées à 90 K en <i>background</i>	136
VI.13	Spectres IR du stretching OH de H_2O des glaces de ASWC de 5, 25 et 50 ML déposées avec le doseur à 90 K et correspondant aux spectres de références des glaces déposées en <i>background</i>	137

VI.14	Intégrale du signal de dose des glaces de ASWC déposées avec le doseur à 90 K dont les spectres IR correspondent aux glaces déposées en <i>background</i> en fonction du nombre de ML réel déposé en <i>background</i> . . .	137
VI.15	TPD des glaces de ASWC de 5, 25 et 50 ML déposées en <i>background</i> et avec le doseur à 90 K pour lesquelles les spectres IR sont superposables . . .	138
VI.16	Intégrales des TPD des glaces déposées à 90 K en fonction du nombre de ML réel déposé	139
VI.17	Relation entre la pression et le courant et caractérisation du nombre de ML des glaces d'eau déposées en comparant les spectres IR avec le doseur avec ceux en <i>background</i>	140
VI.18	Mesure d'épaisseur d'une glace d'eau	142
VI.19	Simulations de spectres IR de glaces d'eau	145
VI.20	Simulations de spectres IR et linéarité des dépôts	146
VI.21	Epaisseurs des spectres simulés et mesurés avec les oscillations en fonction du nombre de ML*	147
VI.22	Saturation en H ₂ de la surface de cuivre nue et de 4.6 μm de ASWC	149
VI.23	Pollutions résiduelles de H ₂ sur la surface de cuivre nue	149
VI.24	Pollutions résiduelles de H ₂ sur une glace de 5.5 μm de ASWP déposée à 10 K	150
VI.25	Saturation en H ₂ à 10 K d'une glace de 5.5 μm de ASWP	151
VI.26	Saturation en H ₂ à 10 K d'une glace de 5.5 μm de ASWP	153
VI.27	Saturation en H ₂ à 10 K d'une glace de 5.5 μm de ASWP recuite à 32 K	153
VI.28	Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) en fonction de l'intégrale de TPD pour différents dépôts de H ₂ sur une glace de ASWP de 5.5 μm recuite à 32 K	154
VI.29	Evolution de la position des raies d'absorption associées aux liaisons pendantes doublement et triplement liées pour différentes couvertures en H ₂ sur une glace de ASWP de 5.5 μm recuite à 32 K en fonction de l'intégrale de la TPD	156
VI.30	Saturation en H ₂ à 10 K de différentes épaisseurs de glaces de ASWP déposée à 10 K	157
VI.31	Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) en fonction de l'intégrale de TPD pour différentes épaisseurs de glace de ASWP déposée à 10 K et saturée avec 0.12 Torr de H ₂	158
VI.32	Intégrales du signal IR expérimental et simulé en fonction de l'épaisseur	159
VI.33	Spectres IR simulés de glaces de ASWP et de H ₂ adsorbé sur la glace	159
VI.34	Intensités effectives expérimentale et simulée pour différentes épaisseurs de glace de ASWP saturée en H ₂	161
VI.35	Intégrales du signal IR expérimental et simulé des liaisons pendantes doublement et triplement liées en fonction de l'épaisseur de glace de ASWP pure	162
VII.1	Evolution temporelle de l'absorbance de la raie Q(1) et Q(0) pendant une conversion de spin nucléaire à 6 K pour une forte couverture en H ₂ de 0.30 Torr sur une glace de ASWP de 6.28 μm	165
VII.2	Rapport des forces de raies des raies Q(0) et Q(1) pour deux taux de couverture en H ₂ déposés à 6 K sur des glaces de ASWP déposées à 6 K	167
VII.3	Evolution temporelle des fractions de population <i>ortho</i> et <i>para</i> de H ₂ lors de CSN à 6 K pour différentes couvertures en H ₂ de la glace	168
VII.4	Evolution du signal <i>ortho</i> et <i>para</i> pendant une CSN à 6 K et de la couverture en H ₂ sur la surface	169

VII.5	Intégrale de la TPD après dépôt de H ₂ sur la glace de ASWP et après CSN	171
VII.6	Temps de résidence d'une molécule de H ₂ en fonction de l'énergie d'adsorption sur la glace à 6 K	172
VII.7	Evolution de la position des raies Q(0), Q(1) et des liaisons pendantes doublement et triplement liées en fonction de la fraction de population <i>ortho</i> pendant des CSN	173
VII.8	Spectres IR des liaisons pendantes doublement et triplement liées	174
VII.9	Evolution du décalage des liaisons pendantes triplement liées pendant une TPD de 6 à 32 K à 10 K/min après dépôt et après CSN de H ₂ , comparé à la perte du signal IR des raies Q(1) et Q(0)	175
VII.10	Evolution des positions des raies Q(1) et Q(0) pendant une TPD après dépôt de 0.30 Torr de H ₂ sur une glace de ASWP	176
VII.11	Evolution de la position des raies Q(1) et Q(0) pendant une TPD après dépôt de 0.04 Torr de H ₂ sur une glace de ASWP	177
VII.12	Evolution du déplacement en fréquence des raies Q(0) et Q(1) pendant une TPD après CSN et après dépôt de H ₂	178
VII.13	Evolution temporelle des fractions de population <i>ortho</i> et <i>para</i> de H ₂ pour une CSN à 10 K	181
VII.14	TPD pour plusieurs glaces de ASWP de 5.21 à 10.7 μm	182
VII.15	Evolution du nombre de molécules H ₂ adsorbées déterminées par TPD en fonction du temps de résidence sur la glace	183
VII.16	Temps de résidence d'une molécule de H ₂ en fonction de l'énergie d'adsorption sur la glace à 10 K	183

Liste des tableaux

I.1	Abondances des éléments les plus lourds dans la phase gazeuse du MIS	3
I.2	Différentes phases du MIS présentées dans la section I.1.3	5
I.3	Classification des nuages interstellaires	7
I.4	Constantes vibrationnelles et rotationnelles de H ₂ dans son état fondamental	16
I.5	Paramètres des premiers niveaux rovibrationnels de H ₂ dans son état électronique fondamental	19
I.6	Permutations des axes a, b, c et x, y, z donnant les 6 types de représentation de la molécule d'eau	24
I.7	Table de caractères du groupe de symétrie moléculaire C _{2v} (M) et du groupe ponctuel de symétrie C _{2v}	25
I.8	Table de multiplication des représentations irréductibles du groupe C _{2v}	25
I.9	Caractérisation <i>ortho/para</i> d'un niveau rotationnel dans un niveau vibrationnel donné	27
I.10	Règle de sélection des transitions rovibrationnelles dipolaires électrique de H ₂ O dans l'état électronique fondamental	28
II.1	Paramètres d'entrée du code PDR de Meudon	46
II.2	Réactions pour lesquelles des constantes de vitesse chimique en fonction de l'état des réactifs ont été mesurées	53
IV.1	Représentations et poids statistiques des modifications de spin	83
IV.2	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (1,2) → (2,1)	86
IV.3	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (1,2) → (3,0)	87
IV.4	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (3,0) → (1,2)	87
IV.5	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (2,2) → (3,1)	88
IV.6	Etat de spin nucléaire de l'état fondamental de diverses molécules présentes dans le réseau chimique du code PDR de Meudon	90
V.1	Transitions analysées par Putaud et al. (2019) dans la barre d'Orion	99
V.2	Liste des paramètres utilisés pour l'analyse des transitions rotationnelles de H ₂ ¹⁶ O par le code PDR de Meudon dans la barre d'Orion	100
V.3	Intensités des transitions rotationnelles de H ₂ ¹⁶ O prédites par le code PDR de Meudon	100
V.4	Liste des paramètres utilisés pour la modélisation des transitions rotationnelles de H ₂ ¹⁶ O par le code PDR de Meudon dans la région S140	108

V.5	Intensités des transitions rotationnelles de H_2^{16}O prédites par le code PDR de Meudon	109
VI.1	Sensibilités relatives de la jauge pour différents gaz	132
VI.2	Temps nécessaire en minutes pour déposer une monocouche de H_2 en <i>background</i> à une pression donnée (exprimée en Pa)	134
VI.3	Caractéristiques de différents dépôts de glace effectués à 10 et 120 K sur le substrat en cuivre avec le doseur	143
VI.4	Absorbance intégrée des raies Q(0) et Q(1) trouvées avec l'ajustement gaussien asymétrique en fonction du nombre de Torr de H_2 déposés sur une glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP recuite à 32 K.	152
VI.5	Intégrales du signal de TPD en fonction du nombre de Torr de H_2 déposés sur une glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP recuite à 32 K.	154
VI.6	Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1), des intégrales du signal de TPD et intensités effectives pour différentes épaisseurs de glace de ASWP déposées à 10 K et saturées en H_2 également à 10 K	158
VII.1	Temps de conversion de spin nucléaire de H_2 pour différentes couvertures sur des glaces de ASWP à 6 K	168
VII.2	Temps caractéristiques de désorption à une température de 6 K pour des énergies d'adsorption de 30 et 67.5 meV (348 et 783 K)	170
VII.3	Temps de conversion de spin nucléaire de H_2 rapportées dans la littérature pour différentes températures	180
VII.4	Constantes de temps caractéristiques de conversion de spin nucléaire de H_2 déterminées par absorption IR avec COSPINU2 à 10 ± 0.8 K pour différentes épaisseurs de glace et de couverture en H_2	181
A.1	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (3,1) \rightarrow (2,2)	191
A.2	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (3,2) \rightarrow (4,1)	192
A.3	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (3,2) \rightarrow (3,2)	192
A.4	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (3,3) \rightarrow (4,2)	193
A.5	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (4,2) \rightarrow (3,3)	193
A.6	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (4,3) \rightarrow (5,2)	194
A.7	Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (5,2) \rightarrow (4,3)	195
B.1	Réseau chimique sélectif <i>ortho/para</i> de H_2O utilisé dans le code PDR de Meudon	211

Acronymes

AILES	A dvanced I nfrared L ine E xploited for S pectroscopy
ALMA	A tacama L arge M illimeter/submillimeter A rray
ASW	A morphous S olid W ater
ASWC	A morphous S olid W ater C ompact
ASWP	A morphous S olid W ater P orous
CDMS	C ologne D atabase for M olecular S pectroscopy
CMB	C osmic M icrowave B ackground (fond diffus cosmologique)
CNM	C old N eutral M edium
COSPINU2	C Onversion de S PIIn N Ucléaire
CSA	C anadian S pace A gency
CSN	C onversion de S pin N ucléaire
ESA	E uropean S pace A gency
EUV	E xtrême U ltra V iolet
FIR	F ar I nfra R ed (infrarouge lointain)
FTIR	F ourier T ransform I nfra R ed spectroscopy
FUSE	F ar U ltraviolet S pectroscopic E xplorer
FUV	F ar U ltra V iolet (ultraviolet lointain)
HIM	H ot I onised M edium
IR	I nfra R ouge
IRAM	I nstitut de R adio A stronomie M illimétrique
ISRF	I nter S tellar R adiation F ield
ISO	I nfrared S pace O bservatory
IUE	I nternational U ltraviolet E xplorer
JCMT	J ames C lerk M axwell T elescope
JPL	J et P ropulsion L aboratory
JWST	J ames W ebb S pace T elescope
KIDA	K Inetic D atabase for A strochemistry

LAMDA	L eiden A tomic and M olecular D Atabase
MCT	M ercure C admium T ellure
MIR	M id I nfra R ed (infrarouge moyen)
MIS	M ilieu I nter S tellaire
ML	M ono L ayer
NASA	N ational A eronautics and S pace A dministration
NIR	N ear I nfra R ed (infrarouge proche)
NIST	N ational I nstitute of S tandards and T echnology
NRAO	N ational R adio A stronomy O bservatory
OFHC	O xygen- F ree H igh thermal conductivity C opper
OPR	O rtho-to- P ara R atio (Rapport Ortho-Para)
OSO	O rbiting S olar O bservatory
OSU	O hio S tate U niversity
PAH	P olycyclic A romatic H ydrocarbons
PDR	P hoto D issociation R egion
QMS	Q uadrupole M ass S pectrometer
SOLEIL	S ource O ptimisée de L umière d' E nergie I ntermédiaire du L URE
TPD	T emperature P rogrammed D esorption
UGAN	U niversity of G renoble alpes A strochemical N etwork
UMIST	U niversity of M anchester I nstitute of S cience and T echnology
WIM	W arm I onised M edium
WNM	W arm N eutral M edium

Introduction

En raison du principe d'exclusion de Pauli, les molécules hydrogénées comme H_2 , H_2O , H_2CO , H_3^+ , etc., possèdent différentes configurations de spin nucléaire. Ces configurations, appelées *ortho* et *para* en fonction de l'orientation des spins nucléaires, possèdent des signatures spectroscopiques différentes. Depuis les années 1970, les populations des différents isomères de spin de ces molécules ont régulièrement été déterminées par des observations dans différentes régions du milieu interstellaire (nuages moléculaires, comètes, régions dominées par les photons, etc.) grâce à des télescopes spatiaux (*Copernicus*, *FUSE*, *ISO*, *Spitzer*, *Herschel*, *JWST*) et au sol (*NRAO-JCMT*, *IRAM*, *ALMA*).

Les rapports *ortho/para* mesurés résultent d'un équilibre entre les processus d'excitation collisionnelle en phase gazeuse à travers les collisions réactives, les processus de formation et destruction chimiques ainsi que les processus de conversion de spin à la surface des grains pour les molécules qui s'y adsorbent ou s'y forment. L'efficacité des processus de conversion de spin nucléaire dépend de différents paramètres dont la température du gaz. L'évolution du rapport *ortho/para* des espèces peut donc être utilisé pour tracer l'histoire des molécules. Ainsi, les rapports *ortho/para* mesurés dans des cœurs denses, précurseurs de la formation stellaire, sont souvent comparés aux valeurs trouvées dans les comètes pour établir la similarité chimique ou non entre ces objets.

Dès la fin des années 1970, plusieurs modèles ont vu le jour afin d'étudier la structure physico-chimique de nuages interstellaires et interpréter les données observationnelles. Aujourd'hui, ils ont atteint un niveau de maturité bien supérieur et certains cherchent à modéliser avec précision les processus de conversion *ortho/para* des espèces. Les processus moléculaires contrôlant la conversion *ortho/para* sont complexes et les modèles astrochimiques s'appuient sur des hypothèses. Des données de laboratoire sont donc essentielles pour comprendre ces mécanismes de conversion, quantifier leurs effets et améliorer les hypothèses dans les modèles.

H_2 est l'une des espèces clés pour comprendre les rapports *ortho/para* dans le milieu interstellaire. En effet, il s'agit de la molécule la plus abondante du milieu interstellaire. Via ses réactions chimiques avec les autres espèces présentes, elle modifie leurs rapports *ortho/para*. Il est donc indispensable de comprendre l'ensemble des mécanismes moléculaires qui contrôlent le rapport *ortho/para* de H_2 . Or, si les processus de conversion *ortho/para* de H_2 dans le gaz sont relativement bien connus, la molécule peut aussi s'adsorber sur les grains interstellaires et y subir des conversions de spin. Ces processus importants dans la chimie interstellaire sont encore très mal connus. Les études expérimentales sur

la rééquilibration des états de spin nucléaire de la molécule de H_2 sur des surfaces froides sont développées depuis les années 1980. Toutefois, les études sur les constantes de temps caractéristiques de conversion de spin nucléaire de H_2 sur les surfaces de glace ne sont pas arrivées à un consensus et les constantes de temps rapportées dans la littérature varient sur plusieurs ordres de grandeurs. Généralement, les mesures de conversion de spin nucléaire de H_2 sur les surfaces de glace ne sont pas effectuées en sondant directement la surface mais après désorption thermique. Cette thèse s'inscrit dans la lignée des précédentes études en mettant en place un nouveau dispositif expérimental permettant de sonder la surface pour mesurer les constantes de temps caractéristiques de conversion de spin nucléaire de H_2 sur des surfaces de glace et en développant une nouvelle version du code PDR de Meudon afin de tenir compte de la chimie *ortho/para* en phase gazeuse. Ce dispositif expérimental baptisé COSPINU2 et développé depuis 2017 au LERMA a pour but de corrélérer les rapports *ortho/para* de H_2 mesurés sur la surface de glace et en phase gazeuse après désorption thermique. La nouvelle version du code PDR de Meudon a pour but de quantifier les effets d'une chimie distinguant les isomères de spin nucléaire.

Cette thèse est divisée en trois parties, une introduction générale, une partie modélisation et une partie expérimentale. Dans le chapitre I, nous introduisons le contexte astrophysique ainsi que de brèves notions de spectroscopie. Une description générale du milieu interstellaire et de ses différents constituants est donnée. La structure physico-chimique des régions dominées par les photons sera développée pour comprendre les différentes régions de formation d'eau. Dans cette thèse, la conversion de spin nucléaire est étudiée par spectroscopie d'absorption infrarouge. Nous introduisons la spectroscopie rovibrationnelle de H_2 et H_2O pour pouvoir en déduire les populations d'isomères de spin nucléaire et donnons quelques éléments sur l'origine physique du processus de conversion de spin nucléaire. Nous présenterons également les différentes régions de l'espace où les rapports *ortho/para* de H_2 et H_2O ont été mesurés.

Dans les chapitres II et III, nous présentons le code PDR de Meudon, sa structure et les différents mécanismes physico-chimiques implémentés. Nous aborderons ensuite les différents processus gouvernant le rapport *ortho/para* plus en détails et les mises à jour effectuées. Le chapitre IV présentera comment (i) dupliquer la chaîne réactionnelle de l'eau afin de tenir compte des états de spin nucléaire et (ii) estimer les rapports de branchement de ces nouvelles réactions. Dans le chapitre V, nous présenterons une nouvelle analyse du rapport *ortho/para* de l'eau dans la barre d'Orion ainsi que dans une autre région dominée par les photons, S140. Nous discuterons ensuite de l'interprétation de ces résultats. Nous finirons cette étude par l'analyse de grilles de modèles permettant de définir les conditions physiques dans lesquelles on peut observer l'impact de la chimie *ortho/para*

Dans le chapitre VI, nous présenterons le développement expérimental effectué durant cette thèse pour produire des films de glaces épais et les caractériser, notamment lorsqu'ils sont recouverts de H_2 . Nous présenterons les différentes études réalisées en fonction de l'épaisseur de glace, la température et les conditions de dépôt du H_2 moléculaire, dans le but d'affiner le protocole expérimental nécessaire pour produire des échantillons glacés de

manière reproductible. Le chapitre VII présentera les premiers résultats de conversion de spin nucléaire de H_2 à 6 K et l'impact du taux de couverture d'hydrogène sur la surface glacée. Les résultats d'une douzaine de conversions de spin nucléaire à 10 K pour des glaces saturées en H_2 seront comparés aux mesures rapportées dans la littérature. L'influence de la désorption des molécules de H_2 sur la mesure de conversion de spin nucléaire dans des expériences qui durent plusieurs jours sera discutée. Nous montrerons que les temps mesurés sont beaucoup plus longs que ceux rapportés jusqu'à maintenant et discuterons de l'origine de la différence entre nos mesures et celles d'autres auteurs.

Chapitre I

Contexte

I.1 Le milieu interstellaire (MIS)

I.1.1 Le cycle de la matière galactique

L'espace entre les étoiles n'est pas vide. Cet espace, appelé *Milieu Interstellaire* (MIS) est principalement constitué de gaz, de poussières et de grains interstellaires dont la taille est inférieure au micron. Cet environnement très ténu de la Voie Lactée joue un rôle essentiel dans l'évolution et la structure de notre galaxie. Le MIS peut être décrit à travers le cycle de la matière galactique représentée figure I.1 (Caselli and Ceccarelli, 2012; Dishoeck, 2014; van Dishoeck, 2017; Öberg, 2016).

I.1.2 Principaux constituants du MIS

La masse de la matière interstellaire représente 10 – 15% de la masse totale du disque galactique (Ferrière, 2001) et le milieu interstellaire peut être décomposé en 6 composantes interagissant les unes avec les autres.

I.1.2.1 Gaz

Le gaz est principalement concentré dans les disques galactiques et remplit l'espace entre les étoiles de manière très inhomogène. En effet, environ la moitié de la masse totale de gaz interstellaire est concentrée dans des régions denses et n'occupent que $\sim 1 - 2\%$ du volume interstellaire. Dans notre galaxie, ce gaz se compose de 90.8% (70.4% en masse) d'hydrogène, 9.1% (28.1%) d'hélium et 0.12% (1.5%) d'éléments plus lourds communément appelés métaux par la communauté astrophysique (Spitzer, 1998). Les proportions des éléments les plus abondants sont données dans la table I.1.

De nouvelles molécules sont régulièrement détectées dans les différentes régions du MIS et aujourd'hui, on en compte plus de 200. Ces molécules peuvent être observées en absorption ou en émission. La détection en absorption nécessite une source d'arrière plan. C'est grâce à cette méthode que l'hydrogène a pu être observé dans des nuages diffus

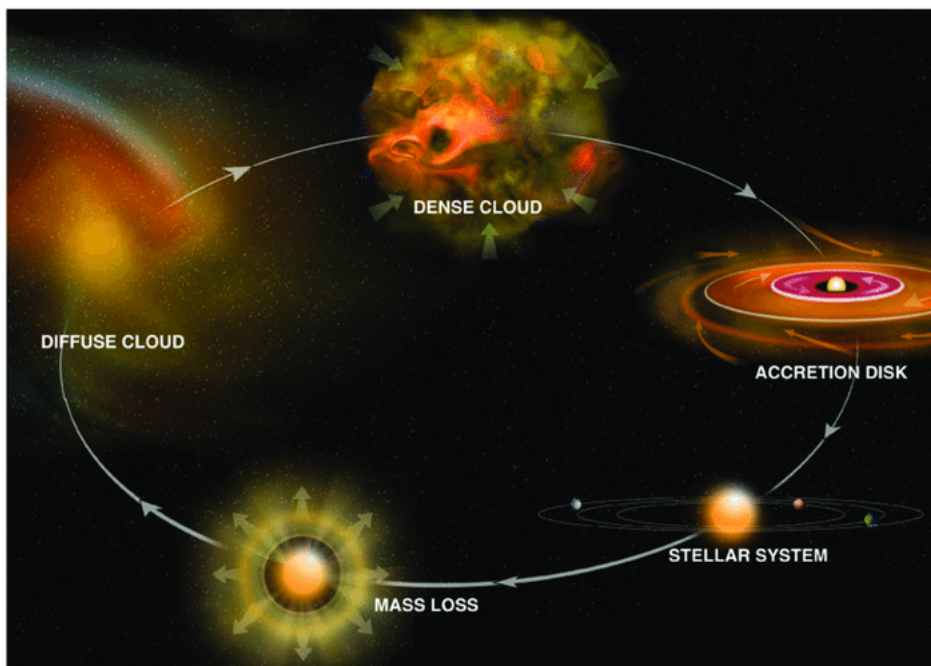


FIGURE I.1 – Cycle de formation des étoiles et planètes. Crédits : Bill Saxton, NRAO/AUI/NSF

et translucents avec les satellites IUE, Copernicus et FUSE (Jura, 1974; Snow and Jenkins, 1977; Rachford et al., 2009). Les observations en émission permettent de sonder des molécules excitées et renseignent sur les conditions d’excitation dans le gaz interstellaire. Ces observations sont souvent effectuées dans l’infrarouge dans les régions de photodissociation (PDR, dont nous détaillerons la structure ultérieurement) ou dans le domaine millimétrique ou sub-millimétrique pour des transitions rotationnelles dans du gaz froid (*e.g.* CO 1 – 0 ainsi que d’autres molécules plus complexes). La figure I.2 montre les différentes molécules détectées jusqu’ici (McGuire, 2022).

I.1.2.2 Le champ magnétique

Le MIS est également imprégné d’un champ magnétique dont l’origine est encore méconnue. Son intensité dans les galaxies est de quelques dizaines de μG et son échelle spatiale est inférieure au Mpc¹ (Widrow, 2002; Durrer and Neronov, 2013). Bien que ce champ soit 10^5 fois plus faible que le champ magnétique terrestre, il joue un rôle très important sur la structure du MIS et la formation stellaire. Le mouvement des particules chargées étant contraint par le champ magnétique local, celui-ci contrôle l’accélération et la propagation des rayons cosmiques et est fortement couplé au gaz via les ions.

1. $1\text{pc} = 3.09 \times 10^{18} \text{ cm}$

TABLE I.1 – Abondances des éléments les plus lourds dans la phase gazeuse du MIS. Les abondances sont relatives à celle de l’hydrogène atomique. Des estimations proches sont trouvées dans [Aikawa et al. \(2008\)](#), [Anders and Grevesse \(1989\)](#) et [Bruderer et al. \(2009\)](#)

Element	Abondance	Référence
He	0.1	Stahler and Palla (2008)
C	1.3×10^{-4}	Savage and Sembach (1996)
O	3.2×10^{-4}	Meyer et al. (1998)
S	1.9×10^{-5}	Savage and Sembach (1996)
N	7.5×10^{-5}	Meyer et al. (1997)
Fe	1.5×10^{-8}	Savage and Sembach (1996)

2 Atoms		3 Atoms		4 Atoms		5 Atoms		6 Atoms		7 Atoms
CH	NH	H ₂ O	MgCN	NH ₃	SiC ₃	HC ₃ N	C ₄ H ⁻	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	
CN	SiN	HCO ⁺	H ₃ ⁻	H ₂ CO	CH ₃	HC ₂ OH	CNCHO	CH ₃ CN	CH ₃ CCH	
CH ⁺	SO ⁺	HCN	SiCN	HNCO	C ₃ N ⁻	CH ₂ NH	HNCNH	NH ₂ CHO	CH ₃ NH ₂	
OH	CO ⁺	OCS	AlNC	H ₂ CS	PH ₃	NH ₂ CN	CH ₃ O	CH ₃ SH	CH ₂ CHCN	
CO	HF	HNC	SiNC	C ₂ H ₂	HCNO	H ₂ CCO	NH ₃ D ⁺	C ₂ H ₄	HC ₃ N	
H ₂	N ₂	H ₂ S	HCP	C ₃ N	HOCN	C ₄ H	H ₂ NCO ⁺	C ₃ H	C ₆ H	
SiO	CF ⁺	N ₂ H ⁺	CCP	HNCS	HSCN	SiH ₄	NCCNH ⁺	CH ₃ NC	c-C ₂ H ₄ O	
CS	PO	C ₂ H	AIOH	HOCO ⁺	HOOH	c-C ₃ H ₂	CH ₃ Cl	HC ₂ CHO	CH ₂ CHOH	
SO	O ₂	SO ₂	H ₂ O ⁺	C ₃ O	l-C ₃ H ⁺	CH ₂ CN	MgC ₃ N	H ₂ C ₄	C ₆ H ⁻	
SiS	AlO	HCO	H ₂ Cl ⁺	l-C ₃ H	HMgNC	C ₅	HC ₃ O ⁺	C ₅ S	CH ₃ NCO	
NS	CN ⁻	HNO	KCN	HCNH ⁺	HCCO	SiC ₄	NH ₂ OH	HC ₃ NH ⁺	HC ₃ O	
C ₂	OH ⁺	HCS ⁺	FeCN	H ₃ O ⁺	CNCN	H ₂ CCC	HC ₃ S ⁺	C ₅ N	HOCH ₂ CN	
NO	SH ⁺	HOC ⁺	HO ₂	C ₃ S	HONO	CH ₄	H ₂ CCS	HC ₄ H	HC ₄ NC	
HCl	HCl ⁺	SiC ₂	TiO ₂	c-C ₃ H	MgCCH	HCNC	C ₄ S	HC ₄ N	H ₃ HNH	
NaCl	SH	C ₂ S	CCN	HC ₂ N	HCCS	HNCCC	CHOSH	c-H ₂ C ₃ O	c-C ₃ HCC	
AlCl	TiO	C ₃	SiCSi	H ₂ CN		H ₂ COH ⁺		CH ₂ CNH		
KCl	ArH ⁺	CO ₂	S ₂ H					C ₅ N ⁻		
AlF	NS ⁺	CH ₂	HCS					HNCHCN		
PN	HeH ⁺	C ₂ O	HSC					SiH ₃ CN		
SiC	VO	MgNC	NCO					MgC ₄ H		
CP		NH ₂	CaNC					CH ₃ CO ⁺		
		NaCN	NCS					H ₂ CCCS		
		N ₂ O						CH ₂ CCH		

8 Atoms		9 Atoms		10 Atoms		11 Atoms		12 Atoms		13 Atoms		PAHs	Fullerenes
HCOOCH ₃	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ COCH ₃	HC ₉ N	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CN	1-C ₁₀ H ₇ CN	C ₆₀						
CH ₃ C ₃ N	CH ₃ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	HC ₁₁ N	2-C ₁₀ H ₇ CN	C ₆₀ ⁺						
C ₇ H	CH ₃ CH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₂ H ₃ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN		C ₉ H ₈	C ₇₀						
CH ₃ COOH	HC ₇ N	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ COOCH ₃	1-C ₃ H ₅ CN									
H ₂ C ₆	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ CHCH ₂ O	CH ₃ COCH ₂ OH	2-C ₃ H ₅ CN									
CH ₂ OHCHO	C ₈ H	CH ₃ CH ₂ OH	C ₅ H ₆										
HC ₆ H	CH ₃ CONH ₂												
CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻												
CH ₂ CCHCN	CH ₂ CHCH ₃												
NH ₂ CH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH												
CH ₃ CHNH	HC ₇ O												
CH ₃ SiH ₃	CH ₃ NHCHO												
NH ₂ CONH ₂	H ₂ CCCHCCH												
HCCCH ₂ CN	HCCCHCHCN												
CH ₂ CHCCH	H ₂ CCHC ₃ N												

FIGURE I.2 – Liste des molécules interstellaires détectées comportant de 2 à 13 atomes ou plus. Tiré de [McGuire \(2022\)](#)

I.1.2.3 Les grains interstellaires

On estime que 1% de la masse de la matière interstellaire se trouve dans les grains interstellaires contre 99% dans le gaz. Ces grains sont principalement silicatés ou carbonés (Galliano et al., 2018) avec différentes structures de silicates et de carbone (cristallines, poreuses, amorphes, agrégées...).

Les grains de poussières absorbent le rayonnement UV et visible des étoiles provoquant l’extinction de la lumière des étoiles. Lorsque ces grains sont chauffés, ils émettent un rayonnement infrarouge. Etant chargés électriquement et en rotation, ils possèdent un moment magnétique qui tend à s’aligner dans le champ magnétique local. Du fait du caractère non sphérique des grains, cet alignement induit la polarisation de la lumière des étoiles en arrière plan. Des modèles de grains de plus en plus complexes comme THEMIS (Jones et al., 2017) sont développés afin d’expliquer l’extinction et l’émission des grains de poussière dans le milieu interstellaire (Hensley and Draine, 2023), ainsi que l’influence de la croissance des grains de poussière sur les profils de glace interstellaire observés (Dartois et al., 2022).

I.1.2.4 Les rayons cosmiques

Les rayons cosmiques sont des particules principalement chargées comme les électrons, protons et autres noyaux hautement relativistes. Les mesures depuis la Terre montrent qu’ils sont principalement constitués de protons (85%), de noyaux d’hélium (12%) ainsi que d’électrons et de particules neutres (3%). Les rayons cosmiques mesurés sur Terre sont influencés par la proximité du Soleil. Les particules de plus hautes énergies proviennent de notre Galaxie ou sont d’origine extragalactique. Les rayons cosmiques interagissent avec le gaz interstellaire, principalement en participant à l’ionisation du gaz ainsi qu’à son chauffage. Dans les régions denses du MIS, ces rayonnements, bien que rares, constituent la principale source d’énergie en l’absence de photons.

I.1.2.5 Le champ de rayonnement interstellaire

Le champ de rayonnement dans la Galaxie est constitué de plusieurs contributions formant le champ de rayonnement interstellaire standard (ISRF (Mathis et al., 1983)) couvrant tout le spectre électromagnétique :

- le domaine des micro-ondes est dominé par le fond diffus cosmologique (CMB). Il suit une loi de corps noir à une température $T_{CMB} = 2.725$ K.
- les domaines de l’infrarouge lointain et moyen (Far-InfraRed, FIR et Mid-InfraRed, MIR respectivement) sont dominés par l’émission thermique des grains
- les domaines de l’infrarouge proche (Near-InfraRed, NIR), visible et UV sont dominés par la lumière des étoiles où les étoiles massives contribuent aux plus courtes longueurs d’onde.

TABLE I.2 – Différentes phases du MIS présentées dans la section I.1.3. Adapté de [Draine \(2011\)](#), [Ferrière \(2001\)](#) et cours MIS F. Lévrier. $f_V \equiv$ *Volume filling factor*

	Phases	Masse	$T(K)$	$n_H(cm^{-3})$	f_V
Milieu Ionisé	HIM	2%	$\gtrsim 10^{5.5}$	$\sim 4 \times 10^{-3}$	0.5
	WIM ou H II gaz	18%	10^4	$0.3 - 10^4$	0.1
Milieu Neutre	WNM ou H I chaud	25%	~ 5000	0.6	0.4
	CNM ou H I froid	25%	~ 100	30	0.01
	Gaz moléculaire (diffus et dense)	30%	$10 - 50$	$10^2 - 10^6$	0.001

Le rayonnement UV ([Habing, 1968](#); [Draine, 1978](#); [Mathis et al., 1983](#)) induit un effet photo-électrique sur les grains et participe grandement au chauffage du gaz. Le rayonnement extrême UV (Extreme UV, EUV) peut ioniser l'hydrogène atomique et l'UV lointain (Far UV, FUV) peut dissocier les molécules dont l'hydrogène moléculaire. Ce rayonnement contrôle ainsi la transition entre le gaz neutre atomique et moléculaire. L'excitation collisionnelle des atomes et molécules, suivie de leur désexcitation radiative participent au refroidissement du gaz.

I.1.2.6 Les glaces interstellaires

Dans les régions froides du MIS, des manteaux glacés de molécules couvrent les grains interstellaires. Les molécules s'accrètent sur les grains depuis la phase gazeuse ou bien se forment directement sur celui-ci via des processus de chimie de surface.

Les espèces dominantes de glaces sont H_2O , CO , CO_2 , CH_4 et CH_3OH . Jusqu'à maintenant, une trentaine de bandes d'absorption différentes a été détectée par spectroscopie infrarouge dans des milieux interstellaire et circumstellaire froids et denses. Ces bandes ont été attribuées à une dizaine de molécules sur des grains ([Boogert and Ehrenfreund, 2003](#)). De nouvelles molécules ont récemment été détectées dans des nuages moléculaires denses grâce aux observations faites avec *le James Webb Space Telescope (JWST)* dont NH_4^+ , OCN^- ([McClure et al., 2023](#)).

I.1.3 Les différentes phases dans le MIS

Le gaz interstellaire présente une large gamme de phases locales, caractérisées par des valeurs différentes de la densité du gaz n_H (où $n_H = n(H) + 2n(H_2)$), de la température T et de l'ionisation de celui-ci. En 1977, [McKee and Ostriker \(1977\)](#) proposent une première taxonomie regroupant les différentes phases en trois catégories. Chaque phase a été ensuite affinée par [Ferrière \(2001\)](#) en 2001 et [Draine \(2011\)](#) en 2011. Ces différentes phases sont reportées dans la table I.2 et décrites succinctement dans la suite du texte. Le gaz

moléculaire diffus et dense est un milieu neutre, composé majoritairement de molécules de H_2 et CO mais aussi de molécules plus complexes. Dans les régions très froides des cœurs denses, les grains de poussières sont enrobés de manteaux glacés de H_2O et d'autres molécules (voir section I.1.2.6). La température varie de 10 à 50 K et la densité particulaire d'hydrogène atomique de 10^2 à 10^6 cm^{-3} . Les régions neutres du milieu interstellaire sont divisées en deux zones qui peuvent coexister pour certaines gammes de pressions (Wolfire et al., 2003). D'une part, le Cold Neutral Medium (CNM) ou région H I froide, région atomique et neutre du MIS où la gamme de température s'étend de 10 à 100 K et la densité en hydrogène atomique de l'ordre de 30 cm^{-3} . D'autre part, le Warm Neutral Medium (WNM) ou région H I chaude, région également atomique et neutre où la température est plus élevée, de l'ordre de 10^4 K et où la densité est beaucoup plus faible, de l'ordre de 1 cm^{-3} . Le Warm Ionised Medium (WIM) ou région H II gazeuse est une région où l'hydrogène atomique a été ionisé par les photons UV des étoiles chaudes. Les températures dans ces régions sont bien plus élevées, de l'ordre de 10^4 K et la densité d'hydrogène atomique varie sur une grande plage allant de 0.3 à 10^4 cm^{-3} . La dernière région est le Hot Ionised Medium (HIM) où les explosions de supernovae ont créé des bulles ionisées de gaz. La température dans ces bulles de gaz est supérieure à $10^{5.5} \text{ K}$ et la densité particulaire très faible, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons seulement aux nuages moléculaires. En 2006, Snow and McCall (2006) proposent une subdivision des nuages moléculaires en 4 types, en prenant comme caractéristiques les fractions locales de l'hydrogène et du carbone (voir table I.3). Les fractions locales sont définies à partir de la densité particulaire totale d'hydrogène présent dans le milieu sous forme d'atome ou molécule : $n_H = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$. Pour H_2 et CO , les fractions locales sont données par $f_{\text{H}_2}^n = 2n(\text{H}_2)/n_H$ et $f_{\text{CO}}^n = n(\text{CO})/n_C$, respectivement. Les quatre types de nuages moléculaires sont :

- **Nuages Atomiques Diffus** : les nuages atomiques diffus sont exposés à l'ISRF et le rayonnement UV détruit rapidement les molécules par photodissociation. Ces nuages sont définis par une fraction locale d'hydrogène moléculaire très basse ($f_{\text{H}_2}^n < 0.1$), voir table I.3. L'hydrogène est principalement sous sa forme atomique neutre dans ces régions, tandis que le carbone est principalement ionisé. La densité en hydrogène n_H dans ces nuages est comprise entre 10 et 100 cm^{-3} et les températures varient de 30 à 100 K.
- **Nuages Moléculaires Diffus** : dans les nuages moléculaires diffus, l'ISRF est suffisamment atténué, permettant à l'hydrogène d'être moléculaire. Ainsi, la fraction locale d'hydrogène moléculaire dans ces nuages augmente ($f_{\text{H}_2}^n > 0.1$). Néanmoins, le rayonnement permet toujours de ioniser le carbone ou de dissocier le CO , impliquant une fraction locale de carbone toujours dominée par le C^+ . La forte abondance de H_2 amorce une chimie plus riche grâce à la formation de diverses molécules comme HCO^+ , CH , H_3^+ , etc. Ces nuages ont une densité en hydrogène n_H typique de 100 - 500 cm^{-3} et une gamme de températures variant de 30 à 100 K.

TABLE I.3 – Classification des nuages interstellaires. Extrait de [Snow and McCall \(2006\)](#). Les fractions locales sont définies comme suit : $n_H = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$, $f_{\text{H}_2}^n = 2n(\text{H}_2)/n_H$, $f_{\text{CO}}^n = n(\text{CO})/n_C$. A_V désigne l’extinction visuelle soit la capacité du nuage à atténuer le rayonnement visible à $\lambda = 5500 \text{ \AA}$. Un A_V de 1 correspond à une atténuation d’un facteur 2.5 entre le flux observé de l’étoile et le flux qui aurait été observé sans atténuation ([Draine, 2011](#)).

	Atomique Diffus	Moléculaire Diffus	Transluent	Moléculaire Dense
Caractéristiques du nuage	$f_{\text{H}_2}^n < 0.1$	$f_{\text{H}_2}^n > 0.1$ $f_{\text{C}^+}^n > 0.5$	$f_{\text{C}^+}^n < 0.5$ $f_{\text{CO}}^n < 0.9$	$f_{\text{CO}}^n > 0.9$
A_V (min.)	0	~ 0.2	$\sim 1 - 2$	$\sim 5 - 10$
n_H (cm^{-3})	10 – 100	100 – 500	500 – 5000?	$> 10^4$
T (K)	30 – 100	30 – 100	15 – 50?	10 – 50
Techniques Observationnelles	UV/Vis, H I 21cm	UV/Vis IR abs, mm abs	Vis (UV ?) IR abs, mm abs/em	IR abs, mm em

- **Nuages Translucents** : dans les nuages translucents, comme les photons UV n’ont plus assez d’énergie pour ioniser le carbone, la fraction d’électrons diminue et la chimie est impactée. La transition de C^+ en C ou CO est donc permise.
- **Nuages Moléculaires Denses** : dans les nuages moléculaires denses, le champ de rayonnement UV est complètement absorbé. La chimie s’enrichit avec la formation de molécules plus complexes (H_2O , NH_3 , H_2CO , etc.) et le carbone C se trouve sous la forme de CO. La fraction locale de carbone est $f_{\text{CO}}^n > 0.9$. La densité n_H est supérieure à 10^4 cm^{-3} et la température de l’ordre de 10 à 50 K.

I.1.4 Régions dominées par les photons : PDR

I.1.4.1 Structure générale

Le terme de PDR a été introduit par [Tielens and Hollenbach \(1985a\)](#) avec des modèles astrochimiques de nuages moléculaires denses illuminés par un rayonnement UV lointain (FUV) provenant des étoiles ([Tielens and Hollenbach, 1985a](#)). Les PDR sont divisées en plusieurs régions dont nous détaillerons les spécificités. Le bord des PDR est soumis au rayonnement UV. Le rayonnement FUV dissocie les molécules et crée une région atomique. Les photons UV sont absorbés par les grains de poussières et les molécules de H_2 . Progressivement, H_2 n’est plus dissocié et une transition entre la phase atomique et moléculaire est observée. Une fois que H_2 est le réservoir d’hydrogène, le rayonnement UV est largement absorbé et une chimie plus riche peut se développer. On observe la formation notamment de CO et de molécules plus complexes plus profondément dans le nuage. On observe sur

la figure I.3 la structure en strates d'une PDR.

Au niveau du front d'ionisation, la température est de l'ordre de 10^3-10^4 K. D'un point de vue énergétique, cela correspond à la frontière où les photons ayant une énergie supérieure à 13.6 eV sont complètement absorbés. Les photons pénétrant dans les PDR ont ainsi une énergie inférieure à 13.6 eV (Hollenbach and Tielens, 1997, 1999; Hollenbach et al., 1991; Sternberg and Dalgarno, 1989; Tielens and Hollenbach, 1985a). D'un point de vue chimique, cela correspond à la frontière entre l'hydrogène atomique ionisé (région H II) et l'hydrogène atomique neutre (région H I). De fait, les photons n'ont plus assez d'énergie pour ioniser l'hydrogène atomique (13.6 eV) ou l'oxygène atomique (13.62 eV). Le gaz reste ainsi majoritairement neutre, excepté pour les espèces dont l'énergie d'ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène atomique, comme pour le carbone (11.3 eV). Plus profondément dans le nuage, on observe le front de dissociation où la température est de l'ordre de 100 K. D'un point de vue chimique, cette région représente la transition de l'hydrogène atomique vers l'hydrogène moléculaire mais aussi la transition $C^+ \rightarrow C \rightarrow CO$, le gaz devenant principalement moléculaire. Très profondément dans le nuage, on observe une limite appelée front de condensation, ou « snow line », où les principales molécules constituant le gaz (H_2O , CO , CO_2 ...) forment des manteaux glacés sur des grains (Hollenbach et al., 2009). La température dans ces zones des PDR varie entre 20 et 50 K.

Le gradient de température observé dans ces régions est fortement dépendant du rayonnement incident et de la densité. Au bord des PDR, l'absorption des photons UV par les grains de poussières et les PAH² chauffe le gaz par effet photoélectrique (Bakes and Tielens, 1994; Draine, 1978; Hollenbach and Tielens, 1997; Weingartner and Draine, 2001a,b; Weingartner et al., 2006). D'autres mécanismes participent au chauffage du gaz, comme la réaction de formation de H_2 sur les grains de par son exothermicité ou la désexcitation collisionnelle de H_2 (Hollenbach and Tielens, 1999; Tielens and Hollenbach, 1985a; Sternberg and Dalgarno, 1995). A haut flux de photons UV et hautes densités, l'effet photo-électrique domine le chauffage du gaz tandis qu'à plus bas flux mais haute densité, la désexcitation de H_2 domine (Röllig et al., 2006). La température du gaz peut ainsi atteindre 10^3-10^4 K au bord du nuage. Plus profondément dans le nuage, la température diminue drastiquement et peut atteindre entre 20 et 50 K. Le processus dominant le refroidissement du gaz est l'excitation collisionnelle d'espèces suivie d'une désexcitation radiative produisant des photons qui s'échappent du nuage, les collisions gaz-grain devenant efficaces pour des densités élevées $n_H \geq 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (Burke and Hollenbach, 1983; Stoerzer et al., 1996; Röllig et al., 2006). Les principales raies de refroidissement du gaz sont C^+ ([C II] 158 μm) et O ([O I] 63, 146 μm) au niveau du front d'ionisation (Hollenbach and Tielens (1997), Hollenbach et al. (1991), Tielens (2005)) et CO et ses isotopes plus profondément.

2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

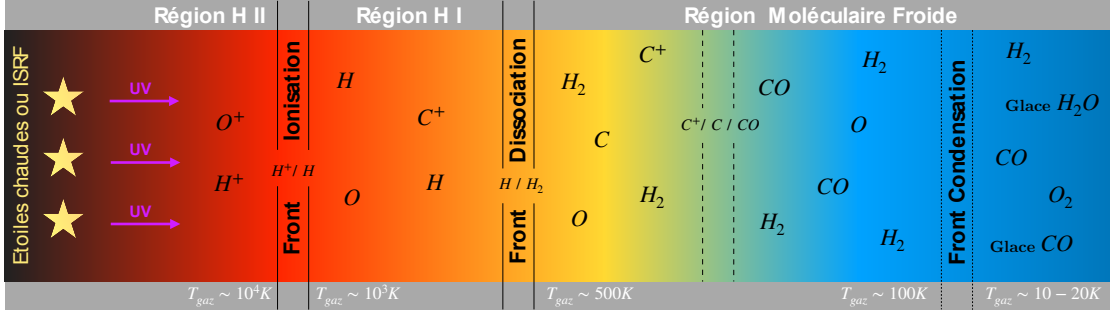


FIGURE I.3 – Structure en strates d’une région dominée par les photons. La PDR est illuminée par la gauche par des étoiles chaudes ou le rayonnement ISRF. La région ionisée est celle au plus proche de l’étoile suivie par la région atomique et la région moléculaire au plus profond du nuage.

I.1.4.2 La chimie dans les PDR

Le fort rayonnement UV en bord de PDR a deux conséquences : le chauffage du gaz au bord, dans les régions H II et H I (voir section I.1.4.1) et la photo-destruction des molécules et l’ionisation de certains atomes dont celles de C, H₂ et CO. Le carbone est sous forme de C⁺ jusqu’à la transition H/H₂. La chimie de surface est également primordiale car inhérente pour la formation de H₂. Le pompage de H₂ par les photons FUV suivi d’une désexcitation radiative conduit soit à la dissociation dans 10% des cas, soit à du H₂ vibrationnellement excité dans 90% des cas (Black and Dalgarno (1976), Tielens and Hollenbach (1985a)). Ce H₂ vibrationnellement excité est essentiel dans les zones chaudes des PDR ($T > 500$ K) car une partie de cette énergie vibrationnelle permet de franchir les barrières d’activation de certaines réactions endothermiques et former des espèces comme CH⁺, réaction dont la barrière d’activation est de 4537 K. Au plus profond du nuage, aux basses températures, les réactions ion-neutre initiées par les rayons cosmiques permettent la formation de molécules. Tous ces processus engendrent une chimie riche et complexe tout au long du nuage (Sternberg and Dalgarno (1995), Esplugues et al. (2016), Hollenbach et al. (1991), Hollenbach and Tielens (1999), Tielens and Hollenbach (1985a), Tielens and Hollenbach (1985b), Lequeux and Roueff (1991)) que nous détaillerons à travers les principaux processus réactionnels, ainsi qu’avec la structure chimique des PDR denses.

Réactions ion-molécule : les réactions ion-molécule sont principalement exothermiques. Une molécule peut posséder un moment dipolaire électrique intrinsèque. Cependant, un ion s’approchant d’une molécule neutre engendre un dipôle électrique induit suite à la déformation du nuage électronique de la molécule. La force d’attraction à longue portée créée par le dipôle induit et l’ion a pour conséquence que les réactions ion-molécule ont des constantes de vitesse chimique rapides et souvent sans barrière d’activation (Herbst, 1987). Ces réactions s’écrivent $A^+ + B \xrightarrow{k} C^+ + D$ où k représente la constante de vitesse chimique exprimée en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. La vitesse de la réaction, exprimé en $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, est quant à lui proportionnel aux abondances des réactifs de l’équation (A^+ et B ici) et vaut $k n(A^+)n(B)$. La constante de vitesse chimique pour les réactions ion-molécule est de l’ordre

de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Association radiative : l'association radiative est un processus où deux espèces (neutres ou ionisées) entrent en collision pour former une molécule excitée (notée X^*) émettant un photon lors de sa relaxation. Ces réactions s'écrivent $A + B \rightleftharpoons AB^* \rightarrow AB + h\nu$. La molécule excitée se détruit généralement plus rapidement qu'elle ne se désexcite radiativement, ce qui en fait un processus en général peu efficace avec une constante de vitesse chimique de l'ordre de $10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Recombinaison dissociative : les ions moléculaires formés par la photoionisation ou les réactions ion-molécules peuvent capturer un électron pour former des molécules neutres excitées qui se dissocient. Ces réactions sont de la forme $AB^+ + e^- \xrightarrow{k_{DR}} A + B$ avec $k_{RD} = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^\beta$ où $\alpha \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Différentes valeurs de α et β peuvent être trouvées dans (Roueff, 2005; McCall et al., 2003; Larsson et al., 1997; Bardsley, 1968).

Réactions neutre-neutre : les réactions neutre-neutre peuvent également jouer un rôle à basse température (Smith, 1995) où les réactions ion-molécule sont particulièrement importantes. Elles s'écrivent $A + B \xrightarrow{k} C + D$ et sont plus lentes que les réactions ion-molécule avec une constante de vitesse chimique de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et possèdent une barrière d'activation à franchir pour la plupart. Ces réactions sont essentielles dans les régions chaudes où les collisions et un champ UV intense prédominent car les barrières d'activation de certaines réactions sont franchies en raison de la forte excitation vibrationnelle et rotationnelle de H_2 (Agúndez et al., 2010).

Photodissociation et photoionisation : les photo-réactions sont les principaux processus intervenant dans les zones des PDR où les photons UV pénètrent encore et détruisent principalement les molécules. Ces réactions sont de la forme $AB + h\nu \xrightarrow{k} A + B$ pour la photodissociation et $AB + h\nu \xrightarrow{k} AB^+ + e^-$ pour la photoionisation avec $k = \alpha \times G_0 \times e^{-\beta A\nu}$. Le paramètre G_0 est défini comme la densité d'énergie intégrée sur le domaine FUV de 6 à 13.6 eV. Un G_0 de 1 correspond au champ de rayonnement standard de Habing (Habing, 1968). Une définition plus précise de G_0 peut être trouvée dans Draine (2011). Plusieurs molécules, dont l'énergie d'ionisation est inférieure à 13.6 eV peuvent être ionisées dans les régions H I. Les constantes de réaction de photoionisation sont comprises entre 10^{-11} et 10^{-9} s^{-1} . La photodissociation peut avoir lieu pour certaines molécules importantes comme H_2 ou CO ainsi que pour d'autres molécules. En revanche, il existe des possibilités d'auto-écranage par exemple pour H_2 ou CO ainsi que de l'écranage mutuel entre H_2 et CO s'il y a superposition des raies d'absorption.

Formation de H_2 sur les grains : la formation de H_2 en phase gazeuse est hautement négligeable. En effet, le processus principal $\text{H} + e^- \rightarrow \text{H}^- + h\nu$ suivi de $\text{H}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + e^-$ est très peu efficace du fait de la destruction rapide de l'intermédiaire de réaction H^- . Le

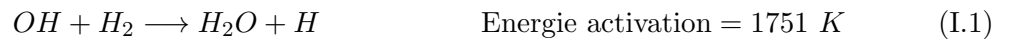
principal canal de formation de H_2 est donc à la surface des grains de poussière. Les premières études de ce processus ont été menées dès 1971 par [Hollenbach and Salpeter \(1971\)](#) puis par [Jura \(1975\)](#); [Herbst and Klemperer \(1976\)](#); [Duley and Williams \(1986\)](#). La réaction est la suivante : $H + H + \text{gr.} \rightarrow H_2 + \text{gr.}$ où les grains de poussière absorbent l'énergie produite par la réaction sous forme de phonons.

I.1.5 Molécules dans les PDR denses

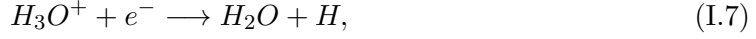
Les molécules de H_2O et H_3^+ comptent parmi les molécules les plus abondantes du milieu interstellaire et sont détectées dans différents environnements. Dans cette section, nous verrons les processus de formation de ces molécules dans les PDR, ainsi que ceux des principales molécules intermédiaires à leur formation soit H_2 , OH , OH^+ , H_2O^+ et H_3O^+ . Nous nous intéressons particulièrement à ces espèces car nous les étudierons plus loin. Pour une chimie détaillée des autres familles de molécules, carbonées, soufrées, azotées et autres, voir [Sternberg and Dalgarno \(1995\)](#), [Hollenbach and Tielens \(1999\)](#), [Tielens and Hollenbach \(1985a\)](#) et [Tielens and Hollenbach \(1985b\)](#).

I.1.5.1 Région H I et transition H/ H_2

Dans les régions H I et la transition H/ H_2 où la température du gaz est élevée ($\sim 10^3$ K), l'oxygène reste principalement atomique et il peut réagir avec H_2 et H_2^* (H_2 excité rovibrationnellement) pour former OH. Cependant, cette réaction présente une barrière d'activation conséquente de 3241 K. Cette barrière peut être franchie dans du gaz chaud ou si H_2 est suffisamment excité dans ses états rovibrationnels ([Agúndez et al., 2010](#); [Veselinova et al., 2021](#)) comme par exemple par pompage UV dans des états électroniques suivi de fluorescence puis de cascades collisionnelles et radiatives dans les états rovibrationnelles de l'état électronique fondamental. Ce radical est particulièrement important car il amorce la chimie de l'oxygène notamment dans le gaz chaud où il forme les espèces H_2O , O_2 et CO par :



Cependant, H_2O est rapidement détruit par photodissociation ou par la réaction inverse à sa formation. H_2O peut également être formé par la succession de réactions suivantes :



bien que cette voie de production soit négligeable devant celle avec OH (equation (I.1)) dans la région H I et la transition H/H₂. Notons que la formation de O⁺ se fait par échange de protons avec H⁺. La photodissociation des intermédiaires de réaction à la formation de H₂O s'écrit :



et aboutit à la formation de l'ion H₃⁺ par :



tout en maintenant une densité importante de H₃⁺ malgré sa rapide recombinaison dissociative.

I.1.5.2 Après la transition H/H₂

Entre le front de dissociation et la transition C⁺/C/CO (voir figure I.3), le carbone est toujours ionisé par le rayonnement FUV et l'hydrogène est entièrement moléculaire. La molécule de OH est maintenant formée par la réaction

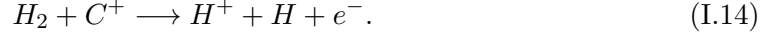


où H₂^{*} représente l'hydrogène moléculaire excité dans ses états rovibrationnels. Ce radical est détruit par photodissociation mais également par les réactions



Par échange de protons entre H⁺ et O, l'espèce O⁺ est formée et la séquence de l'equation (I.4) à (I.7) est le processus dominant la formation de H₂O. Plus profondément dans le

nuage, l'abondance de C^+ devient faible et l'ionisation par les rayons cosmiques (crp^3) devient le mécanisme principal de libération des protons dans le milieu par la réaction :



Le processus de formation de H_3^+ est légèrement différent de celui dans la région H I, car l'ion H_2^+ n'est plus formé par la dissociation de H_2O^+ et H_3O^+ mais par ionisation avec les rayons cosmiques par



suivi de



Encore plus profondément dans le nuage, là où le rayonnement FUV n'est pas complètement atténué, il existe une autre voie de formation de l'ion OH^+ par la séquence



S'ensuit la chaîne réactionnelle décrite par les équations (I.5) à (I.7) pour former H_2O .

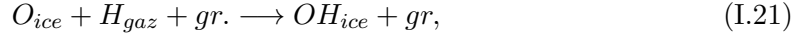
I.1.5.3 Coeur sombre

A partir d'une certaine profondeur, le rayonnement FUV est complètement atténué et l'ionisation par les rayons cosmiques alimente la chimie. On retrouve les mêmes séquences réactionnelles de formation de H_3^+ et H_2O qu'après la transition H/ H_2 . Cependant, en raison des basses températures dans ces régions, les molécules couvrent les grains de poussière de manteaux glacés soit en s'adsorbant depuis la phase gazeuse soit par des processus chimiques de surface. La formation de H_2O sur la glace via des processus de surface débute par :



suivi de la réaction

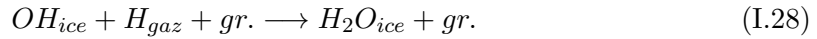
3. *cosmic ray particules*



où l'hydrogène atomique provient principalement des réactions suivantes en phase gazeuse



La molécule de OH ainsi créée réagit avec de l'hydrogène atomique pour former une glace de H₂O



Les molécules de H₂O sont désorbées des glaces par des processus de désorption thermique, de photodésorption lorsque le rayonnement FUV pénètre encore dans le nuage et de désorption induite par les interactions des grains avec les rayons cosmiques. La figure I.4 résume les principales chaînes réactionnelles de formation de H₂O et H₃⁺ en fonction de la profondeur du nuage. Dans la phase gazeuse, deux principales voies de formation de H₂O dominant même si d'autres existent.

I.2 Isométrie de spin nucléaire et spectroscopie ro-vibrationnelle

Nous avons vu à la section précédente les mécanismes de formation de H₂O et H₃⁺. Ces molécules clés, avec H₂, existent sous différentes configurations de spin nucléaire appelées *ortho* et *para*. Chaque isomère possède une signature spectroscopique spécifique en phase gazeuse. Nous donnerons dans cette section un aperçu de leur spectroscopie rovibrationnelle respective.

I.2.1 Indiscernabilité des particules

Considérons une molécule quelconque constituée de plusieurs atomes. L'approximation de Born-Oppenheimer ([Born and Oppenheimer, 1927](#)) nous permet de déterminer les états électroniques et rovibrationnels des noyaux de la molécule considérée. Dans cette

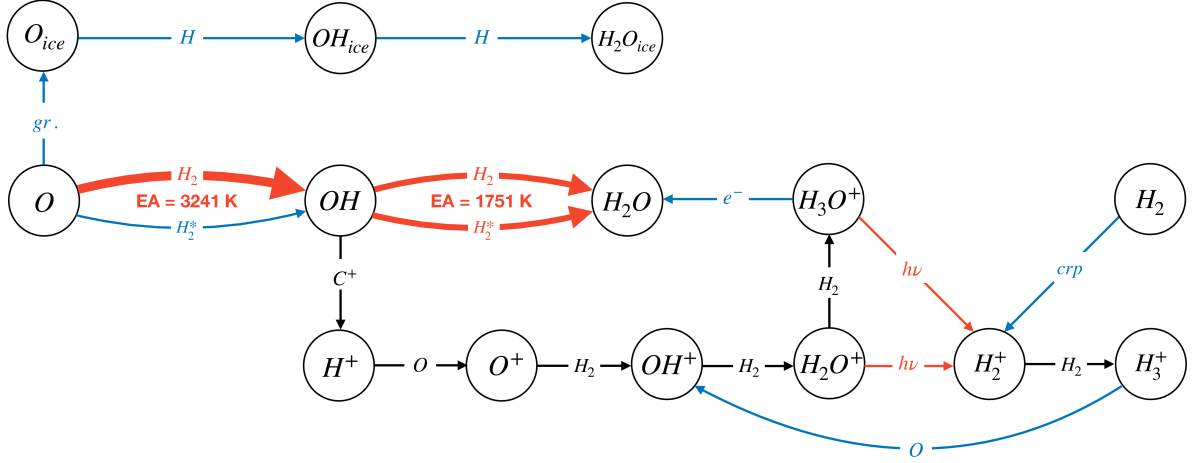


FIGURE I.4 – Réseau chimique de formation de H_2O et H_3^+ dans les PDR et les nuages moléculaires. Les flèches rouges indiquent les réactions n’ayant lieu que dans les régions H I et les transitions H/ H_2 . L’énergie d’activation en kelvin des réactions est notées en rouge. Les flèches bleues indiquent que les réactions ont lieu après la transition H/ H_2 et dans les cœurs sombres. Les flèches noires indiquent quant à elles les réactions présentes dans les trois régions différentes.

approximation, le mouvement des noyaux et des électrons sont découplés en raison du mouvement plus rapide des électrons dû à leur masse plus légère. Ainsi, la fonction d’onde totale de la molécule est donnée par :

$$|\Psi\rangle = |\phi_I\rangle \otimes |\phi_{vib-rot}\rangle \otimes |\phi_e\rangle \otimes |\phi_S\rangle \quad (\text{I.29})$$

où $|\phi_I\rangle$ est la fonction d’onde décrivant le spin nucléaire total I de la molécule, $|\phi_{vib-rot}\rangle$, la fonction d’onde de vibration-rotation décrivant le mouvement des noyaux, $|\phi_e\rangle$, la fonction d’onde électronique décrivant le mouvement des électrons et $|\phi_S\rangle$, la fonction d’onde de spin électronique. La symétrie de la fonction d’onde totale $|\Psi\rangle$ dépend du caractère fermionique ou bosonique des particules considérés. Toutes les particules vérifient la règle empirique que la fonction d’onde totale est antisymétrique par un nombre impair de permutations des fermions (possédant un spin demi-entier comme les protons et les électrons) en positions interchangeables dans la molécule. Dans le cas des bosons (possédant un spin entier comme les deutérons), la fonction est symétrique. Pour un même état électronique, les symétries des fonctions d’onde de spin nucléaire et rovibrationnelles sont intimement liées. Généralement dans l’état électronique fondamental, pour respecter la symétrie ou l’antisymétrie de la fonction d’onde totale par permutation des noyaux, les fonctions d’onde de spin nucléaire et rovibrationnelle doivent être de même symétrie dans le cas de bosons et de symétrie opposée dans le cas des fermions.

I.2.2 Propriétés spectroscopiques de H₂

I.2.2.1 Etats électroniques de H₂

Dans une molécule diatomique, en raison du champ électrique créé par les deux noyaux, le moment angulaire orbital des électrons \vec{L} n'est plus une constante du mouvement. Cependant, l'axe internucléaire Oz est un axe de symétrie par rotation autour de l'axe de sorte que la projection du moment angulaire sur cet axe, L_z , représente une constante du mouvement. Les nombres quantiques associées aux valeurs propres de L_z , l'opérateur de projection de \mathbf{L} sur l'axe de Oz sont des bons nombres quantiques. Ils sont donnés par M_L avec $-L \leq M_L \leq +L$ où L est le nombre quantique associé à la valeur propre de l'opérateur \vec{L}^2 qui est égale à $L(L+1)\hbar^2$. Un état électronique peut être repéré grâce à la valeur propre de L_z avec $\Lambda = |M_L|$. L'énergie dépend donc de Λ . Les niveaux d'énergie sont notés avec une lettre grecque associée à la valeur de Λ . Pour $\Lambda = 0$, la lettre Σ est associée, $\Lambda = 1$, Π , $\Lambda = 2$, Δ , etc. On remarque que pour $\Lambda = 0$, l'état est non dégénéré, tandis que pour $\Lambda \neq 0$, l'état est doublement dégénéré car l'énergie est la même pour $\Lambda = M_L$ et $\Lambda = -M_L$.

La fonction d'onde est paire ou impaire selon qu'elle change ou non de signe par l'inversion par rapport au centre de masse de la molécule. Cet opérateur est appelé l'opérateur inversion et est noté \mathbf{i} . Les états électroniques sont dits *gerade* ou *ungerade* (pair ou impair en allemand) selon qu'il change de signe ou non par l'opérateur inversion. Cette parité est indiquée en indice sur la notation des états ($\Sigma_g, \Sigma_u, \dots$).

La fonction d'onde des états Σ est paire ou impaire selon les valeurs propres associées à l'opérateur de symétrie par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire. L'état Σ est symétrique pour la valeur propre $+1$ et antisymétrique pour la valeur -1 . L'état est ainsi noté Σ^+ ou Σ^- .

Les électrons ont un spin $\pm 1/2$. Le spin total d'un système de deux électrons (nombre quantique associé à la valeur propres l'opérateur \vec{S}^2 où \vec{S} est l'opérateur moment cinétique total de spin des 2 électrons) vaut $S = 0$ ou 1 . La dégénérescence de spin associée à cette valeur propre appelée multiplicité est $2S + 1$ et s'écrit en haut à gauche du niveau d'énergie Λ . Par exemple $^1\Sigma$ pour $S = 0$.

L'état électronique fondamental de H₂ est noté $X^1\Sigma_g^+$ où X représente l'état fondamental en spectroscopie moléculaire. La figure I.5 représente les premiers états électroniques de la molécule de H₂ en fonction de la distance internucléaire (Fukutani and Sugimoto, 2013).

I.2.2.2 Vibration-Rotation de H₂

Nous étudions la molécule de H₂ dans son état électronique fondamental X de symétrie $^1\Sigma_g^+$. Le mouvement des protons autour de leurs positions d'équilibre par rapport à O le long de l'axe intramoléculaire (voir figure I.6) peut être assimilé à un oscillateur anharmonique dont l'énergie est quantifiée et vaut (Herzberg, 1965; King, 1964; Jennings and

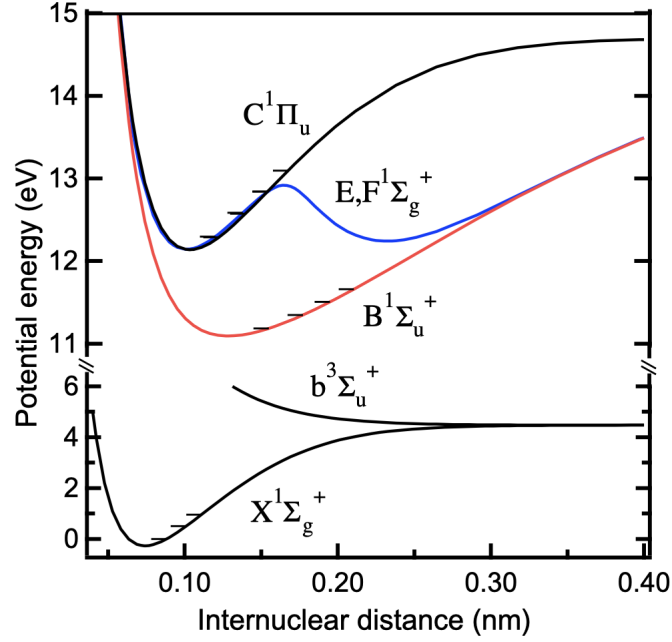


FIGURE I.5 – Courbes d'énergie potentielle des premiers états électroniques de la molécule de H_2 en fonction de la distance internucléaire. Figure extraite de [Fukutani and Sugimoto \(2013\)](#).

TABLE I.4 – Constantes vibrationnelles et rotationnelles de H_2 dans son état fondamental. Extrait de [Huber and Herzberg \(1979\)](#); [Jennings et al. \(1985\)](#); [Jennings and Brault \(1983\)](#); [Foltz et al. \(1966\)](#).

	$\omega_e(cm^{-1})$	$\omega_e x_e(cm^{-1})$	$\omega_e y_e(cm^{-1})$	$B_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(cm^{-1})$	$B_0(cm^{-1})$	$D_e(cm^{-1})$
H_2	4401.21	121.33	0.81	60.85	3.062	0.0471	59.334629

[Brault, 1983](#); [Jennings et al., 1985](#)) :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (I.30)$$

avec $v = 0, 1, 2, \dots$ le nombre quantique vibrationnel, ω_e , la fréquence vibrationnelle fondamentale harmonique et $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, les constantes d'anharmonicités avec $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e \ll \omega_e$.

L'énergie rotationnelle dans un niveau vibrationnel v donné pour un rotateur non rigide comme H_2 est donnée par :

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (I.31)$$

où $J = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique rotationnel, B_v , la constante rotationnelle et D_v ,

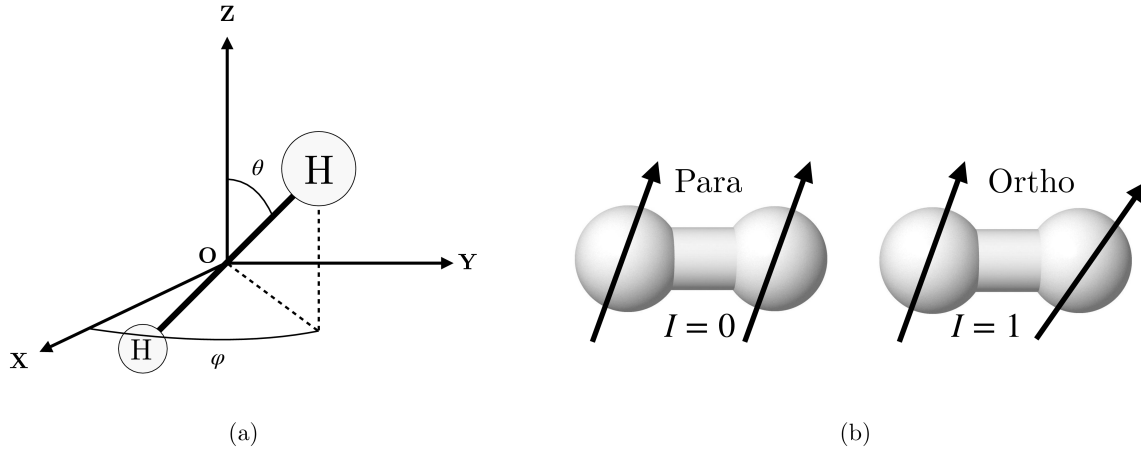


FIGURE I.6 – Schéma de la molécule de H_2 . (a) Orientation de la molécule dans le repère du laboratoire OXYZ centré sur le centre de masse. (b) Représentation schématique des isomères de spin nucléaire de H_2 .

la constante de distorsion centrifuge. Ces constantes sont définies comme :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (\text{I.32})$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (\text{I.33})$$

La constante α_e est petite devant B_e car la variation de la distance internucléaire due à la vibration est petite devant la distance internucléaire. De la même façon, la constante β_e est petite devant D_e qui correspond à un état sans vibration. Ainsi, l'énergie d'un niveau rovibrationnel $E(v, J)$ de H_2 dans son état fondamental est donnée par :

$$\begin{aligned} E(v, J) = G(v) + F_v(J) = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ & + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

La figure I.7 représente les niveaux d'énergie rovibrationnels de H_2 dans son état électronique fondamental en fonction de ses nombres quantiques vibrationnel et rotationnel v et J et la table I.5 les paramètres des premiers niveaux rovibrationnels de H_2 dans son état électronique fondamental.

I.2.2.3 Etats de spin nucléaire de H_2

Dans le cas de la molécule de H_2 représentée sur la figure I.6, les deux protons sont des fermions de spin $I_i = 1/2$. Ainsi, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par permutation des protons. En composant les moments de spin nucléaires, le spin nucléaire total peut uniquement prendre deux valeurs, $I = 0$ ou $I = 1$. Cela donne lieu à quatre fonctions de spin nucléaire qui sont fonctions propres du carré de l'opérateur de moment cinétique de spin nucléaire \vec{I}^2 et de sa projection sur l'axe Z du laboratoire I_Z telles que :

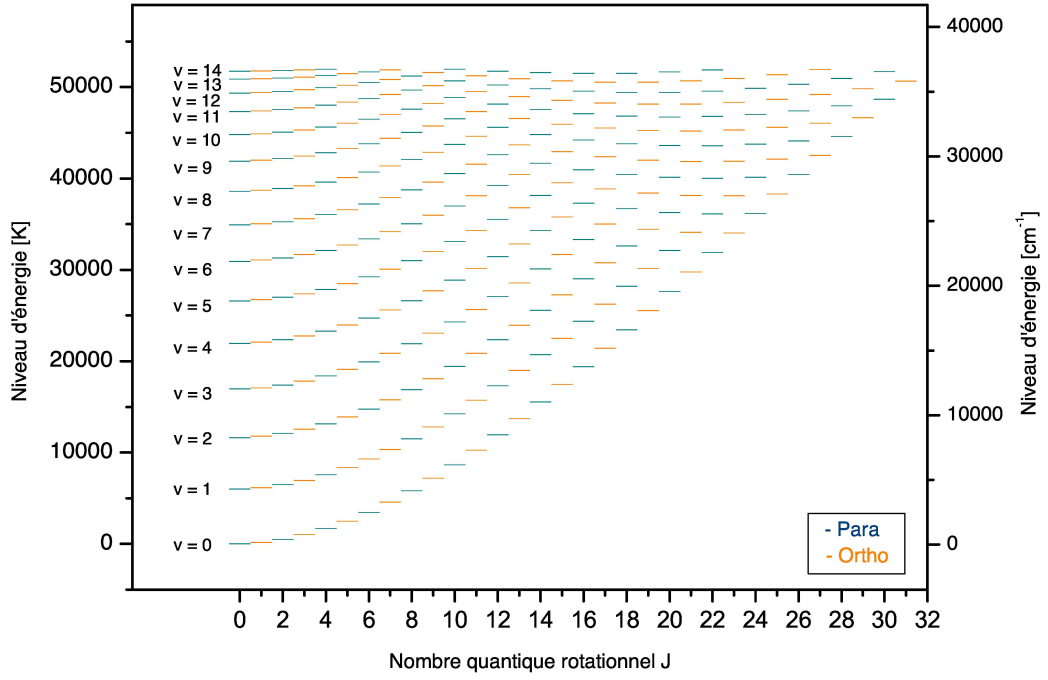


FIGURE I.7 – Diagramme des 302 niveaux rovibrationnels de H_2 dans son état électronique fondamental en fonction du nombre quantique rotationnel J . Pour un niveau vibrationnel donné v , on dénombre 31 sous-niveaux rotationnels J . L'énergie est donnée en kelvin, E/k_B sur l'axe de gauche et la correspondance en cm^{-1} sur l'axe de droite. En bleu, sont représentés les niveaux de l'isomère *para* tandis qu'en orange, les niveaux de l'isomère *ortho*. Niveaux extraits de [Roueff et al. \(2019\)](#).

$$\vec{I}^2 |I, m_I\rangle = I(I+1)\hbar^2 |I, m_I\rangle \quad (\text{I.35})$$

$$I_Z |I, m_I\rangle = m_I \hbar |I, m_I\rangle \quad (\text{I.36})$$

Ces fonctions peuvent s'écrire à partir de la base des états de spin nucléaire des 2 protons $|I_i, m_{I_i}\rangle$:

Para :

$$|I=0, m_I=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| I_1 = \frac{1}{2}, m_{I_1} = \frac{1}{2} \right\rangle \left| I_2 = \frac{1}{2}, m_{I_2} = -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| I_1 = \frac{1}{2}, m_{I_1} = -\frac{1}{2} \right\rangle \left| I_2 = \frac{1}{2}, m_{I_2} = \frac{1}{2} \right\rangle \right] \quad (\text{I.37})$$

TABLE I.5 – Paramètres des premiers niveaux rovibrationnels de H_2 dans son état électronique fondamental. g indique la dégénérescence du niveau rotationnel et est égal à : $(2I+1)(2J+1)$ soit $(2J+1)$ pour un niveau *para* ($I = 0, J$ pair) et $3(2J+1)$ pour un niveau *ortho* ($I = 1, J$ impair). o = *ortho* et p = *para*. Adapté des données de Roueff et al. (2019).

Niveaux	v	J	$E(v, J)$ [K]	$g(J)$	Spin
1	0	0	0	1	p
2	0	1	170.47	9	o
3	0	2	509.86	5	p
4	0	3	1015.08	21	o
5	0	4	1681.64	9	p
6	0	5	2503.74	33	o
7	0	6	3474.50	13	p
8	0	7	4586.06	45	o
9	0	8	5829.84	17	p
10	1	0	5986.99	1	p
11	1	1	6148.96	9	o
12	1	2	6471.39	5	p
13	1	3	6951.29	21	o
14	0	9	7196.71	57	o
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Ortho :

$$|I = 1, m_I = 1\rangle = \left| I_1 = \frac{1}{2}, m_{I_1} = \frac{1}{2} \right\rangle \left| I_2 = \frac{1}{2}, m_{I_2} = \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{I.38})$$

$$|I = 1, m_I = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| I_1 = \frac{1}{2}, m_{I_1} = \frac{1}{2} \right\rangle \left| I_2 = \frac{1}{2}, m_{I_2} = -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| I_1 = \frac{1}{2}, m_{I_1} = -\frac{1}{2} \right\rangle \left| I_2 = \frac{1}{2}, m_{I_2} = \frac{1}{2} \right\rangle \right] \quad (\text{I.39})$$

$$|I = 1, m_I = -1\rangle = \left| I_1 = \frac{1}{2}, m_{I_1} = -\frac{1}{2} \right\rangle \left| I_2 = \frac{1}{2}, m_{I_2} = -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{I.40})$$

L'état de spin nucléaire total $I = 1$ est dit *ortho*, avec une dégénérescence de $2I + 1 = 3$ tandis que l'état de spin nucléaire total $I = 0$ est dit *para*, avec une dégénérescence de 1. Ces configurations peuvent être résumées en notant les états de spin des protons en

fonction de leur état de projection, à savoir $|I_i, m_{I_i} = 1/2\rangle = |\uparrow\rangle$ et $|I_i, m_{I_i} = -1/2\rangle = |\downarrow\rangle$. On obtient :

$$\left. \begin{aligned} |I = 1, m_I = 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |I = 1, m_I = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |I = 1, m_I = -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \right\} Ortho \quad (I.41)$$

$$\left. \begin{aligned} |I = 0, m_I = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \end{aligned} \right\} Para \quad (I.42)$$

Dans son état électronique fondamental, $|\phi_e\rangle$ est symétrique par permutation des deux protons. L'antisymétrie de la fonction d'onde totale $|\psi\rangle$ impose donc que les symétries de $|\phi_I\rangle$ et $|\phi_{vib-rot}\rangle$ sont opposées. La fonction d'onde $|\phi_{vib-rot}\rangle$ peut se décomposer en :

$$|\phi_{vib-rot}\rangle = |\phi_{vib}\rangle \otimes |\phi_{rot}\rangle \quad (I.43)$$

Or, la fonction d'onde vibrationnelle $|\phi_{vib}\rangle$ est symétrique par permutation des protons (Herzberg, 1965) car elle ne dépend que de la distance internucléaire de ceux-ci, d'où la symétrie de $|\phi_{vib-rot}\rangle$ est directement donnée par la symétrie de $|\phi_{rot}\rangle$. La permutation des protons est obtenue avec l'opérateur d'inversion \mathbf{i} . En coordonnées sphériques, cela revient à remplacer θ par $\pi - \theta$ et φ par $\pi + \varphi$. Par cette permutation, $|\phi_{rot}\rangle$ reste inchangée pour des valeurs de J pairs mais change de signe pour des valeurs impaires de J .

Par conséquent, les fonctions d'onde de spin nucléaire antisymétriques ($I = 0$, *para*) correspondent aux fonctions d'onde rotationnelles symétriques de J pairs par l'échange de deux protons, tandis que les fonctions d'onde de spin nucléaire symétriques ($I = 1$, *ortho*) correspondent aux fonctions d'onde rotationnelles antisymétriques de J impairs.

I.2.2.4 Transitions rovibrationnelles de H_2

Toute molécule homonucléaire symbolisée X_2 a pour propriété que le barycentre de ses charges électriques coïncide avec son centre de masse. Ainsi, la molécule de H_2 ne possède ni moment dipolaire permanent ni moment dipolaire induit par la vibration des noyaux. Elle est donc très peu active en IR. Les transitions possibles sont celles induites par son moment quadripolaire (transitions à 1 photon) ou par sa polarisabilité (transitions Raman, multiphotons). L'énergie associée à une transition rovibrationnelle dans son état électronique fondamental est notée :

$$\begin{aligned} E[(v_u, J_u) \leftarrow (v_d, J_d)] &= E(v_u, J_u) - E(v_d, J_d) = G(v_u) - G(v_d) \\ &\quad + F_{v_u}(J_u) - F_{v_d}(J_d) \end{aligned} \quad (I.44)$$

où u et v indiquent les niveaux 'up' et 'down' respectivement. Les règles de sélection des

transitions observables pour H_2 sont données par $\Delta J = J_u - J_d = 0, \pm 2$ (appelées transitions $Q(J_d)$, $S(J_d)$ et $O(J_d)$ respectivement). Dans le cas de transitions quadripolaires, s'ajoute la règle suivante pour $J_d = 0$, $\Delta J \neq 0$. Les transitions rovibrationnelles entre deux niveaux de spin différents ($\Delta J = \pm 1$) sont interdites au 1er ordre d'approximation en raison de l'absence de moment dipolaire de H_2 . Pour les transitions purement rotationnelles (au sein d'un même niveau de vibration), le numéro du niveau rotationnel le plus bas est noté entre parenthèse, par exemple la transition $J_d = 2 \leftarrow J_u = 4$ est notée $S(2)$. Si la transition est rovibrationnelle, les niveaux vibrationnels de départ et d'arrivée sont notés. La transition $(v_d = 0, J_d = 0) \leftarrow (v_u = 1, J_u = 0)$ sera notée $Q(0)$.

I.2.3 Propriétés spectroscopiques de H_2O

I.2.3.1 Vibration-Rotation de H_2O

La molécule d'eau est composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. C'est une molécule non linéaire de type XY_2 de symétrie C_{2v} dont la configuration d'équilibre est représentée sur la figure I.8. L'Hamiltonien de rotation-vibration à l'ordre de zéro s'écrit (Bunker and Jensen, 1979; Kroto, 1975) :

$$H_{rovib}^0 = AJ_x^2 + BJ_y^2 + CJ_z^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \omega_k (p_k^2 + q_k^2) \quad (I.45)$$

où A, B et C sont les trois constantes rotationnelles selon les trois axes de rotation de la molécule, J_α la projection du moment angulaire total J sur les axes $\alpha = x, y, z$ du référentiel lié à la molécule, ω_k , la fréquence de vibration du mode k , q_k , les coordonnées normales et p_k , le moment conjugué associé à q_k .

Toute molécule non linéaire possède $3n - 6$ modes fondamentaux de vibration. La molécule d'eau possédant 3 noyaux, elle compte 3 modes de vibration représentés figure I.9, notés ω_1, ω_2 et ω_3 et associés à :

- l'élongation symétrique de symétrie A_1 : $\omega_1 = 3657.05 cm^{-1}$
- la déformation angulaire de symétrie A_1 : $\omega_2 = 1594.75 cm^{-1}$
- l'élongation antisymétrique de symétrie B_1 : $\omega_3 = 3755.93 cm^{-1}$

La solution de l'hamiltonien de vibration à l'ordre zéro donne des vecteurs propres notés $|v_1, v_2, v_3\rangle_0$ qui résultent du produit des états propres des trois oscillateurs harmoniques en 1ère approximation. L'énergie associée est la somme des trois énergies des oscillateurs :

$$E_{vib}^0 = \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \quad (I.46)$$

Les molécules polyatomiques sont classées selon leurs moments d'inertie (voir figure I.10). La molécule d'eau est un rotateur asymétrique dont les trois moments d'inertie $I_{a,b,c}$ (définis par rapport aux axes d'inertie de la molécule à partir de ses configurations

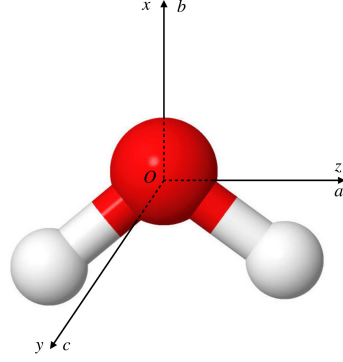


FIGURE I.8 – Axes d’inertie de la molécule d’eau. L’axe b est l’axe de symétrie de la molécule.

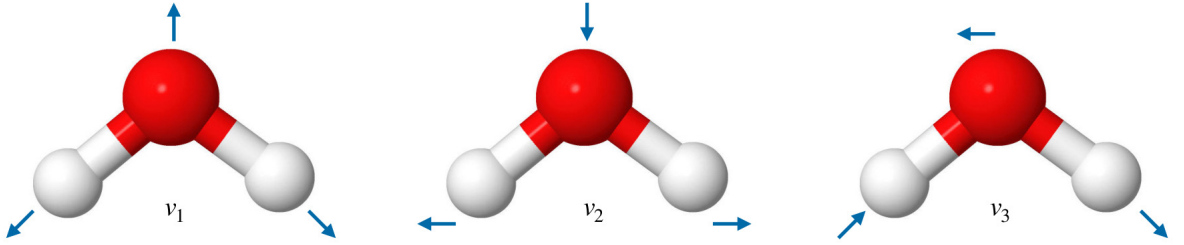


FIGURE I.9 – Modes de vibration de la molécule d’eau. Le mode ν_1 représente l’élongation symétrique, ν_2 , le pliage et ν_3 , l’élongation antisymétrique.

d’équilibre) sont différents. Communément, les constantes rotationnelles A , B et C correspondants aux moments d’inertie I_a , I_b et I_c sont utilisées pour décrire les processus liés à la rotation. Comme pour H_2 , les constantes rotationnelles dépendent de l’état vibrationnel. Dans l’état vibrationnel fondamental, elles sont données par ((Putaud et al., 2022) et références associées) :

$$A_{[v_1=0, v_2=0, v_3=0]} = \frac{h}{8\pi^2 c I_a} = 27.880 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.47})$$

$$B_{[v_1=0, v_2=0, v_3=0]} = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} = 14.521 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.48})$$

$$C_{[v_1=0, v_2=0, v_3=0]} = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} = 9.277 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.49})$$

$$(\text{I.50})$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. Dans le cas d’un rotateur asymétrique, les axes de la configuration d’équilibre a , b et c sont choisis tels que $A \geq B \geq C$. Cependant, les différentes permutations possibles entre les repères (O, x, y, z) et (O, a, b, c) donnent six représentations de la molécule d’eau données dans la table I.6 (King et al., 1943). Pour la molécule d’eau, la configuration I^r est généralement employée.

La diagonalisation de la matrice associée à l’hamiltonien de rotation dans la base

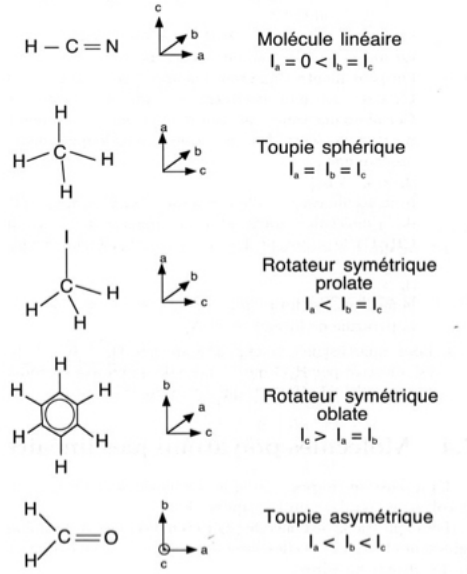


FIGURE I.10 – Classification des molécules polyatomiques. Les axes (a, b, c) du rotateur asymétrique sont respectivement équivalents aux axes (z, x, y) de la figure I.8.

TABLE I.6 – Permutations des axes a, b, c et x, y, z donnant les 6 types de représentation de la molécule d'eau. Tiré de (Kroto, 1975).

x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c
Type	I^r	I^l	II^r	II^l	III^r	III^l_s

standard du rotateur symétrique définie par $|J, K, M\rangle$, vecteurs propres communs à \vec{J}^2 , J_z (projection du moment angulaire sur l'axe Oz du référentiel lié à la molécule) et J_Z (projection du moment angulaire sur l'axe OZ du référentiel du laboratoire) permet de déterminer les valeurs propres et états propres de l'hamiltonien de rotation grâce aux relations suivantes (Kroto, 1975; Bunker and Jensen, 1979)

$$J^2 |J, K, M\rangle = J(J+1)\hbar^2 |J, K, M\rangle \quad (\text{I.51})$$

$$J_z |J, K, M\rangle = K\hbar |J, K, M\rangle \quad (\text{I.52})$$

$$J_Z |J, K, M\rangle = M\hbar |J, K, M\rangle \quad (\text{I.53})$$

L'énergie de rotation-vibration étant indépendante du paramètre M en l'absence de champ extérieur, les états propres sont $2J+1$ fois dégénérés en M . On utilise les nombres quantiques J, K_a et K_c pour étiqueter sans ambiguïté les états propres de rotation de la molécule d'eau où K_a et K_c sont respectivement les projections du moment cinétique total sur les

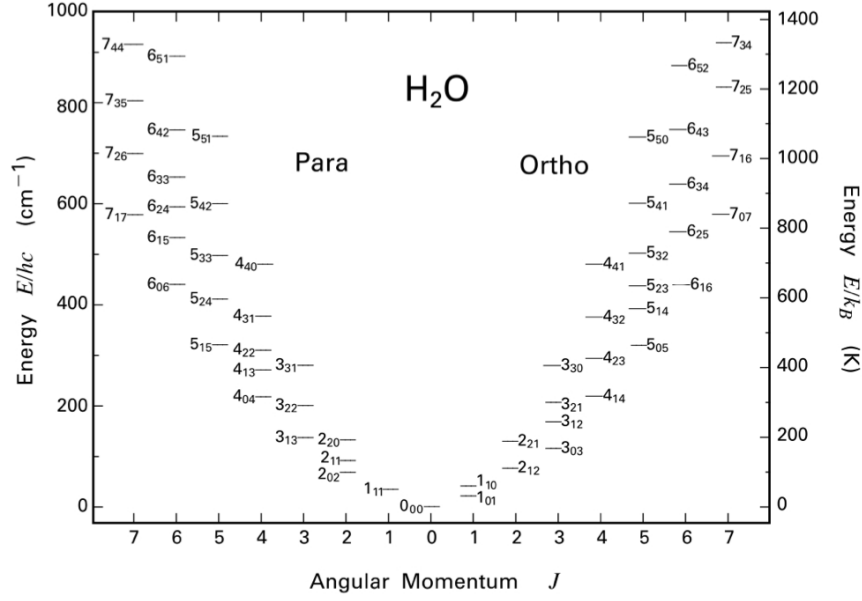


FIGURE I.11 – Diagramme d'énergie rovibrationnel de H_2O dans son état électronique fondamental. Les nombres quantiques J, K_a, K_c sont annotés pour chaque niveau d'énergie. L'énergie est donnée en cm^{-1} sur l'axe de droite et la correspondance en kelvin, E/k_B sur l'axe de gauche. Figure extraite de [Banzatti \(2013\)](#).

axes a et c avec les relations :

$$0 \leq K_a \leq J, \quad 0 \leq K_c \leq J, \quad K_a + K_c = J \text{ ou } J + 1. \quad (\text{I.54})$$

La figure I.11 représente les niveaux d'énergie rotationnelle de H_2O dans son état vibrationnel fondamental en fonction des nombres quantiques J, K_a, K_c .

I.2.3.2 Groupe de symétrie de H_2O

La molécule d'eau est un rotateur asymétrique non linéaire de type XY_2 de groupe ponctuel de symétrie C_{2v} . Ce groupe ponctuel de symétrie appartient au groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$. Les opérations de symétrie du groupe C_{2v} sont ([King et al., 1943](#)) :

- l'identité notée E ,
- la rotation autour de l'axe x (angle π) notée C_2^x ,
- la réflexion dans le plan (xOy) notée σ_v ,
- la réflexion dans le plan (xOz) dans lequel se trouve la molécule notée σ'_v .

Nous rappelons dans la table I.7 les caractères du groupe de symétrie C_{2v} et dans la table I.8 les multiplications des représentations irréductibles du groupe C_{2v} . La figure I.12 représente quant à elle les opérations de symétrie de la molécule d'eau.

TABLE I.7 – Table de caractères du groupe de symétrie moléculaire $C_{2v}(M)$ et du groupe ponctuel de symétrie C_{2v} (Bunker and Jensen, 1979)

$C_{2v}(M)$	E	(12)	$(12)^*$	E^*
C_{2v}	E	C_2^x	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

TABLE I.8 – Table de multiplication des représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

I.2.3.3 Etats de spin nucléaire de H_2O

Comme nous l'avons vu dans la section I.2.1, la fonction d'onde totale est antisymétrique par permutation des protons soit l'opération C_2^x . En se référant à la table I.7, on en déduit que la symétrie de la fonction d'onde totale est une fonction de base de la représentation irréductible $\Gamma = B_1$ et $\Gamma = B_2$ du groupe C_{2v} . Dans le cas de la molécule de H_2O représentée sur la figure I.13, nous avons les mêmes configurations de spin nucléaire que dans le cas de la molécule de H_2 . Nous avons donc deux isomères de spin nucléaire : *ortho* où le spin nucléaire total est égal à 1 avec une dégénérescence de 3 et *para* où le spin nucléaire total est égal à 0 avec une dégénérescence de 1. Les fonctions de spin nucléaire de H_2O étant identiques à celle de H_2 , les fonction de spin H_2O *ortho* sont symétriques par permutation des protons et de symétrie $\Gamma_{ortho} = A_1$, et les fonctions de spin H_2O *para* sont antisymétriques par permutation des protons et de symétrie $\Gamma_{para} = B_2$ (voir table I.7). Ainsi, pour que la fonction d'onde totale soit antisymétrique par permutation des protons, les fonctions d'onde rovibrationnelles *ortho* doivent être antisymétriques et de symétrie $\Gamma = B$ et les fonctions d'onde rovibrationnelles *para*, symétriques et de symétrie $\Gamma = A$. Le caractère *ortho/para* des niveaux rotationnels est alors donné par $(-1)^{K_a+K_c}$ (Kroto, 1975), ce qui permet pour un état vibrationnel $|v_1, v_2, v_3\rangle$ donné, d'attribuer aux sous niveaux rotationnels associés l'isométrie de spin (voir table I.9).

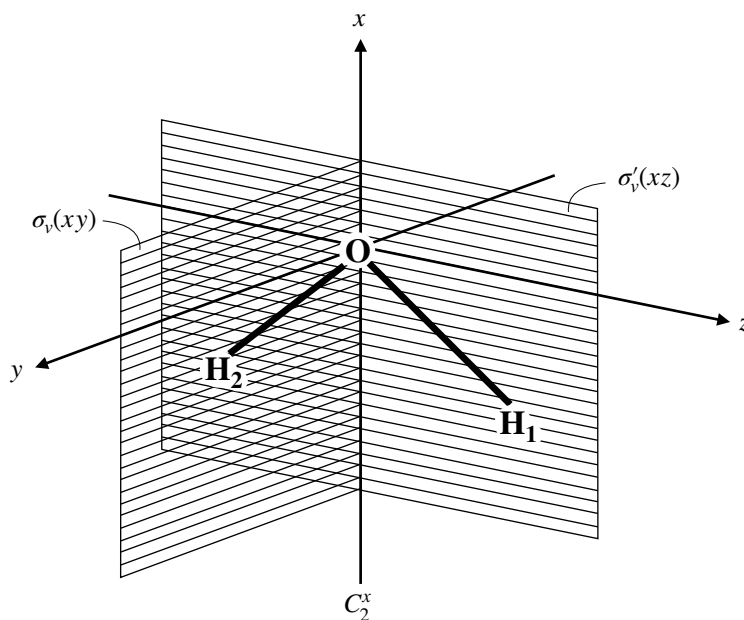


FIGURE I.12 – Opérations de symétrie de la molécule d'eau. Les atomes sont dans le plan $\sigma'_v(xz)$ (King, 1964).

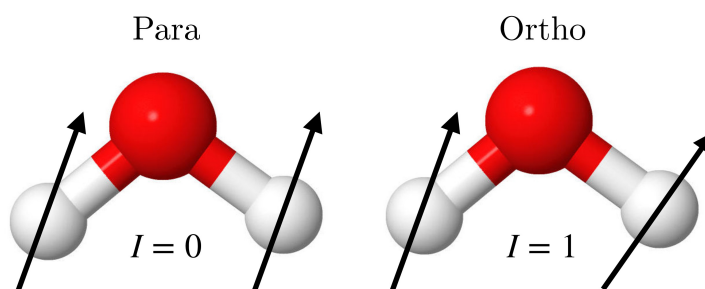


FIGURE I.13 – Représentation schématique des isomères de spin nucléaire de H_2O .

TABLE I.9 – Caractérisation *ortho/para* d'un niveau rotationnel dans un niveau vibrationnel donné.

Electronique	Etat de spin	Vibration	Rotation
Fondamental	<i>para</i> ($I = 0$)	v_3 pair	$K_a + K_c$ pair
		v_3 impair	$K_a + K_c$ impair
	<i>ortho</i> ($I = 1$)	v_3 pair	$K_a + K_c$ impair
		v_3 impair	$K_a + K_c$ pair

I.2.3.4 Transitions rovibrationnelles de H_2O

Une transition dipolaire électrique est autorisée si au moins une des composantes du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ sur un des axes du référentiel fixe est non nulle entre l'état de départ et d'arrivée. Considérons l'élément $\langle \Psi_{rovib}^f | \mu_Z | \Psi_{rovib}^i \rangle$ où Z désigne un axe du repère du laboratoire. Si l'on convient que les trièdres moléculaires et fixes subissent la même inversion lors de l'inversion du trièdre moléculaire, les composantes du moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ sont de type A_2 sur les axes fixes. En se référant à la table de multiplication des représentations irréductibles (table I.8), nous pouvons déterminer que les seules transitions permises s'écrivent :

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad (I.55)$$

$$B_1 \leftrightarrow B_2$$

Dans la section précédente (I.2.3.3), nous avons vu que les fonctions d'onde rovibrationnelles *ortho* sont de symétrie B_1 . Ainsi, nous pouvons en déduire que le couplage entre états de spin nucléaire différents n'est pas permis pour une transition dipolaire électrique soit :

$$\Delta I = 0 \quad (I.56)$$

Une autre règle de sélection sur la conservation du moment angulaire total $F = I + J$ impose que $\Delta F = 0, \pm 1$ (Bunker and Jensen, 1979). Or, la règle de sélection sur les spin nucléaires interdit le couplage entre états de spin différents, d'où :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (I.57)$$

La table I.10 résume l'ensemble des règles de sélection pour les transitions rovibrationnelles dipolaires électriques de H_2O (Flaud et al., 1981). Lorsque v_3 change de parité (bande A), les états couplés ont des parités de K_a identiques et K_c différentes tandis que si v_3 ne change pas de parité, les états couplés ont des parités de K_a et K_c différentes.

TABLE I.10 – Règle de sélection des transitions rovibrationnelles dipolaires électrique de H₂O dans l'état électronique fondamental. **Notes** : *o* correspond à odd pour un nombre impair et *e* à even pour un nombre pair.

Type bande	Variation de μ	$v_3^i \leftrightarrow v_3^f$	$K_a^i K_c^i \leftrightarrow K_a^f K_c^f$
A	μ_a	$e \leftrightarrow o$	$ee \leftrightarrow eo$
			$oo \leftrightarrow oe$
B	μ_b	$e \leftrightarrow e$	$ee \leftrightarrow oo$
			$oe \leftrightarrow eo$
		$o \leftrightarrow o$	$ee \leftrightarrow oo$
			$oe \leftrightarrow eo$

I.2.4 Isométrie de spin nucléaire de H₃⁺ et CH₄

Dans cette section, nous ne détaillerons pas les propriétés spectroscopiques de ces deux molécules. Un bref aperçu des modes de vibration et des états de spin nucléaire sera énoncé afin d'illustrer les différents cas d'isométrie de spin nucléaire.

I.2.4.1 La molécule de H₃⁺

La molécule de H₃⁺ est la molécule triatomique la plus simple, où trois noyaux d'hydrogène se partagent deux électrons. C'est une molécule non linéaire de type X₃ et de symétrie D_{3h}. En raison de sa structure en triangle équilatéral, celle-ci ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent. Cette molécule possède 3 modes de vibration (dont un doublement dégénéré) représentées sur la figure I.14, notés ν_1 et ν_2 et associés à (Gottfried et al., 2003; Lindsay and McCall, 2001) :

- L'élongation symétrique ν_1 totalement inactive dans l'infrarouge : $h\nu_1 = 3178.3 \text{ cm}^{-1}$
- L'élongation antisymétrique ν_2 doublement dégénérée : $h\nu_2 = 2521.3 \text{ cm}^{-1}$

Pour quantifier l'énergie de H₃⁺ dans l'état vibrationnel fondamental, deux nombres quantiques rotationnels sont nécessaires : J et K . Le nombre quantique J est positif tandis que K est négatif ou positif selon le sens de rotation de la molécule autour de l'axe de symétrie C₃. Deux paramètres de symétrie supplémentaires sont à prendre en compte pour H₃⁺ : la parité d'un niveau déterminé par $(-1)^K$ ainsi que l'isométrie de spin nucléaire. En effet, H₃⁺ possède trois protons ce qui, en combinant les moments cinétiques de spin nucléaire, donne lieu à deux configurations de spin nucléaire : l'isomère *ortho*, avec un spin total $I = 3/2$ où les spin sont parallèles et l'isomère *para*, avec $I = 1/2$ où un spin est antiparallèle aux deux autres (figure I.15). Les fonctions de spin nucléaire s'expriment dans la base couplée $|I_3, m_{I_3}, I_2\rangle$ où I_3 représente le spin, m_{I_3} , la valeur propre de la projection sur l'axe OZ du laboratoire et I_2 , le spin associé au couplage choisi arbitrairement (Crabtree and McCall, 2013). Dans le cas de H₃⁺, I_2 peut valoir 1 ou 0. Ainsi, les fonctions de spin s'écrivent sous la forme des moments cinétiques de spin de deux protons :

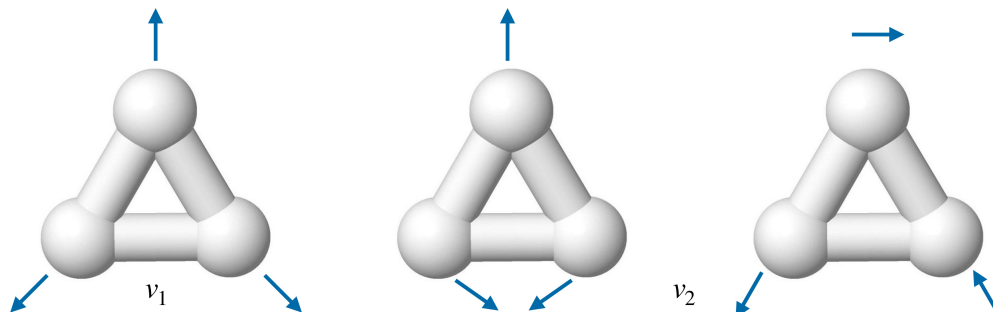


FIGURE I.14 – Modes de vibration de H_3^+ . Le mode de vibration ν_1 représente l'élongation symétrique totalement inactif dans l'infrarouge et le mode ν_2 doublement dégénéré correspond à l'élongation antisymétrique actif dans l'infrarouge. Extrait de (Oka, 2013).

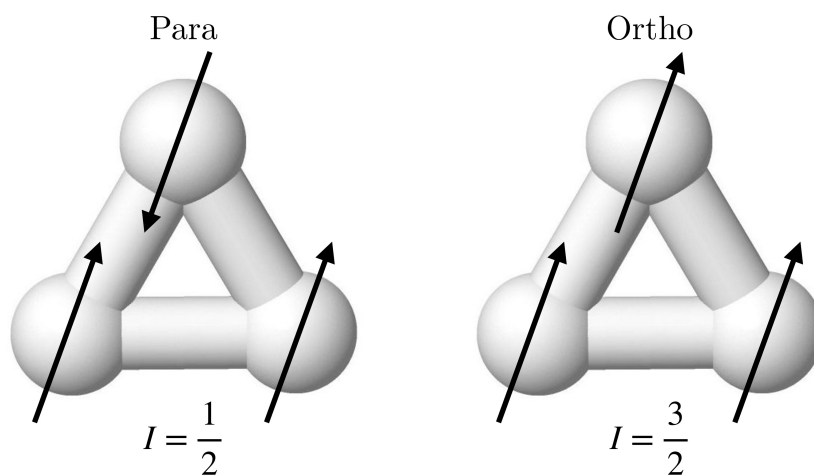


FIGURE I.15 – Représentation schématique des isomères de spin nucléaire de H_3^+ .

$$\left. \begin{aligned}
 |(3/2), (3/2), 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\
 |(3/2), (1/2), 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle] \\
 |(3/2), -(1/2), 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle] \\
 |(3/2), -(3/2), 1\rangle &= |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle
 \end{aligned} \right\} \textit{Ortho} \quad (\text{I.58})$$

$$\left. \begin{aligned}
 |(1/2), (1/2), 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - 2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle] \\
 |(1/2), (1/2), 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle] \\
 |(1/2), -(1/2), 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle] \\
 |(1/2), -(1/2), 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle]
 \end{aligned} \right\} \textit{Para} \quad (\text{I.59})$$

Les états de spin *ortho* et *para* de H_3^+ sont associés à des niveaux rotationnels $K = 3n$ et $K = 3n \pm 1$ respectivement afin de respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde totale par un nombre impair de permutations de deux protons. La figure I.16 représente les 38 niveaux rotationnels de H_3^+ dans son état électronique et vibrationnel fondamental en fonction des nombres J et K . Le niveau rotationnel de plus basse énergie ($J = 0, K = 0$) n'est pas autorisé au même titre que les niveaux ($J, K = 0$) pour des raisons de symétrie (Oka, 2013; Le Bourlot et al., 2023). Ainsi, H_3^+ est une molécule qui n'est jamais complètement « au repos ». Pour une étude approfondie de H_3^+ , se référer à McCall (2001); Crabtree and McCall (2013).

I.2.4.2 La molécule de CH_4

La molécule de méthane est constituée de quatre protons et d'un atome de carbone. C'est une molécule non linéaire de type XY_4 et de symétrie T_d . Le méthane possédant quatre protons, la combinaison des moments des spin nucléaires donne trois isomères de spin nucléaire :

- l'isomère *para*, avec un spin total $I = 0$ où deux spin sont antiparallèles aux deux autres,
- l'isomère *ortho*, avec un spin total $I = 1$ où un spin est antiparallèle aux trois autres,
- l'isomère *meta*, avec un spin total $I = 2$ où les quatre spin sont parallèles.

Les différentes configurations de spin sont représentées sur la figure I.17. Pour une étude sur les différents types de symétrie des fonctions d'onde de spin nucléaire et ro vibrationnelles, se référer à <https://www.nist.gov/pml/methane-symmetry-operations>.

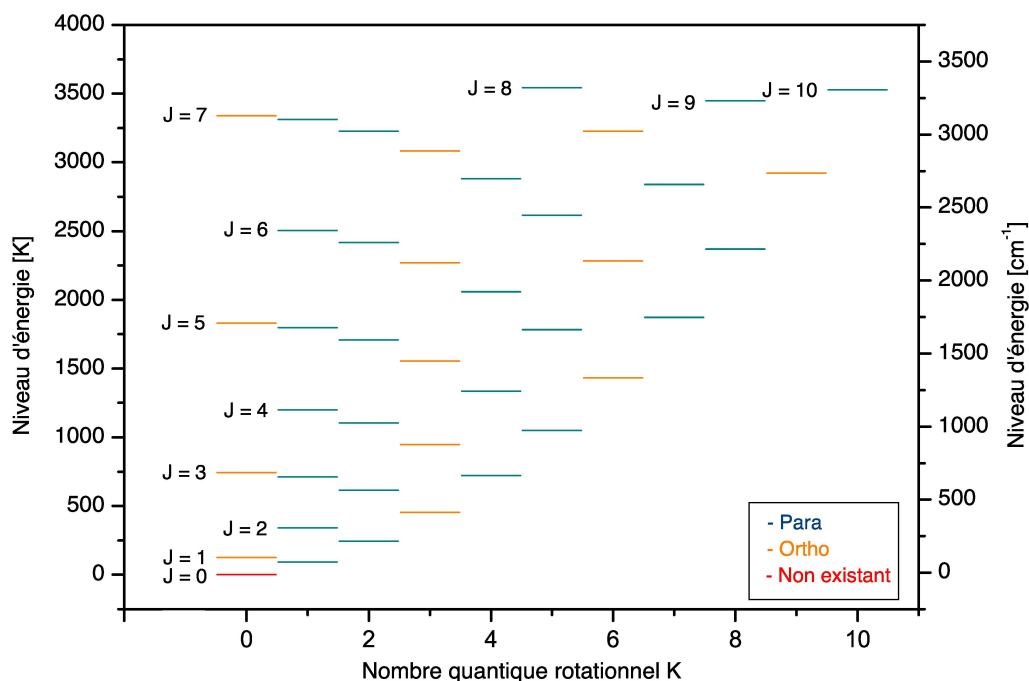


FIGURE I.16 – Diagramme des 38 niveaux rovibrationnels de H_3^+ dans son état électronique et vibrationnel fondamental en fonction des nombres quantiques J et K . L'énergie est donnée en kelvin, E/k_B sur l'axe de gauche et la correspondance en cm^{-1} sur l'axe de droite. En bleu, sont représentés les niveaux de l'isomère *para* tandis qu'orange, les niveaux de l'isomère *ortho*. Le niveau en rouge est interdit, tout comme les niveaux $(J, K = 0)$ avec J pair. Niveaux tirés de [Lindsay and McCall \(2001\)](#).

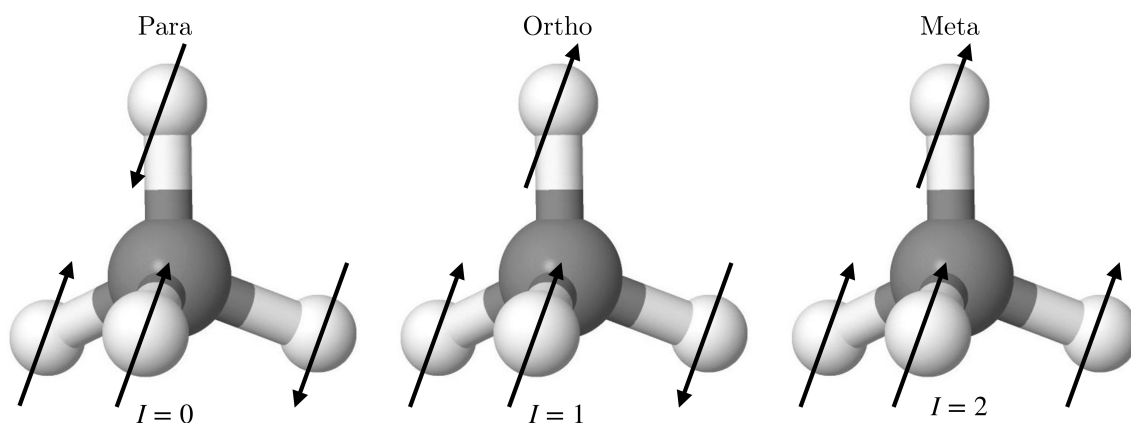


FIGURE I.17 – Représentation schématique des configurations de spin nucléaire des molécules de CH_4 .

I.2.5 Populations d'isomères de spin nucléaire et rapport *ortho/para* (OPR) en fonction de la température

Pour chaque molécule décrite dans la section précédente, nous pouvons quantifier les populations de chaque isomère. A l'équilibre thermodynamique et pour une température T , la répartition des populations n_i sur les niveaux d'énergie E_i suit une distribution de Boltzmann donnée par

$$n_i(T) = \frac{g_i(2J+1)}{Z(T)} e^{-E_i/k_B T} \quad (\text{I.60})$$

où g_i représente la dégénérescence de spin nucléaire, $(2J+1)$, la dégénérescence liée à la rotation, k_B , la constante de Boltzmann, T , la température du gaz à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et $Z(T) = \sum_i g_i(2J+1)e^{-E_i/k_B T}$, la fonction de partition. Le rapport des populations des isomères *ortho* et *para* peut être calculé à l'équilibre thermodynamique, leurs états rovibrationnels étant bien distincts. Ce rapport *ortho/para* (OPR) est défini comme le quotient de la somme des populations *ortho* sur la somme des populations *para* :

$$\text{OPR}(T) = \frac{\sum_{J_{ortho}} n_{ortho}(T)}{\sum_{J_{para}} n_{para}(T)} = \frac{Z_{ortho}(T)}{Z_{para}(T)} = \frac{\sum_{J_{ortho}} g_{ortho}(2J_{ortho}+1)e^{-E_{ortho}/k_B T}}{\sum_{J_{para}} g_{para}(2J_{para}+1)e^{-E_{para}/k_B T}} \quad (\text{I.61})$$

où $Z_{ortho}(T)$ et $Z_{para}(T)$ sont les fonctions de partition associées respectivement aux isomères *ortho* et *para*.

Sur la figure I.18 est représentée l'évolution du rapport *ortho/para* de trois isomères de spin nucléaire à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température calculée grâce à l'équation (I.61) pour des molécules clefs dans les PDR. Les rapports *ortho/para* à haute température sont données par :

- $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O} : \text{OPR} = 3$
- $\text{H}_3^+ : \text{OPR} = 1$

On remarque sur la figure I.18 qu'à haute température, le rapport *ortho/para* ne varie plus. Cependant, en dessous d'une certaine température limite dépendante de la molécule considérée, ~ 50 K pour H_2O , ~ 75 K pour H_3^+ et ~ 300 K pour H_2 , le rapport est grandement dépendant de la température. Cette dépendance est intimement liée à l'écart en énergie entre les niveaux rotationnels. Plus l'écart en énergie entre les niveaux rotationnels des espèces de spin est élevé, plus l'espèce atteindra sa valeur limite à des températures supérieures aux autres molécules, ce qui est le cas pour la molécule de H_2 . En dessous des températures limites, la valeur de l'OPR peut être utilisée pour déterminer la température du milieu à condition d'être à l'équilibre thermodynamique. Cette température, dite température de spin et notée T_{spin} est supposée égale à celle de la molécule dans l'environnement considéré. Néanmoins, nous verrons par la suite que

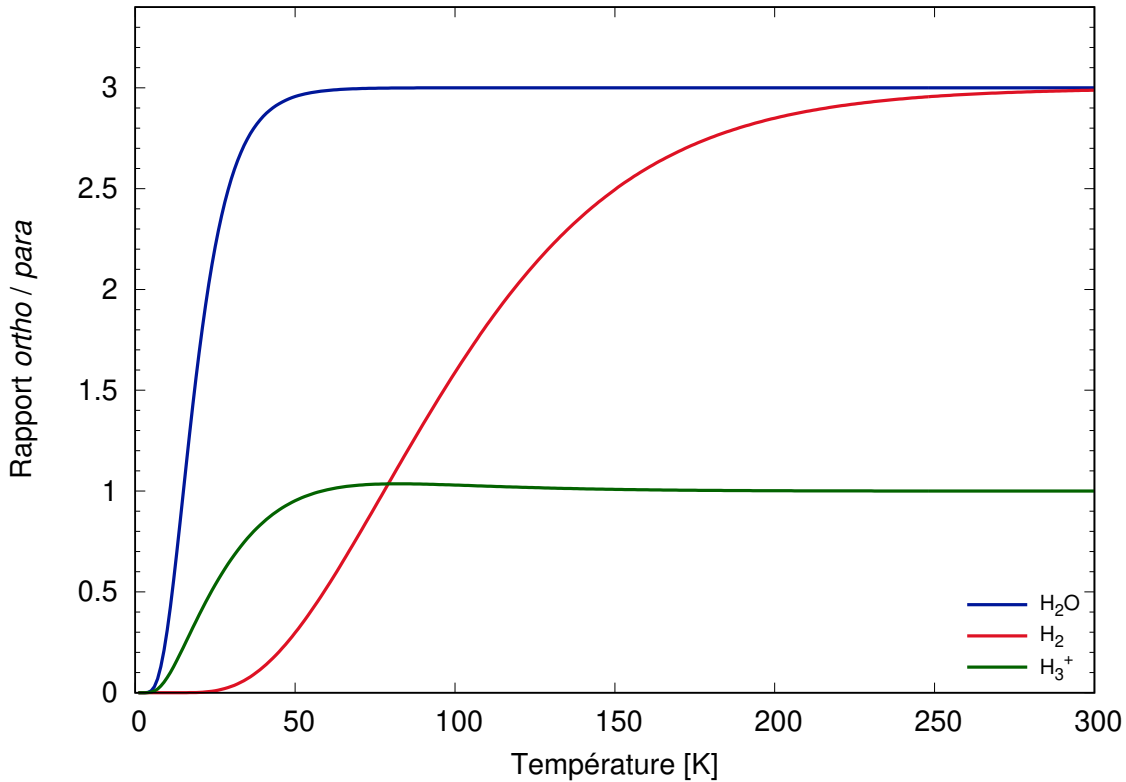


FIGURE I.18 – Rapport *ortho/para* de différents isomères de spin nucléaire d'intérêt astrophysique en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique. L'OPR de H₂O est représenté en bleu et sa valeur statistique à haute température tend vers 3 tout comme H₂ en rouge. L'OPR de H₃⁺ en vert tend quant à lui vers une valeur statistique de 1 à haute température.

les températures de spin obtenues sont souvent différentes de celles attendues pour les environnements gazeux sondées (Crovisier, 2006; Flagey et al., 2013; Choi et al., 2014).

I.3 Conversion de spin nucléaire

Le changement d'état de spin nucléaire de molécules survient en raison de l'interaction entre le moment magnétique des protons et un fort gradient de champ magnétique à l'échelle de la molécule. Pour une molécule isolée, la conversion de spin nucléaire (CSN) est généralement très lente en raison des faibles interactions magnétiques entre les spin nucléaires intramoléculaires. Pachucki and Komasa (2008) ont calculé que la transition radiative pour H₂, ($J = 0 \leftarrow J = 1$) dans l'état électronique fondamental est de $8 \cdot 10^{18}$ minutes = 15 Tyr⁴, soit trois ordres de grandeurs plus grand que l'âge de l'Univers ($7 \cdot 10^{15}$ minutes = 13 Gyr⁵). Nous présentons dans cette section les mécanismes pouvant induire cette conversion sur des échelles de temps attendues beaucoup plus courtes.

4. Tera year

5. Giga year

I.3.1 Collisions réactives

La conversion de spin peut être induite par échange de protons via des collisions dites réactives (Pagani et al., 2013; Honvault et al., 2011, 2012). Ces collisions réactives sont des réactions chimiques. Lors de ces réactions, les protons sont complètement mélangés (Oka, 2004; Honvault et al., 2011, 2012) et les espèces chimiques ainsi créées peuvent voir leur état de spin modifié (Gerlich, 1990). Ainsi, pour une réaction chimique donnée, plusieurs voies de formations sont possibles. Pour définir quelles sont les différentes voies possibles, il est nécessaire d'estimer les rapports de branchement et le taux de conversion. Les rapports de branchement de ces voies de formation sont la probabilité que telle ou telle voie ait lieu et seront discutés en détail dans le chapitre IV. Lors de collisions inélastiques, il y a une modification de l'énergie interne d'au moins un des partenaires de collision. Au terme de cette collision, aucune nouvelle espèce chimique n'est formée et le ou les partenaires de collision ne voient pas leurs états de spin modifiés. Dans le chapitre III, dans le calcul des populations dans les états quantiques, nous différencierons les collisions réactives des réactions chimiques. Nous considérerons que les collisions réactives sont les processus où aucune nouvelle espèce chimique n'est formée comme pour la réaction $\text{H}^+ + \text{H}_2(v=0, j=1) \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2(v=0, j=0)$ et les réactions chimiques, les processus où une nouvelle espèce chimique est formée comme pour la réaction $\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$.

I.3.2 Interactions intermoléculaires

Lorsqu'une molécule avec un fort moment magnétique comme O_2 reste suffisamment longtemps dans le voisinage d'une autre molécule comme H_2 ou H_2O , le champ magnétique de cette molécule peut induire la conversion de spin nucléaire (Redington and Milligan, 1963; Michaut et al., 2004; Abouaf-Marguin et al., 2007, 2009a). La conversion peut également être induite entre molécules hydrogénées (Motizuki and Nagamiya, 1956; Pardanaud, 2006; Lekic, 2011) car les molécules *ortho* pour H_2O et H_2 (*ortho* et *meta* pour CH_4) possèdent un moment dipolaire magnétique qui peut induire toutes les conversions possibles entre états de spin nucléaires différents.

I.3.3 Interaction intramoléculaires

Au sein d'une molécule, des couplages induits par les interactions entre spin nucléaire, couplage spin-spin et entre le spin et la rotation de la molécule, couplage spin-rotation peuvent induire la conversion de spin nucléaire. Le champ magnétique créé par un noyau avec un spin nucléaire non nul peut interagir avec un autre noyau de spin nucléaire non nul (Curl et al., 1967; Chapovsky, 1991; Tudorie, 2008; Putaud et al., 2022).

Un autre couplage à prendre en compte, bien que faible par rapport à l'interaction spin-spin, est le couplage spin-rotation. Ce couplage est le résultat de la rotation des charges constituant la molécule (noyaux et électrons) qui vont créer un champ magnétique pouvant interagir avec les spins nucléaires des noyaux d'hydrogène (Pardanaud, 2006). Le modèle de relaxation quantique (Chapovsky, 1996) a été proposé pour quantifier le taux

de conversion de spin nucléaire. Ce modèle est discuté en détail dans la thèse de T.Putaud (Putaud).

I.3.4 Conversion intramoléculaire en présence d'un champ électrique

Dans le cas de la conversion de spin nucléaire de H_2 adsorbé sur des glaces d'eau, un fort champ électrique présent à la surface de la glace d'eau ($10^{10} - 10^{11} \text{ V m}^{-1}$) active la molécule de H_2 dans l'infrarouge grâce au moment dipolaire électrique induit. Sugimoto and Fukutani (2011) proposent dans leur étude que le couplage de contact de Fermi intramoléculaire est efficace pour la conversion de spin nucléaire à travers le couplage Stark et le couplage spin-orbite. Cela résulte des forts champs électriques présents à la surface de la glace d'eau qui mélangent les états électroniques de H_2 de parités opposés (*gerade/ungerade*) et rotationnelles pairs/impairs par effet Stark. Pour un tel champ électrique, les états $X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Sigma_u^+$ sont mélangés, voir figure I.5.

I.3.5 Conversion de spin nucléaire de H_2 et H_2O

La conversion de spin nucléaire en phase gazeuse est un phénomène complexe à étudier car un déséquilibre dans les populations des différents isomères de spin nucléaire doit être créé en premier lieu et à notre connaissance, aucun résultat expérimental concluant n'a été publié pour H_2O . La question sur la conversion de H_2O en phase gazeuse en fonction de la température reste ouverte. Il semble que les calculs réalisés (Cacciani et al., 2012) pour H_2O à la pression de vapeur saturante entre 190 et 296 K sont entachés d'erreur car la représentation des axes d'inertie utilisée (voir table I.6) ne correspondait pas à celle utilisée pour calculer le tenseur de couplage spin-rotation. La conséquence de cette erreur est l'ouverture artificielle de canaux de conversion entre des états rotationnels qui sont en fait interdits (Chapovsky and Mamrashev, 2021). Le temps de conversion calculé à 296 K passe alors de 1 seconde (Cacciani et al., 2012) à 18 h (Chapovsky and Mamrashev, 2021) pour une pression de 5 Torr, soit 4 ordres de grandeur de différence. Une conversion des spins nucléaires très rapide a été évoquée par Manca Tanner et al. (2013) pour expliquer des résultats obtenus dans un jet supersonique de vapeur d'eau. Le mécanisme invoqué pour expliquer cette conversion rapide surprenante était la formation et destruction de multimères d'eau au cours de l'expansion du jet combinées à une conversion ultra-rapide dans les multimères. Dans cette expérience, la formation de multimères n'avait pas pu être confirmée par des moyens expérimentaux car la mesure spectroscopiques avait été réalisée dans l'infrarouge proche avec une technique laser limitée en terme de plage spectrale. Une expérience similaire a été réalisée par le consortium JetAiles sur la ligne de lumières AILES du synchrotron SOLEIL (Georges et al., 2017). Dans ce cas, la technique de spectroscopie par transformée de Fourier dans la région spectrale de l'infrarouge moyen a permis d'observer les signatures spectrales de la molécule en phase gazeuse et celles des multimères de H_2O . Une conservation des populations *ortho* et *para* de H_2O a été observée

par [Georges et al. \(2017\)](#) quel que soit le nombre de multimères d'eau présents dans le jet supersonique.

La conversion de l'eau en matrice de gaz rare a fait l'objet de plusieurs études ([Pardanaud, 2006](#); [Yamakawa et al., 2017](#); [Turgeon et al., 2017](#); [Putaud; Putaud et al., 2022](#)). En matrice d'argon, les temps rapportés pour H_2^{16}O dans la thèse de [Pardanaud \(2006\)](#) augmentent quand la concentration en molécules diminue dans l'échantillon solide (178 ± 20 min pour $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/50$, 594 ± 20 min pour $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/500$, 690 ± 30 min pour $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}]=1/10\,000$). Les effets d'interaction magnétiques intermoléculaires qui se manifestent à forte concentration s'amenuisent à mesure que la concentration diminue ([Pardanaud, 2006](#)). Le temps de conversion pour des échantillons dilués est donc induit par des effets d'interaction intramoléculaire spin-rotation (les interactions spin-spin intramoléculaires sont nulles pour des raisons de symétrie). L'interaction du spin nucléaire de la molécule et le spin nucléaire des atomes de gaz rare environnants peut néanmoins avoir un effet en fonction du gaz rare. En effet, le krypton, le xénon et le néon possèdent des isotopes avec un spin nucléaire non nul. A 4 K, la conversion est plus rapide d'un facteur 6.5 en matrice de xénon et néon qu'en matrice d'argon et d'un facteur 1.3 en matrice de krypton ([Pardanaud, 2006](#); [Abouaf-Marguin et al., 2009b](#)). La dynamique des temps de conversion s'avère être très peu impactée par les impuretés de O_2 , N_2 , CO_2 en matrice de gaz rare à 4.2 et 6 K ([Pardanaud, 2006](#); [Abouaf-Marguin et al., 2007](#); [Michaut et al., 2004](#)).

En phase solide, la conversion de spin nucléaire de H_2 est la plus étudiée. Pour un solide pur de H_2 , la conversion de spin nucléaire est très lente, de l'ordre de 3000 min ([Cremer, 1935](#); [Motizuki and Nagamiya, 1956](#); [Silvera, 1980](#); [Abouaf-Marguin et al., 2009a](#)) et l'ajout d'impuretés de O_2 au système accélère le temps de conversion ([Abouaf-Marguin et al., 2008, 2009a](#)). La conversion de H_2 est également mesurée lorsque l'hydrogène est adsorbé sur des glaces d'eau amorphes (Amorphous Solid Water : ASW). La dynamique de conversion de spin nucléaire peut être mesurée *in situ* en sondant la glace par spectroscopie d'absorption IR ([Hixson et al., 1992](#); [Buch and Devlin, 1993](#)) ou bien après désorption thermique par spectroscopie REMPI ([Chehrouri et al., 2011](#); [Sugimoto and Fukutani, 2011](#); [Watanabe et al., 2013](#); [Ueta et al., 2016](#)). Les temps rapportés dans la littérature sont très disparates et les valeurs s'étalent sur plusieurs ordres de grandeurs, de 4 à plus de 300 min ([Hixson et al., 1992](#); [Ueta et al., 2016](#); [Chehrouri et al., 2011](#); [Sugimoto and Fukutani, 2011](#)). Des travaux réalisés sur D_2 en co-déposant de faibles quantités de O_2 (entre 0.1 et 0.2% de la concentration totale de molécule) sur la surface de la glace de ASW montrent que le temps de conversion est drastiquement diminué, de 3065 ± 250 min à 600 ± 50 min.

I.4 Le rapport *ortho/para* dans le MIS

I.4.1 Rapport *ortho/para* de H_2

H_2 a été observée pour la première fois dans l'espace en 1970 dans le FUV par un spectrographe embarquée à bord d'une fusée Aerobee-150 pointant vers les étoiles ϵ Per,

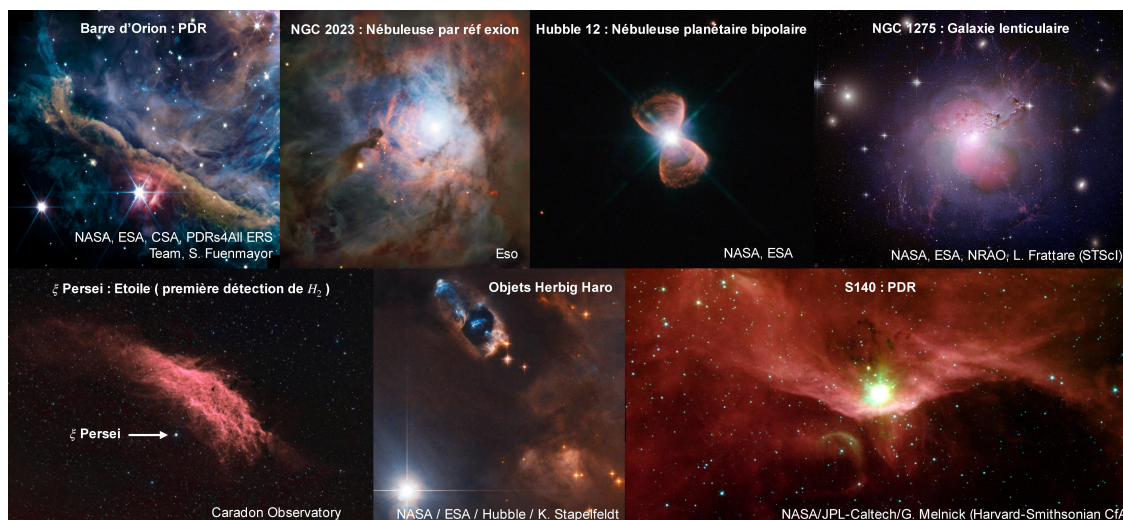


FIGURE I.19 – Différents objets interstellaires où H_2 a été détecté. Pour certaines des régions ci-dessus (NGC 1275, Hubble 12, NGC 2023, Herbig-Haro 7), une valeur de rapport *ortho/para* a été dérivée des observations (Hatch et al., 2005; Ramsay et al., 1993; Hasegawa et al., 1987; Neufeld et al., 2006)

ξ Per, ζ Per et S Mon (Carruthers, 1970). Depuis, cette molécule a été détectée dans différentes régions du milieu interstellaire, en absorption dans les nuages diffus et translucents (Savage et al., 1977; Rachford et al., 2002, 2009; Tumlinson et al., 2002), à partir de raies rovibrationnelles en émission dans des PDR (Meyer et al., 2001; Habart et al., 2005, 2011, 2023; Le et al., 2017; Kaplan et al., 2017, 2021), dans des régions circumstellaires (A. Lecavelier Des Etangs et al., 2003; Martin-Zaïdi et al., 2008) et dans des systèmes Lyman alpha dampés (Noterdaeme et al., 2010, 2019), etc. La figure I.19 donne un aperçu des régions où H_2 a été détectée. Etant la molécule la plus abondante de l'Univers, elle joue un rôle clef dans le milieu interstellaire.

Lorsque H_2 est formée sur la surface des grains, son rapport *ortho/para* devrait être de 3 (Hollenbach and Tielens, 1999) tandis que dans les PDR où le H_2 est pompé vibrationnellement par le rayonnement FUV, le rapport diminue et tend vers une valeur de l'ordre de 1.7 en raison d'un taux de pompage réduit de H_2 *ortho* par les effets de profondeur optique (Sternberg and Neufeld, 1999; Kaplan et al., 2021). Si la molécule de H_2 est produite non pas en surface, mais par photolyse en subsurface et/ou dans le volume (bulk) et qu'il diffuse vers la surface, une variation de l'OPR est attendue (Martín-Doménech et al., 2016). Des valeurs d'OPR < 0.8 ont été rapportées dans des nébuleuses et PDR par Hasegawa et al. (1987) pour NGC2023, Fuente et al. (2000) pour NGC 7023, Habart et al. (2011) pour N7023, la nébuleuse de la tête de cheval et N2023N. Cependant, des valeurs proches ou égales à la valeur statistique de 3 sont attendues dans des régions de chocs (Le et al., 2017). Dans la barre d'Orion, SW1 et la nébuleuse du fer à cheval, des valeurs proches de 3 ont été reportées par Kaplan et al. (2021) et Hatch et al. (2005). Des OPR inférieurs à 3 sont également trouvés dans des restes de supernovae par Hewitt et al. (2009), dans NGC2023 et IC63 par Kaplan et al. (2021) et dans des nébuleuses planétaires par Shupe et al. (1998). De plus, des valeurs comprises entre 1 et 1.8 sont reportées dans

M17 par [Chrysostomou et al. \(1993\)](#), S140 et la nébuleuse de la tête de cheval par [Kaplan et al. \(2021\)](#) et d'autres régions du MIS par [Ramsay et al. \(1993\)](#); [Hora and Latter \(1996\)](#); [Neufeld et al. \(2006\)](#); [Roussel et al. \(2007\)](#); [Le et al. \(2017\)](#).

Une comparaison des différentes valeurs d'OPR en fonction de n_H et G_0 a été faite par [Le et al. \(2017\)](#). Plus n_H et G_0 croissent, plus l'OPR tend vers la valeur statistique de 3. En dessous d'une valeur seuil de $n_H = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, le rapport *ortho/para* reste de l'ordre de 2 tandis qu'au dessus de cette valeur, le rapport tend vers 3 et peut même le dépasser ; ce qui implique un environnement qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique local ([Draine and Bertoldi, 1996](#)). Ces valeurs élevées de rapport *ortho/para* sont dues à un auto-écranage préférentiel pour H_2 *ortho* augmentant l'OPR de manière significative ([Draine and Bertoldi, 1996](#); [Sternberg and Neufeld, 1999](#)).

Nous avons vu que les transitions radiatives ne peuvent pas se faire d'un niveau *ortho* vers un niveau *para* ou inversement. Cependant, différents mécanismes permettent la conversion de spin nucléaire en phase gazeuse. Dans le gaz froid, les collisions avec les protons peuvent induire cette conversion ([Flower and Watt, 1984](#)) alors que dans le gaz chaud, les collisions avec l'hydrogène sont privilégiés ([Mandy and Martin, 1993](#)). Le troisième processus est la conversion sur les grains ([Furuya et al., 2019](#)) bien que ce mécanisme soit minoritaire dans les conditions où H_2 est excité vibrationnellement. Toutefois, il ne faut pas confondre le rapport *ortho/para* de H_2 vibrationnellement excité par pompage FUV qui est comme nous l'avons vu d'environ 1.7 dans différentes régions sondées avec le vrai rapport *ortho/para* qui est généralement dominé par les molécules dans leur état vibrationnel fondamental.

Les rapports *ortho/para* dérivés des observations et des processus d'excitation collisionnelle ([Bergeat et al., 2020](#)) permettent d'étudier l'évolution des nuages interstellaires *i.e.* l'historique du gaz interstellaire des coeurs denses jusqu'aux disques protoplanétaires et comètes ainsi que l'impact de la chimie sur la formation de certaines molécules importantes comme H_2O ([Flower and Watt, 1984](#); [Bourlot, 2000](#); [Pagani et al., 2011, 2013](#); [Albertsson et al., 2014](#); [Bron et al., 2016](#)). C'est l'impact du rapport *ortho/para* de H_2 sur la formation d'eau dans les nuages moléculaires que nous allons étudier dans le cadre de cette thèse. En effet, pour une réaction donnée, selon que H_2 est *ortho* ou *para*, la constante de vitesse peut varier ([Dislaire et al., 2011](#); [Crabtree et al., 2011](#); [Faure et al., 2013, 2019](#)). Par exemple, pour la réaction chimique $\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$, la constante de vitesse chimique pour la formation de H_2O^+ -*para* vaut : avec H_2 -*ortho*, $1.70 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et avec H_2 -*para*, $5.00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, soit un facteur 3 de différence.

I.4.2 Rapport *ortho/para* de H_2O

L'eau est une des molécules les plus abondantes du milieu interstellaire et sa formation en phase gazeuse ou solide sur les grains de poussières est largement étudiée. En effet, depuis sa première détection en 1969, transition $6_{16} \rightarrow 5_{23}$ à 1.35 cm, grâce au radio télescope de l'observatoire de Hat Creek en Californie dirigé vers Sgr B2, la nébuleuse d'Orion et la région W49 ([Cheung et al., 1969](#)), celle-ci a été détectée dans différents en-

vironnements interstellaires tels que les atmosphères de corps du système solaire (Wallace et al., 1995; Coustenis et al., 1998; Cavalié et al., 2013), les nuages moléculaires, les zones de formation d'étoiles et de planètes, les PDR (Hogerheijde et al., 2011; Caselli et al., 2012; Bergin and van Dishoeck, 2012; Flagey et al., 2013; Choi et al., 2014; Putaud et al., 2019; Van Dishoeck et al., 2021), ou encore dans des galaxies (Lis et al., 2010, 2011). Après l'avènement de l'ère spatiale avec les premiers télescopes lancés dès 1962 (*OSO*), de multiples instruments spatiaux ont facilité les observations de l'eau dans le MIS en s'affranchissant de l'absorption dans l'infrarouge des transitions de l'eau présentes dans l'atmosphère terrestre. On peut citer en autres *ISO* développé par l'ESA, lancé en 1995 et observant dans l'infrarouge moyen et lointain (2.5 - 240 μm) (Cernicharo and Crovisier, 2005; Kessler, 2002), *Spitzer* développé par la NASA, lancé en 2003 et observant dans l'infrarouge moyen et lointain (3.6 - 160 μm) (Gehrz et al., 2007), *Herschel* développé par l'ESA, lancé en 2009 et observant dans l'infrarouge lointain et sub-millimétrique (50 - 672 μm) (Pilbratt et al., 2010; van Dishoeck et al., 2010) et le *James Webb Space Telescope* (*JWST*) développé par l'ESA, la NASA et la CSA⁶, lancé en 2021 et observant de l'orange à l'infrarouge moyen (0.6 - 28 μm) (Gardner et al., 2023).

Le rapport *ortho/para* de H_2O est souvent relié à la température de formation ou de condensation des molécules d'eau. Compte tenu des conditions de faibles pressions, la conversion d'un isomère *ortho* vers *para* ou inversement est peu probable. Ainsi, le rapport *ortho/para* de H_2O a souvent été envisagé être un traceur de l'histoire physico-chimique de la formation d'eau.

I.4.2.1 Rapport *ortho/para* de l'eau dans les comètes

Les comètes sont des objets célestes du système solaire composées de roches et de glaces gravitant autour du Soleil avec une orbite elliptique. Leurs compositions recèlent des informations sur la formation de notre système solaire car elles sont le vestige des agglomérats ayant conduit à la formation des planètes. Plusieurs mesures de rapports *ortho/para* ont été effectuées dans les comètes dont la première sur la comète de Halley en 1985 où une valeur de 2.66 ± 0.13 a été dérivée, correspondant à une température de spin de 32_{-2}^{+5} K (Mumma et al., 1986). Une deuxième mesure, effectuée trois mois plus tard, révèle un OPR de 3.23 ± 0.37 correspondant à une température de spin $T_{spin} > 50$ K (Mumma et al., 1987). Le rapport *ortho/para* de H_2O a été mesuré dans une vingtaine de comètes (Mumma and Charnley, 2011; Faggi et al., 2018) et la figure I.20 recense ces différentes valeurs. Une récente mesure du rapport *ortho/para* de H_2O dans la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko donne une valeur de 2.94 ± 0.06 (Cheng et al., 2022). La comète la plus étudiée est sûrement Hartley 2. En effet, c'est la première comète pour laquelle l'OPR a été mesuré au cours de plusieurs apparitions. La gamme de valeurs relevées s'étend de 2.59 ± 0.13 correspondant à une température de spin $T_{spin} = 31 \pm 3$ K (Bonev et al., 2013) jusqu'à 3.40 ± 0.6 correspondant à une température de spin supérieure à 38 K (Russo et al., 2011). Des mesures à trois jours d'intervalle ont

6. Canadian Space Agency

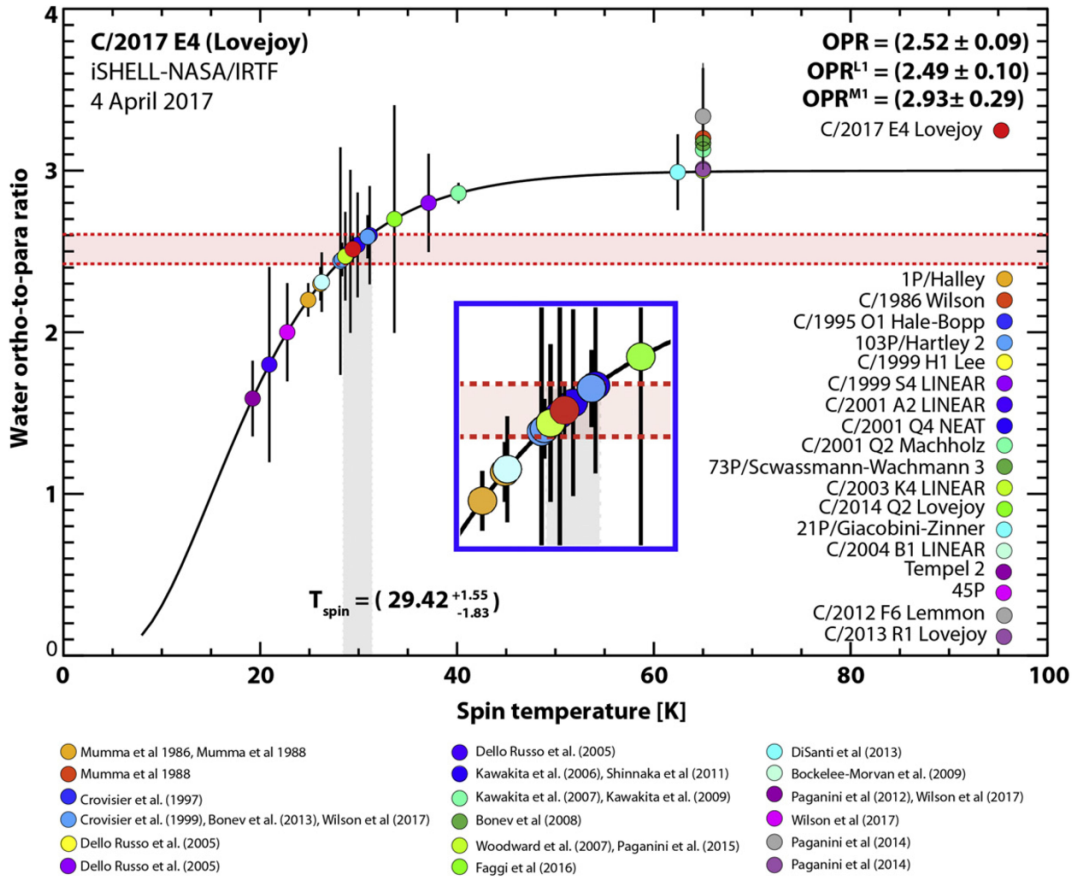


FIGURE I.20 – Rapports *ortho/para* de H₂O rapportés pour différentes comètes en fonction de la température de spin. La courbe en trait plein noir indique le rapport *ortho/para* calculé à l'équilibre thermodynamique à partir des fonctions de partition des deux isomères. Les références associées aux différents OPR sont : Bockelee-Morvan et al. (2009); Bonev et al. (2013); Crovisier et al. (1997, 1999); Russo et al. (2005); Faggi et al. (2016); Kawakita et al. (2006); Kawakita and Kobayashi (2009); Mumma et al. (1986, 1987, 1988); Paganini et al. (2012, 2014a,b, 2015); Shinnaka et al. (2011); Wilson et al. (2017); Woodward et al. (2007). Figure extraite de Faggi et al. (2018).

été réalisées sur cette comète les 17 et 21 octobre 2010. Les résultats montrent une faible variation de l'OPR et de la température de spin, passant de 2.88 ± 0.17 ($T_{spin} > 34$ K) à 2.76 ± 0.15 ($T_{spin} = 36^{+6}_{-5}$ K) (Kawakita et al., 2013). L'OPR moyen déduit par Bonev et al. (2013) pour Hartley 2 est de 2.79 ± 0.13 correspondant à une température de spin de $T_{spin} = 37^{+8}_{-4}$ K. Entre les différentes apparitions, l'OPR ne semble pas varier avec le nombre de passages près du Soleil, la distance héliocentrique, nucléocentrique ou le taux de production d'eau en phase gazeuse (Kawakita et al., 2004, 2006; Bonev et al., 2007, 2013). La plupart des valeurs d'OPR dans les comètes correspondent à une température de spin oscillant entre 30 ± 10 K. Le rapport *ortho/para* correspondant n'étant pas celui des états de spin rééquilibrés, les molécules d'eau pourraient avoir gardé en mémoire leur température de formation dans les nébuleuses protosolaires.

Cependant, de faibles valeurs de rapports *ortho/para* ont été mesurés dans des comètes. On peut citer Tempel 2, 45P, C/2001 A2 LINEAR et C2009 P1 correspondant à des OPR de 1.59 ± 0.23 , 2.00 ± 0.30 , 1.8 ± 0.2 et 1.36 ± 0.22 respectivement et des températures de spin de l'ordre de 20 – 25 K (Paganini et al., 2012; Wilson et al., 2017; Russo et al., 2005). De plus, pour C/2001 A2 et Tempel 2, deux mesures ont été réalisées à des intervalles de temps différents. Pour C/2001 A2 LINEAR, la première mesure donne un OPR de 2.5 ± 0.4 et un jour après, 1.8 ± 0.2 indiquant une conversion de spin nucléaire de l'isomère *ortho* vers *para*. Dans le cas de Tempel 2, les mesures sont réalisées à 16 jours d'intervalle et donne les OPR 1.59 ± 0.23 puis 3.01 ± 0.18 indiquant un enrichissement en isomère *ortho*.

I.4.2.2 Rapport *ortho/para* de H₂O dans les disques protoplanétaires

Le premier rapport *ortho/para* de l'eau mesuré dans un disque protoplanétaire a été dérivé par Pontoppidan et al. (2010) dans le disque AS 205N pour une valeur de 4.5 ± 1.0 . Par la suite, une mesure dans le disque TW Hydrae a été obtenue par Hogerheijde et al. (2011) donnant une valeur de 0.77 ± 0.07 ($T_{spin} = 13.5 \pm 0.5$ K). Ces observations furent réanalysées par Salinas et al. (2016) avec différents modèles de disques et le rapport trouvé varie énormément en fonction de la structure supposée du disque. Les valeurs de rapports *ortho/para* déduites des spectres varient de 0.23 à 3.45. Peu d'observations dans les disques protoplanétaires mènent à une valeur de rapport *ortho/para* de l'eau. Effectivement, une analyse pour trouver les deux transitions fondamentales *ortho* et *para* de l'eau dans treize disques protoplanétaires a été faite par Du et al. (2017). Les transitions n'ont été détectées que pour deux disques : TW Hydrae et HD 100546. Les résultats de cette analyse s'expliquent par le fait que sur les bords extérieurs des disques analysés, l'eau est principalement sous forme de glace sur les grains.

I.4.2.3 Rapport *ortho/para* de H₂O dans les nuages interstellaires

Plusieurs mesures de rapport *ortho/para* ont été obtenues dans des nuages moléculaires. Flagey et al. (2013) ont mesuré l'OPR de l'eau dans treize nuages translucents. Les valeurs calculées s'étendent entre 2.8 et 3.3 avec une valeur moyenne de 2.9 ± 0.1 . Dix de ces valeurs sont en accord avec la valeur statistique de 3 tandis que pour un nuage, W33 (A), un rapport *ortho/para* hors équilibre de 4.3 ± 0.3 a été observé. Les deux dernières valeurs sont inférieures à la valeur statistique pour le nuage W49 (N) avec des OPR de 2.3 ± 0.1 et 2.4 ± 0.2 . D'autres OPR ont été mesurés pour des nuages moléculaires dans la direction de Sgr B2 (M) par Lis et al. (2010), et deux des valeurs trouvées (2.8 ± 0.5 et 3.0 ± 0.6) sont en accord avec la valeur statistique tandis que les trois autres autres sont en deçà (2.3 ± 0.3 , 2.35 ± 0.3 et 2.35 ± 0.4). Un autre OPR en accord avec la valeur statistique a été mesuré par Lis et al. (2010) en direction de W31C (2.8 ± 0.2). Les faibles valeurs trouvées en direction de Sgr B2 (M) ont été confirmées par des observations dans la ligne de Sgr B2 (N) où un OPR de 2.34 ± 0.25 a été dérivé Lis et al. (2013). Une autre faible valeur de rapport *ortho/para* (1.9 ± 0.4) a été mesurée par Choi et al. (2015).

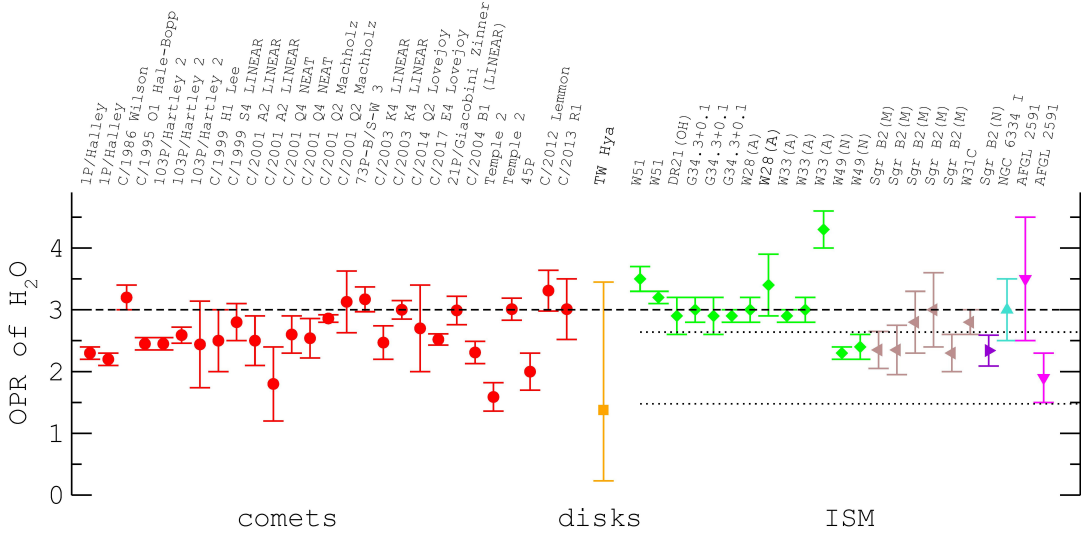


FIGURE I.21 – Rapports *ortho/para* de H₂O rapportées pour des comètes, un disque protoplanétaire et différents nuages moléculaires. Le trait en tiret représente la valeur statistique à haute température de 3. Les deux traits en pointillé représente les simulations d’OPR à 10 K (OPR = 1.48) et 100 K (OPR = 2.64) de l’article Faure et al. (2019). Les OPR en rouge correspondant aux comètes sont également représentés dans la FigI.20. Figure extraite de Faure et al. (2019).

La figure I.21 reporte les valeurs obtenues pour le disque TW Hydrae ainsi que des nuages moléculaires. Les valeurs rapportées pour les comètes (en rouge) sont celles de la figure I.20.

I.4.2.4 Rapport *ortho/para* de H₂O dans les PDR

A ce jour, peu de valeurs de rapport *ortho/para* ont été rapportées dans les PDR. A notre connaissance, la seule PDR pour laquelle une valeur a été estimée est la barre d’Orion. En 2014, Choi et al. (2014) ont déterminé une valeur d’OPR dans la barre d’Orion en utilisant les deux transitions fondamentales *ortho* et *para* de H₂¹⁸O. L’OPR trouvé est compris entre 0.1 et 0.5. Cette valeur étonnamment faible est l’une des plus basses jamais reportée dans le milieu interstellaire. En 2019, Putaud et al. (2019) ont réanalysé les deux raies rotationnelles de H₂¹⁸O déjà exploitées par Choi et al. (2014) ainsi que sept nouvelles raies rotationnelles de H₂¹⁶O. L’OPR calculé avec cette nouvelle analyse est de 2.8 ± 0.2 . Pour dériver leur rapport *ortho/para*, Choi et al. (2014) ont utilisé le code de transfert de rayonnement à 0D RADEX. La faible intensité des raies analysées, couplée à la température fixée dans ce code, n’ont pas permis de simuler toutes les conditions physico-chimiques de cette PDR. Dans leur analyse, Putaud et al. (2019) ont utilisé le code PDR de Meudon dont une discussion détaillée sera donnée dans le chapitre suivant. La physico-chimie incluse dans ce code a permis de simuler les raies observationnelles et de dériver un rapport *ortho/para* dans la zone de la PDR où la production d’eau est maximale. Pour plus de détails sur la méthode exacte, voir Putaud et al. (2019).

Il existe peu de modèles sur l'influence de la chimie *ortho/para* dans les nuages moléculaires *e.g.* Faure et al. (2013); Hily-Blant et al. (2018); Faure et al. (2019). Une récente étude sur l'influence de la chimie *ortho/para* sur la température d'excitation de H_3^+ a été réalisée par Le Bourlot et al. (2023) avec le code PDR de Meudon. Dans ce travail, Le Bourlot et al. (2023) ont montré que pour comprendre pourquoi la température d'excitation de H_3^+ est plus basse que celle de H_2 dans le gaz diffus, il est nécessaire de tenir compte des réactions de formation et destruction chimiques *ortho/para* dans le calcul de l'excitation de H_3^+ . Les résultats obtenus sont ainsi en bien meilleur accord avec les températures d'excitation de H_3^+ observées dans différentes régions (Le Bourlot et al., 2023; Crabtree et al., 2011).

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de mieux cerner l'impact des processus physico-chimiques à l'œuvre dans le milieu interstellaire lorsque la molécule de H_2 est présente en grande quantité sous ses formes de spin nucléaire *ortho* et *para*. Nous avons développé deux approches : (i) La première, théorique, adresse le problème de la modélisation de la chimie sélective et des processus d'excitation collisionnelle en phase gazeuse induits par les espèces *ortho* et *para* de H_2 . Cet aspect a été abordé en implantant de nouveaux mécanismes dans le code PDR de Meudon. (ii) La deuxième est expérimentale et vise à mesurer les temps de conversion de spin nucléaire de H_2 adsorbé sur des analogues de glaces d'eau interstellaire.

Chapitre II

Code PDR de Meudon

Dès 1951, l'importance des processus de photodissociation et leur étroite relation avec les transitions atomiques/moléculaires dans les nuages interstellaires a été mis en évidence par [Bates and Spitzer \(1951\)](#). Les premiers modèles PDR furent développés au début des années 1970 pour modéliser les transitions H/H₂ et C⁺/C/CO ([Hollenbach and Salpeter, 1971](#); [Jura, 1974](#); [Glassgold and Langer, 1975](#)). Cependant, le premier modèle visant à reproduire les données observationnelles sur l'abondance et l'excitation rotationnelle de H₂, les abondances d'autres molécules et ions atomiques est celui présenté par [Black and Dalgarno \(1977\)](#). Dans les années suivantes, plusieurs modèles ont vu le jour afin d'étudier la structure physico-chimique de nuages interstellaires soumis à un rayonnement UV incident ([de Jong et al., 1980](#); [Tielens and Hollenbach, 1985b](#); [van Dishoeck and Black, 1988](#); [Sternberg and Dalgarno, 1989](#); [Hollenbach et al., 1991](#); [Stoerzer et al., 1996](#)). La première version du code PDR de Meudon¹ développée à l'Observatoire de Paris date de 1993 ([Le Bourlot et al., 1993](#)). Nous ferons une description générale de ce code et détaillerons les parties où la chimie *ortho/para* intervient. Une description plus précise des processus physico-chimiques intégrés dans le code PDR de Meudon est relatée dans les articles suivants, [Petit et al. \(2006\)](#); [Goicoechea and Le Bourlot \(2007\)](#); [Garcia et al. \(2008\)](#); [Le Petit et al. \(2009\)](#); [Bourlot et al. \(2012\)](#); [Bron et al. \(2014\)](#).

II.1 Description générale du code PDR de Meudon

L'objectif du code PDR de Meudon est de calculer la structure atomique et moléculaire, l'excitation des espèces ainsi que la température du gaz d'un nuage interstellaire. L'utilisateur spécifie certains paramètres définissant les conditions physiques du nuage comme sa profondeur, le champ de rayonnement incident, la densité du milieu, les propriétés des poussières, le taux d'ionisation par les rayons cosmiques, etc. Les principaux paramètres sont résumés dans la table [II.1](#). Le nuage interstellaire est modélisé par une tranche de gaz et de grains de poussière plan-parallèle à l'état stationnaire, illuminé par un ou deux

1. <https://ism.obspm.fr/pdr.html>

côtés avec un champ de rayonnement incident allant de l’UV jusqu’au domaine radio. La stationnarité du modèle est justifiée par le fait que le taux de photodissociation de H_2 pour un rayonnement standard est de $5.8 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Sternberg et al., 2014). Pour une PDR telle que la barre d’Orion, ce taux est $\sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ en raison du fort champ de rayonnement UV, ce qui donne une durée de vie de H_2 de ~ 115 jours, ce qui est négligeable devant le temps caractéristique de processus dynamiques, comme l’effondrement de l’ordre de quelques millions d’années (Chevance et al., 2020; Wolfire et al., 2022). Le champ de rayonnement incident peut être celui de l’ISRF ou celui d’une étoile. Le code résout de manière itérative l’équation de transfert de rayonnement sur une grille de longueur d’onde adaptative et sur une grille spatiale elle-même adaptative ($\sim 10\,000$ points spectraux et ~ 1000 points spatiaux), en tenant compte de l’absorption dans le continuum par les grains (Fitzpatrick and Massa, 1986, 1988, 1990) et par l’ionisation du carbone ainsi que dans les raies des principales espèces dont H et les transitions Lyman et Werner de H_2 . Une fois le champ de rayonnement connu partout dans le nuage, les taux des photo-réactions peuvent être estimés et la chimie en phase gazeuse et sur les grains est alors résolue. Elle prend en compte une centaine d’espèces reliées par des milliers de réactions en phase gazeuse et sur les grains. En dernier lieu, le bilan thermique est calculé en prenant notamment en compte les processus de chauffage dont l’effet photo-électrique sur les grains, l’ionisation par les rayons cosmiques, les réactions exothermiques, etc., ainsi que les processus de refroidissement provenant de l’émission infrarouge et millimétrique des espèces. Pour obtenir ces raies d’émission, le bilan détaillé des populations dans les états quantiques ro-vibrationnels d’une quarantaine d’espèces est résolu explicitement en considérant les processus d’excitation et de désexcitation radiatifs, collisionnels et chimiques. Le calcul des pompages radiatifs et de l’émission des photons impose de résoudre ce problème d’excitation en lien avec le transfert de rayonnement dans le nuage. La figure II.1 représente l’organigramme du fonctionnement du code PDR.

Afin de pouvoir comparer les résultats aux observations, un code de post traitement détermine les densités de colonne et les intensités des raies lorsque les profils d’abondance, d’excitation et de température du gaz et des grains sont connus pour chaque position dans le nuage.

II.1.1 Transfert de rayonnement

Le transfert de rayonnement est crucial dans les modèles PDR. En effet, pour chaque position dans le nuage, l’intensité du rayonnement permet de déterminer les taux de photoionisations et de photodestructions des espèces, de chauffage par effet photo-électrique sur les grains et l’excitation des espèces dans leurs états quantiques. Le champ de rayonnement standard du MIS (ISRF) utilisé dans le code PDR comme champ incident est représenté Fig II.2. Celui-ci est la somme de plusieurs composantes :

- la composante UV exprimée selon les expressions de Draine (Draine, 1978) ou de Mathis (Mathis et al., 1983)
- un corps noir simulant l’émission d’une étoile particulière

TABLE II.1 – Paramètres d’entrée du code PDR de Meudon. Toutes les grandeurs ne sont pas utilisées en même temps. n_H et P sont exclusifs et sont utilisés soit pour des modèles isochores soit pour des modèles isobares. La quantité T_K dans la formule de la pression cinétique représente la température cinétique du gaz.

Variable	Unité	Nom ou définition	Commentaire
A_V^{max}	mag	Extinction	Profondeur totale du nuage
χ	« Mathis »	Facteur multiplicatif de l’ISRF	
n_H	cm^{-3}	Densité	Variable ou paramètre
P	K cm^{-3}	Pression cinétique	$P = nT_K$ avec $n = n(\text{H}) + n(\text{H}_2) + n(\text{He})$
ζ	10^{-17} s^{-1}	Taux d’ionisation par les rayons cosmiques	
v_{turb}	km s^{-1}	Vitesse d’agitation micro-turbulente	
Propriétés des grains			
R_V		A_V/E_{B-V}	
C_D	cm^{-2}	N_H/E_{B-V}	
a_{min}	cm	Rayon minimum d’un grain	
a_{max}	cm	Rayon maximum d’un grain	

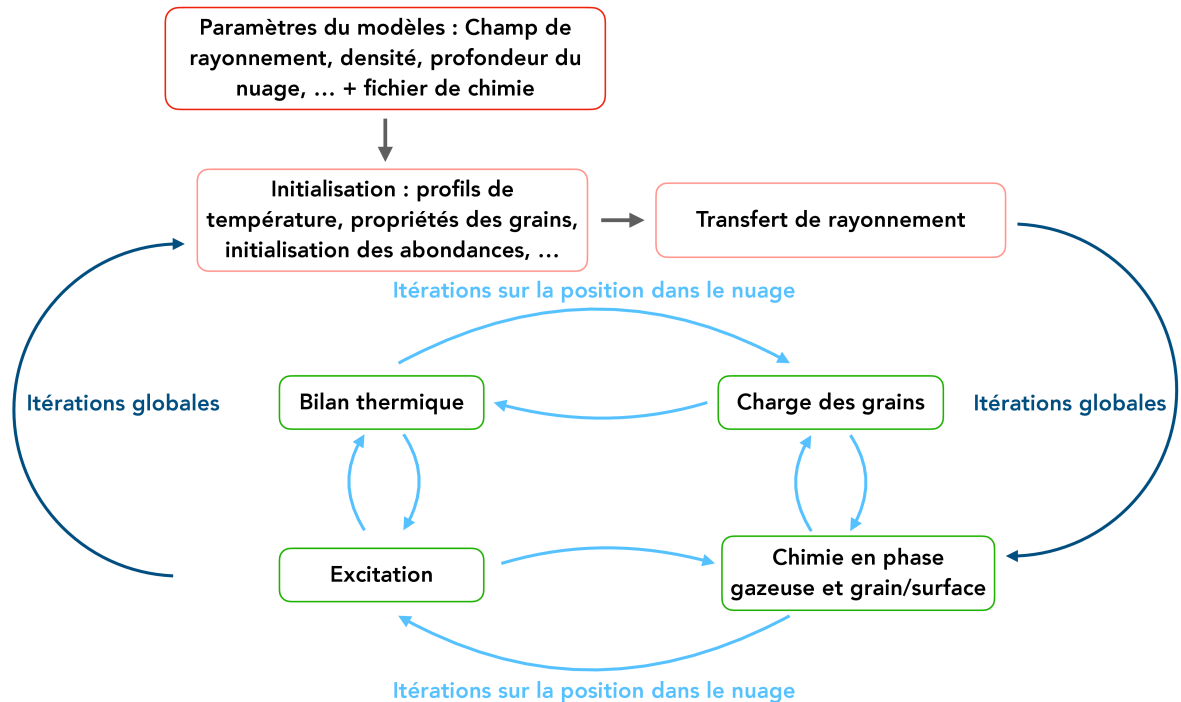


FIGURE II.1 – Organigramme du fonctionnement du code PDR. Après l’initialisation, le code effectue des itérations globales (en bleu foncé) au sein desquelles la chimie, l’excitation, le bilan thermique et la charge des grains sont résolus (en bleu clair) par itérations successives jusqu’à convergence. Le code passe ensuite à l’itération globale suivante.

- un corps noir simulant les grains
- le CMB

Plus de détails sur les différentes composantes de l'ISRF utilisé dans le code PDR de Meudon sont disponibles dans [Maillard \(2023\)](#). Un facteur d'échelle G_0 permet d'augmenter l'intensité de l'ISRF dans sa partie UV afin de simuler un champ de rayonnement illuminant le nuage plus intense que le champ moyen du milieu interstellaire, par exemple pour simuler la présence d'un cluster d'étoiles proches. Le spectre spécifique d'une étoile peut par ailleurs être ajouté. Comme mentionné plus haut, il est aussi possible d'utiliser un spectre d'étoile en spectre incident.

L'intensité du champ de rayonnement est calculée pour chaque position dans le nuage et pour chaque longueur d'onde en résolvant l'équation de transfert de rayonnement proposée par Roberge en 1983 ([Roberge, 1983](#)), dont les différents termes pris en compte sont :

- l'absorption par les grains de poussière en utilisant les courbes d'extinction de Fitzpatrick et Massa pour le domaine UV-visible ([Fitzpatrick and Massa, 1986, 1988, 1990](#)) et les coefficients d'absorption de Draine au delà de ces longueurs d'onde ([Draine and Lee, 1984; Laor and Draine, 1993](#)).
- la diffusion par les poussières en prenant en compte une fonction de redistribution angulaire ainsi qu'un coefficient de diffusion.
- l'absorption dans les raies ou le continu des atomes et molécules. Pour H_2 , les données théoriques de [Abgrall et al. \(2000\)](#) sont utilisées. Pour les sections de photoionisation et photodissociation des autres espèces atomiques et moléculaires, on utilise la base de données LAMDA et pour les raies des atomes et molécules, différentes bases de données spectroscopiques comme CDMS, JPL, etc.

II.1.2 Chimie

II.1.2.1 Description

La chimie du code peut être complètement choisie par l'utilisateur en fournissant la liste des espèces et des réactions à inclure. Pour chaque espèce, la composition en atomes de celle-ci ainsi que son enthalpie de formation et son abondance initiale doivent être données. Une réaction est définie par ses réactifs, ses produits, un type de réaction (que nous détaillerons ultérieurement) et trois paramètres, γ , α , β qui permettent de calculer la constante de vitesse chimique de la réaction selon le type de réaction. Ces constantes de vitesse chimiques proviennent de bases de données de chimie comme KIDA, UMIST, OSU, NIST, etc et de données publiées dans la littérature. En phase gazeuse, le code PDR peut prendre en compte des réactions à deux corps, des photo-réactions avec les photons primaires et secondaires, des réactions avec les rayons cosmiques et des recombinaisons sur les grains. A cela, on peut rajouter des réactions à trois corps mais seulement si deux des réactifs sont des atomes d'hydrogène. Sur les grains, il prend en compte les mécanismes d'adsorption et de désorption thermique dues aux photons et aux rayons cosmiques. Dans

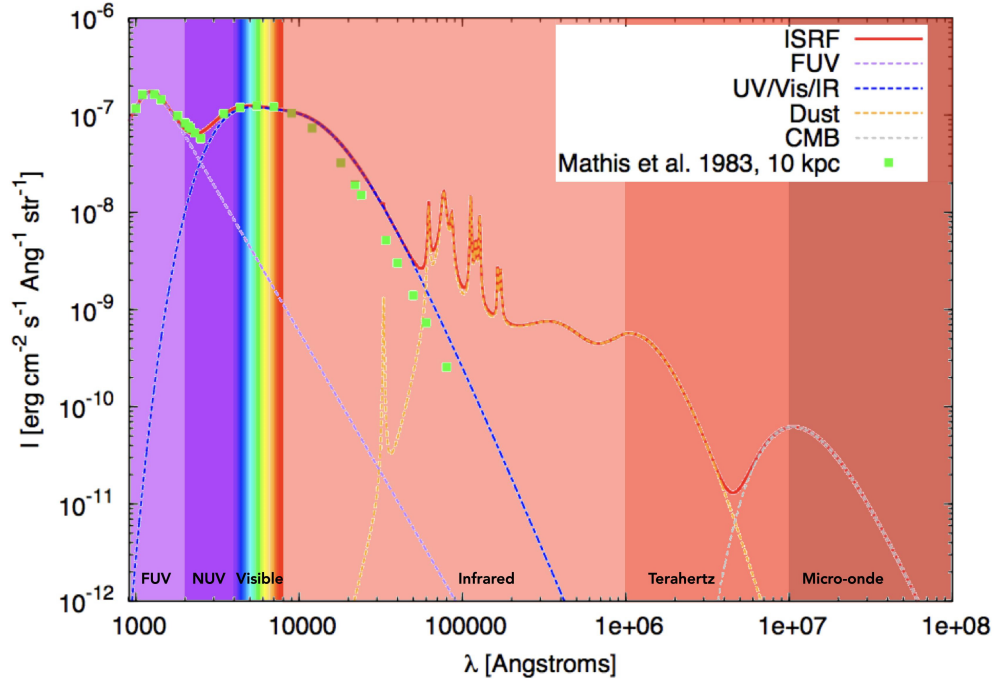


FIGURE II.2 – Représentation de l'ISRF utilisé dans le code PDR de Meudon où la partie UV lointain - visible est exprimée selon l'expression de Mathis (Mathis et al., 1983). Les carrés verts représentent les données de Mathis et al. (1983).

les glaces, il prend en compte les réactions à deux corps dues aux rencontres suite à l'agitation thermique et aux diffusions par effet tunnel. Le traitement de la formation de H_2 sur les grains est plus sophistiqué que pour les autres espèces puisque les sites de chimisorption et de physisorption sont considérés ainsi que les mécanismes de formation par Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal (Bourlot et al., 2012). On peut mentionner que, pour certaines réactions avec H_2 ayant des barrières d'activation, le code prend en compte la chimie état à état en ayant des constantes de vitesse chimiques différentes selon les états quantiques de H_2 .

Le code PDR n'a pas de limitations sur le nombre d'espèces chimiques ou de réactions. On peut noter qu'il peut considérer la chimie d'isotopes comme D, ^{13}C et ^{18}O .

L'ensemble des paramètres décrit précédemment (liste des espèces et réactions chimiques) constituent le réseau chimique. Grâce à ce réseau, le calcul des abondances des espèces est fait en chaque point du nuage en prenant en compte les processus de formation et de destruction de chaque espèce. Pour chaque espèce, à l'état stationnaire, il s'agit de résoudre un système d'équations non linéaires :

$$\frac{dn(X)}{dt} = F_X - D_X = 0 \quad (\text{II.1})$$

où F_X et D_X représentent les taux de formation et de destruction de l'espèce X par toutes les voies possibles. Ces taux de réactions sont fonction de la température du gaz, éventuellement celle des grains et d'autres quantités qui dépendent du type des réactions.

Par exemple, pour les photo-réactions, la densité d'énergie UV sera nécessaire pour calculer les taux de destruction. A ce système, des équations de conservation des éléments chimiques sont ajoutées. Le système résultant est hautement non-linéaire. La résolution du système se fait grâce à une méthode de Newton-Raphson. La difficulté majeure dans la résolution de la chimie du code PDR ne réside pas tant dans la résolution numérique du système que dans le grand nombre de types de réactions à prendre en compte et au couplage avec les autres parties du code. Par exemple, les taux de recombinaison des ions sur les grains dépendent de la charge des grains qui est contrôlée en partie par l'effet photo-électrique mais aussi par les recombinaisons. Les taux des photo-réactions dépendent de l'absorption du champ UV par les raies Lyman et Werner de H_2 dont la largeur dépend de l'excitation de H_2 dans ses états quantiques et de l'abondance de H_2 . Ce ne sont que quelques exemples pour montrer que différents processus dans le code sont liés entre eux. Il faut donc trouver la solution à ces problèmes que sont la chimie, l'excitation, la charge des grains, le transfert de rayonnement, de façon couplée et itérative.

II.1.2.2 Types de réactions

Plusieurs types de réactions sont pris en compte dans le code PDR. Nous décrivons ici seulement les processus en phase gazeuse. La plupart des constantes de vitesse chimique sont calculées grâce à la loi d'Arrhenius modifiée

$$k = \gamma \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha e^{-\beta/T} \quad [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}], \quad (\text{II.2})$$

où k est la constante de vitesse chimique de la réaction à une position dans le nuage à la température T , γ , le facteur pré-exponentiel exprimé en $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$, α , l'exposant sans dimension dépendant de la température et β , l'énergie d'activation de la réaction exprimé en K. Dans la suite, nous décrivons les autres types de réactions intervenant dans le code en donnant une équation type ainsi que la formule permettant de calculer la constante de vitesse chimique.

II.1.2.2.1 Ionisation par les rayons cosmiques

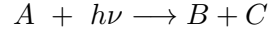


$$k = \gamma\zeta \quad [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$$

où ζ est le taux d'ionisation par les rayons cosmiques en s^{-1}

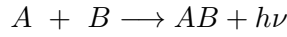
II.1.2.2.2 Processus avec photons secondaires

Les rayons cosmiques arrachent des électrons supra-thermiques au gaz qui peuvent exciter collisionnellement H_2 dans d'autres états électroniques. En se désexcitant, H_2 émet des photons UV qui peuvent réagir avec le gaz, appelés photons secondaires.



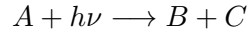
$$k = \gamma \zeta \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}) + n(\text{H}_2)} \quad [\text{s}^{-1}]$$

II.1.2.2.3 Association radiative et réactions en phase gazeuse à deux corps



$$k = \gamma \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha e^{-\beta/T} \quad [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$$

II.1.2.2.4 Photoréactions



$$k = \chi'_{\text{left}} P_0 e^{-\beta A_V} + \chi'_{\text{right}} P_0 e^{-\beta(A_V^{\text{max}} - A_V)} \quad [\text{s}^{-1}]$$

où $\chi'_{\text{left/right}}$ est un facteur multiplicatif du champ de rayonnement incident de l'ISRF à gauche et à droite du nuage, en tenant compte du rayonnement arrivant de toutes les directions, incluant de la rétrodiffusion du rayonnement par les grains à l'intérieur du nuage. Ces facteurs sont directement calculés par le code. P_0 est la probabilité de photodissociation au bord du nuage. Il est fourni dans des bases de données comme celle d'Ewine van Dishoeck sur les photo-réactions. A_V^{max} est la profondeur totale du nuage et A_V , la position actuelle dans le nuage. Le paramètre β , également fourni par les bases de données caractérise l'absorption du rayonnement dans le nuage. Ce sont les paramètres P_0 et β qui sont fournis dans le fichier de chimie.

La formule ci-dessus est une approximation. Les paramètres β supposent des propriétés de grain spécifiques. De plus, cette expression ne prend pas en compte précisément les recouvrements potentiels des sections efficaces de photo-réactions avec des raies d'absorption de l'hydrogène moléculaire. Puisque le code PDR résout le transfert de rayonnement pour chaque longueur d'onde, l'intensité spécifique du rayonnement est connue à chaque position dans le nuage. Aussi, pour un certain nombre d'espèces, le code PDR n'utilise pas l'expression ci-dessus mais utilise directement les sections de photoréaction à chaque longueur d'onde. Dans ce cas, les taux de photoréactions sont calculés par intégration directe de ces sections sur le champ de rayonnement. On prend alors en compte exactement l'absorption par les poussières et les raies UV de H et de H₂ dans le calcul des taux de photoionisation et de photodissociation des espèces. Cela est fait pour C, S, H₂O, ainsi

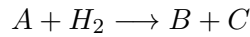
TABLE II.2 – Réactions pour lesquelles des constantes de vitesse chimique en fonction de l'état des réactifs ont été mesurées.

Réaction	Barrière d'activation [K]	Référence
$C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$	4537	Zanchet et al. (2013b); Herráez-Aguilar et al. (2014); Wu et al. (2021)
$S^+ + H_2 \rightarrow SH^+ + H$	9860	Zanchet et al. (2013a)
$O + H_2 \rightarrow OH^+ + H$	3241	Veselinova et al. (2021)
$N + H_2 \rightarrow NH + H$	16607	Goicoechea and Roncero (2022)

que pour plusieurs dizaines d'autres espèces. Pour des espèces critiques comme H_2 et CO , le problème est traité encore plus exactement. Les probabilités de photodissociation sont calculées par une résolution couplée de l'équation de transfert de rayonnement à toutes les longueurs d'onde pertinentes dans l'UV avec le calcul de l'excitation dans les états quantiques de H_2 et de CO , ainsi que de leurs excitations dans les états électroniques suivi de leurs dissociations.

II.1.2.2.5 Réactions endothermiques avec H_2

Il existe des réactions avec H_2 qui ont des barrières d'activation. Il a été suggéré que l'énergie interne de H_2 (énergie dans ses états rovibrationnels) peut être utilisée pour franchir ces barrières d'activation. Une première prescription a été formulée par Agúndez et al. (2010) pour prendre cela en compte avec :



$$k = \gamma \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha \sum_{lev=1}^{lev_{max}} n_{H_2}^{lev} e^{-(\beta - E_{lev})/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

où $n_{H_2}^{lev}$ est la population relative du niveau lev , E_{lev} , son énergie et lev_{max} le niveau le plus élevé de H_2 tel que $\beta - E_{lev} > 0$. Ce type de réactions suppose que toute l'énergie interne de H_2 peut être utilisée pour franchir une barrière d'activation.

Depuis, des mesures précises ont été réalisées pour différents systèmes et fournissent des constantes de vitesse chimique en fonction de l'état des réactifs. Les réactions pour lesquelles ces mesures ont été faites sont détaillées dans le tableau II.2. Dans le code PDR, les trois premières réactions de la table II.2 sont implémentées (celle pour l'azote le sera prochainement) et pour les autres réactions de ce type, la prescription de Agúndez et al. (2010) est utilisée.

II.1.3 Bilan thermique

La température du gaz est déterminée pour chaque position dans le nuage en calculant les taux de chauffage et de refroidissement. A l'équilibre, le bilan thermique se résume à résoudre l'équation :

$$\Gamma(T) = \Lambda(T) \quad (\text{II.3})$$

où Γ est la somme des processus de chauffage et Λ la somme des processus de refroidissement à une position donnée dans le nuage.

Les mécanismes de chauffage incluent :

- **L'effet photoélectrique sur les grains** : les photons UV arrachent des électrons des grains qui se thermalisent avec le gaz et ainsi le chauffe. Les expressions de [Bakes and Tielens \(1994\)](#) sont utilisées pour calculer l'effet photoélectrique. L'effet photoélectrique domine le chauffage du gaz du bord du nuage.
- **Désexcitation de H_2** : les collisions des espèces du gaz avec H_2 peuvent désexciter H_2 . Dans ce cas, l'énergie interne de H_2 peut être transformée en énergie cinétique. Si la densité est élevée, ce mécanisme peut dominer l'effet photoélectrique sur les grains ([Röllig et al., 2006](#)).
- **Formation de H_2 sur les grains** : La formation de H_2 libère 4.5 eV qu'on suppose distribuée pour 1/3 en énergie interne de H_2 , 1/3 dans le grain et 1/3 en énergie cinétique.
- **Ionisation par les rayons cosmiques** : les rayons cosmiques ionisent partiellement le gaz. L'énergie des électrons produits finit en partie en chauffage. Une estimation entre 4 et 6 eV par ionisation est donnée par [Black and van Dishoeck \(1987\)](#). La valeur typique utilisée dans le code est de 4 eV.
- **Réactions chimiques** : les réactions exothermiques fournissent de l'énergie aux produits qui peut se répartir entre énergie interne et cinétique. Cependant, les répartitions sont peu connues et peu de données expérimentales et théoriques sont disponibles.

Les processus de refroidissement proviennent principalement de l'émission des atomes et molécules présentes dans le gaz. Différents mécanismes contribuent à ce refroidissement. Un bilan détaillé de ces mécanismes est résolu dans le code PDR à travers :

- **Les raies d'émission** : les processus de refroidissement prédominant dans le gaz reposent sur l'excitation collisionnelle d'une espèce suivi d'une désexcitation radiative. Si le photon s'échappe du nuage, cela contribue à un refroidissement. Le refroidissement est principalement dominé par l'émission de C^+ et O au bord des nuages et par CO et ses isotopes au coeur du nuage. H_2 participe donc à la fois au chauffage, comme nous l'avons vu précédemment, mais également au refroidissement selon les conditions physiques.
- **Les collisions gaz-grains** : la température des grains est utilisée pour calculer le transfert d'énergie entre le gaz et les grains selon le calcul de [Burke and Hollenbach \(1983\)](#). Cette contribution, moins efficace que la désexcitation radiative devient importante à haute densité ([Röllig et al., 2006](#)) et peut être un terme de chauffage ou de refroidissement.

Afin de résoudre le bilan thermique dans le code PDR, les populations dans les états quantiques sont calculées pour une quarantaine d'espèces chimiques. Trois mécanismes permettent de peupler une espèce dans ses états quantiques : les processus radiatifs, collisionnels et chimiques, via la formation et destruction état à état. Les partenaires de collision considérés dans le code sont H, H₂-o, H₂-p, He et e⁻. Les processus radiatifs sont directement liés au transfert de rayonnement puisque les termes de pompage dépendent de la densité d'énergie à la longueur d'onde de la transition. Le code prend en compte les couplages non locaux. Par exemple, des grains chauffés au bord du nuage par les photons UV émettent dans l'infrarouge. Ces photons infrarouges sont susceptibles de pomper des molécules de H₂O plus profondément dans le nuage. Pour l'émission, l'auto-absorption est prise en compte par l'approximation classique « on-the-spot » (les photons ne s'échappant pas du nuage sont supposés réabsorbés là où ils ont été émis) (Petit et al., 2006). La méthode utilisée pour calculer l'excitation dans les états quantiques et le couplage au transfert de rayonnement est décrit dans Garcia et al. (2008). Pour les taux de formation et destruction chimiques, lorsque ceux-ci sont explicitement connus, ils sont implémentés tels quels. Pour les autres formations chimiques une distribution de Boltzmann à la température du gaz est utilisée. Pour les destructions, sans autres informations, on suppose une équi-probabilité de destruction dans tous les niveaux. Notons bien que les trois grandes parties du code PDR, à savoir le transfert de rayonnement, la chimie et le bilan thermique, sont extrêmement couplées. En effet, le calcul des populations dans les états quantiques dans le bilan thermique via les processus radiatifs, collisionnels et chimiques est couplé au transfert de rayonnement permettant de calculer la probabilité d'échappement hors du nuage d'un photon ce qui contribue au refroidissement du gaz. Il en va de même pour les mécanismes de chauffage à travers la formation de H₂ sur les grains, l'ionisation par les rayons cosmiques ou bien les réactions exothermiques.

Le chapitre suivant développera l'implémentation d'une chimie *ortho/para* dans le code PDR. Pour un code d'astrochimie où l'excitation des espèces chimiques n'est pas calculée, l'implémentation d'une chimie *ortho/para* consiste à :

- (i) dupliquer le réseau chimique initial sans isomères de spin nucléaire afin de prendre en compte toutes les permutations possibles d'une réaction impliquant des isomères de spin nucléaire,
- (ii) Calculer les rapports de branchement des équations dupliquées,
- (iii) Résoudre la chimie en calculant les nouveaux taux de formation et destruction par les processus chimiques.

En revanche, dans le code PDR de Meudon, le couplage entre la chimie et l'excitation rend l'implémentation d'une chimie *ortho/para* complexe. L'introduction d'un simple réseau chimique *ortho/para* et sa résolution ne suffit plus à prendre en compte l'isométrie de spin nucléaire des espèces car, pour une quarantaine d'espèces chimiques dont certaines possèdent des isomères de spin nucléaire (H₂, H₂O, H₂¹⁸O et H₃⁺), les populations dans les états quantiques sont calculées. Par conséquent, dans la résolution de la chimie, selon que l'on calcule ou non l'excitation des espèces possédant des isomères de spin nucléaire, le calcul de leurs taux de formation et destruction sera différent. On distinguera ainsi deux

types d'espèces *ortho/para* : celles dont l'excitation est calculée et les autres. Puis, dans la résolution du bilan détaillé, les taux de formation et destruction chimiques état à état des espèces chimiques possédant des isomères de spin nucléaires seront calculés explicitement si la distribution dans les états est connue, ou le cas échéant, selon une distribution de Boltzmann à la température du gaz.

Chapitre III

Vers une chimie *ortho/para* dans le code PDR

Un code PDR avec chimie *ortho/para* comme celui de Meudon est un code où l'isomérisation de spin nucléaire des espèces hydrogénées et deutérées est prise en compte dans la chimie. On a donc des constantes de vitesses chimiques différentes selon que les réactifs et produits sont *ortho* ou *para*. Ceci permet d'estimer plus précisément les populations dans les états quantiques suite à la résolution du bilan détaillé grâce à des taux de formation et de destruction chimiques qui tiennent compte de la nature *ortho* ou *para* des réactifs et produits. Naturellement, la chimie *ortho/para* jouera un rôle dans ce bilan si les termes de formation et de destruction dans les états quantiques sont compétitifs avec les autres types de transitions, collisionnelles et radiatives. Pour les espèces pour lesquelles l'excitation n'est pas calculée, cela permet d'obtenir des rapports *ortho/para* ne tenant compte que de la chimie. Pour certains taux de collisions, par exemple $\text{H}_2 + \text{H}$, qui peuvent prendre en compte des conversions de spin, on parle alors de collisions réactives. Dans l'implémentation d'une chimie *ortho/para* dans un code PDR, il faut naturellement prendre garde à ne pas tenir compte deux fois des effets de conversion, dans la chimie et dans les collisions.

Dans le code PDR de Meudon, les espèces chimiques possédant des isomères de spin nucléaires sont divisées en deux catégories selon que leur excitation est calculée ou non. On rappelle qu'actuellement l'excitation est calculée pour une quarantaine d'espèces dont quatre possèdent des isomères de spin nucléaire : H_2 , H_2O , H_2^{18}O et H_3^+ . Il est aisé d'en ajouter d'autres si on dispose des données. Pour celles dont l'excitation n'est pas calculée, par exemple H_2^+ , H_2O^+ ou H_3O^+ , les fractions *ortho* et *para* doivent être déterminées directement dans la chimie. Aussi, pour ces espèces, toutes les réactions chimiques les faisant apparaître seront dupliquées avec leurs formes *ortho* et *para*. Ces isomères de spins nucléaires sont considérés comme des espèces chimiques à part entière. Pour les autres, celles pour lesquelles l'excitation dans les états quantiques est calculée, l'implémentation est plus compliquée car il faut coupler leurs réactions chimiques *ortho/para* aux processus d'excitation. La façon dont nous avons implémenté ce problème est expliquée plus bas, mais on peut anticiper en disant que, dans la chimie, on introduit à la fois des réactions avec les formes *ortho* et *para* de l'espèce en conservant l'espèce sans distinction de spin

nucléaire comme l'inconnue du problème chimique. Une fois la chimie résolue, on connaîtra donc l'abondance de l'espèce sans distinction de spin nucléaire, ainsi que les taux de ses réactions de formation *ortho* et *para*. Cependant, ce n'est qu'une fois l'excitation dans ses états quantiques résolue (en tenant compte de ces taux) que l'on connaîtra ces fractions *ortho* et *para*.

III.1 La chimie *ortho/para*

III.1.1 Evolution d'un système chimique et résolution

La résolution de la chimie dans un code, qu'il soit dépendant du temps ou non, débute avec la lecture de son réseau chimique et de sa transcription en un système d'équations. Les quelques réactions ci-dessous nous serviront à présenter la méthode employée dans le code PDR de Meudon qui, pour rappel, recherche un état stationnaire du système,



qui sont les équations de formation et destruction de l'espèce X , où les k_i sont les constantes de vitesse chimiques, $k_{h\nu}$, le taux de photodestruction et ζ le taux d'ionisation par les rayons cosmiques (notés *crp* ci-dessus pour *cosmic ray particle*).

L'équation différentielle donnant l'évolution de la densité de X au cours du temps est donc de la forme :

$$\frac{dn(X)}{dt} = \zeta n_{G'} + \sum_A \sum_B k_{AB} n_A n_B - \left(\sum_C k_{XC} n_C + k_{h\nu} \right) n_X \quad (\text{III.5})$$

Il y a une équation de la même forme que (III.5) pour chacune des N_S espèces (atomes, ions, molécules) du système chimique. En outre, il existe des équations de conservation pour chaque espèce atomique du système, *i.e.* que le nombre d'atomes d'un élément particulier, par unité de volume, reste constant. Pour un élément M , avec une densité numérique sous toutes les formes n_M^0 , il y a une équation de la forme :

$$n_M^0 = \sum_i n_i c_i^M \quad (\text{III.6})$$

où c_i^M est le nombre d'atomes de l'élément M dans l'espèce i . Par exemple, l'équation (III.6) pour le carbone s'écrirait :

$$\begin{aligned}
 n_C^0 &= n(C^+) + n(C) + n(CO) + n(CH) + n(CN) + 2n(C_2) \\
 &+ 2n(C_2H) + n(HCN) + 3n(HC_3N) + 5n(HC_5N) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{III.7}$$

Une équation de conservation de la charge est aussi rajoutée tenant compte de l'équilibre global entre l'abondance des électrons, des ions positifs (et éventuellement négatifs) et de la charge de la distribution des grains, soit :

$$n_e = \text{charge}(\text{grain}) + \sum_j n_j c_j^e
 \tag{III.8}$$

où n_e est la densité numérique des électrons et c_j^e le nombre de charges (positives ou négatives) associé à l'espèce j , et $\text{charge}(\text{grain})$ le nombre de charges par unités de volume de gaz dues aux grains. Dans un nuage dense, l'équation (III.8) s'écrirait donc :

$$n_e = n(H_3^+) + n(HCO^+) + n(H^+) + n(He^+) + n(Na^+) + \dots + \text{charge}(\text{grain})
 \tag{III.9}$$

L'équation (III.5) s'applique telle quelle à un nuage dans lequel la densité totale reste constante. Si la densité totale change, un terme additionnel doit être inclus. Par exemple, dans la simulation d'un nuage isobare, le module de résolution du bilan thermique calcule une température, ce qui implique une variation de la densité du système. Pour aider l'algorithme à résoudre le système d'équations (III.5), (III.6) et (III.8), on peut rajouter la contrainte :

$$n_X > 0 \text{ pour tout } X
 \tag{III.10}$$

III.1.1.1 Résolution du système

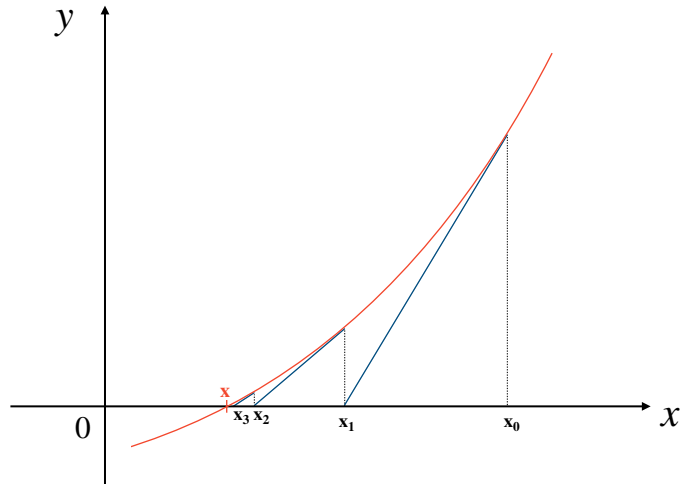


FIGURE III.1 – Représentation graphique de la méthode de Newton-Raphson. Les tangentes successives sont tracées en bleu.

Pour résoudre le système d'équations et trouver l'état stationnaire, on utilise une méthode de Newton-Raphson. Cette méthode consiste à introduire une suite (x_n) d'approximation successives de l'équation $f(x) = 0$. A partir de l'équation de la tangente, on a la relation de récurrence $x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$. On définit ensuite un paramètre de convergence ϵ pour lequel on considère que la suite a convergé. La figure III.1 illustre graphiquement la méthode de Newton-Raphson. Dans le code PDR, nous avons N équations d'évolution (une pour chaque espèce) et M équations de conservation. Ces équations de conservation prennent en compte le nombre d'atomes ainsi que la charge. Certaines réactions chimiques sont remplacées par les équations de conservation et nous nous retrouvons donc avec N inconnues pour M > N équations. Le système est dit surdimensionné. La méthode de Newton-Raphson à N dimensions est utilisée pour calculer les abondances de chaque espèce du réseau chimique à l'état stationnaire.

Les N équations d'évolution sont écrites sous la forme :

$$f_1(n_1, n_2, \dots, n_N) = 0 \quad (\text{III.11})$$

$$f_2(n_1, n_2, \dots, n_N) = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$\dots \quad (\text{III.13})$$

$$f_N(n_1, n_2, \dots, n_N) = 0 \quad (\text{III.14})$$

où n_i représente les abondances des différentes espèces. On définit la fonction F par :

$$\vec{F}(\vec{n}) = \begin{pmatrix} f_1(\vec{n}) \\ f_2(\vec{n}) \\ \vdots \\ f_N(\vec{n}) \end{pmatrix} \quad (\text{III.15})$$

Le système à résoudre est $F(\vec{n}) = \vec{0}$. On définit le Jacobien de F à un point \vec{n} par :

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_1} & \frac{\partial f_1}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial n_N} \\ \frac{\partial f_2}{\partial n_1} & \frac{\partial f_2}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial n_N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial n_1} & \frac{\partial f_N}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial f_N}{\partial n_N} \end{bmatrix} \quad (\text{III.16})$$

En effectuant le développement de Taylor en série de F, on obtient :

$$\vec{F}(\vec{n} + \delta\vec{n}) = \vec{F}(\vec{n}) + \vec{J}\delta\vec{n} + o(\delta\vec{n}^2). \quad (\text{III.17})$$

En négligeant les termes d'ordre 2 et supérieurs, et en fixant $F(\vec{n} + \delta\vec{n}) = 0$, on obtient

un système d'équations linéaires pour les corrections $\delta\vec{n}$ qui rapprochent simultanément chaque fonction de zéro, à savoir :

$$\vec{J} \cdot \delta\vec{n} = -\vec{F}(\vec{n}) \quad (\text{III.18})$$

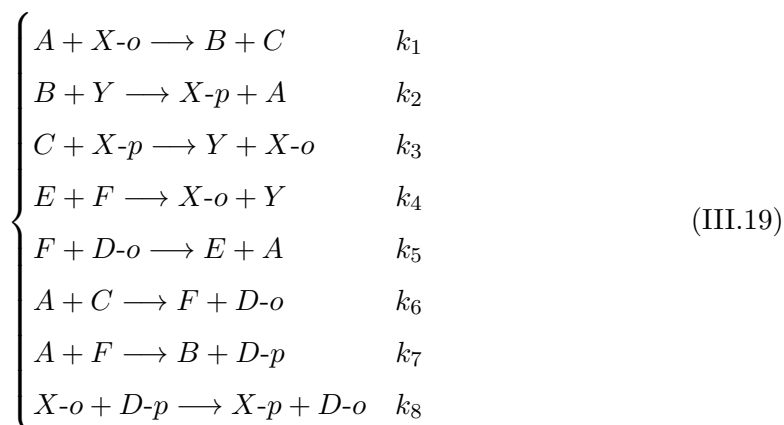
Sous sa forme matricielle, le système se résume à $AX = B$ où A est le Jacobien, X, les abondances des différentes espèces et B le résidu de l'équation différentielle.

III.1.2 Réseau chimique test et équations différentielles

Afin d'identifier les modifications à apporter dans la chimie du code PDR, nous nous proposons d'étudier un réseau chimique *ortho/para* test. Ce réseau est fermé, ce qui signifie que chaque espèce créée est également détruite. Pour simplifier, nous n'écrivons que des réactions chimiques à deux corps en phase gazeuse. Nous différencions quatre cas possibles d'équations :

- l'espèce *ortho/para* est un réactif,
- l'espèce *ortho/para* est un produit,
- l'espèce est respectivement *ortho* ou *para* comme réactif et *para* ou *ortho* comme produit, ou inversement,
- les réactifs sont respectivement *ortho/para* et les produits respectivement *para/ortho*, ou inversement.

Dans le réseau chimique suivant, nous supposons que X est une espèce *ortho/para* pour laquelle l'excitation est calculée tandis que D est une espèce *ortho/para* pour laquelle l'excitation n'est pas calculée. Ainsi, comme nous l'avons vu précédemment, l'espèce chimique D n'existe pas sous sa forme sans distinction de spin et seules ses formes *ortho/para* sont introduites. Soit le réseau chimique :



où les k_i sont les constantes de vitesse chimique de chaque réaction. L'évolution des densités de chaque espèce du réseau chimique à l'état stationnaire s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dn(A)}{dt} = -k_1 n(A) f_X^o n(X) + k_2 n(B) n(Y) + k_5 n(D-o) n(F) \\
 \quad -k_6 n(A) n(C) - k_7 n(A) n(F) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(B)}{dt} = k_1 n(A) f_X^o n(X) - k_2 n(B) n(Y) + k_7 n(A) n(F) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(C)}{dt} = k_1 n(A) f_X^o n(X) - k_3 n(C) f_X^p n(X) - k_6 n(A) n(C) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(D-o)}{dt} = -k_5 n(D-o) n(F) + k_6 n(A) n(C) + k_8 n(D-p) f_X^o n(X) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(D-p)}{dt} = k_7 n(A) n(F) - k_8 n(D-p) f_X^o n(X) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(E)}{dt} = -k_4 n(E) n(F) + k_5 n(D-o) n(F) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(F)}{dt} = -k_4 n(E) n(F) - k_5 n(D-o) n(F) + k_6 n(A) n(C) \\
 \quad -k_7 n(A) n(F) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(X)}{dt} = -k_1 n(A) f_X^o n(X) + k_2 n(B) n(Y) - k_3 n(C) f_X^p n(X) \\
 \quad + k_3 n(C) f_X^p n(X) + k_4 n(E) n(F) - k_8 f_X^o n(D-p) n(X) \\
 \quad + k_8 f_X^o n(D-p) n(X) = 0 \\
 \\
 \frac{dn(Y)}{dt} = -k_2 n(B) n(Y) + k_3 n(C) f_X^p n(X) + k_4 n(E) n(F) = 0
 \end{array} \right. \quad (III.20)$$

où $f_X^{o/p}$ représente la fraction de population *ortho/para* de l'espèce X .

III.1.2.1 Jacobien

A partir du système d'équations différentielles ci-dessus, nous remplissons le Jacobien associé. On remarque deux types de termes :

- en noir, les termes de formation et destruction associés aux espèces sans isomères de spin nucléaire (A, B, C, ...) et aux formes *ortho/para* de l'espèce qui possèdent des isomères spin mais pour laquelle l'excitation n'est pas calculée soit D-o et D-p,
- en rouge les termes où les fractions de populations *ortho/para* de l'espèce X apparaissent, espèce pour laquelle l'excitation est calculée.

Nous verrons dans la suite comment est rempli ce Jacobien dans le code PDR.

$$J = \begin{pmatrix}
 -k_1 f_X^O n(X) & k_2 n(Y) & -k_6 n(A) & k_5 n(F) & 0 & 0 & k_5 n(D-o) - k_7 n(A) & -k_1 f_X^O n(A) & k_2 n(B) \\
 -k_6 n(C) - k_7 n(F) & & & & & & & & \\
 k_1 f_X^O n(X) + k_7 n(F) & -k_2 n(Y) & 0 & 0 & 0 & 0 & k_7 n(A) & k_1 f_X^O n(A) & -k_2 n(B) \\
 k_1 f_X^O n(X) - k_6 n(C) & 0 & -k_3 f_X^P n(X) - k_6 n(A) & 0 & 0 & 0 & 0 & k_1 f_X^O n(A) - k_3 f_X^P n(C) & 0 \\
 k_6 n(C) & 0 & k_6 n(A) & -k_5 n(F) & k_8 f_X^O n(X) & 0 & -k_5 n(D-o) & k_8 f_X^O n(D-p) & 0 \\
 k_7 n(F) & 0 & 0 & 0 & -k_8 f_X^O n(X) & 0 & k_7 n(A) & -k_8 f_X^O n(D-p) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & k_5 n(F) & 0 & -k_4 n(F) & -k_4 n(E) + k_5 n(D-o) & 0 & 0 \\
 k_6 n(C) - k_7 n(F) & 0 & k_6 n(A) & -k_5 n(F) & 0 & -k_4 n(F) & -k_4 n(E) - k_5 n(D-o) - k_7 n(A) & 0 & 0 \\
 -k_1 f_X^O n(X) & k_2 n(Y) & 0 & 0 & 0 & k_4 n(F) & k_4 n(E) & -k_1 f_X^O n(A) & k_2 n(B) \\
 0 & -k_2 n(Y) & k_3 f_X^P n(X) & 0 & 0 & k_4 n(F) & k_4 n(E) & k_3 f_X^P n(C) & -k_2 n(B)
 \end{pmatrix} \quad (\text{III.21})$$

III.1.2.2 Résidu

Dans cette section, nous allons voir comment est constituée la matrice résiduelle appelée B avec notre réseau chimique test. Nous avons vu à la section III.1.1 que le résidu était égal à $-\vec{F}(\vec{n})$, ce qui donne pour notre réseau chimique :

$$B = \begin{bmatrix}
 -k_2 n(B)n(Y) - k_5 n(D-o)n(F) + k_6 n(A)n(C) + k_7 n(A)n(F) \\
 \quad + k_1 n(A)f_X^O n(X) \\
 k_2 n(B)n(Y) - k_7 n(A)n(F) - k_1 n(A)f_X^O n(X) \\
 k_3 n(C)f_X^P n(X) + k_6 n(A)n(C) - k_1 n(A)f_X^O n(X) \\
 k_5 n(D-o)n(F) - k_6 n(A)n(C) - k_8 n(D-p)f_X^O n(X) \\
 -k_7 n(A)n(F) + k_8 n(D-p)f_X^O n(X) \\
 k_4 n(E)n(F) - k_5 n(D-o)n(F) \\
 k_4 n(E)n(F) + k_5 n(D-o)n(F) - k_6 n(A)n(C) + k_7 n(A)n(F) \\
 -k_2 n(B)n(Y) - k_4 n(E)n(F) + k_1 n(A)f_X^O n(X) + k_3 n(C)f_X^P n(X) \\
 \quad - k_3 n(C)f_X^P n(X) + k_8 f_X^O n(D-p)n(X) \\
 \quad - k_8 f_X^O n(D-p)n(X) \\
 k_2 n(B)n(Y) - k_4 n(E)n(F) - k_3 n(C)f_X^P n(X)
 \end{bmatrix} \quad (\text{III.22})$$

Cette matrice est remplie exactement comme le Jacobien. Toutes les réactions chimiques des espèces sans isomères de spin nucléaires et celles des espèces *ortho/para* pour lesquelles l'excitation n'est pas calculée sont passées en revue dans un premier temps, donnant les termes en noir. Puis, toutes réactions des espèces *ortho/para* pour lesquelles l'excitation

est calculée sont passées en revue, donnant lieu aux termes en rouge. Contrairement au Jacobien, cette fois-ci, les taux de formation sont négatifs et les taux de destruction positifs, car cette matrice est égale à $-\vec{F}(\vec{n})$.

III.1.2.3 Modification des taux de formation et destruction

Dans le système chimique, pour X, espèce pour laquelle l'excitation est calculée, il ne faut pas que X-o et X-p soient considérées comme des inconnues, bien que leurs abondances apparaissent dans le système d'équation chimique. Seule l'abondance de X doit être une inconnue, à la différence des espèces pour lesquelles on ne calcule pas l'excitation. Par conséquent, les abondances *ortho/para* de X sont écrites sous la forme $n(X) f_X^{o/p}$ où apparaît la fraction de population sous la forme *ortho* ou *para* de X. Ces fractions sont déterminées à l'issue du calcul de l'excitation dans les états quantiques. On définit alors une pseudo constante de vitesse chimique $k' = k \times f_X^{o/p}$ ce qui laisse $n(X)$ comme inconnue. En itérant entre résolution de la chimie et résolution de l'excitation dans les états quantiques, le système convergera pour donner $n(X)$ et les fractions $f_X^{o/p}$.

Dans une réaction chimique, si l'un des réactifs est une espèce *ortho/para* pour laquelle l'excitation est calculée ou à la fois réactif et produit, la constante de vitesse chimique est modifiée avec la fraction de population de l'isomère réactant *e.g.* k_1 , k_3 et k_8 dans le système (III.20).

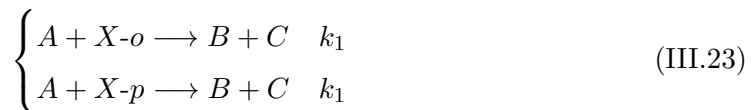
Si le produit est une espèce *ortho/para* pour laquelle l'excitation est calculée, la constante de vitesse chimique n'est pas modifiée *e.g.* k_2 et k_4 .

Précision sur le rôle de l'isométrie de spin nucléaire dans les réactions avec des espèces *ortho/para* pour lesquelles l'excitation est calculée

Pour deux réactions chimiques identiques, l'une avec un réactif *ortho* et l'autre *para*, nous pouvons distinguer deux cas : les deux réactions ont la même constante de vitesse chimique ou les deux réactions ont des constantes de vitesse chimique différentes.

(i) Pour les mêmes constantes de vitesse chimiques

Soit les réactions :



L'équation différentielle donnant l'évolution de la densité l'espèce A au cours du temps s'écrit

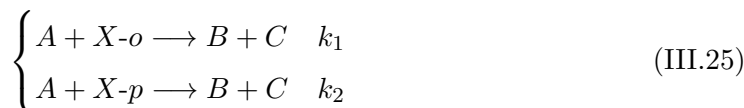
$$\frac{dn(A)}{dt} = -k_1 n(A) n(X) f_X^o - k_1 n(A) n(X) f_X^p = -k_1 n(A) n(X) \left(f_X^o + f_X^p \right) \quad (\text{III.24})$$

Or, $f_X^o + f_X^p = 1$. Ainsi, l'isométrie de spin nucléaire n'a aucun impact sur la constante

de vitesse chimique des équations.

(ii) Pour des constantes de vitesse chimique différentes

Soit les réactions :



Dans ce cas, l'équation différentielle associée à l'espèce A s'écrit :

$$\frac{dn(A)}{dt} = -k_1 n(A)n(X)f_X^o - k_2 n(A)n(X)f_X^p = -n(A)n(X) \left(k_1 f_X^o + k_2 f_X^p \right)$$

Cette fois-ci, l'isomérisie de spin nucléaire de l'espèce X a un impact puisque les constantes de vitesses chimiques seront modifiées avec les fractions de population f_X^o pour k_1 et f_X^p pour k_2 .

III.1.3 Implémentation de la chimie *ortho/para* dans le code PDR

Les modifications apportées dans le code PDR de Meudon afin de distinguer l'isomérisie de spin nucléaire dans la résolution de la chimie ont constitué la majeure partie de ce travail de thèse. Nous décrivons dans cette section comment la chimie est résolue dans le code PDR de Meudon et les nouvelles implémentations réalisées.

III.1.3.1 Structure de la partie chimie dans le code PDR

Les abondances de toutes les espèces sont calculées pour chaque position dans le nuage. La résolution de la chimie est découpée en trois sous-routines représentées à gauche sur la figure III.2.

Dans un premier temps, les constantes de vitesse chimiques de toutes les réactions chimiques incluses dans le fichier de chimie sont calculées dans la sous-routine *CHIMIJ* (en bleu sur la figure). Puis les taux de formation et destruction de chaque espèce sont calculés dans la sous-routine *USRFUN* (en rouge sur la figure). Le Jacobien et la matrice résiduelle sont remplis dans cette sous-routine. Enfin, la résolution du système se fait dans la sous-routine *MNEWT* (en vert sur la figure) afin de calculer les abondances de toutes les espèces incluses dans le fichier de chimie.

III.1.3.2 Mise à jour faite dans la chimie

Les nouvelles implémentations pour prendre en compte les isomères de spin nucléaire sont détaillées dans cette section et représentées à droite sur la figure III.2.



FIGURE III.2 – Organigramme de la résolution de la chimie dans le code PDR. A gauche est représentée la structure du code sans chimie *ortho/para* et à droite les nouvelles implémentations prenant en compte la chimie *ortho/para* dans le code PDR de Meudon.

Afin de calculer les constantes de vitesse chimiques des espèces *ortho/para* pour lesquelles l'excitation est résolue, nous devons tout d'abord calculer les fractions de populations des isomères considérés. Initialement, ces fractions sont prises à leurs valeurs à l'équilibre thermodynamique. Cependant, en cours d'exécution, elles sont prises à leur valeur donnée par l'excitation dans les états quantiques (pour les espèces pour lesquelles on calcule l'excitation) ou la valeur donnée par la chimie seulement pour les autres. Puis, les constantes de vitesse chimique de toutes les réactions, *ortho/para* ou non, sont calculées. Enfin, lorsque le réactif est une espèce *ortho/para* pour laquelle l'excitation est calculée, la constante de vitesse chimique est pondérée par la fraction de population associée. Toutes

ces étapes sont représentées en bleu sur la figure III.2.

La deuxième partie consiste à calculer les taux de formation et de destruction de toutes les espèces (quantité en $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) et à remplir le Jacobien et la matrice résiduelle en vue de la résolution du système. Tout d’abord, les taux de formation et destruction des espèces sans isomères de spin nucléaires et *ortho/para* pour lesquelles l’excitation n’est pas résolue sont calculés et introduits dans le Jacobien et la matrice résiduelle. Puis, les taux de formation et destruction associés aux espèces *ortho/para* pour lesquelles l’excitation est résolue sont calculés et ajoutés pour l’espèce sans distinction de spin dans le Jacobien et la matrice résiduelle. Ces deux étapes sont représentées en rouge sur la figure III.2.

Enfin, la résolution du système matriciel est réalisé avec la méthode de Newton-Raphson (en vert sur la figure).

III.2 L’excitation des espèces *ortho/para*

L’excitation est la seconde partie du code gouvernant le rapport *ortho/para* dans le code PDR de Meudon. Une amélioration du traitement des processus chimiques état à état a été réalisée dans le code afin de prendre en compte la chimie *ortho/para* dans l’excitation. Pour les espèces possédant des isomères de spin nucléaires (H_2 , H_2O , H_2^{18}O , H_3^+), les taux de formation et destruction de chaque réaction sont calculés dans la chimie en tenant compte des différents états de spin. Ces taux sont utilisés dans l’excitation comme termes de formation et de destruction dans les états quantiques. Pour la répartition dans ces états, des fonctions de distribution sont définies. Lorsqu’on a des idées sur ces distributions (cas rare que l’on trouve pour la formation de H_2 sur les grains par Eley-Rideal), elles sont utilisées sinon, une distribution de Boltzman à la température du gaz est supposée. C’est dans ces distributions que l’on tient compte des voies de formation *ortho* et *para*, *i.e.* une formation de *ortho* ne peut créer l’espèce que dans des états *ortho* (et inversement pour les états *para*). Nous verrons dans cette section comment l’excitation via les processus chimiques est calculée et les modifications apportées afin de prendre en compte les espèces *ortho/para*.

III.2.1 Contexte

Dans cette partie du code, nous cherchons à calculer les populations dans les états quantiques d’une poignée d’espèces clés. Pour cela, le bilan détaillé de tous les processus peuplant ou dépeuplant un niveau i vers un niveau j est calculé à travers les mécanismes suivant :

- processus radiatifs via l’absorption, l’émission spontanée et l’émission stimulée,
- processus collisionnels,
- processus de formation,
- processus de destruction,

- processus spéciaux (probabilité de dissociation de H_2 , destruction radiative de CO et isotopes, ...).

Pour un niveau d'énergie donnée i , le bilan détaillé s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{dn(i)}{dt} = & \overbrace{-\sum_{j<i} A_{ij}n(i) - \sum_{j<i} B_{ij} u_\lambda n(i) - \sum_{j>i} B_{ij} u_\lambda n(i)}^{\text{Processus radiatifs dépeuplant le niveau } i} \\
 & + \overbrace{\sum_{j>i} A_{ji}n(j) + \sum_{j>i} B_{ji} u_\lambda n(j) + \sum_{j<i} B_{ji} u_\lambda n(j)}^{\text{Processus radiatifs peuplant le niveau } i} \\
 & - \overbrace{\sum_{j\neq i} \sum_X k_{ij}^X n(X)n(i) + \sum_{j\neq i} \sum_X k_{ji}^X n(X)n(j)}^{\text{Processus collisionnels avec H, He, H}_2, e^-} \\
 & + \overbrace{F_i - n(i)D}^{\text{Processus chimiques}}
 \end{aligned} \tag{III.26}$$

où $n(i)$ est la population du niveau i , A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} et B_{ji} , les coefficients d'Einstein, u_λ , la densité d'énergie du rayonnement, k_{ij}^X , le taux de collision avec l'espèce X , $n(X)$, l'abondance du partenaire de collision X , D , le taux de destruction total et F_i , le taux de formation dans le niveau i . Dans la suite, nous appellerons les processus radiatifs *Rad* incluant les excitations et désexcitations radiatives, et les processus collisionnels *Coll* représentant l'ensemble des termes d'excitation et de désexcitation collisionnels.

NB : Attention à ne pas confondre les constantes de vitesse chimique k_i avec les taux de collision k_{ij} ou k_{ji} .

Ce sont les processus de formation et de destruction chimiques dans un état donné que nous étudions ici. En fonction de la répartition de ces populations dans les états quantiques, le rapport *ortho/para* d'une molécule peut être fortement impacté. Nous aborderons dans les sections suivantes les mécanismes de formation et destruction chimiques état à état et comment ils sont implémentés dans le code PDR de Meudon.

III.2.1.1 Destruction

Soit la réaction :



où k est la constante de vitesse chimique. L'équation différentielle donnant l'évolution de la répartition des populations de l'espèce A à travers les processus de destruction chimiques

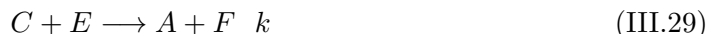
dans un niveau i s'écrit :

$$\frac{dn(A, i)}{dt} = -k n(A)n(B)Z_A^D(i) \quad (\text{III.28})$$

où $Z_A^D(i)$ est une fonction spécifiant la fraction de destruction de l'espèce A dans chaque état i . Par défaut, lorsque l'on ne sait pas dans quel état est détruit A , on suppose que la probabilité de destruction est la même dans tous les états ce qui revient à prendre une valeur de 1. Ceci est fait en général mais quelques réactions particulières n'obéissent pas à cette règle. Ce sont celles pour lesquelles des taux de réaction état à état ont été implémentées dans le code, comme les réactions pour lesquelles de l'énergie interne de H_2 est utilisée pour franchir des barrières d'activation (ex : $\text{H}_2 + \text{C}^+$, O , S^+ dont les taux ont été calculés par (Zanchet et al., 2013b,a; Herráez-Aguilar et al., 2014; Veselinova et al., 2021)). Pour des réactions de destruction particulières, comme la photo-dissociation de H_2 et celle de CO , le système est traité différemment puisque les transitions dissociantes sont directement prises en compte à partir des données de physique moléculaire. Dans le cas où l'espèce A possède des isomères de spin nucléaire, la fonction $Z_A^D(i)$ vaudra 1 si la molécule est détruite d'un état *ortho* (respectivement *para*) vers un autre état *ortho* (respectivement *para*) et 0 sinon. Ainsi, une molécule *ortho* (respectivement *para*) ne peut que se détruire dans un état *ortho* (respectivement *para*).

III.2.1.2 Formation

Soit la réaction :



L'équation différentielle donnant l'évolution de la répartition des populations de l'espèce A à travers les mécanismes de formation chimiques dans un niveau i s'écrit :

$$\frac{dn(A, i)}{dt} = k n(C)n(E)Z_A^F(i) \quad (\text{III.30})$$

où $Z_A^F(i)$ est une distribution de formation dans les états quantique. Par défaut, sans information sur la répartition dans les états quantiques lors de la formation, une distribution de Boltzmann à la température du gaz est adoptée. Sinon, la répartition dans les états quantiques connue est explicitement implémentée. Pour les molécules possédant des isomères de spin nucléaire, on procède exactement de la même façon, à ceci près que lorsqu'on utilise la distribution de Boltzmann, on s'assure qu'une molécule *ortho* ne peut se former que dans des niveaux *ortho* ou des niveaux *para* si elle est *para*.

III.2.1.3 Processus de formation et destruction par la chimie

Nous avons vu en début de chapitre que pour les espèces possédant des isomères de spin nucléaires, le bilan détaillé est résolu pour l'espèce sans distinction de spin. Ces espèces possèdent trois formes dans le code PDR (*ortho*, *para* et sans distinction de spin) afin de

considérer les états de spin de la molécule dans les processus chimiques et de formation et destruction état à état. Ainsi, dans le réseau chimique, il peut y avoir des réactions soit avec l'espèce sans distinction de spin soit avec les isomères de spin nucléaires. A partir de l'équation (III.26), nous pouvons expliciter les processus de formation et de destruction chimiques pour une espèce possédant des isomères de spin nucléaires. Soit X , une espèce possédant des isomères de spin nucléaire, l'équation différentielle donnant l'évolution de la répartition de ses populations dans un niveau i est donnée par :

$$\begin{aligned}
 \frac{dn(X, i)}{dt} = & n_i \left[Rad + Coll \right] - \sum_{j \neq i} n_j \left[Rad + Coll \right] \\
 & + \sum_{R \notin o/p} k_r n(r_1) n(r_2) n(r_3) Z_A^F(i) + \sum_{R \in o/p} k_r n(r_1) n(r_2) n(r_3) Z_A^F(i)_{(o/p)} \\
 & - n_i \left[\sum_{R \notin o/p} k_r n(r_1) n(r_2) n(r_3) Z_A^D(i) + \sum_{R \in o/p} k_r n(r_1) n(r_2) n(r_3) Z_A^D(i)_{(o/p)} \right]
 \end{aligned}
 \tag{III.31}$$

où R représente les réactions, $n(r_i)$ les abondances des différents réactifs, $Z_A^F(i)$, la distribution sur tous les états quantiques de l'espèce sans distinction de spin, $Z_A^F(i)_{(o/p)}$, la distribution exclusivement sur les états *ortho* (respectivement *para*) des formes *ortho/para* de l'espèce X , $Z_A^D(i)$, la fonction de destruction sur tous les états quantiques de l'espèce sans discernement de spin et $Z_A^D(i)_{(o/p)}$, la fonction de destruction que sur les états *ortho* (respectivement *para*) des formes *ortho/para* de l'espèce X . Nous pouvons ainsi scinder les réactions chimiques en deux catégories :

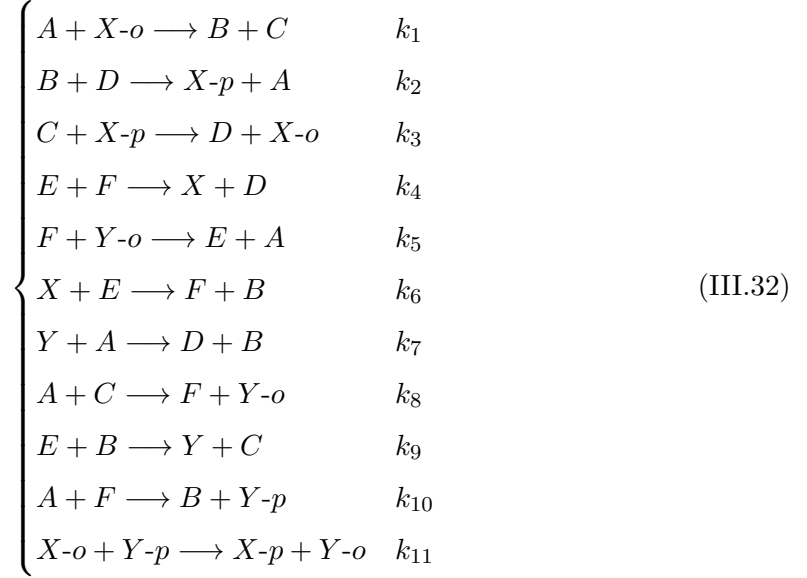
- si l'espèce intervenant dans la réaction chimique est sans discernement de spin, quelle soit formée ou détruite, une distribution sur tous ses états quantiques sera adoptée,
- si l'espèce intervenant dans la réaction chimique possède des isomères de spin nucléaires et est par exemple, *para*, elle sera détruite uniquement dans des états *para* et formée selon une distribution exclusivement dans des états *para*.

III.2.2 Réseau chimique test et processus de formation et destruction état à état

Afin d'identifier les modifications à apporter dans l'excitation du code PDR, nous allons étudier un réseau chimique test comme dans la section III.1.2. Nous supposons deux espèces possédant des isomères de spin nucléaires X et Y et différencions ici deux types de réactions :

- la réaction chimique avec l'espèce X ou Y faisant intervenir les formes *ortho/para* de l'espèce,
- la réaction chimique se faisant avec l'espèce sans discernement de spin, soit X ou Y .

Le réseau chimique suivant est fermé et pour le simplifier, nous n'écrivons que des réactions à deux corps en phase gazeuse :



Supposons ici un système à trois niveaux pour l'espèce X . Le premier niveau est *ortho*, le deuxième *para* et le troisième *ortho*. Ecrivons le bilan détaillé de l'espèce X pour les trois états quantiques. Par soucis de clarté dans les équations suivantes, nous omettrons les processus radiatifs et collisionnels. Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 \frac{dx(X, 1)}{dt} = & -k_6 n(E)n(X)Z_X^D(1)x_1 - k_1 n(A)n(X)Z_{X-o}^D(1)x_1 \\
 & - k_{11} n(X)n(Y)Z_{X-o}^D(1)x_1 + k_4 n(E)n(F)Z_X^F(1) \\
 & + k_3 f_X^p n(C)n(X)Z_{X-o}^F(1) = 0
 \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

$$\begin{aligned}
 \implies & \left[-k_6 n(E)n(X)Z_X^D(1) - k_1 n(A)n(X)Z_{X-o}^D(1) - k_{11} n(X)n(Y)Z_{X-o}^D(1) \right] x_1 \\
 & = -k_4 n(E)n(F)Z_X^F(1) - k_3 f_X^p n(C)n(X)Z_{X-o}^F(1)
 \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dx(X, 2)}{dt} = & -k_6 n(E)n(X)Z_X^D(2)x_2 - k_3 n(C)n(X)Z_{X-p}^D(2)x_2 \\
 & + k_4 n(E)n(F)Z_X^F(2) + k_2 n(B)n(D)Z_{X-p}^F(2) \\
 & + k_{11} f_X^o f_Y^p n(X)n(Y)Z_{X-p}^F(2) = 0
 \end{aligned} \tag{III.35}$$

$$\begin{aligned}
 \implies & \left[-k_6 n(E)n(X)Z_X^D(2) - k_3 n(C)n(X)Z_{X-p}^D(2) \right] x_2 \\
 = & -k_4 n(E)n(F)Z_X^F(2) - k_2 n(B)n(D)Z_{X-p}^F(2) \\
 & - k_{11} f_X^o f_Y^p n(X)n(Y)Z_{X-p}^F(2)
 \end{aligned} \tag{III.36}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dx(X, 3)}{dt} = & -k_6 n(E)n(X)Z_X^D(3)x_3 - k_1 n(A)n(X)Z_{X-o}^D(3)x_3 \\
 & - k_{11} n(X)n(Y)Z_{X-o}^D(3)x_3 + k_4 n(E)n(F)Z_X^F(3) \\
 & + k_3 f_X^p n(C)n(X)Z_{X-o}^F(3) = 0
 \end{aligned} \tag{III.37}$$

$$\begin{aligned}
 \implies & \left[-k_6 n(E)n(X)Z_X^D(3) - k_1 n(A)n(X)Z_{X-o}^D(3) - k_{11} n(X)n(Y)Z_{X-o}^D(3) \right] x_3 \\
 = & -k_4 n(E)n(F)Z_X^F(3) - k_3 f_X^p n(C)n(X)Z_{X-o}^F(3)
 \end{aligned} \tag{III.38}$$

où (i) , $i = 1, 2, 3$ représente les trois niveaux de l'espèce X , x_i la fraction de population de X dans le niveau i , $f_{X/Y}^{o/p}$, les fractions de populations des espèces X et Y et Z_X^F , Z_{X-o}^F et Z_{X-p}^F , respectivement les distributions de Boltzmann sur tous les états de l'espèce X , tous les états *ortho* de l'espèce X et tous les états *para* de l'espèce X . Notons bien que les fractions de population $f_{X/Y}^{o/p}$ n'interviennent pas cette fois-ci dans les termes de destruction contrairement à ce qui est fait dans la chimie. Ainsi, on ne tient pas compte des fractions de populations dans la constante de vitesse chimique pour la destruction dans les états quantiques car nous prenons déjà en compte la fraction de population de l'espèce dans le niveau, à savoir x_i . En revanche, on tient compte des fractions de populations dans le calcul des taux de formation. Nous pouvons écrire le système matriciel à résoudre de façon analogue à celui décrit dans la partie chimie, ce qui donne

$$\begin{pmatrix}
 -k_6 n(E)n(X)Z_X^D(1) & 0 & 0 \\
 -k_1 n(A)n(X)Z_{X-o}^D(1) & 0 & 0 \\
 -k_{11} n(X)n(Y)Z_{X-o}^D(1) & 0 & 0 \\
 0 & -k_6 n(E)n(X)Z_X^D(2) & 0 \\
 0 & -k_3 n(C)n(X)Z_{X-p}^D(2) & 0 \\
 0 & 0 & -k_6 n(E)n(X)Z_X^D(3) \\
 0 & 0 & -k_1 n(A)n(X)Z_{X-o}^D(3) \\
 0 & 0 & -k_{11} n(X)n(Y)Z_{X-o}^D(3)
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 x_1 \\
 x_2 \\
 x_3
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 -k_4 n(E)n(F)Z_X^F(1) \\
 -k_3 f_X^p n(C)n(X)Z_{X-o}^F(1) \\
 -k_4 n(E)n(F)Z_X^F(2) - k_2 n(B)n(D)Z_{X-p}^F(2) \\
 -k_{11} f_X^o f_Y^p n(X)n(Y)Z_{X-p}^F(2) \\
 -k_4 n(E)n(F)Z_X^F(3) \\
 -k_3 f_X^p n(C)n(X)Z_{X-o}^F(3)
 \end{pmatrix} \tag{III.39}$$

où la matrice de gauche représente les termes de destruction par la chimie et la matrice tout à droite les termes de formation par la chimie. Les termes en rouge dans la matrice de formation sont ceux faisant intervenir les distributions de Boltzmann sur les états *ortho* ou *para* de l'espèce X .

III.2.2.1 Modification des taux de formation dans les états quantiques

Tout comme dans la section III.1, nous pouvons déduire de notre réseau chimique test lorsque les taux de formation par la chimie dans les états quantiques doivent être modifiés. En se référant à la matrice de formation par la chimie (à droite) dans notre système (III.39), nous remarquons que lorsqu'une espèce *ortho/para* est formée à travers une réaction chimique, celle-ci voit son taux de formation modifié avec une distribution de Boltzmann associée à l'isomère de spin nucléaire formé *i.e.* une espèce dans un niveau *ortho* (respectivement *para*) sera modifié avec une distribution de Boltzmann que sur les niveaux *ortho* (respectivement *para*).

III.2.3 Implémentation de l'excitation des espèces *ortho/para* dans le code PDR

III.2.3.1 Structure de l'excitation dans le code PDR

L'excitation est extrêmement importante dans le code PDR car elle permet d'avoir accès aux populations dans les états quantiques ainsi qu'aux taux de chauffage et de refroidissement à travers les processus radiatifs. L'excitation est divisée en quatre sous-routines principales représentées à gauche sur la figure III.3.

Tout d'abord, les taux de formation et destruction totaux de chaque espèce sont calculés (les constantes de vitesse chimique ayant été calculées dans la chimie) dans la sous-routine *FABDES* (en violet sur la figure). Ensuite, les taux de formation et destruction dans les états quantiques par la chimie sont calculés pour chaque espèce dans la sous-routine *PREPAR* (en orange sur la figure) dans un ordre particulier précisé dans la section suivante. Puis, les taux de collisions et de désexcitation radiative sont calculés dans *COLSPE* (en bleu sur la figure) et *DETBAL* (en vert sur la figure). Enfin, la résolution du système dans la sous-routine *DETBAL* permet de calculer les populations dans les états quantiques et les taux de refroidissement dans le gaz.

III.2.3.2 Mise à jour faite dans l'excitation

Les nouvelles implémentations dans l'excitation sont représentées sur la figure III.3 à droite. Considérons l'espèce *X* possédant des isomères de spin nucléaire. Le réseau chimique fourni par l'utilisateur peut contenir des réactions chimiques incluant l'espèce *X*, *X-o* ou *X-p*. Les constantes de vitesse chimiques calculées dans la chimie sont alors modifiées par la fraction de population de l'isomère considéré. Dans l'excitation, pour prendre en compte l'isomérisation de spin nucléaire, on sépare les taux de formation et de destruction totaux par la chimie en trois : ceux de l'espèce *X*, de *X-o* et de *X-p*. Ces trois taux sont additionnés et représentent les taux de formation et destruction totaux de l'espèce *X*, ce qui permet de prendre en compte l'isomérisation de spin nucléaire de l'espèce *X*. Les fractions de populations *ortho* et *para* de *X* sont ensuite déduites de ce calcul. À droite sur la figure III.3, sont représentés les changements effectués pour l'excitation via les processus chimiques.

Dans un premier temps, le calcul des taux de formation et destruction totaux de l'espèce sans discernement de spin sont calculés. Puis les taux de formation et destruction totaux *ortho* et *para* sont calculés et ajoutés aux taux de formation et de destruction de l'espèce sans distinction de spin. Ces étapes sont représentées en violet sur la figure III.3.

Ensuite, les taux de formation et destruction état à état sont calculés pour chaque espèce en commençant d'abord par les réactions spécifiques s'il y en a (réactions produisant la molécule dans un état excité, réactions avec barrière d'activation, ...), puis par les réactions incluant les formes *ortho/para* et enfin par le reste des équations (en orange sur la figure III.3)

Le reste de l'excitation incluant les processus collisionnels et radiatifs n'est pas modifié (en bleu et vert sur la figure III.3).

L'implémentation particulière de cette chimie *ortho/para* en incluant à la fois la résolution de la chimie et de l'excitation d'une poignée d'espèces possédant des isomères de spin nucléaires permet d'étudier à la fois l'impact de la chimie sur la formation d'une espèce particulière et quels sont les processus dominant son excitation entre les processus radiatifs, collisionnels et chimiques. En effet, en ne prenant en compte que la chimie *ortho/para*, l'hypothèse implicite est que seule cette voie gouverne le rapport *ortho/para* de l'espèce étudiée. En calculant l'excitation de cette espèce, les autres processus peuplant les niveaux quantiques de l'espèce sont pris en compte et mis en compétition avec la formation chimique état à état.

Dans le chapitre suivant, nous discuterons du réseau chimique *ortho/para* que nous avons implémenté dans le code PDR de Meudon pour étudier H₂O. Ce nouveau réseau chimique, couplé à la distinction des différents types d'espèces *ortho/para* selon que leur excitation est calculée ou non nous permet d'étudier exclusivement la chimie *ortho/para* de l'eau en nous affranchissant des autres espèces possédant des isomères de spin nucléaires (par exemple NH₃, CH₄, H₂S, etc.). En effet, seules les espèces chimiques *ortho/para* contribuant à la formation de H₂O (voir section I.1.5) sont considérées, à savoir H₂, H₂O, H₂⁺, H₃⁺, H₂O⁺ et H₃O⁺. La chimie *ortho/para* des autres espèces possédant des isomères de spin nucléaires peut être implémentée ultérieurement.

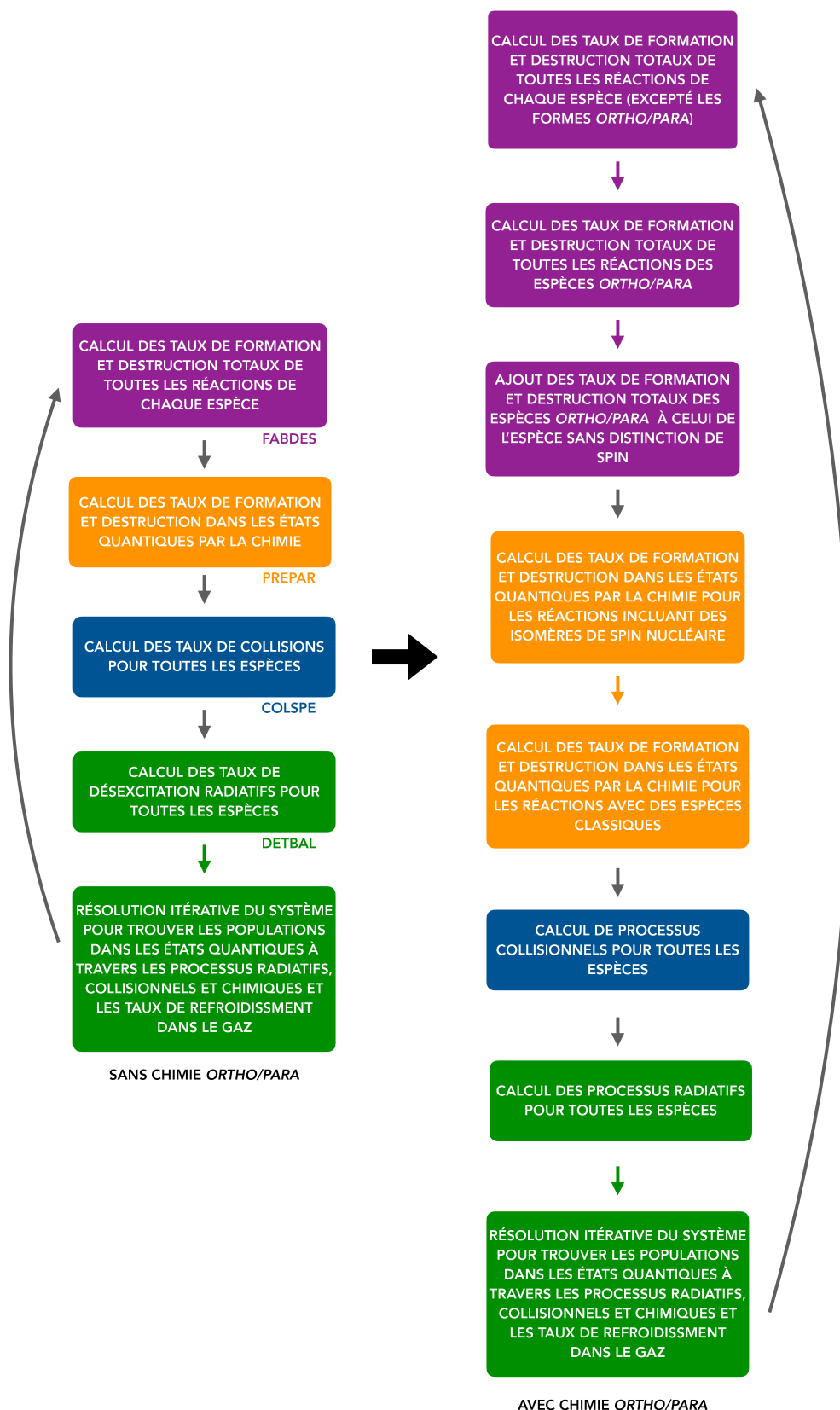


FIGURE III.3 – Organigramme de la résolution de l’excitation dans le code PDR. A gauche, la structure du code sans chimie *ortho/para*. A droite, les nouvelles implémentations prenant en compte la chimie *ortho/para* dans le code PDR de Meudon.

Chapitre IV

Réseau chimique *ortho/para* de H_2O

Un réseau chimique *ortho/para* est un réseau incluant les différents états de spin des molécules dans les réactions chimiques. La construction d'un tel réseau nécessite d'abord de dupliquer toutes les réactions faisant intervenir les espèces dont on veut modéliser la chimie *ortho* et *para* afin d'introduire les différentes voies de formation et de destruction de ces formes *ortho* et *para*. Il s'agit aussi d'estimer les rapports de branchement de ces voies qui sont la probabilité que telle ou telle voie ait lieu.

Dans ce chapitre, nous allons établir le réseau chimique *ortho/para* de H_2O . Ce travail est motivé par le fait que H_2O a été observé dans ses états de spin dans la barre d'Orion par les instruments du télescope spatial *Herschel*. Ces observations avaient animé la communauté scientifique puisque selon les premières analyses, le rapport *ortho/para* de H_2O était très atypique par rapport aux mesures habituelles (voir figure I.21), entre 0.1 et 0.5 d'après [Choi et al. \(2014\)](#). Pour déduire cette valeur, les auteurs s'étaient appuyés sur le code RADEX, un code de transfert de rayonnement 0D. Plus récemment, [Putaud et al. \(2019\)](#) conclut à une autre valeur à partir des mêmes observations, entre 2.6 et 3, soit une valeur plus proche des mesures usuelles. Cette fois-ci, pour l'analyse, le code PDR de Meudon avait été utilisé, qui comme on l'a vu est 1D et considère donc des profils de densité, température et d'excitation à la différence de RADEX qui suppose que le milieu est uniforme.

Afin d'implémenter la chimie *ortho/para* de H_2O dans le code PDR de Meudon, nous avons pris en compte l'isomérisation de spin nucléaire des partenaires de la chaîne réactionnelle de l'eau. L'impact de ce réseau chimique sur le rapport *ortho/para* de H_2O a également été étudié. Nous rappellerons dans un premier temps la chaîne réactionnelle de formation d'eau puis comment les différents partenaires de réaction possédant des isomères de spin nucléaire sont distingués dans le code selon que leur excitation est calculée ou non. Nous examinerons ensuite comment les réactions sont dupliquées et pour finir le calcul des rapports de branchement associés aux différentes réactions chimiques.

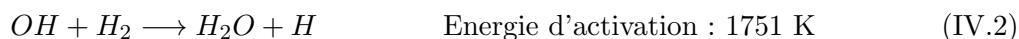
IV.1 La chimie de H_2O

IV.1.1 Chaîne réactionnelle

La formation de H_2O dans le milieu interstellaire peut suivre trois voies différentes (Dishoeck et al., 2013) représentées sur la figure IV.1.

A basse température ($T < 100$ K), ce sont les réactions ion-neutre qui dominent. Ces réactions n'ont pas de barrière d'activation (encadré vert). A haute température, une autre voie via des réactions neutre-neutre est possible. Certaines de ces réactions ont des barrières d'activation mais ces dernières peuvent être franchies soit grâce à la température du gaz, soit grâce à l'énergie interne de H_2 stockée dans ses états ro-vibrationnels. On trouve également à basse température la chimie dans les glaces à la surface des grains (encadré bleu). Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux réactions en phase gazeuse.

Pour la formation de H_2O via des réactions neutre-neutre, la chaîne réactionnelle est la suivante :

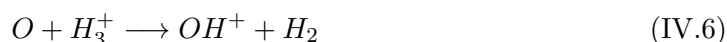


Ces deux réactions possèdent des barrières d'activation de 3200 et 1751 K qui ne peuvent être franchies que dans les régions où la température est élevée ($T > 500$ K) ou si H_2 est suffisamment excité dans ses états rovibrationnels. Une première méthode simple pour prendre en compte ce type de réactions dans les modèles d'astrochimie avait été proposée par Agúndez et al. (2010). Plus récemment, des mesures plus précises des taux par état de H_2 ont été estimés par Veselinova et al. (2021). Le code PDR de Meudon calcule en détail l'excitation de H_2 et les taux état à état sont utilisés dans la chimie pour calculer les taux des réactions.

La formation d'eau à travers les processus ion-neutre commence par l'ionisation de certaines espèces du gaz par les rayons cosmiques. Par exemple, H_2 est ionisé pour donner H_2^+ à travers la réaction :



L'ion H_3^+ est par la suite formé à travers la rapide réaction entre H_2^+ et H_2 puis l'ion O^+ par échange de charge entre O et H^+ . Les deux ions créés forment OH^+ par :



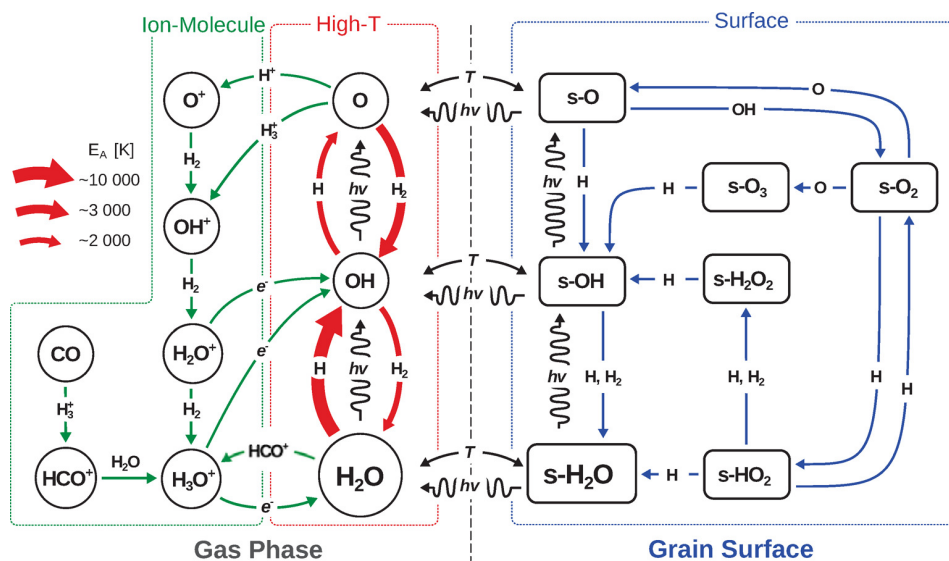
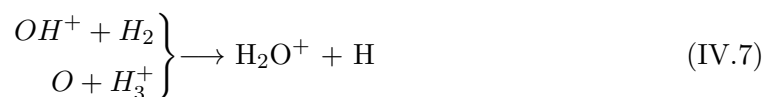


FIGURE IV.1 – Principales chaînes réactionnelles en phases gazeuse et solide menant à la formation et destruction de H_2O dans le milieu interstellaire. On distingue trois différents réseaux : la chimie neutre-neutre dominant à haute température (en rouge), la chimie ion-molécule dominant à basse température (en vert) et la chimie à l'état solide (en bleu). $s-X$ représente l'espèce X adsorbée sur une surface de glace. Figure extraite de Dishoeck et al. (2013)

H_2O est par la suite formé par succession des réactions :



A travers les chaînes réactionnelles (neutre-neutre et ion-neutre) de formation de H_2O , on constate six espèces possédant des isomères de spin nucléaire : H_2 , H_2O , H_2^+ , H_3^+ , H_2O^+ et H_3O^+ . Dans la version actuelle du code PDR, l'excitation est calculée pour H_2 , H_2O et H_3^+ . Comme nous l'avons vu précédemment, ces espèces sont sous trois formes dans le code PDR, leur forme sans distinction de spin et leurs formes *ortho* et *para*. Il peut ainsi y avoir dans le réseau chimique des réactions avec ces trois formes. En revanche, pour H_2^+ , H_2O^+ et H_3O^+ , on ne résout pas le bilan détaillé. Par conséquent, dans le réseau chimique, toutes les réactions où ces espèces apparaissent sont dupliquées afin de considérer les formes *ortho/para* comme des espèces à part entière, au même titre que H , O , OH , etc.

IV.1.2 Le réseau UGAN (*University of Grenoble Alpes Astrochemical Network*)

Afin de prendre en compte une chimie sélective *ortho/para* dans le réseau chimique de formation d'eau vu à la section précédente, nous avons utilisé le réseau UGAN développé à l'IPAG (Hily-Blant et al., 2018). UGAN est un réseau chimique en phase gazeuse et grain-surface incluant des réactions avec l'hélium et les espèces hydrogénées, deutérées, carbonées, azotées, oxygénées et soufrées. Ce réseau a la particularité de distinguer les états de spin nucléaire de H_2 , H_2^+ , H_3^+ , les hydrures de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre ainsi que leurs isotopes deutérés. Les rapports de branchement des réactions chimiques sont déterminés avec les méthodes de Oka (2004) et de Quack (1977) qui résultent de la conservation du spin nucléaire total de noyaux identiques et de leur symétrie de rotation (Oka, 2004) ou de leur symétrie de permutation (Quack, 1977). Ces deux méthodes étroitement liées prédisent les mêmes résultats lorsqu'elles sont employées pour des molécules constituées de plusieurs noyaux d'hydrogène. En revanche, pour les noyaux de deutérium, la bijectivité entre le moment cinétique de spin nucléaire et la symétrie de permutation s'annihile. Une méthode a été proposée par Schmiedt et al. (2016) afin d'unifier les symétries de permutation et de rotation.

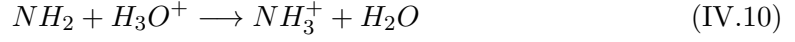
Nous nous sommes inspirés du réseau chimique UGAN pour créer le réseau chimique *ortho/para* du code PDR de Meudon. Lorsque les réactions du réseau chimique du code PDR Meudon sont aussi présentes dans le réseau chimique UGAN, nous utilisons les constantes de vitesse chimique de UGAN. Sinon, les rapports de branchement des réactions associées sont calculés grâce aux méthodes détaillées dans la suite du chapitre. Les réactions ayant des barrières d'activation comme $OH + H_2$ sont déjà implémentées dans le code PDR de Meudon avec les distributions données dans la littérature. Ainsi, celles-ci ne seront pas modifiées dans la création du réseau chimique *ortho/para*.

IV.1.3 Réseau chimique de H_2O avec chimie sélective *ortho/para*

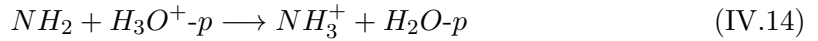
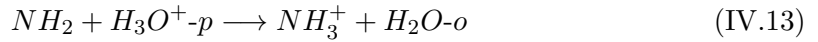
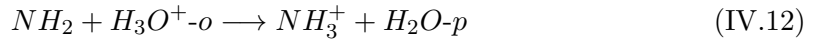
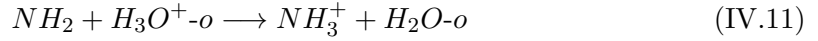
Nous avons vu antérieurement quelles espèces dans les chaînes réactionnelles de formation d'eau avaient des isomères de spin nucléaire et pour lesquelles l'excitation étaient calculée ou non. Pour les espèces dont l'excitation est calculée, nous dupliquons les chaînes réactionnelles de formation d'eau (eq (IV.2), (IV.4) et (IV.6) à (IV.9)) en prenant en compte toutes les permutations possibles avec les différents isomères de spin nucléaire mis en jeu dans les réactions chimiques (que leur excitation soit calculée ou non).

Pour les espèces chimiques dont on ne calcule pas l'excitation, nous n'avons pas l'espèce sans distinction de spin. Par conséquent, pour les espèces possédant des isomères de spin nucléaire et dont l'excitation n'est pas calculée (H_2^+ , H_2O^+ et H_3O^+), nous devons dupliquer toutes les réactions où elle apparaissent. Lors de la duplication des réactions impliquant ces espèces, d'autres espèces possédant des isomères de spin nucléaire peuvent être mises en jeu comme NH_3 , CH_4 , H_2S , ... Etant donné que nous nous concentrons

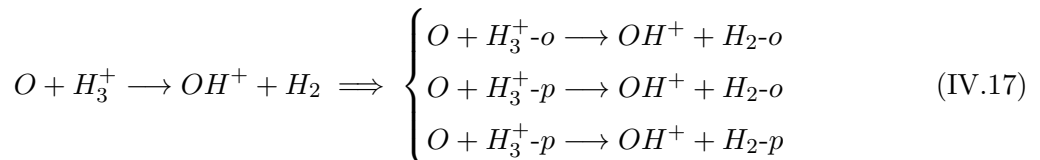
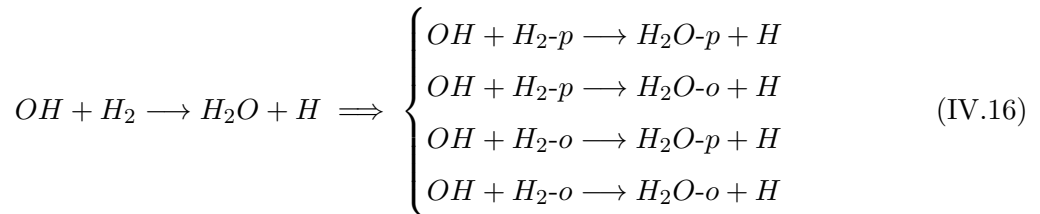
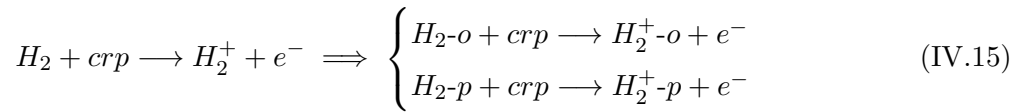
exclusivement sur le réseau chimique *ortho/para* de formation d'eau et que ces espèces n'interviennent pas dans les réactions chimiques majoritaires à sa formation (eq (IV.2), (IV.4) et (IV.6) à (IV.9)), nous omettons l'isomérisation de spin nucléaires de ces espèces. Prenons un exemple pour illustrer cela. Soit la réaction :

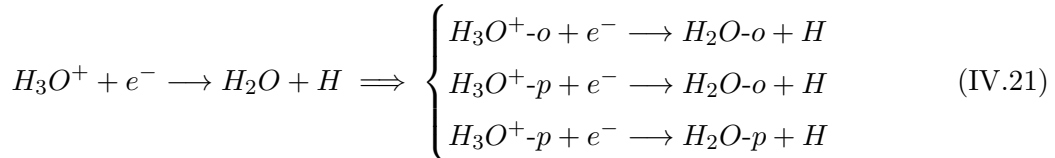
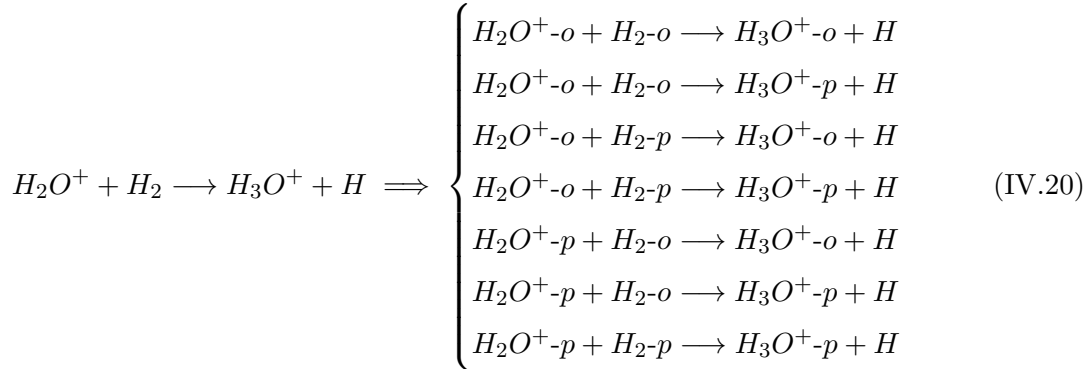
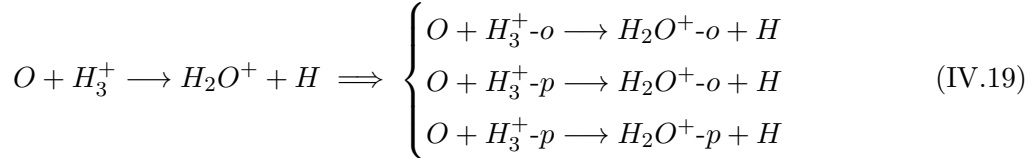
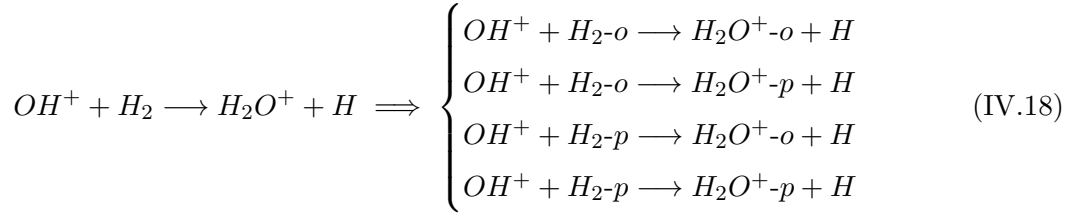


Dans cette réaction chimique, toutes les espèces possèdent des isomères de spin nucléaire. Or, les seules espèces impliquées dans les chaînes réactionnelles de formation d'eau sont H_2O et H_3O^+ si bien qu'uniquement ces espèces sont dupliquées, ce qui donne :



Une fois toutes ces duplications réalisées, nous passons d'un réseau chimique initial de 2856 réactions sans distinction de spin nucléaire à un réseau chimique de 3175 réactions où la distinction de spin nucléaire est considérée, soit un enrichissement de 319 réactions chimiques. Concernant les espèces chimiques, dans le réseau chimique sans discernement de spin nucléaire, nous avons 142 espèces chimiques tandis qu'avec la distinction de spin, nous en avons 145. Cela est dû à la duplication des espèces H_2^+ , H_2O^+ et H_3O^+ en $H_2^{+o/p}$, $H_2O^{+o/p}$ et $H_3O^{+o/p}$. Nous présentons ci-dessous uniquement la duplication des réactions chimiques des chaînes réactionnelles de formation d'eau.





Après avoir dupliqué toutes les réactions, la deuxième étape consiste à calculer les rapports de branchement de ces nouvelles réactions chimiques. La section suivante détaille comment les rapports de branchement ont été calculés lorsque ceux du réseau UGAN n'ont pas été directement utilisés.

IV.2 Rapports de branchement

Pour chaque réaction tenant compte de l'isométrie de spin nucléaire introduite dans le réseau chimique, il faut déterminer les rapports de branchement. Nous avons pu nous appuyer sur le réseau UGAN pour un certain nombre de réactions communes. Pour d'autres, comme celles qui ne sont pas présentes dans le réseau UGAN, il nous a fallu les estimer. A cela s'ajoute le fait que, afin de simplifier notre réseau nous ne souhaitons pas introduire les états de spin pour certaines espèces contrairement à ce qui est fait dans UGAN (voir les exemples (IV.11) à (IV.14))). Dans ce cas, nous avons du ré-estimer les facteurs de

TABLE IV.1 – Représentations et poids statistiques des modifications de spin. PI = Permutation et Inversion. Extrait de Oka (2004).

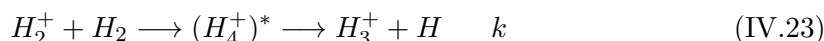
n	Exemple	Groupe de rotation	Groupe PI	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	Poids
2	H_2, H_2O	$\mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_0$	$3A \oplus B$	1		0	3:1
3	H_3^+, CH_3	$\mathcal{D}_{3/2} \oplus 2\mathcal{D}_{1/2}$	$4A_1 \oplus 2E$	3/2		1/2	4:4
4	$(H_4^+)^*, CH_4$	$\mathcal{D}_2 \oplus 3\mathcal{D}_1 \oplus 2\mathcal{D}_0$	$3F_1 \oplus 5A_1 \oplus E$	1	2	0	9:5:2
5	$(H_5^+)^*, CH_5^+$	$\mathcal{D}_{5/2} \oplus 4\mathcal{D}_{3/2} \oplus 5\mathcal{D}_{1/2}$	$6A_1 \oplus 4G_1 \oplus 2H_1$	3/2	1/2	5/2	16:10:6

branchement. Pour dériver ces rapports de branchement, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Oka (2004), Rist et al. (2013), Sipilä et al. (2015a) et Sipilä et al. (2015b). Nous reprenons les grands principes ci-dessous.

Dans une réaction chimique



les protons sont complètement mélangés à travers le complexe transitoire (C) et les états de spin nucléaires changent. Cette hypothèse du mélange complet des protons permet de tous les considérer comme équivalents. Néanmoins, étant donné que le moment angulaire total de spin nucléaire est conservé entre les réactifs et produits, *i.e.* $I_A + I_B = I_C = I_D + I_E$, il existe des rapports de branchement pour chaque ensemble de $(I_A, I_B) \rightarrow (I_D, I_E)$ (Oka, 2004). Les spins nucléaires des protons mis en jeu dans la réaction sont déterminés par conservation du moment angulaire de spin nucléaire, *i.e.* des représentations du groupe de rotation. Pour chaque configuration de spin autorisée du complexe transitoire, la distribution des états de spin nucléaires du produit est déduite de la conservation du spin nucléaire pour la réaction inverse. Cette méthode donne ainsi le poids statistique de toutes les configurations de spin nucléaires pour chaque permutation de spin possible des réactifs vers les produits. Dans la suite, nous adopterons la notation $(n_A, n_B) \rightarrow (n_D, n_E)$ pour une réaction chimique où n_X est le nombre de protons de la molécule X . Prenons l'exemple de l'article de Oka (2004). Soit la réaction :



où H_4^+ est le complexe transitoire où tous les protons sont mélangés et k sa constante de vitesse chimique. Cette réaction peut être écrite plus rapidement comme $(2,2) \rightarrow (4)^* \rightarrow (3,1)$. Pour déterminer les rapports de branchement de la réaction ci-dessus nous utiliserons la formule d'addition des moments angulaires suivante ainsi que le tableau IV.1 :

$$\mathcal{D}_{I_1} \otimes \mathcal{D}_{I_2} = \mathcal{D}_{I_1+I_2} \oplus \mathcal{D}_{I_1+I_2-1} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}_{|I_1-I_2|} \quad (IV.24)$$

En utilisant les moments angulaires totaux de spin nucléaire, la réaction chimique (IV.23) peut s'écrire :

$$(\mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_0)(\mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_0) \longrightarrow \mathcal{D}_2 \oplus 3\mathcal{D}_1 \oplus 2\mathcal{D}_0 \quad (\text{IV.25})$$

$$\longrightarrow (\mathcal{D}_{3/2} \oplus 2\mathcal{D}_{1/2})\mathcal{D}_{1/2} \quad (\text{IV.26})$$

Pour déterminer les rapports de branchement depuis le mélange complet des protons à travers le complexe transitoire vers les réactifs, étudions la réaction inverse soit $(4)^* \longleftarrow (3,1)$, soit :

$$\mathcal{D}_2 \oplus \mathcal{D}_1 \longleftarrow \mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2} \quad (\text{IV.27})$$

$$2\mathcal{D}_1 \oplus 2\mathcal{D}_0 \longleftarrow 2\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2} \quad (\text{IV.28})$$

On observe que \mathcal{D}_2 et \mathcal{D}_0 sont produits uniquement par les configurations de spin $\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}$ et $\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}$, respectivement. En inversant ce résultat, on trouve que \mathcal{D}_2 et \mathcal{D}_0 se dissocient uniquement en $\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}$ et $\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}$ respectivement. En utilisant le tableau IV.1, on peut déterminer les relations suivantes pour \mathcal{D}_2 et \mathcal{D}_0 :

$$\mathcal{D}_2 \longrightarrow 5(\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/8) \quad (\text{IV.29})$$

$$\mathcal{D}_0 \longrightarrow (\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/4) \quad (\text{IV.30})$$

Les équations (IV.27) et (IV.28) montrent que \mathcal{D}_1 est produit à la fois par $\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}$ et $\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}$ et se décompose réciproquement en ces deux configurations de spin. Pour déterminer la formule de \mathcal{D}_1 , on utilise les formules trouvées pour \mathcal{D}_2 et \mathcal{D}_0 ainsi que $\mathcal{D}_2 \oplus 3\mathcal{D}_1 \oplus 2\mathcal{D}_0 = (\mathcal{D}_{3/2} \oplus 2\mathcal{D}_{1/2})\mathcal{D}_{1/2}$. Cela donne :

$$\mathcal{D}_1 \longrightarrow (\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/8) \oplus 2(\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/4) \quad (\text{IV.31})$$

En utilisant les équations (IV.29), (IV.30) et (IV.31), nous obtenons ainsi les rapports de branchement pour la réaction $(2,2) \longrightarrow (3,1)$. Si les deux réactifs sont *ortho*, on a :

$$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_1 \longrightarrow \mathcal{D}_2 \oplus \mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_0 \longrightarrow 6(\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/8) \oplus 3(\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/4) \quad (\text{IV.32})$$

$$\implies H_2^+-o + H_2-o \longrightarrow H_3^+-o + H \quad (2/3)k \quad (\text{IV.33})$$

$$\implies H_2^+-o + H_2-o \longrightarrow H_3^+-p + H \quad (1/3)k \quad (\text{IV.34})$$

Si un des réactifs est *ortho* (respectivement *para*) et l'autre *para* (respectivement *ortho*), on trouve :

$$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_0 \otimes \mathcal{D}_1 \longrightarrow \mathcal{D}_1 \longrightarrow (\mathcal{D}_{3/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/8) \oplus 2(\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/4) \quad (\text{IV.35})$$

$$\implies H_2^+-o + H_2-p = H_2^+-p + H_2-o \longrightarrow H_3^+-o + H \quad (1/3)k \quad (\text{IV.36})$$

$$\implies H_2^+-o + H_2-p = H_2^+-p + H_2-o \longrightarrow H_3^+-p + H \quad (2/3)k \quad (\text{IV.37})$$

Si les deux réactifs sont *para*, on obtient :

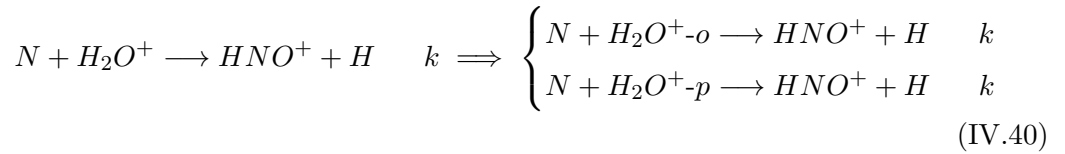
$$\mathcal{D}_0 \otimes \mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_0 \longrightarrow (\mathcal{D}_{1/2} \otimes \mathcal{D}_{1/2}/4) \quad (\text{IV.38})$$

$$\implies H_2^+-p + H_2-p \longrightarrow H_3^+-p + H \quad k \quad (\text{IV.39})$$

Dans la sections suivante, nous discuterons des rapports de branchement des différentes réactions $(n_A, n_B) \rightarrow (n_D, n_E)$ rencontrées lors de la duplication du réseau chimique sans discernement de spin.

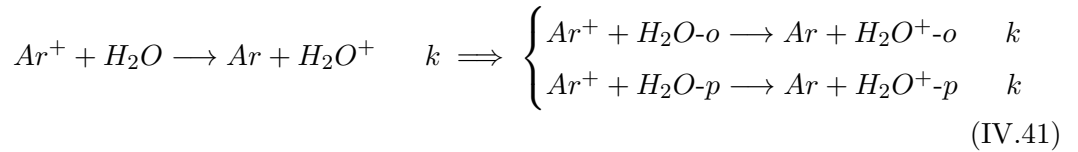
IV.2.1 Prescriptions

- Si une espèce possédant des isomères de spin nucléaire est détruite et que les produits n'en possèdent pas, on considère cela comme une simple destruction où la destruction d'un isomère de spin n'est pas favorisée par rapport à l'autre. Le rapport de branchement pour chaque voie de destruction sera donc le même que pour la réaction sans distinction de spin. Par exemple,



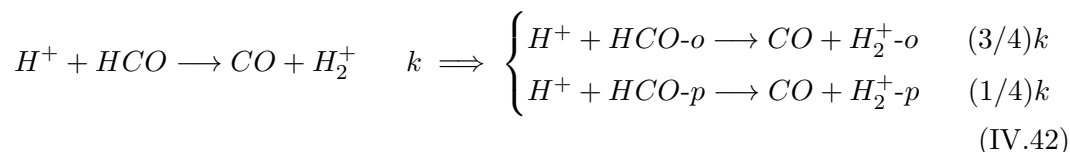
où k est la constante de vitesse chimique de la réaction.

- Dans le cas d'un transfert de charge, la constante de vitesse chimique sera la même pour chaque isomère de spin nucléaire. Par exemple,



- Lors d'une réaction, si une espèce possédant des isomères de spin nucléaire est produite avec des réactifs n'en possédant pas, nous prenons le poids statistique à haute température comme rapport de branchement pour les constantes de vitesse chi-

miques. Par exemple,



Dans la suite, nous présentons sous forme de tableaux puis explicitement les rapports de branchement pour différentes réactions dupliquées dans le réseau chimique *ortho/para*. Un exemple de réaction est donné pour chaque cas mais il est important de noter que cet exemple n'est pas unique et que seul le nombre de protons mis en jeu dans la réaction affecte les valeurs des rapports de branchement.

IV.2.2 Cas (1,2) \longrightarrow (2,1)

TABLE IV.2 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (1,2) \longrightarrow (2,1). Adapté de [Rist et al. \(2013\)](#).

Ex : $H_2^+ + OH \longrightarrow H_2O^+ + H$			
Spin	Poids	(0,1/2)	(1,1/2)
(1/2,0)	2	1	1
(1/2,1)	6	1	5

La première colonne indique le spin total de chaque réactif et les deux dernières le spin total de chaque produit. Ainsi, (1/2,0) dans la première colonne indique que H_2^+ est l'isomère *para* et (0,1/2) dans la troisième colonne que H_2O^+ est également *para*. Le rapport de branchement est déduit en divisant par le poids. Pour ce type de réaction, nous obtenons les rapports de branchement suivants à partir de la table IV.2 :



Notons que les fractions données ici et dans la suite sont par rapport à la constante de vitesse chimique de la réaction où les isomères de spin nucléaire ne sont pas discernés.

IV.2.3 Cas (1,2) \longrightarrow (3,0)

De la table IV.3, nous déduisons les rapports de branchement suivants :

TABLE IV.3 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(1,2) \longrightarrow (3,0)$. Adapté de [Rist et al. \(2013\)](#).

Ex : $NH^+ + H_2O \longrightarrow N + H_3O^+$			
Spin	Poids	(0,1/2)	(0,3/2)
(1/2,0)	2	2	0
(1/2,1)	6	2	4



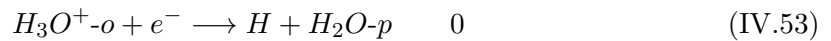
IV.2.4 Cas $(3,0) \longrightarrow (1,2)$

Pour déduire les rapports de branchement de la réaction $(3,0) \longrightarrow (1,2)$, nous transposons la matrice des modifications d'espèces de spin nucléaire de la réaction $(1,2) \longrightarrow (3,0)$ (table IV.3) en omettant le poids qui est déduit de la transposition.

 TABLE IV.4 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(3,0) \longrightarrow (1,2)$. Adapté de [Rist et al. \(2013\)](#).

Ex : $H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$			
Spin	Poids	(1/2,0)	(1/2,1)
(1/2,0)	4	2	2
(3/2,0)	4	0	4

De la table IV.4, nous déduisons les rapports de branchement suivants :

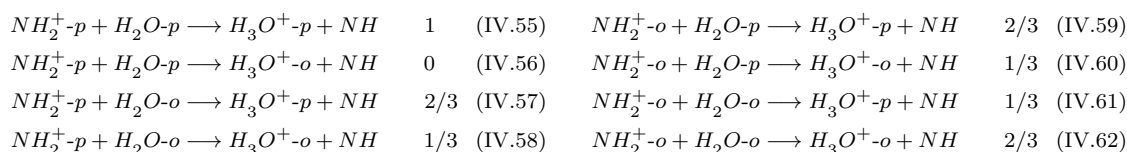


IV.2.5 Cas $(2,2) \longrightarrow (3,1)$

De la table IV.5, nous déduisons les rapports de branchement suivants :

TABLE IV.5 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(2,2) \rightarrow (3,1)$. Extrait de Oka (2004).

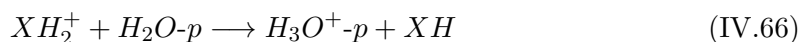
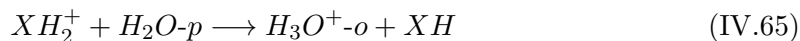
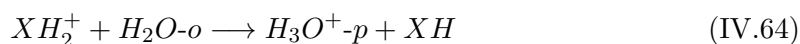
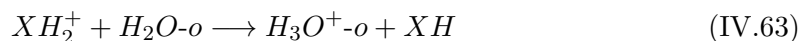
Ex : $NH_2^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NH$			
Spin	Poids	(3/2,1/2)	(1/2,1/2)
(1,1)	9	6	3
(1,0)	3	1	2
(0,1)	3	1	2
(0,0)	1	0	1



Les rapports de branchement des autres cas calculés pour constituer le réseau chimique *ortho/para* de H_2O sont donnés dans l'annexe ?? de ce chapitre.

IV.3 Généralisation des rapports de branchement

Dans la section précédente, nous avons présenté les rapports de branchement des différents cas de réactions chimiques rencontrées lors de la création du réseau chimique *ortho/para* de l'eau. Cependant, certaines espèces chimiques impliquées dans les réactions ci-dessus possèdent des isomères de spin nucléaire que nous voulons omettre dans notre réseau chimique, *e.g.* NH_3 , CH_4 , CH_5^+ . Pour cela, nous pouvons généraliser les cas précédents et ainsi calculer les rapports de branchement des réactions chimiques en omettant les isomères de spin nucléaire non considérés dans notre réseau chimique. Dans la suite, nous introduisons une espèce générique X qui représente un atome de carbone, d'azote ou de soufre. Illustrons la généralisation d'un cas avec la réaction $XH_2^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + XH$. A la section IV.2.5, nous avons détaillé toutes les permutations possibles des états de spin nucléaires de XH_2^+ , H_2O et H_3O^+ . La généralisation de cas nous permet *in fine* d'avoir les rapports de branchement des réactions chimiques dans lesquelles les isomères de spin nucléaire de XH_2^+ sont négligés, soit



Nous détaillons dans la section suivante la méthode permettant de généraliser le cas ci-

dessus (2,2) \rightarrow (3,1) qui sera étendue aux autres cas. Plusieurs hypothèses sur les fractions de population des isomères réactifs seront examinées et les conséquences que cela a sur les rapports de branchement déduits. Pour obtenir les règles de sélection des réactions chimiques où les isomères de spin nucléaire de XH_2^+ sont négligés, nous sommons les rapports de branchement des voies de formation de H_3O^{+o} et H_3O^{+p} (Sipilä et al., 2015a,b). Pour savoir quels rapports de branchement sommer, nous allons étudier trois hypothèses :

- les isomères de spin nucléaire du réactif ont la même abondance, soit dans notre cas $n(XH_2^{+o}) = n(XH_2^{+p})$. Si le réactif possède trois isomères de spin nucléaire comme c'est le cas pour XH_4 ou XH_5^+ , les abondances des trois isomères de spin nucléaire sont égales,
- la répartition des abondances des isomères de spin nucléaire est celle à haute température, soit la valeur statistique. Dans notre exemple, la répartition à haute température pour XH_2^+ est de 3/4 pour l'isomère *ortho* et 1/4 pour l'isomère *para*. Si le réactif possède trois isomères de spin nucléaire, nous prenons les distributions *ortho/para*, *ortho/meta* et *para/meta* à haute température. Les poids statistiques de différents isomères de spin nucléaire sont donnés dans la table IV.1,
- seul l'état de plus basse énergie du réactif possédant des isomères de spin nucléaire est peuplé. La table IV.6 répertorie l'état de spin nucléaire de plus basse énergie pour différentes molécules.

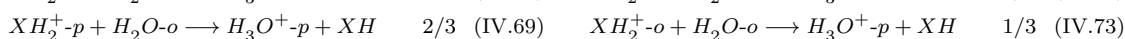
Parmi ces trois hypothèses pour la construction du réseau chimique *ortho/para*, nous avons choisi dans un premier temps que les abondances des molécules dont nous voulons négliger les isomères de spin nucléaire dans les réactions chimiques sont équivalentes. Ainsi, pour construire le nouveau réseau chimique de l'eau, lorsque les isomères de spin nucléaire mis en jeu dans les réactions chimiques sont pris en compte, nous utilisons les rapports de branchement calculés en section IV.2. Nous rappelons que les isomères de spin nucléaire que nous considérons dans ce réseau chimique sont : $H_2^{-o/p}$, $H_2O^{-o/p}$, $H_3^+^{-o/p}$, $H_2^+^{-o/p}$, $H_2O^{+o/p}$ et $H_3O^{+o/p}$. Dans le cas où une espèce possède des isomères de spin nucléaire dont nous voulons omettre les états de spin dans le réseau chimique comme CH_2 , NH_3 ou H_2S , nous utilisons les rapports de branchement calculés dans cette section. Ce réseau chimie *ortho/para* de H_2O est présenté en annexe B. Les valeurs de γ , α et β permettant de calculer la constante de vitesse chimique sont données pour chaque réaction chimique, ainsi que le rapport de branchement, le numéro de la réaction dans le réseau UGAN lorsque celui-ci a été utilisé, la valeur de γ lorsque l'isomérisation de spin nucléaire n'est pas du tout prise en compte et enfin la règle de sélection permettant de déterminer quel cas choisir parmi ceux calculés.

IV.3.1 Généralisation de (2,2) \rightarrow (3,1)

Nous rappelons les rapports de branchement du cas (2,2) \rightarrow (3,1) vu à la section IV.2.5 :

TABLE IV.6 – Etat de spin nucléaire de l'état fondamental de diverses molécules présentes dans le réseau chimique du code PDR de Meudon. Le spin de l'état fondamental de chaque molécule est indiqué entre parenthèses. L'astérisque indique un manque d'informations sur la molécule dans la littérature ou que les différentes sources se contredisent.

Molécules	Etat électronique X	Etat fondamental (spin I)	Référence
CH_2	3B_1	<i>Ortho</i> (1)	Brünken et al. (2004)
CH_3	$^2A_2''$	<i>Ortho</i> (3/2)	Tkáč et al. (2013)
CH_4	1A_1	<i>Meta</i> (2)	Cacciani et al. (2016)
CH_4^+	2B_2	<i>Ortho</i> (1)	Wörner et al. (2007)
CH_5^+	*	<i>Ortho</i> (3/2)*	Bunker et al. (2004)
NH_2	2B_1	<i>Ortho</i> (1)	Kawakita and Mumma (2011)
NH_2^+	3B_1	<i>Ortho</i> (1)	Jensen (1997)
NH_3	1A_1	<i>Ortho</i> (3/2)	Hajigholi et al. (2016)
$C_2H_2^+$	$^2\Pi_u$	Dégénéré	Yang and Mo (2006)
c- C_3H_2 , l- C_3H_2	1A_1	<i>Para</i> (0)	Yoshida et al. (2015)
H_2CCH	$^2A'$	<i>Para</i> (1/2)	KIDA
$C_2H_3^+$	1A_1	<i>Para</i> (1/2)	Escribano and Bunker (1987), CDMS
$C_2H_5^+$	1A_1	<i>Para</i> (5/2)*	KIDA
CH_2CCH	2B_1	<i>Ortho</i> (3/2)	CDMS
CH_3CCH , H_2CCCH_2	1A_1 , *	<i>Ortho</i> (3/2), *	Strom et al. (2020), *
C_4H_2	$^1\Sigma_g^+$	<i>Para</i> (0)	CDMS
H_2CO	1A_1	<i>Para</i> (0)	Zeiger and Darling (2010)
H_2COH^+	*	Pas de formes <i>ortho para</i>	CDMS
CH_3OH	$^1A'$	Dégénéré	Ma and Sun (2021)
H_2S	1A_1	<i>Para</i> (0)	CDMS
H_2S^+	2B_1	<i>Ortho</i> (1)	KIDA



IV.3.1.1 Abondances *ortho/para* équivalentes

Dans le cas où $n(XH_2^+-o) = n(XH_2^+-p)$, nous sommes les rapports de branchement des différentes voies de formation de H_3O^+-o et H_3O^+-p d'une part lorsque H_2O-o est réactif et d'autre part lorsque H_2O-p est réactif. Puis nous calculons la moyenne des constantes de vitesse chimiques sur le nombre de modifications de spin nucléaire du réactif, soit deux pour XH_2^+ .

Formation de H_3O^+-o et H_3O^+-p avec H_2O-o :

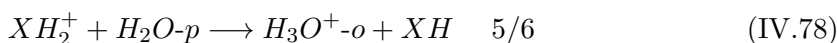
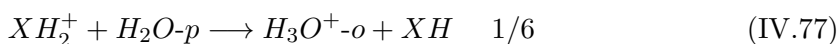
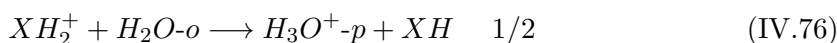
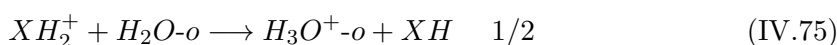
- H_3O^+-o : On additionne les rapports de branchement des réactions (IV.70) et (IV.74) ce qui donne 1. Le rapport de branchement est donc de 1/2.
- H_3O^+-p : On additionne les rapports de branchement des réactions (IV.69) et (IV.73)

ce qui donne 1. Le rapport de branchement est donc de 1/2.

Formation de H_3O^{+o} et H_3O^{+p} avec H_2O-p :

- H_3O^{+o} : On additionne les rapports de branchement des réactions (IV.68) et (IV.72) ce qui donne $\frac{1}{3}$. Le rapport de branchement est donc de 1/6.
- H_3^{+p} : On additionne les rapports de branchement des réactions (IV.67) et (IV.71) ce qui donne $\frac{5}{3}$. Le rapport de branchement est donc de 5/6.

Les rapports de branchement dans le cas où les isomères de spin nucléaire sont également abondants sont donc :



IV.3.1.2 Rapport *ortho/para* statistique

A haute température, le poids statistique des isomères *ortho* et *para* de XH_2^+ est de 3/4 pour les isomères *ortho* et 1/4 pour les isomères *para*. Afin de prendre en compte ces fractions de population, nous multiplions tous les rapports de branchement où XH_2^+p intervient par 1/4 et par 3/4 tous ceux où XH_2^+o intervient. La méthode appliquée par la suite est analogue à celle du cas précédent.

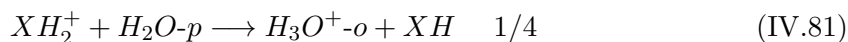
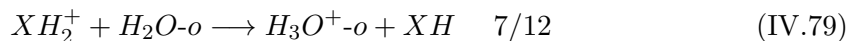
Formation de H_3O^{+o} et H_3O^{+p} avec H_2O-o :

- H_3O^{+o} : On a $\frac{1}{3} \times \frac{1}{4} + \frac{2}{3} \times \frac{3}{4}$ pour les réactions (IV.70) et (IV.74) ce qui donne un rapport de branchement de 7/12
- H_3O^{+p} : On a $\frac{2}{3} \times \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \times \frac{3}{4}$ pour les réactions (IV.69) et (IV.73) ce qui donne un rapport de branchement de 5/12

Formation de H_3O^{+o} et H_3O^{+p} avec H_2O-p :

- H_3O^{+o} : On a $0 \times \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \times \frac{3}{4}$ pour les réactions (IV.68) et (IV.72) ce qui donne un rapport de branchement de 1/4
- H_3O^{+p} : On a $1 \times \frac{1}{4} + \frac{2}{3} \times \frac{3}{4}$ pour les réactions (IV.67) et (IV.71) ce qui donne un rapport de branchement de 3/4

Les rapports de branchement pour un rapport *ortho/para* à la valeur statistique sont donc :



IV.3.1.3 Etat fondamental *ortho*

Si l'état de plus basse énergie de XH_2^+ est *ortho*, comme c'est le cas pour NH_2^+ par exemple, nous prenons seulement en compte les rapports de branchement où la molécule intervient.

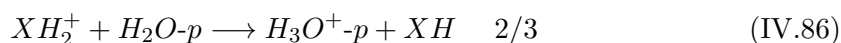
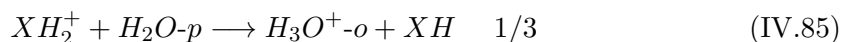
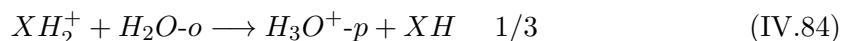
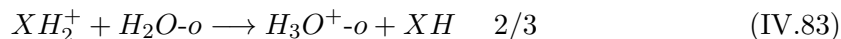
Formation de H_3O^{+-o} et H_3O^{+-p} avec H_2O-o :

- H_3O^{+-o} : Il n'y a qu'un seul rapport de branchement à prendre en compte, celui de la réaction (IV.74) soit 2/3
- H_3O^{+-p} : Il n'y a également qu'un seul rapport de branchement à prendre en compte, celui de la réaction (IV.73) soit 1/3

Formation de H_3O^{+-o} et H_3O^{+-p} avec H_2O-p :

- H_3O^{+-o} : On prend en compte le rapport de branchement de la réaction (IV.72) soit 1/3
- H_3O^{+-p} : Il ne reste qu'un seul rapport de branchement à prendre en compte, celui de la réaction (IV.71) qui vaut 2/3

Les rapports de branchement lorsque l'état de plus basse énergie de la molécule dont nous voulons omettre les états de spin nucléaires dans les réactions chimiques est *ortho* sont :



IV.3.1.4 Etat fondamental *para*

Dans le cas où l'état de plus basse énergie de XH_2^+ est *para*, nous effectuons le même calcul que précédemment en prenant seulement en compte les rapports de branchement lorsque le réactif dont nous voulons négliger les états de spin nucléaires est *para*.

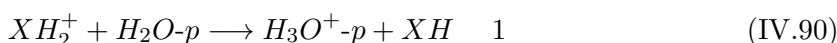
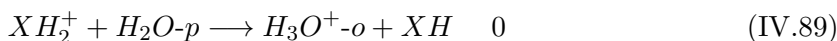
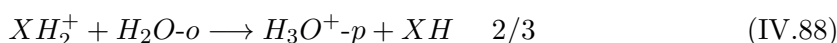
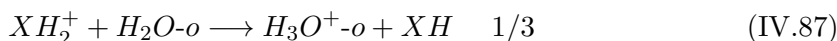
Formation de H_3O^{+-o} et H_3O^{+-p} avec H_2O-o :

- H_3O^{+o} : Il n'y a qu'un seul rapport de branchement à prendre en compte, celui de la réaction (IV.70) soit $1/3$
- H_3O^{+p} : Il n'y a également qu'un seul rapport de branchement à prendre en compte, celui de la réaction (IV.69) soit $2/3$

Formation de H_3O^{+o} et H_3O^{+p} avec H_2O-p :

- H_3O^{+o} : Dans ce cas, le rapport de branchement est 0 pour la réaction (IV.68)
- H_3O^{+p} : Il n'y a qu'un seul rapport de branchement à prendre en compte, celui de la réaction (IV.67) valant 1

Les rapports de branchement, lorsque l'état de plus basse énergie de la molécule dont les isomères de spin nucléaire sont omis dans les réactions chimiques est *para*, sont :

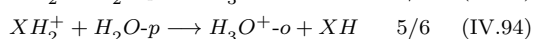
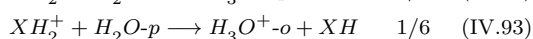
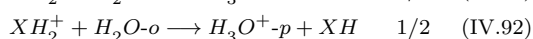
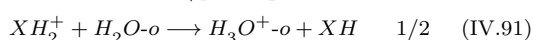


Dans cette section, nous avons émis trois hypothèses sur les fractions de population (abondances *ortho/para* équivalentes, valeur statistique et état fondamental de plus basse énergie) dans la généralisation du cas $(2,2) \rightarrow (3,1)$. Nous redonnons les rapports de branchement en fonction des différentes hypothèses ci-dessous. Nous constatons qu'en fonction de l'hypothèse émise, les rapports de branchement peuvent être très différents et fortement influencer sur une réaction particulière. Par exemple, pour la réaction $XH_2^+ + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+o} + XH$, selon l'hypothèse, les rapports de branchement sont :

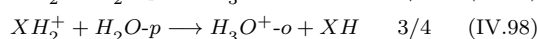
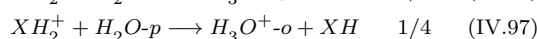
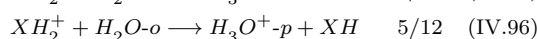
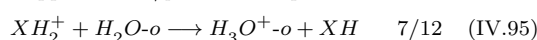
- $1/6 \sim 0.17$ si les abondances sont équivalentes
- 0.25 pour un rapport *ortho/para* à la valeur statistique
- $1/3$ si le réactif dont nous voulons négliger les états de spin nucléaires possède un état *ortho* comme état de plus basse énergie
- 0 si le réactif dont nous voulons négliger les états de spin nucléaires possède un état *para*.

On remarque donc que les rapports de branchement de la réaction chimique dépendent fortement de la fraction de population de la molécule dont nous voulons négliger les isomères de spin nucléaire. Selon l'hypothèse, la chaîne réactionnelle de formation d'eau pourrait être impactée.

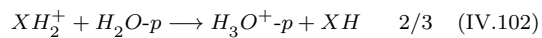
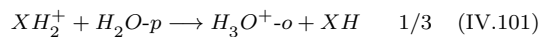
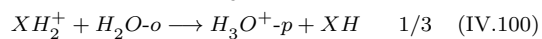
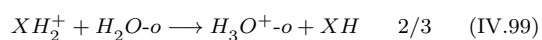
Abondances *ortho/para* équivalentes :



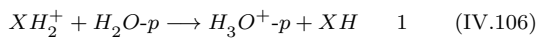
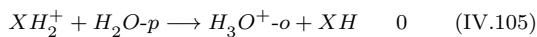
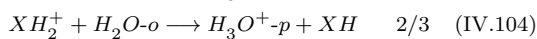
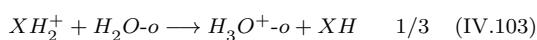
Rapport *ortho/para* statistique :



Etat fondamental *ortho* :



Etat fondamental *para* :



Nous présentons en annexe [A](#) la suite du calcul des rapports de branchement pour la généralisation des différents cas vus en section [IV.2](#). Nous ne détaillons pas les calculs des rapports de branchement des différentes hypothèses sur les fractions de population de la molécule dont nous voulons négliger les états de spin nucléaires dans les réactions chimiques sauf si celles-ci n'a pas été présentée explicitement dans l'exemple ci-dessus.

Dans ce chapitre, nous avons étudié comment le réseau chimique *ortho/para* de l'eau a été créé. Nous avons dupliqué les réactions chimiques de la chaîne réactionnelle de l'eau en tenant compte des isomères de spin nucléaire des différents partenaires de réaction. Pour les molécules possédant des isomères de spin nucléaire et dont l'excitation est calculée, seules ces réactions ont été dupliquées. On rappelle que les fractions de population *ortho* et *para* sont déduites de l'excitation et utilisées dans la chimie pour prendre en compte les formes *ortho/para* de ces molécules. Pour les molécules possédant des isomères de spin nucléaire dont l'excitation n'est pas calculée et qui interviennent dans la chaîne réactionnelle de formation d'eau (H_2^+ , H_2O^+ et H_3O^+), nous avons dupliqué toutes les réactions du réseau chimique où elles interviennent. Cela permet d'obtenir expressément les abondances *ortho* et *para*, utilisées dans la chimie pour tenir compte des différents états de spin nucléaires de ces molécules. Concernant les rapports de branchement, nous avons calculé ceux-ci pour différents cas de réactions chimiques rencontrées lors de la duplication du réseau chimique de l'eau. Si les molécules mises en jeu dans la réaction à dupliquer appartiennent à la chaîne réactionnelle de formation d'eau, nous utilisons les différents rapports de branchement calculés en section [IV.2](#). Si d'autres molécules possédant des isomères interviennent, nous utilisons la généralisation des cas vue en section [IV.3](#).

Dans le chapitre suivant nous étudierons l'impact de ce réseau chimique sur la formation d'eau en comparant à chaque fois les résultats à un réseau chimique où l'isomérisation de spin nucléaire n'est pas prise en compte.

Chapitre V

Rapport *ortho/para* dans les régions de photodissociation

Dans ce chapitre, nous discutons de l'analyse des raies d'émission infrarouge de H₂O observées par le télescope *Herschel* dans la barre d'Orion et nous comparons ces observations à des modèles PDR incluant une chimie *ortho/para* de l'eau. Nous discutons aussi d'une autre région, S140, pour laquelle il n'existe pas d'observations de H₂O mais qui sert de cas d'étude à [Poelman and Spaans \(2005\)](#) et à [Garcia et al. \(2008\)](#) en préparation aux observations de H₂O par *Herschel*. Pour finir, nous étudierons des grilles de modèles PDR et leurs intensités prédites en fonction de l'intensité du champ de rayonnement UV incident, G_0 , et de la densité de protons n_H afin de déduire quels sont les types de PDR où l'impact de la chimie *ortho/para* est notable.

V.1 La barre d'Orion

V.1.1 Structure

La barre d'Orion est une région de photodissociation fortement irradiée par les UV appartenant au nuage moléculaire d'Orion (OMC-1¹). Cette région (voir la figure [V.1](#)) comporte deux zones de formation d'étoiles, Orion BN/KL et Orion S. En son centre, on trouve l'amas d'étoiles du Trapèze dont θ^1 Ori C est la plus massive et la plus brillante. OMC-1 est le site de formation d'étoiles massives le plus proche de la Terre avec une distance de $\sim 414 \pm 7$ pc ([Menten et al., 2007](#)). La barre d'Orion qui s'étend du nord-est au sud-ouest et passe à $\sim 110''$ ² au sud-est de l'amas du Trapèze ([Draine, 2011](#)) est une PDR produisant des raies atomiques et moléculaires très intenses (Fig. [V.1](#) et [V.2](#)). En raison de sa proximité et de l'intensité de ses raies d'émission, la barre d'Orion est l'une des PDR les plus étudiées ([Tauber et al., 1994](#); [Hogerheijde et al., 1995](#); [Wen and O'Dell, 1995](#); [van der Werf et al., 1996](#); [Walmsley et al., 2000](#); [Pellegrini et al., 2009](#); [Weilbacher](#)

1. *Orion Molecular Cloud-1*

2. $1'' = 0.002$ pc

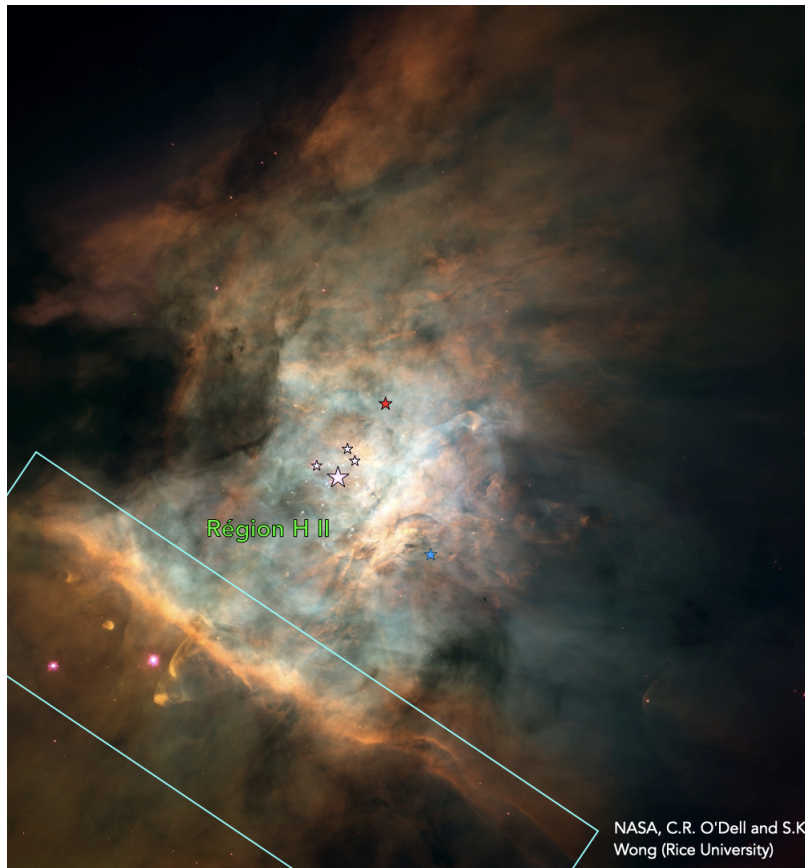


FIGURE V.1 – Photo de la nébuleuse d’Orion NGC 1976 prise avec le télescope spatial *Hubble*. Les étoiles BN/KL et Orion S sont indiquées en rouge et bleu respectivement. L’amas du Trapèze est représenté par les quatre étoiles roses dont la plus grosse est θ^1 Ori C. Entre l’amas du Trapèze et la barre d’Orion illustrée par le rectangle turquoise se trouve la région H II, en vert.

et al., 2015; Andree-Labsch et al., 2017; Joblin et al., 2018). L’un des programmes Early Science Release (ERS) du JWST porte d’ailleurs sur l’étude de cette PDR (Habart et al., 2023).

A partir de nombreuses observations, plusieurs auteurs ont proposé des représentations géométriques de la barre d’Orion comme par exemple celle représentée sur la figure V.3b. Dans cette représentation, la ligne de vue est perpendiculaire au front d’ionisation au fond de la région. La barre d’Orion, dans cette représentation, fait un angle entre 3° et 15° (Jansen et al., 1995; Melnick et al., 2012) avec le reste du front. La distance de l’étoile θ^1 Ori C au front d’ionisation se situerait entre 0.182 pc et 0.3 pc selon Pellegrini et al. (2009) et Van Der Werf et al. (2013). La largeur de la barre d’Orion a été évaluée à 0.06 pc par Hogerheijde et al. (1995) et la profondeur de la région atomique (entre le front de dissociation et d’ionisation) à 0.02 - 0.03 pc par Van Der Werf et al. (2013). La barre d’Orion est vue quasiment de profil, ($\theta = 90 - \alpha > 75^\circ$) ce qui permet d’étudier la structure de la PDR. Il s’agit donc d’une PDR unique pour tester les modèles PDR (Tielens and Hollenbach, 1985a,b; Petit et al., 2006; Hollenbach et al., 2009; Esplugues et al., 2016; Bron et al., 2016; Andree-Labsch et al., 2017; Joblin et al., 2018; Bron et al.,



FIGURE V.2 – Photo de la barre d’Orion prise avec le télescope spatial *JWST*. La direction de l’amas du Trapèze est représentée par la flèche blanche.

2018; Putaud et al., 2019). Au moment d’écrire cette thèse, les premiers articles sur les observations JWST sont en cours de publication. Prochainement, un article de Els Peeters présentera une version encore plus détaillée de la structure de la barre d’Orion.

V.1.2 Composition chimique de la barre d’Orion

Les nombreuses observations de la barre d’Orion ont permis de révéler sa composition chimique. Aujourd’hui ce sont plusieurs dizaines de traceurs atomiques et moléculaires qui ont été détectés, dévoilant un milieu extrêmement riche et complexe, comprenant notamment :

- les atomes H, C et O (Tauber et al., 1995; Walmsley et al., 2000; Pellegrini et al., 2009; Bernard-Salas et al., 2012) ainsi que leurs formes ionisées (Luhman et al., 1998; Habart et al., 2010; Goicoechea et al., 2015),
- Des ions comme CH^+ , OH^+ , CO^+ ainsi que HCO^+ , son isotopologue et sa forme deutéré (Stoerzer et al., 1995; Hogerheijde et al., 1995; Young Owl et al., 2000; Lis and Schilke, 2003; Parise et al., 2009; Habart et al., 2010; Goicoechea et al., 2017; Parikka et al., 2017),
- des molécules diatomiques simples comme H_2 , CO et ses isotopologues, OH, NH (Parmar et al., 1991; Hogerheijde et al., 1995; Allers et al., 2005; Goicoechea et al., 2011; Van Der Tak et al., 2012; Parikka et al., 2017; Joblin et al., 2018; Goicoechea and Roncero, 2022),

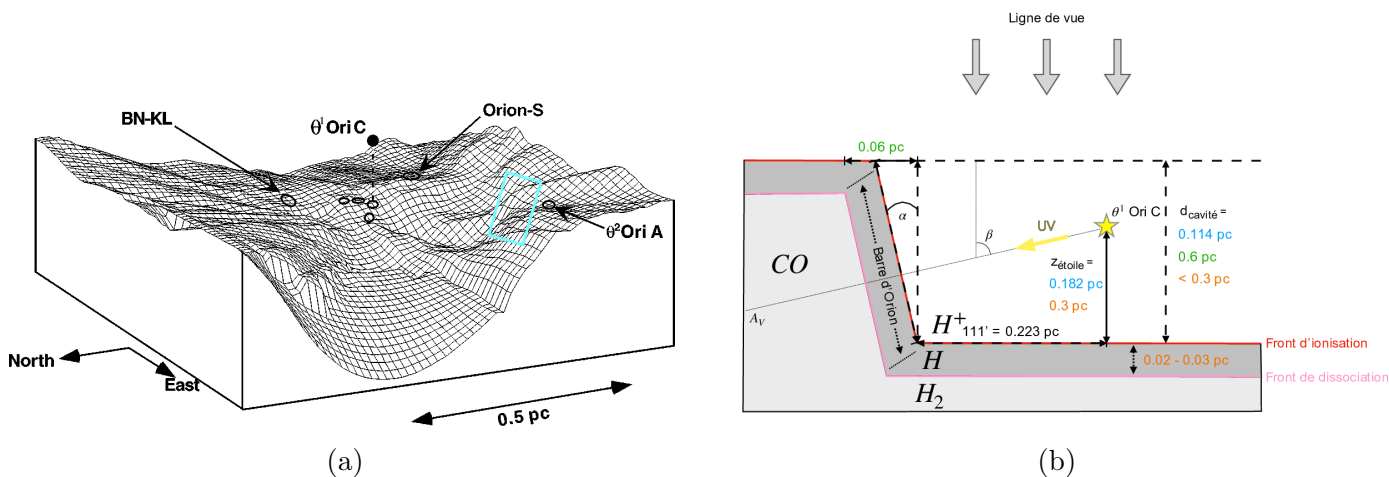


FIGURE V.3 – Schémas de la barre d’Orion. (a) Représentation tridimensionnelle du front d’ionisation centrée sur θ^1 Ori C représentée par un cercle noir au sommet de la ligne verticale en pointillés. Le rectangle turquoise au sud est de l’étoile θ^1 Ori C indique la barre d’Orion. (b) Représentation schématique de la barre d’Orion. Le front d’ionisation, représenté en rouge, sépare la région H II en blanc et la région H I en gris foncé. Le front de dissociation marquant la délimitation entre la région H I et la région moléculaire en gris clair est représenté en rose. L’extinction visuelle A_V représente la profondeur du nuage parallèlement au sens de propagation des photons UV. Les valeurs sont prises de : vert : Hogerheijde et al. (1995), bleu : Pellegrini et al. (2009), orange : Van Der Werf et al. (2013). La valeur de l’inclinaison α de la barre d’Orion est discutée dans Jansen et al. (1995); Melnick et al. (2012). Figure adaptée de Andree-Labsch et al. (2017).

- d’autres molécules comme H_2O , HCN, DCN, SO_2 , C_2H , ainsi que des molécules plus complexes comme C_2H_2 , NH_3 , H_2CO , CH_3OH (Hogerheijde et al., 1995; Young Owl et al., 2000; Larsson et al., 2003; Lis and Schilke, 2003; Leurini et al., 2010; Choi et al., 2014; Nagy et al., 2015),
- Des molécules organiques complexes (Cuadrado et al., 2015, 2017),
- des grains interstellaires (Bregman et al., 1989; Cesarsky et al., 2000; Arab et al., 2012; Qiu et al., 2018) et des PAHs (Bregman et al., 1989; Tielens et al., 1993; Boersma et al., 2012; Knight et al., 2021),
- Du CO excité jusque $J = 20$ a été observé par *Herschel* (Joblin et al., 2018).

V.1.3 Observations de H_2O dans la barre d’Orion

Choi et al. (2014) ont analysé les raies rotationnelles de H_2O observées par *Herschel* dans le domaine de l’infrarouge lointain (instrument HIFI³) dans la barre d’Orion. A partir des deux transitions fondamentales *ortho* et *para* $1_{10} \rightarrow 1_{01}$ et $1_{11} \rightarrow 0_{00}$, ils ont déduit un rapport *ortho/para* compris entre 0.1 et 0.5. Cette valeur est l’une des plus

3. Heterodyne Instrument for the Far-Infrared

basses rapportées dans le milieu interstellaire, les disques protoplanétaires et les comètes (voir figure I.21). La température de spin associée est de l'ordre de 10 K, plus froide que la température cinétique moyenne du milieu (Hogerheijde et al., 1995). Pour déduire sa valeur de rapport *ortho/para*, Choi et al. (2014) ont utilisé le code de transfert radiatif 0D RADEX. La faible intensité des raies analysées, couplée aux défauts de pipeline et à la température fixée dans le code RADEX n'ont pas permis de simuler correctement les conditions physico-chimiques de la barre d'Orion qui est une région très structurée. Face à ce résultat surprenant, Putaud et al. (2019) ont réalisé une nouvelle étude des transitions utilisées par Choi et al. (2014) en y rajoutant sept transitions rotationnelles de H₂¹⁶O (voir table V.1). Le rapport *ortho/para* déterminé par Putaud et al. (2019) avec ces nouvelles contraintes et en utilisant le code PDR de Meudon (version 1.5.2) est de 2.8 ± 0.2 , correspondant à une température de spin de 36 ± 2 K. Cette nouvelle valeur correspond bien mieux aux valeurs habituellement mesurées.

TABLE V.1 – Transitions analysées par Putaud et al. (2019) dans la barre d'Orion.

Molécules	Etat de spin nucléaire X	Transition	Energie [K]	Energie [cm^{-1}]	Energie [GHz]
H ₂ ¹⁶ O	<i>Para</i>	1 ₁₁ → 0 ₀₀	53.43	37.13	1113.37
	<i>Ortho</i>	1 ₁₀ → 1 ₀₁	26.73	18.58	556.93
	<i>Para</i>	2 ₀₂ → 1 ₁₁	47.41	32.95	987.94
	<i>Ortho</i>	2 ₁₂ → 1 ₀₁	80.15	55.70	1669.94
	<i>Para</i>	2 ₁₁ → 2 ₀₂	36.09	25.09	752.05
	<i>Ortho</i>	2 ₂₁ → 2 ₁₂	79.72	55.41	1661.07
	<i>Ortho</i>	3 ₁₂ → 3 ₀₃	52.67	36.61	1097.39
H ₂ ¹⁸ O	<i>Para</i>	1 ₁₁ → 0 ₀₀	52.87	36.75	1101.71
	<i>Ortho</i>	1 ₁₀ → 1 ₀₁	26.29	18.27	547.69

Nous avons réalisé une nouvelle analyse des transitions rotationnelles de H₂¹⁶O avec la nouvelle version du code PDR de Meudon (1.7) pouvant inclure notre nouveau réseau chimique *ortho/para* de l'eau en phase gazeuse, fourni en annexe B. Nous comparons les résultats, avec et sans le réseau chimique *ortho/para* de l'eau. Notre but est de voir si les réactions de conversion *ortho/para* ont un rôle dans une PDR comme la barre d'Orion sur les intensités des raies. Nous simulons la barre d'Orion avec un modèle isobare puisque Joblin et al. (2018) et Bron et al. (2018) ont montré que la photo-évaporation au bord des PDR, due aux photons UV, crée une zone à pression constante. Nous adoptons leur valeur de $1 \cdot 10^8$ K cm^{-3} . Les raies utilisées pour contraindre le modèle viennent de la surface du nuage. Aussi, pour la profondeur de la PDR nous pouvons supposer une taille arbitraire et nous choisissons $A_V^{max} = 20$. Il faut que la taille soit suffisamment grande pour que l'arrière du nuage ne coupe pas la zone d'émission des raies de H₂O. Concernant, l'intensité du champ UV sur la PDR, nous utilisons la valeur de $G_0 = 5 \cdot 10^4$ en unité de Mathis. Nos valeurs numériques sont les mêmes que celles utilisées par Putaud et al. (2019) et sont résumées dans la table V.2.

Les intensités prédites pour les modèles avec et sans chimie *ortho/para* sont rapportées

TABLE V.2 – Liste des paramètres utilisés pour l’analyse des transitions rotationnelles de H_2^{16}O par le code PDR de Meudon dans la barre d’Orion. Paramètres tirés de [Putaud et al. \(2019\)](#)

Paramètres	Valeurs	Nom
θ [°]	60	Angle de vue de la barre d’Orion
A_V^{max}	20	Extinction
G_0 [unité de Mathis]	$5 \cdot 10^4$	Facteur multiplicatif de l’ISRF
P [K cm^{-3}]	$1 \cdot 10^8$	Pression cinétique
ζ [10^{-17} s^{-1}]	10	Taux d’ionisation par les rayons cosmiques
R_V	3.1	A_V/E_{B-V}
C_D [cm^{-2}]	$5.8 \cdot 10^{21}$	N_H/E_{B-V}
a_{min} [cm]	$1 \cdot 10^{-7}$	Rayon minimum d’un grain
a_{max} [cm]	$3 \cdot 10^{-5}$	Rayon maximum d’un grain

dans la table V.3 et comparées aux observations et aux intensités du modèle de [Putaud et al. \(2019\)](#) dans la figure V.4.

On remarque que les intensités des modèles avec et sans chimie *ortho/para* (en orange et bleu sur la figure) sont quasi-identiques, légèrement plus intenses pour le modèle avec chimie *ortho/para* avec un facteur multiplicatif de 1.4 au maximum pour la transition $3_{12} \rightarrow 3_{03}$. L’intensité observée dépend de la population de l’état haut, qui est le résultat de différents mécanismes d’excitation et désexcitation : les collisions, les processus de pompage et de désexcitations radiatives ainsi que les processus de formation et de destruction chimiques dans des états quantiques spécifiques. Ce sont via ces derniers termes que la chimie *ortho/para* affecte l’excitation de H_2O . Les faibles différences entre les intensités des deux modèles indiquent que les processus chimiques état à état sont totalement dominés par les processus collisionnels. Cela n’est après tout pas étonnant compte tenu des conditions physiques de la barre d’Orion où le milieu est dense et chaud.

Les intensités de ces nouveaux modèles sont plus intenses que les observations et le modèle de [Putaud et al. \(2019\)](#), jusqu’à un facteur 3.5 pour la transition $2_{11} \rightarrow 2_{02}$. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences. La première est que la version du code PDR de Meudon utilisée pour cette analyse est plus récente que celle utilisée par [Putaud et al. \(2019\)](#). De nombreuses mises à jour ont été effectuées, dont les données de physique moléculaire et de taux de réactions chimiques. En particulier, des taux état à état ont été introduits pour la réaction $\text{O} + \text{H}_2$ qui forme OH ([Veselinova et al., 2021](#)). Cela signifie que la prise en compte de l’énergie interne de H_2 pour franchir la barrière d’activation de la réaction est faite plus précisément. Cette réaction affecte l’abondance de H_2O . Notons aussi que, puisque notre but n’était pas d’ajuster les observations, nous n’avons pas cherché à faire fluctuer les paramètres d’entrée (pression thermique et valeur

TABLE V.3 – Intensités des transitions rotationnelles de $H_2^{16}O$ prédites par le code PDR de Meudon en utilisant les paramètres de la table V.2. Les intensités sont exprimées en $\text{erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Les résultats des observations proviennent de Putaud et al. (2019).

Transitions	Observations	Putaud et al. (2019)	Sans chimie <i>O/P</i>	Avec chimie <i>O/P</i>
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-6}$
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$
$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
$3_{12} \rightarrow 3_{03}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$

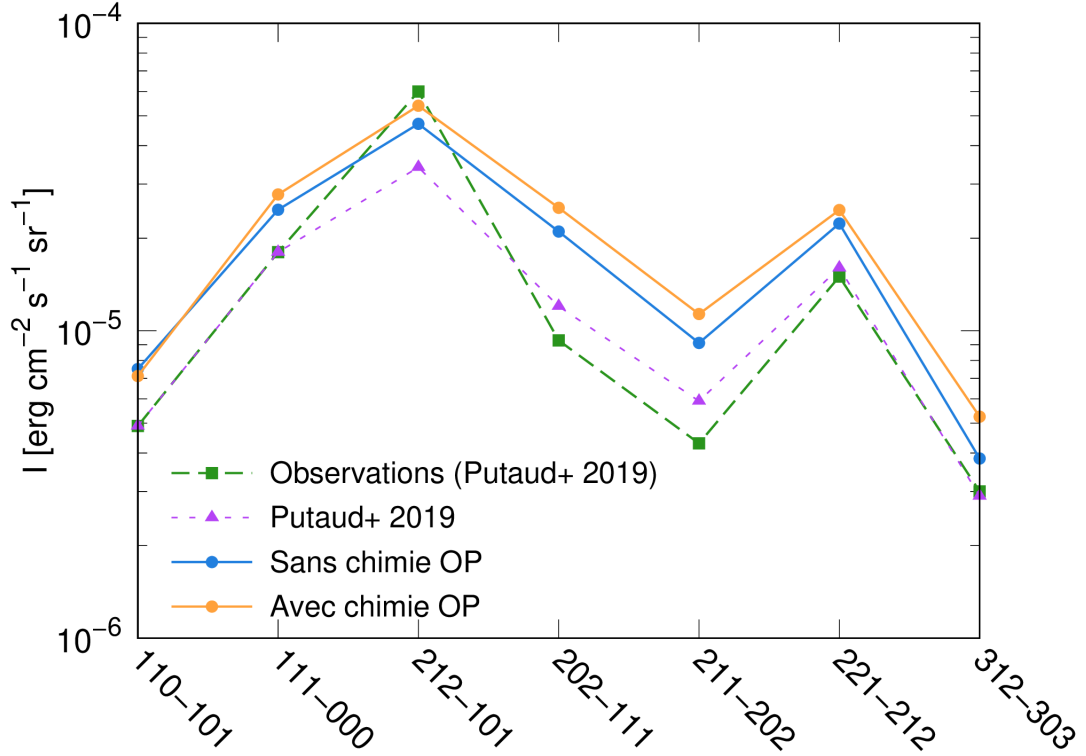


FIGURE V.4 – Comparaison des intensités intégrées des transitions de $H_2^{16}O$ entre les données observationnelles (en vertes) et les modèles du code PDR de Meudon dans la barre d'Orion. Les intensités observationnelles et du modèle en violet sont tirées de Putaud et al. (2019). La modélisation dans Putaud et al. (2019) prend en compte les réactions en phase gazeuse de formation d'eau et des phénomènes d'adsorption et de désorption de H_2O sur les grains, le tout sans réseau chimique *ortho/para*. Les intensités en bleu et orange sont les résultats d'une nouvelle version code du PDR de Meudon prenant en compte un réseau chimique *ortho/para* pour le modèle orange et un réseau chimique sans chimie *ortho/para* pour le modèle en bleu.

de G_0) pour reproduire plus précisément les intensités observées. Cela pourrait être fait ultérieurement.

V.1.4 Analyse physico-chimique de la barre d'Orion

Pour modéliser le nuage, le code PDR de Meudon calcule de nombreuses quantités auxquelles nous pouvons accéder (locales ou intégrées). On peut donc regarder les profils de température, de densités et de rapport *ortho/para* le long du nuage. Nous présentons ici une analyse des mécanismes de formation d'eau tout au long du nuage selon que la chimie *ortho/para* de H_2O est prise en compte ou non.

La figure V.5 représente l'évolution des densités volumiques des principales espèces chimiques participant à la formation d'eau. Ces densités ont été obtenues grâce au code PDR de Meudon. On remarque deux zones de formation d'eau (en bleu sur la figure) dans le nuage avec une densité maximale de l'ordre de 1 cm^{-3} entre les A_V 5 à 8. La première zone de formation d'eau se situe entre un A_V de 0 et 1 où l'abondance de l'eau suit intimement l'abondance de OH (en marron). Cette eau est formée à 90% par la réaction neutre-neutre $OH + H_2$ où la barrière d'activation est franchie en utilisant l'énergie interne de H_2 excité dans ses états rovibrationnels suite à un pompage UV dans ses états électroniques suivi de fluorescence et de cascades radiatives. La zone de déplétion entre l' A_V 1 et 2 est due à la photodissociation. La deuxième zone de formation d'eau est entre les A_V 2 et 6. L'abondance de l'eau suit l'abondance de H_3O^+ (en rose) et la recombinaison dissociative de H_3O^+ devient le mécanisme principal de formation d'eau à plus de 95%.

La figure V.6 montre l'évolution du rapport *ortho/para* de H_2O et des principales espèces chimiques mises en jeu lors de sa formation en fonction de la profondeur du nuage. Sur la figure V.6a, on voit l'impact de la réaction neutre-neutre $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ sur le rapport *ortho/para* de l'eau. En regardant entre l' A_V 0 et 1, on remarque une importante différence sur le rapport *ortho/para* en fonction de la prise en compte ou non de l'énergie interne de H_2 pour franchir la barrière d'activation de la réaction. En gris, l'énergie interne de H_2 n'est pas prise en compte dans la modélisation tandis qu'en orange, elle est prise en compte. Il en résulte un rapport *ortho/para* hors équilibre de 5.5. Lorsqu'on regarde les rapports de branchements de cette réaction neutre-neutre dans le réseau chimique en annexe B (réaction 14 à 17), on constate que la voie de formation de $H_2O\text{-o}$ est largement favorisée par rapport à la voie de formation de $H_2O\text{-p}$, ce qui donne un rapport *ortho/para* aussi élevé.

La figure V.6c montre les rapports *ortho/para* de l'eau suivant qu'un réseau chimique *ortho/para* de H_2O est pris en compte ou non. La courbe bleue représente le rapport *ortho/para* sans réseau chimique *ortho/para* et la courbe orange le rapport avec un réseau chimique *ortho/para*. Dans la zone de formation d'eau par la réaction neutre-neutre, le rapport *ortho/para* sans chimie *ortho/para* reste à l'équilibre puis commence à chuter lorsque la température diminue drastiquement. La valeur du rapport *ortho/para* entre les A_V 5 à 8 correspondant au maximum d'abondance de l'eau est de 2.8, en accord avec la valeur

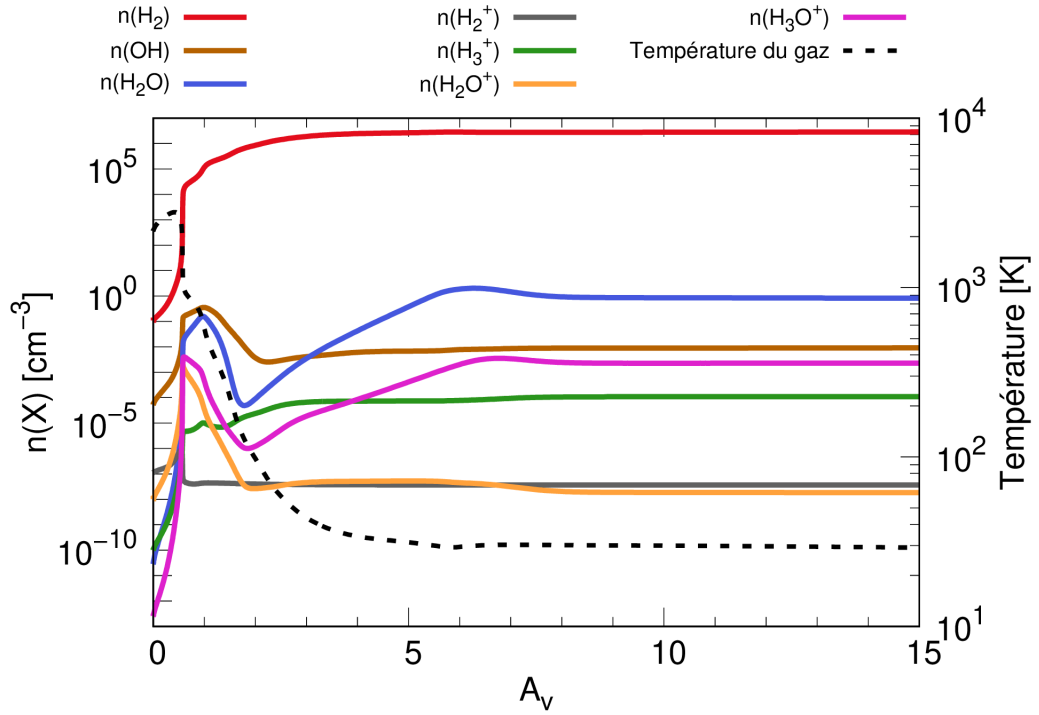


FIGURE V.5 – Concentrations des principales espèces chimiques mises en jeu dans la formation d'eau en phase gazeuse en fonction de la profondeur optique du nuage dans la barre d'Orion.

trouvée par Putaud et al. (2019). En revanche, la courbe orange chute brutalement jusqu'à une valeur de 1.5 puis remonte à 1.72. Entre les A_V 5 et 8, le rapport *ortho/para* moyen est de 1.6. Cette valeur est directement corrélée aux rapports *ortho/para* de H_2 . Sur la figure V.6b est représentée l'évolution des rapports *ortho/para* des différentes molécules participant à la formation d'eau dont celui de H_2 en rouge et H_3^+ en vert. Lorsque la température, représentée en tiret noir, diminue jusqu'à une température de 30 K, le rapport *ortho/para* de H_2 chute abruptement pour devenir quasi-nul, ce qui signifie que l'état *para* $J = 0$ est nettement plus peuplé que l'état *ortho* $J = 1$. De plus, la molécule de H_2 est mise en jeu dans la formation de H_3O^+ par la chaîne de réactions $OH^+ \xrightarrow{H_2} H_2O^+ \xrightarrow{H_2} H_3O^+$. Les rapports de branchement de cette chaîne réactionnelle favorisent la formation de H_3O^+ -p (réactions 49 à 52 et 60 à 66 dans le réseau chimique en annexe B) car l'abondance de H_2 -p est plus importante, bien qu'une faible quantité de H_3O^+ -o soit toujours formée. La recombinaison dissociative de H_3O^+ -p forme de manière équiprobable H_2O -o et H_2O -p, et celle de H_3O^+ -o ne forme que H_2O -o. La valeur du rapport *ortho/para* résultant est ainsi légèrement supérieure à 1.5.

La figure V.7 compare les rapports *ortho/para* de H_2O modélisés par le code PDR de Meudon avec ceux de Faure et al. (2019) en fonction de la profondeur du nuage. Les formules extraites de Faure et al. (2019) permettent de déterminer le rapport *ortho/para* de H_2O en s'appuyant sur les rapports *ortho/para* de H_2 ou H_3O^+ .

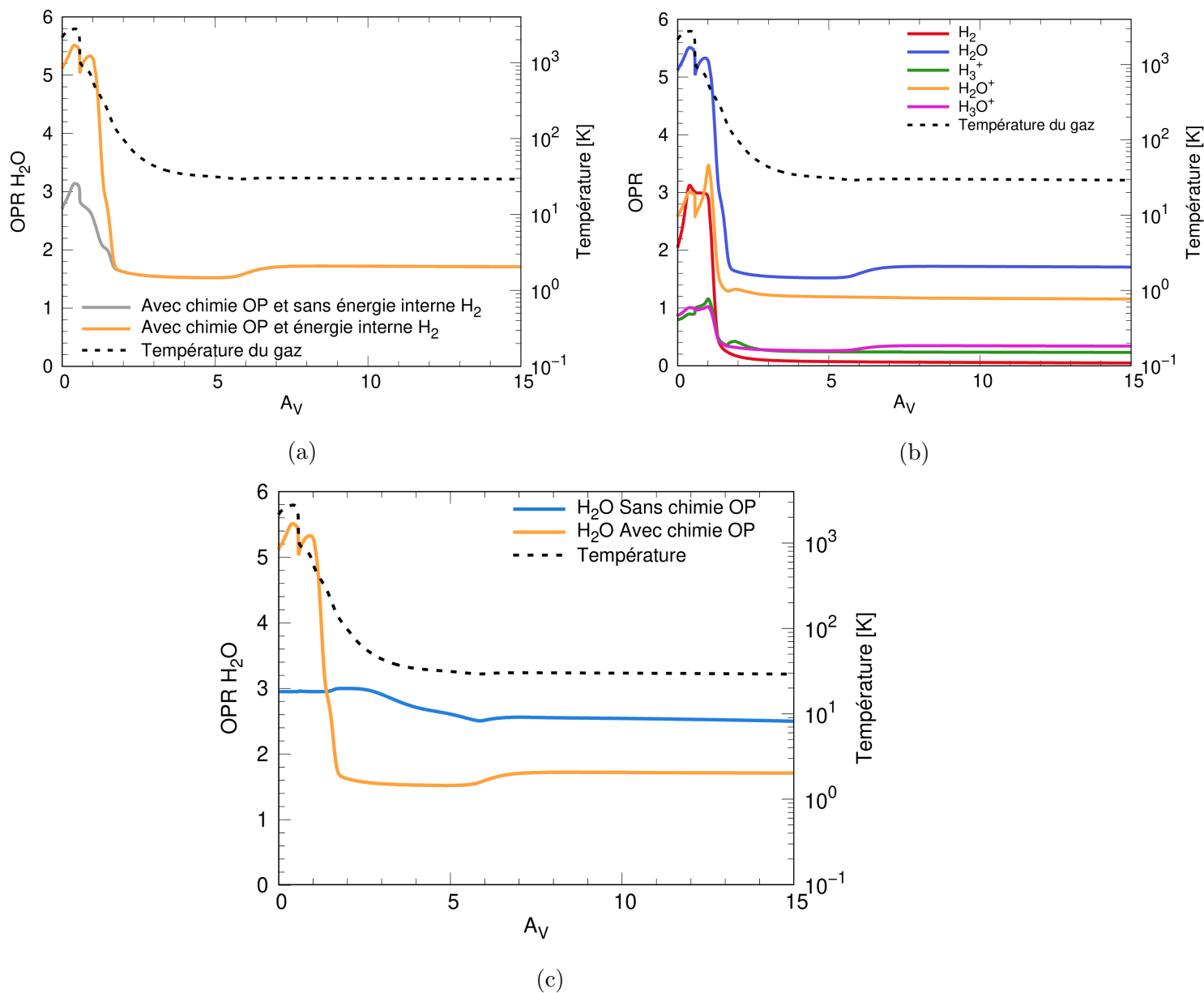


FIGURE V.6 – Evolution du rapport *ortho/para* de l'eau et d'autres molécules dans la barre d'Orion en fonction de la profondeur du nuage. (a) Rapports *ortho/para* de H_2O en tenant compte ou non de l'énergie interne de H_2 pour franchir la barrière d'activation de la réaction neutre-neutre $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$. (b) Rapports *ortho/para* des principales espèces chimiques mises en jeu dans la formation d'eau en phase gazeuse. (c) Rapports *ortho/para* de l'eau avec et sans réseau chimique *ortho/para*.

La première expression, directement corrélée au rapport *ortho/para* de H_2 est de la forme

$$\text{OPR}(H_2O) = \frac{\frac{1}{3} + 2\text{OPR}(H_2) \left[\frac{7}{9} + \frac{11}{18}\text{OPR}(H_2) \right]}{\frac{5}{6} + \text{OPR}(H_2) \left[\frac{11}{9} + \frac{7}{18}\text{OPR}(H_2) \right]} + 1 \quad (\text{V.1})$$

La deuxième est dérivée du rapport *ortho/para* de H_3O^+ et s'écrit

$$\text{OPR}(H_2O) = 2\text{OPR}(H_3O^+) + 1 \quad (\text{V.2})$$

Sur la figure [V.7a](#), au bord de nuage, on constate que les rapports *ortho/para* dérivés des formules (V.1) (en bleu clair) et (V.2) (en rose) ne correspondent pas au rapport *ortho/para* modélisé par le code PDR de Meudon. Ces deux formules ne tiennent pas compte de la réaction neutre-neutre $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ d'où l'importante différence de rapport *ortho/para* au bord de la barre d'Orion. A partir d'un A_V de 2, on s'aperçoit que le rapport *ortho/para* de H_2O en bleu clair est inférieur à ceux en vert et rose. Cela est dû au fait qu'à l'arrière de la PDR, la réaction $O + H_3^+ \rightarrow H_2O^+ \rightarrow H_3O^+$ est une voie non négligeable dans la production de l'ion H_3O^+ . Cette réaction est implicitement incluse dans la formule (V.2) ce qui donne des rapports *ortho/para* très similaires pour les courbes verte et rose. La faible augmentation du rapport *ortho/para* modélisée par le code PDR de Meudon provient des réactions supplémentaires participant à la formation d'eau.

Dans cette version du code PDR de Meudon, seule la chimie en phase gazeuse est prise en compte. La valeur de rapport *ortho/para* modélisée ne peut donc être comparée à celle du modèle de [Putaud et al. \(2019\)](#) où les mécanismes d'adsorption et de désorption étaient également pris en compte. La valeur trouvée dans cette modélisation nous montre l'impact du réseau chimique *ortho/para* en divisant par 1.6 le rapport *ortho/para* de l'eau sans chimie *ortho/para*. Faute de temps, nous n'avons pas utilisé les mécanismes d'adsorption et de désorption dépendant de l'isométrie de spin nucléaire. Une étude complémentaire avec ces mécanismes sera faite prochainement. Ainsi, en comparant les modèles où seule la chimie *ortho/para* en phase gazeuse est prise en compte et les modèles où la chimie *ortho/para* ainsi que les mécanismes d'adsorption et désorption de l'eau sont pris en compte, nous pourrions estimer la contribution respective des processus en phase gazeuse et des mécanismes d'adsorption/désorption sur la valeur finale du rapport *ortho/para* et ainsi la comparer au modèle de [Putaud et al. \(2019\)](#).

V.2 Sharpless 140

V.2.1 Intensités de H_2O dans S140

Nous avons étudié le rapport *ortho/para* de l'eau dans la PDR Sharpless 140 (S140). Une observation de cette région par *Spitzer* est présentée sur la figure [V.8](#). Ce nuage est une région de formation d'étoiles qui se trouve à près de 900 pc de la Terre dans la constellation de Céphée. On trouve en son coeur trois jeunes étoiles profondément enfouies. A

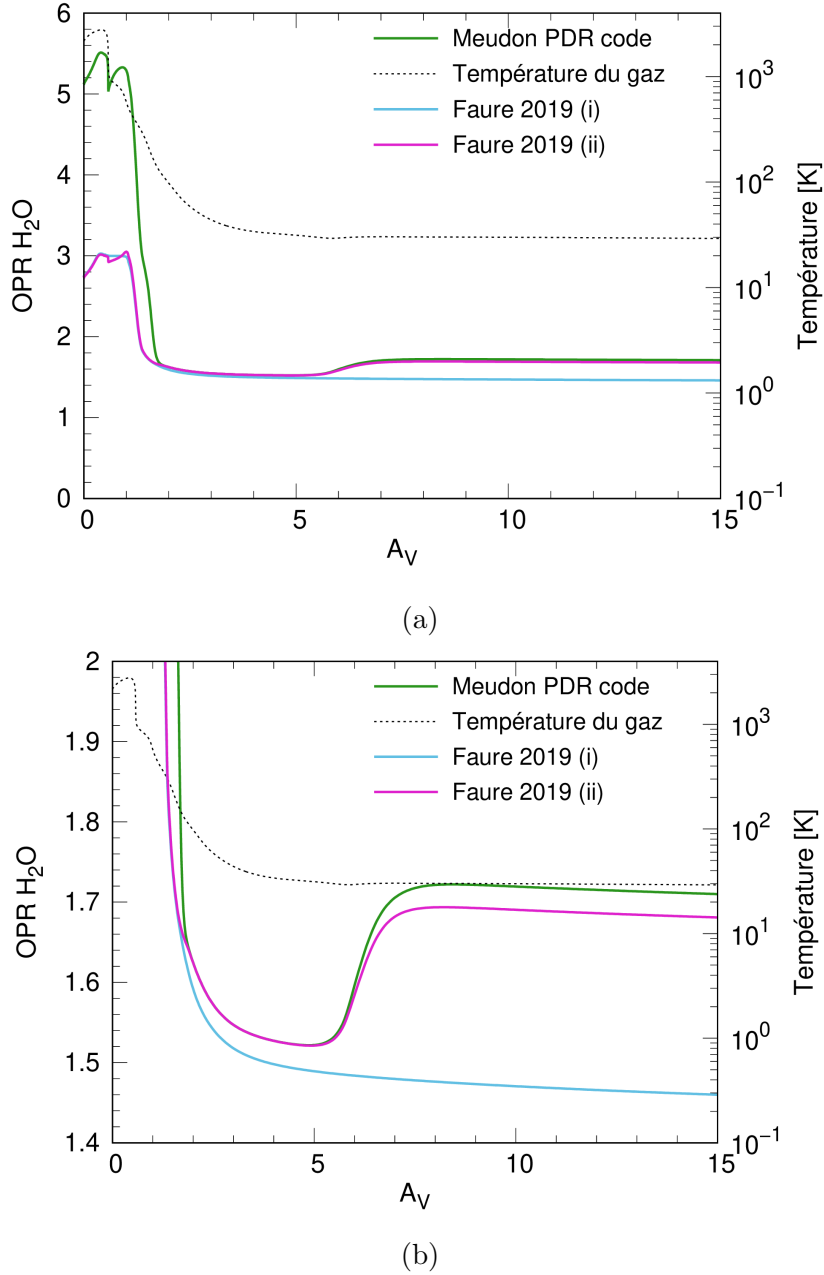


FIGURE V.7 – Comparaison des rapports *ortho/para* de H_2O modélisés par le code PDR de Meudon dans la barre d’Orion avec les formules dérivées par Faure et al. (2019) en fonction de la profondeur du nuage. (a) Rapports *ortho/para* de H_2O . Les formules (i) et (ii) dérivées par Faure et al. (2019) sont les suivantes :

$$(i) \text{OPR}(H_2O) = \frac{\frac{1}{3} + 2\text{OPR}(H_2) \left[\frac{7}{9} + \frac{11}{18} \text{OPR}(H_2) \right]}{\frac{5}{6} + \text{OPR}(H_2) \left[\frac{11}{9} + \frac{7}{18} \text{OPR}(H_2) \right]} + 1, \quad (ii) \text{OPR}(H_2O) = 2\text{OPR}(H_3O^+) + 1.$$

(b) Zoom de la figure (a).



FIGURE V.8 – Photo de S140 prise avec le télescope spatial *Spitzer*.

notre connaissance, aucune données observationnelles de H_2O n’ont été reportées pour ce nuage. Cependant, [Poelman and Spaans \(2005\)](#) et [Garcia et al. \(2008\)](#) ont simulé les intensités de H_2O dans cette région avec leurs codes PDR dans le cadre de travaux préparatoires aux observations de *Herschel*. Pour ce nuage, nous adoptons des paramètres similaires à ceux utilisés par [Garcia et al. \(2008\)](#), à savoir un modèle à densité constante, d’une profondeur $A_V^{max} = 20$ et illuminé par une étoile de type B0 V, *i.e.* une étoile dont la masse est 15 à 90 fois plus importante que celle du Soleil et dont la température de surface est comprise entre 30 000 et 52 000 K (contre 5770 K pour le Soleil). Cette étoile se situe à une distance de 1.85 pc du nuage. La densité dans le nuage est fixée à $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ et le taux d’ionisation par les rayons cosmiques à $5 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$.

La figure V.9 compare les intensités intégrées de H_2O modélisées par le code PDR de Meudon avec et sans chimie *ortho/para*, ainsi que les résultats des modèles de [Poelman and Spaans \(2005\)](#) et [Garcia et al. \(2008\)](#) dont les valeurs sont données dans la table V.5. Contrairement à la barre d’Orion, on trouve cette fois-ci des différences significatives entre les intensités intégrées des modèles avec et sans chimie *ortho/para* allant jusqu’à un facteur 4 pour les raies $3_{12} \rightarrow 2_{21}$ et $3_{12} \rightarrow 3_{03}$. Ces différences montrent que, ici, les processus chimiques de formation et de destruction dans des états quantiques spécifiques sont compétitifs face aux processus collisionnels. En effet, la région S140 est plus froide (voir ci-dessous) que la barre d’Orion, d’où un moindre impact des collisions dans l’excitation. Les raies modélisées par notre version du code PDR de Meudon avec et sans chimie *ortho/para* sont relativement proches des raies modélisées par [Garcia et al. \(2008\)](#).

V.2.2 Analyse physico-chimique de S140

La figure V.10a représente l’évolution des densités volumiques des principales espèces chimiques participant à la formation d’eau. On trouve une zone principale de formation

TABLE V.4 – Liste des paramètres utilisés pour la modélisation des transitions rotationnelles de H_2^{16}O par le code PDR de Meudon dans la région S140. Paramètres tirés de [Garcia et al. \(2008\)](#).

Paramètres	Valeurs	Nom
θ [°]	0	Angle de vue de S140
A_V^{max}	20	Extinction
G_0 [unité de Draine]	1	Facteur multiplicatif de l'ISRF
Etoile	B0V	Source additionnelle de rayonnement
d_{source} [pc]	1.85	Distance de la source
n_H [cm^{-3}]	$2 \cdot 10^4$	Densité de protons
ζ [10^{-17} s^{-1}]	5	Taux d'ionisation par les rayons cosmiques
R_V	3.1	A_V/E_{B-V}
C_D [cm^{-2}]	$5.8 \cdot 10^{21}$	N_H/E_{B-V}
a_{min} [cm]	$1 \cdot 10^{-7}$	Rayon minimum d'un grain
a_{max} [cm]	$3 \cdot 10^{-5}$	Rayon maximum d'un grain

TABLE V.5 – Intensités des transitions rotationnelles de H_2^{16}O prédites par le code PDR de Meudon en utilisant les paramètres de la table V.4. Les intensités sont exprimées en $\text{erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$. Les résultats sont comparés à ceux de [Poelman and Spaans \(2005\)](#) et [Garcia et al. \(2008\)](#).

Transitions	Poelman and Spaans (2005)	Garcia et al. (2008)	Sans chimie <i>O/P</i>	Avec chimie <i>O/P</i>
$1_{10} \rightarrow 1_{01}$	$4.00 \cdot 10^{-8}$	$3.58 \cdot 10^{-8}$	$1.62 \cdot 10^{-7}$	$3.07 \cdot 10^{-7}$
$2_{12} \rightarrow 1_{01}$	$5.66 \cdot 10^{-7}$	$8.69 \cdot 10^{-7}$	$9.98 \cdot 10^{-7}$	$1.78 \cdot 10^{-6}$
$2_{21} \rightarrow 1_{10}$	$8.26 \cdot 10^{-10}$	$7.04 \cdot 10^{-7}$	$6.00 \cdot 10^{-7}$	$7.40 \cdot 10^{-7}$
$2_{21} \rightarrow 2_{12}$	$5.90 \cdot 10^{-11}$	$6.50 \cdot 10^{-8}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$3.62 \cdot 10^{-7}$
$3_{03} \rightarrow 2_{12}$	$5.70 \cdot 10^{-10}$	$1.22 \cdot 10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-7}$
$3_{12} \rightarrow 2_{21}$	$1.86 \cdot 10^{-12}$	$4.56 \cdot 10^{-10}$	$5.31 \cdot 10^{-10}$	$2.18 \cdot 10^{-9}$
$3_{12} \rightarrow 3_{03}$	$1.11 \cdot 10^{-11}$	$2.68 \cdot 10^{-9}$	$3.13 \cdot 10^{-9}$	$1.28 \cdot 10^{-8}$
$1_{11} \rightarrow 0_{00}$	$1.76 \cdot 10^{-7}$	$2.64 \cdot 10^{-7}$	$1.66 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-6}$
$2_{02} \rightarrow 1_{11}$	$1.78 \cdot 10^{-9}$	$9.75 \cdot 10^{-8}$	$2.68 \cdot 10^{-7}$	$2.05 \cdot 10^{-7}$
$2_{20} \rightarrow 1_{11}$	$1.93 \cdot 10^{-10}$	$9.37 \cdot 10^{-7}$	$6.01 \cdot 10^{-7}$	$5.95 \cdot 10^{-7}$
$2_{11} \rightarrow 2_{02}$	$3.34 \cdot 10^{-11}$	$2.88 \cdot 10^{-8}$	$7.18 \cdot 10^{-8}$	$4.66 \cdot 10^{-8}$

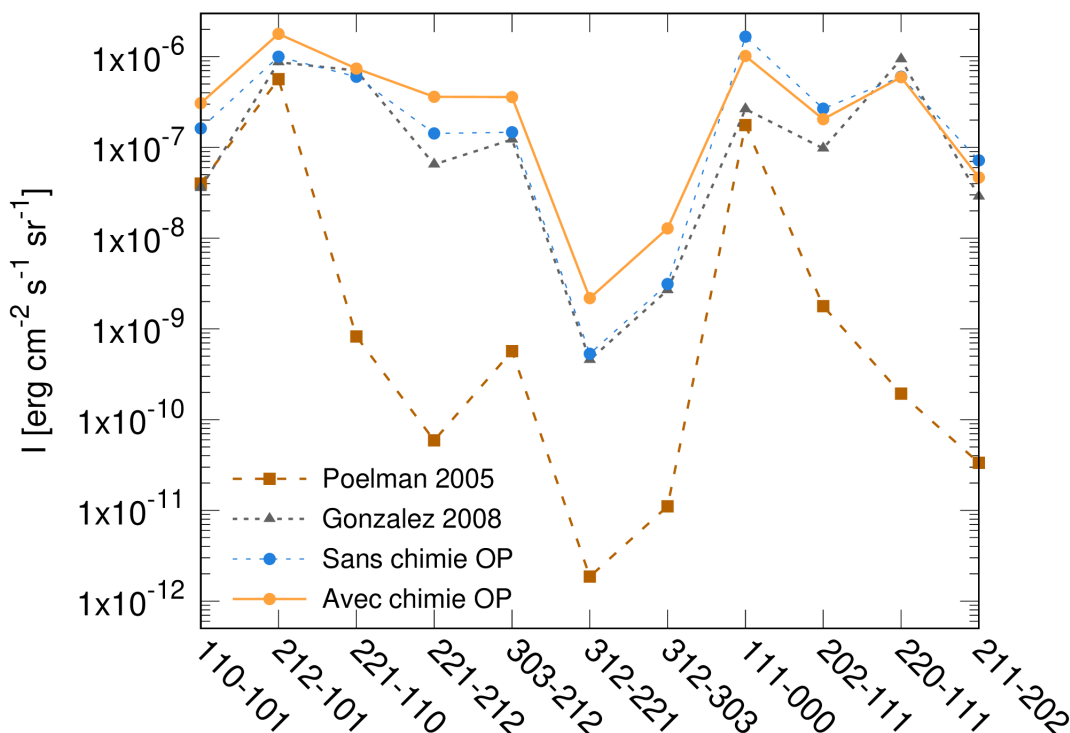


FIGURE V.9 – Comparaison des intensités intégrées des transitions de l’eau entre différents modèles dans la région S140. Les intensités du modèle marron sont tirées de [Poelman and Spaans \(2005\)](#), celles du modèle anthracite de [Garcia et al. \(2008\)](#). Les intensités en bleu et orange sont les résultats du code PDR de Meudon prenant en compte un réseau chimique avec chimie *ortho/para* pour le modèle orange et un réseau chimique sans chimie *ortho/para* pour le modèle en bleu.

d’eau dans le nuage à partir de $A_V = 2$ avec une densité maximale de l’ordre de 10^{-1}cm^{-3} à un $A_V = 5$. On constate que la densité de H_2O (en bleu) suit la densité de H_3O^+ (en rose), ce qui confirme que le mécanisme principal de formation de l’eau est la recombinaison dissociative de H_3O^+ . Ce mécanisme est efficace à 99% dans S140 alors qu’il n’est que de 95% dans la barre d’Orion.

La figure V.10c représente le rapport *ortho/para* de H_2O avec et sans chimie *ortho/para* le long du nuage S140. On note une différence très prononcée entre les deux. Avec chimie *ortho/para*, en orange, au bord du nuage, on trouve un rapport *ortho/para* de 4.5, justifié par la réaction neutre-neutre qui forme H_2O comme on a pu le constater dans la barre d’Orion. Sans chimie *ortho/para*, le rapport est de 3, valeur statistique à haute température. Rapidement, la courbe orange chute brutalement jusqu’à une valeur de 1.42 puis remonte à 1.53. Cette décroissance est directement liée à la chute brutale des rapports *ortho/para* de H_2 et de H_3^+ . Tout comme dans la barre d’Orion, les états *para* $J = 0$ de H_2 et ($J = 1, K = 1$) de H_3^+ sont nettement plus peuplés que leurs états *ortho* $J = 0$ pour H_2 et ($J = 1, K = 0$) pour H_3^+ . Ces deux molécules jouent grandement dans la formation de H_3O^+ par les chaînes réactionnelles $\text{O} + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}_3\text{O}^+$ et

$\text{OH}^+ \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}_2\text{O}^+ \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}_3\text{O}^+$. Les rapports de branchement de ces réactions lorsque H_2 et H_3^+ sont *para* favorisent la formation de H_3O^+ -p, même si peu de H_3O^+ -o est formé. La recombinaison dissociative de H_3O^+ formant également H_3O^+ -o et H_3O^+ -p, nous avons un rapport *ortho/para* final de 1.53. La courbe bleue chute à partir de $A_V = 2$ jusqu'à une valeur comprise entre 0.2 et 0.4. La température du gaz étant de l'ordre de 10 K, les états *para* de H_2O sont donc plus peuplés que ses états *ortho*. A partir de $A_V = 6$, le rapport *ortho/para* en orange atteint une valeur de 1.53, plus faible que dans la barre d'Orion, où la valeur est de 1.72.

En comparant ces rapports *ortho/para* avec les formules déduites dans [Faure et al. \(2019\)](#) sur la figure V.11, on obtient un résultat différent de celui de la barre d'Orion. Au centre du nuage, le rapport *ortho/para* de l'eau en bleu clair, associé au rapport *ortho/para* de H_2 est plus bas que celui du code PDR de Meudon (en vert) et que celui en rose (associé au rapport *ortho/para* de H_3O^+). Comme dans la barre d'Orion, cela provient de la réaction $\text{O} + \text{H}_3^+$ qui forme par la suite H_3O^+ . En revanche, là où les deux rapports *ortho/para* en vert et rose étaient différents dans la barre d'Orion, ceux-ci sont rigoureusement superposables dans S140. A plus de 99% dans ce nuage, H_2O est formée à partir de la recombinaison dissociative de H_3O^+ . Les autres réactions incluses dans le code PDR de Meudon ont donc un impact négligeable sur la production d'eau. En bord de nuage, sur la figure V.11b, on remarque que le rapport *ortho/para* modélisé par le code PDR de Meudon est différent des deux autres. C'est la réaction neutre-neutre, non prise en compte dans les deux formules qui est responsable de cette différence. On notera que l'impact de cette réaction neutre-neutre n'est que sur une petite profondeur, jusqu'à $A_V = 0.01$, tandis que dans la barre d'Orion, région où le champ de rayonnement UV est plus intense, cette réaction a un impact jusqu'à $A_V = 1$.

La valeur de rapport *ortho/para* trouvée dans la région S140 est plus faible que dans la barre d'Orion. La température étant plus basse dans S140 que dans la barre d'Orion, les rapports *ortho/para* de H_2 et H_3^+ résultant sont plus faibles. H_2 jouant un rôle très important dans la formation d'eau, tout comme H_3^+ pour la formation de H_3O^+ et donc de H_2O , il est normal de trouver un rapport *ortho/para* plus faible dans S140. La chimie grain surface de l'eau peut avoir un impact non négligeable dans les régions froides des nuages interstellaires. En ajoutant les mécanismes d'adsorption/désorption puis la formation d'eau sur les grain, il sera possible de déterminer quel impact a chaque mécanisme (chimie phase gazeuse, adsorption/désorption et chimie grain-surface) sur le rapport *ortho/para* de l'eau.

V.3 Modélisation des transitions rotationnelles de l'eau dans le MIS

Nous avons vu que l'impact des processus chimiques dans l'excitation de H_2O est plus ou moins important selon les conditions de température et de densité. La barre d'Orion est

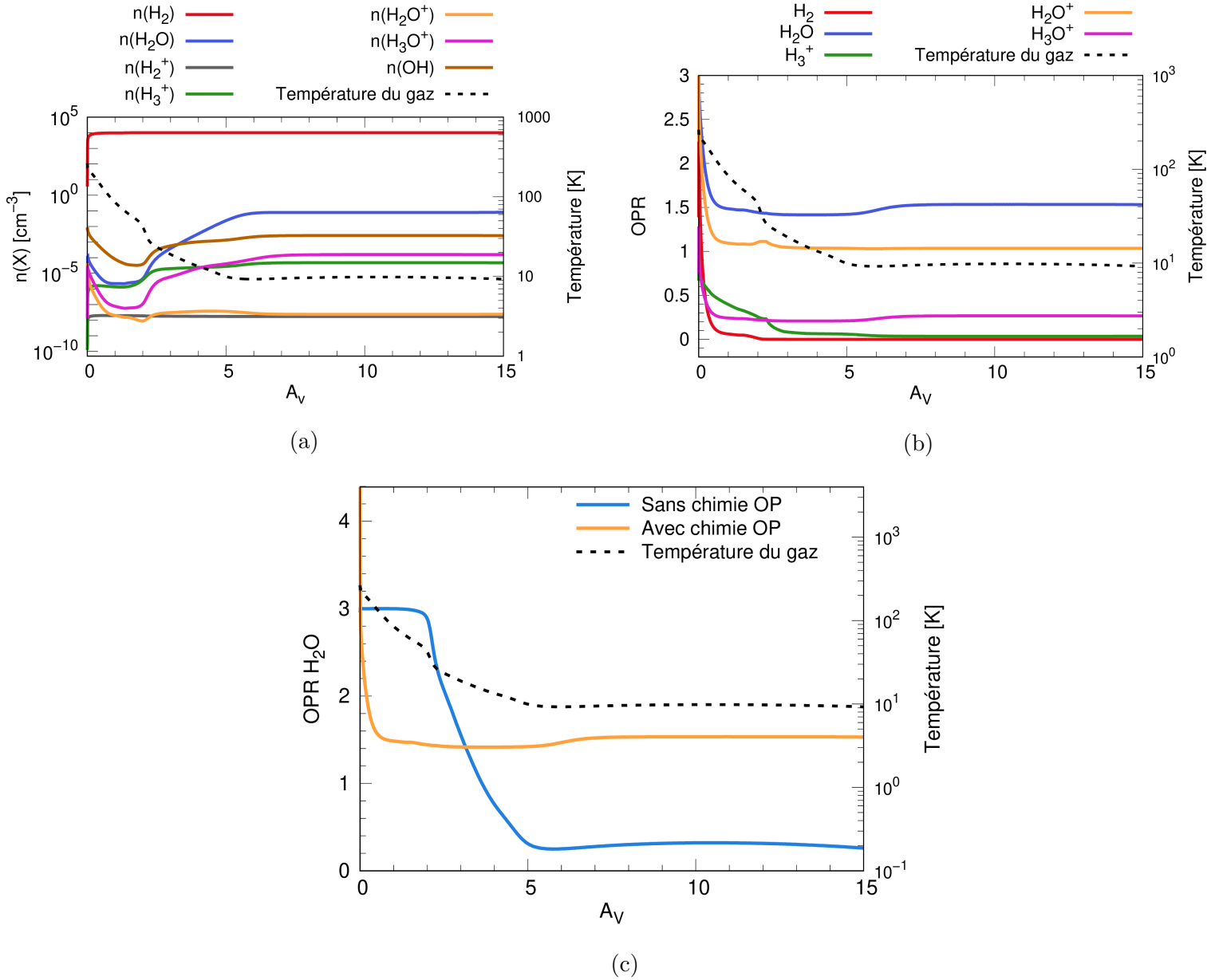


FIGURE V.10 – Evolution de l'état physico-chimique du nuage S140 en fonction de la profondeur du nuage. (a) Densité volumique des principales espèces chimiques en jeu dans la formation d'eau en phase gazeuse en fonction de la profondeur du nuage. (b) Rapports *ortho/para* des principales espèces chimiques mises en jeu dans la formation d'eau en phase gazeuse. (c) Rapports *ortho/para* de l'eau avec et sans réseau chimique *ortho/para*.

une région dense et chaude où les collisions dominent l'excitation tandis que dans S140, région plus froide, les processus chimiques prédominent l'excitation. Afin de déterminer les conditions physiques (densité et intensité du champ de rayonnement de UV) dans lesquelles la chimie *ortho/para* joue sur l'excitation de H_2O face aux autres processus, nous avons réalisé deux grilles de modèles PDR couvrant une large gamme de conditions physiques, l'une avec une chimie *ortho/para* et l'autre sans. Puis nous comparons les intensités

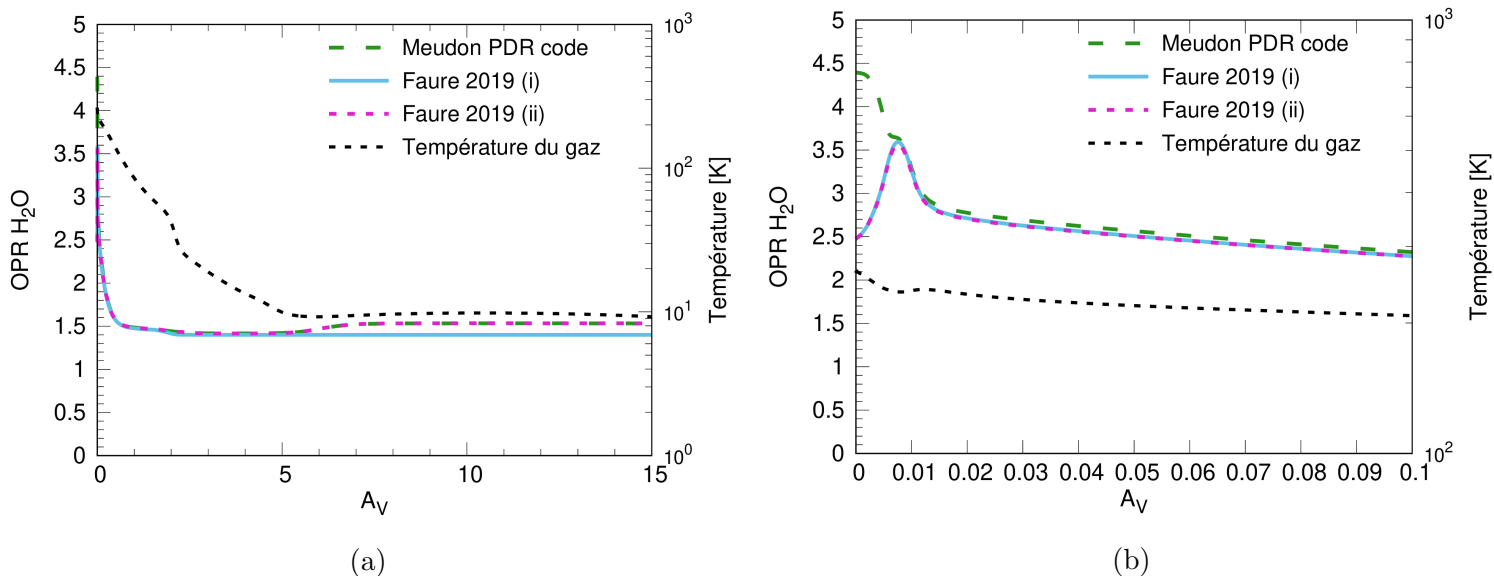


FIGURE V.11 – Comparaison des rapports *ortho/para* de H_2O modélisés par le code PDR de Meudon dans le nuage S140 avec les formules dérivées par Faure et al. (2019) en fonction de la profondeur du nuage. (a) Rapports *ortho/para* de H_2O . Les formules (i) et (ii) dérivées par Faure et al. (2019) sont les suivantes :

$$(i) \text{OPR}(H_2O) = \frac{\frac{1}{3} + 2\text{OPR}(H_2) \left[\frac{7}{9} + \frac{11}{18} \text{OPR}(H_2) \right]}{\frac{5}{6} + \text{OPR}(H_2) \left[\frac{11}{9} + \frac{7}{18} \text{OPR}(H_2) \right]} + 1, \quad (ii) \text{OPR}(H_2O) = 2\text{OPR}(H_3O^+) + 1.$$

(b) Zoom de la figure (a) au bord du nuage S140.

des raies de H_2O entre ces deux grilles.

Les figures V.12 et V.13 représentent les courbes d'isocontours des rapports des intensités des transitions rotationnelles de H_2O -o et H_2O -p respectivement, avec chimie *ortho/para* sur les mêmes raies des modèles sans chimie *ortho/para*, soit $I^{\text{avec chimie OP}} / I^{\text{sans chimie OP}}$. Sur chacune de ces figures, pour la transition $3_{12} \rightarrow 3_{03}$, à très haute densité et très fort champ de rayonnement UV, les valeurs trop importantes sont dues à des artefacts du code. Nous ne discuterons donc pas de ces régions non exploitables. La figure V.12 représente quatre transitions *ortho*, $1_{10} \rightarrow 1_{01}$, $2_{12} \rightarrow 1_{01}$, $2_{21} \rightarrow 2_{12}$ et $3_{12} \rightarrow 3_{03}$. On constate que les rapports d'intensités atteignent jusqu'à un facteur 5 sur la transition $3_{12} \rightarrow 3_{03}$ pour des champs de rayonnement UV $G_0 < 1000$. A l'inverse, sur la figure V.13, pour les transitions *para* $1_{11} \rightarrow 0_{00}$, $2_{02} \rightarrow 1_{11}$ et $2_{11} \rightarrow 2_{02}$, le rapport est compris entre 0.5 et 0.6 pour des champs de rayonnement UV $G_0 < 1000$. Cela correspond aux ordres de grandeur que nous avons trouvé pour S140. La différence est plus marquée sur les raies *ortho* hautes en énergie que sur les raies basses en énergie. Ces différences importantes sur les raies *ortho* proviennent des rapports de branchement qui favorisent la formation de H_2O -o.

Si on regarde maintenant les mêmes rapports d'intensité pour les transitions de H_2O -o et H_2O -p pour de forts champs de rayonnement UV $G_0 > 1000$, le rapport oscille entre

1 et 2 pour les raies *ortho*. Pour l'isomère *para*, le rapport tend vers l'unité. On retrouve les résultats obtenus pour la barre d'Orion. On constate que pour de forts champs de rayonnement UV, l'impact de la chimie *ortho/para* est très faible. En effet, le gaz devenant plus chaud, les processus collisionnels dominent l'excitation.

Les régions où l'impact de la chimie *ortho/para* est le plus important sur les raies *ortho* sont les zones où la densité est comprise entre $4 \cdot 10^3$ et $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ et le champ de rayonnement UV entre $G_0 = 1$ et $G_0 = 200 - 300$. Pour les raies *para*, l'impact est plus important pour les régions dont la densité est de l'ordre de 10^4 cm^{-3} pour la raie fondamentale et comprise entre 10^4 et 10^8 cm^{-3} pour les deux autres raies. Pour le champ de rayonnement UV, il doit être compris entre $G_0 = 1$ et $G_0 = 10^3$. Ces conditions correspondent à des PDR modérées.

Les intensités des raies de H_2O observées dans la barre d'Orion sont comprises entre $3 \cdot 10^{-6}$ et $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ (Putaud et al., 2019), proches de la limite de détection de *Herschel*. Les figures V.14 et V.15 représentent les intensités des transitions rotationnelles de H_2O en fonction du champ de rayonnement UV G_0 et de la densité de protons n_H . D'après nos modèles, nous constatons que pour que la raie soit observée par des instruments comme ceux de *Herschel*, il faut privilégier des régions où le champ de rayonnement doit être supérieur à $G_0 = 1000$, où l'impact de la chimie *ortho/para* est faible sur l'excitation. Les seules raies potentiellement observables dans ce type de régions et pour lesquelles la chimie *ortho/para* aurait un impact seraient $1_{11} \rightarrow 0_{00}$ pour l'isomère *para* et $2_{12} \rightarrow 1_{01}$ pour l'isomère *ortho*. La distribution de grain utilisée pour ces grilles de modèles est une distribution standard. Les résultats pourraient être légèrement affectés en explorant l'espace des différents paramètres.

V.4 Bilan

La barre d'Orion et S140 ont été modélisées afin d'analyser le rapport *ortho/para* de H_2O dans ce type de PDR. Les intensités prédites indiquent que l'impact de la chimie *ortho/para* dépend de la région étudiée. Dans la barre d'Orion, région chaude, dense et fortement illuminée par le champ de rayonnement UV incident, les processus chimiques ont un faible impact sur l'excitation avec des intensités calculées semblables avec ou sans chimie *ortho/para*. Par contre, dans S140, région plus froide car le champ de rayonnement UV incident est plus faible, les processus chimiques jouent sur l'excitation. Les intensités prédites avec une chimie *ortho/para* peut différer de modèles plus simples sans chimie *ortho/para* par un facteur 4. Nous avons également analysé la structure physico-chimique de ces nuages. Deux zones de formation d'eau sont présentes. La première en bord des PDR, où les réactions neutre-neutre sont les voies principales de formation d'eau. Ces réactions neutre-neutre sont possibles grâce à l'énergie interne de H_2 , pompé dans ses états rovibrationnels pour franchir des barrières d'activation. Dans la barre d'Orion, cette région s'étend plus profondément que dans S140 en raison du fort champ UV à laquelle elle est

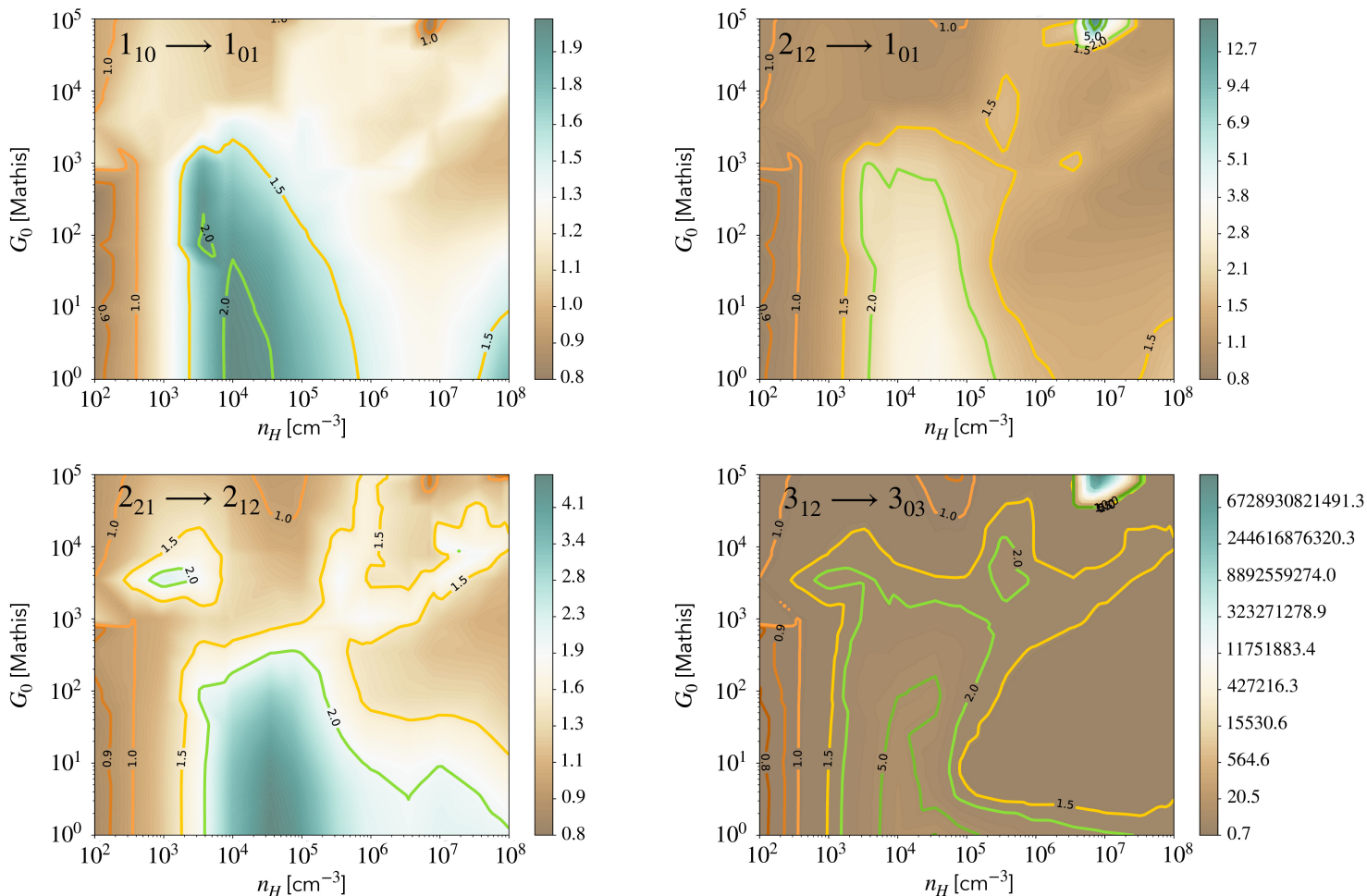


FIGURE V.12 – Rapport des intensités des transitions de H_2O -ortho avec chimie *ortho/para* sur sans chimie *ortho/para*, prédites par le code PDR de Meudon en fonction du champ incident G_0 et de la densité de protons n_H pour $A_V^{max} = 20$. La transition rotationnelle *ortho* de chaque rapport d'intensités est indiquée sur chaque figure. Pour la transition $3_{12} \rightarrow 3_{03}$, à très haute densité et très fort champ de rayonnement UV, les valeurs trop importantes sont dues à des artefacts du code. Nous ne discuterons pas de ces régions.

exposée. Plus profondément dans la PDR, lorsque les photons UV sont absorbés et que la température chute, les voies principales de formation de H_2O sont des réactions ion-neutre initiées par les rayons cosmiques qui se terminent par la recombinaison dissociative de H_3O^+ avec les électrons. Dans la zone de formation d'eau où la recombinaison dissociative de H_3O^+ domine, les rapport *ortho/para* de H_2O déduits sont de 1.5 pour S140 et 1.7 pour la barre d'Orion, lorsque la chimie *ortho/para* est prise en compte. Ces valeurs diffèrent beaucoup des rapports *ortho/para* sans chimie *ortho/para* mais sont compatibles avec la chimie implémentée dans le code. Cependant, les processus chimiques grain-surface ainsi que l'adsorption et désorption des molécules d'eau des grains glacés pourrait augmenter le rapport *ortho/para* dans ces régions selon que le champ de rayonnement UV pénètre

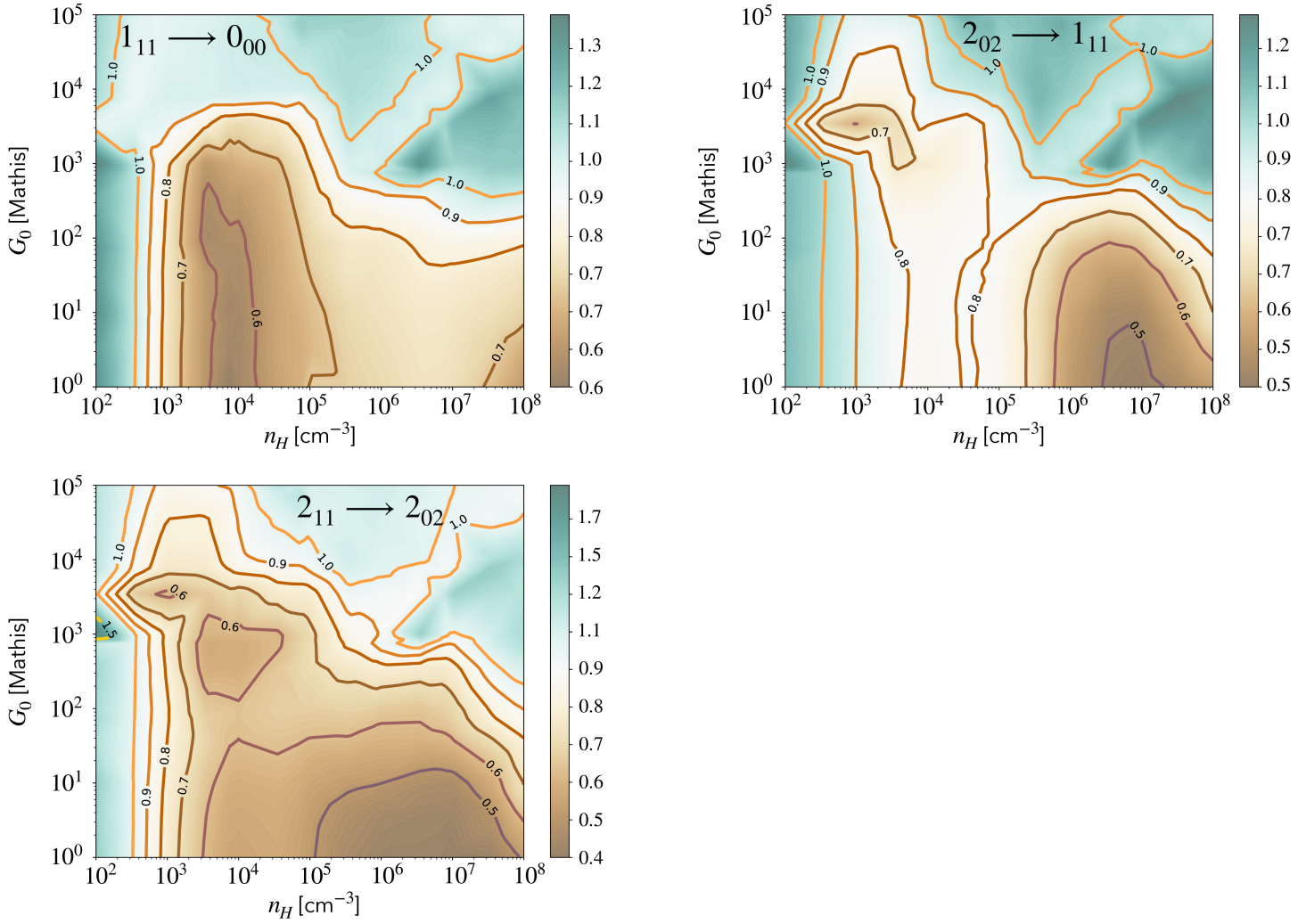


FIGURE V.13 – Rapport des intensités des transitions de H_2O -*para* avec chimie *ortho/para* sur sans chimie *ortho/para* prédites par le code PDR de Meudon en fonction du champ incident G_0 et de la densité de proton n_H pour $A_V^{max} = 20$. La transition rotationnelle *para* de chaque rapport d'intensités est indiquée sur chaque figure.

plus ou moins profondément dans le nuage. Une analyse complémentaire, en ajoutant la formation d'eau via des processus grain-surface ainsi que les mécanismes d'adsorption et de désorption, fournirait des informations sur la contribution de chacun de ces processus dans la valeur du rapport *ortho/para*. Il serait également intéressant de fouiller dans les archives *Herschel* pour rechercher d'autres détections de H_2O dans des PDR moins intenses que la barre d'Orion compte tenu des incertitudes sur le modèle, PDR où les effets de la chimie *ortho/para* seront visibles.

Nous avons également vu que le rapport *ortho/para* de H_2O est dominé par le rapport *ortho/para* de H_2 et de H_3O^+ . Il existe cependant peu de données expérimentales sur les changements d'états de spin nucléaires de H_2 sur des glaces d'eau ou sur les grains nus.

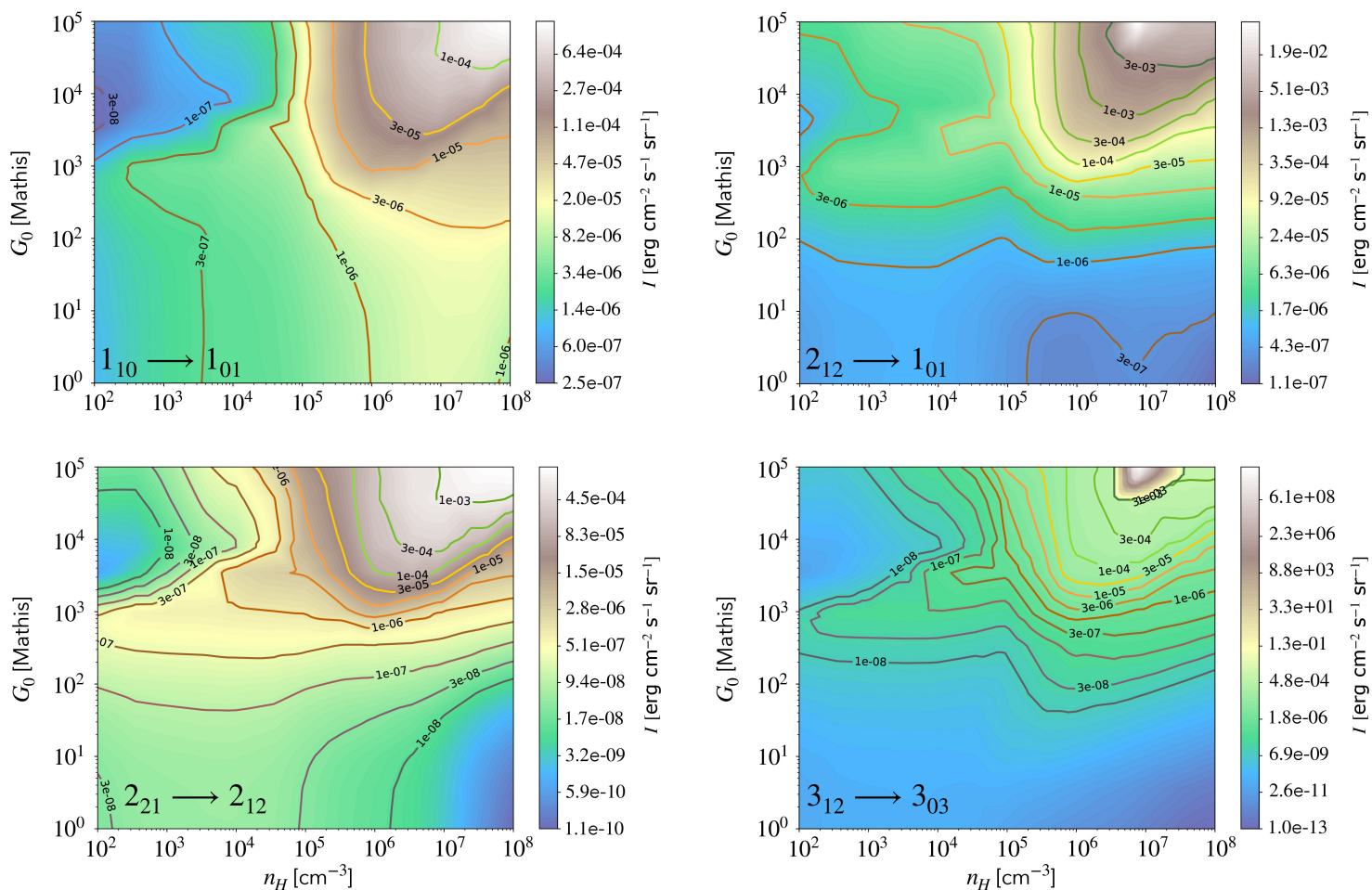


FIGURE V.14 – Intensités des transitions de H_2O -ortho avec chimie *ortho/para* prédites par le code PDR de Meudon en fonction du champ incident G_0 et de la densité de proton n_H pour $A_V^{max} = 20$. La transition rotationnelle *ortho* est indiquée dans chaque figure. Tout comme dans la figure V.12, pour la transition $3_{12} \rightarrow 3_{03}$, les résultats à très haute densité et très fort champ de rayonnement UV, ne seront pas discutés car non exploitables.

C'est pourquoi durant cette thèse, j'ai également effectué des expériences en laboratoire afin d'étudier la conversion de spin nucléaire de molécules de H_2 adsorbées sur des analogues de glaces interstellaires. La deuxième partie de cette thèse sera consacrée à ces expériences.

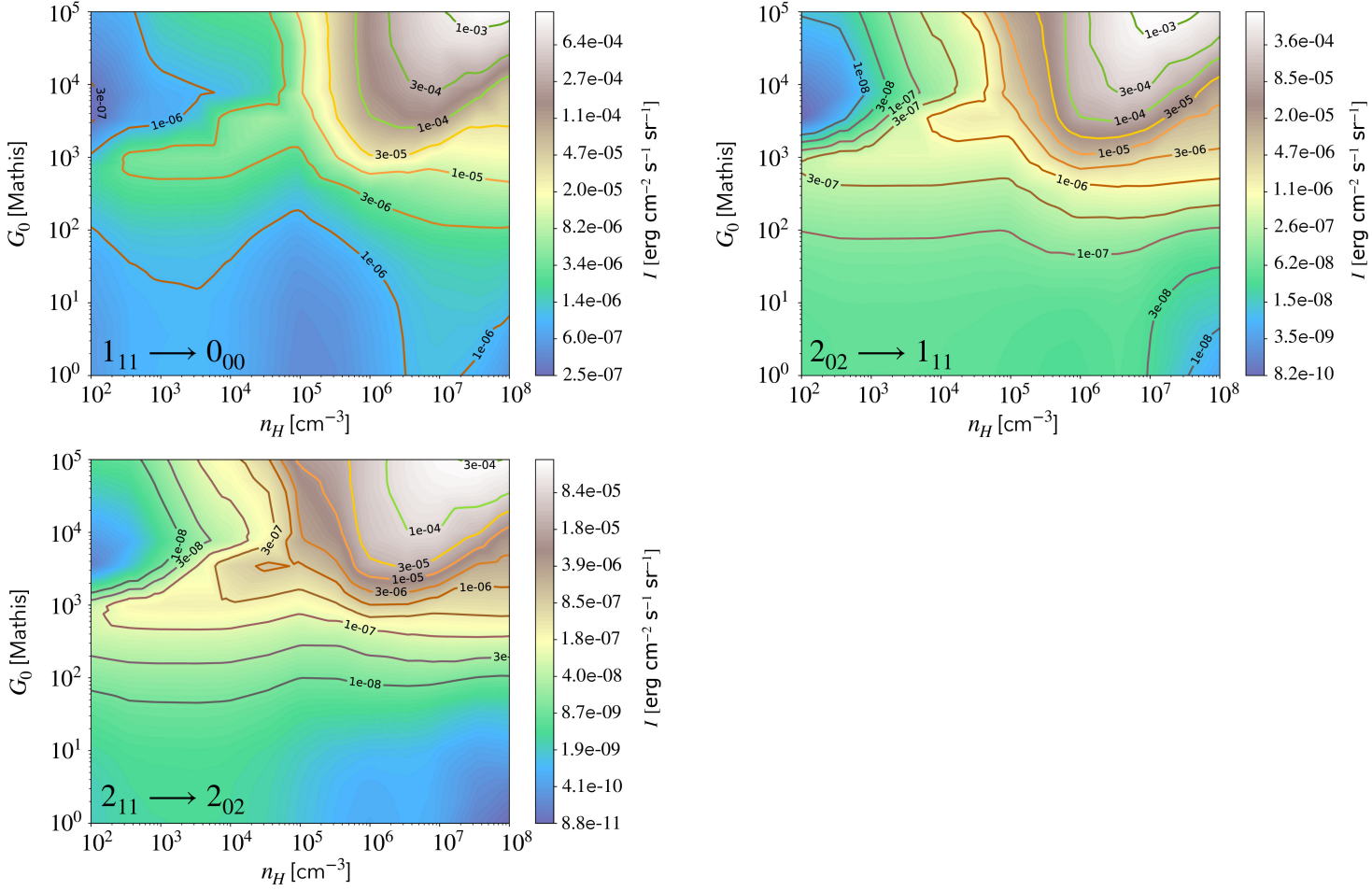


FIGURE V.15 – Intensités des transitions de H_2O -para avec chimie *ortho/para* prédites par le code PDR de Meudon en fonction du champ incident G_0 et de la densité de proton n_H pour $A_V^{max} = 20$. La transition rotationnelle *ortho* est indiquée dans chaque figure.

Chapitre VI

Approche expérimentale

La conversion de spin nucléaire de H_2 sous forme solide ou piégé sur des surfaces à basse température est un phénomène étudié grâce à diverses techniques expérimentales (Silvera, 1980; Hixson et al., 1992; Ilisca, 1992; Abouaf-Marguin et al., 2008; Niki et al., 2009; Strom et al., 2019; Ueta et al., 2020). Cependant, il n'existe pas dans la littérature de consensus sur les constantes de temps caractéristiques de la conversion de spin nucléaire de H_2 sur des analogues de glaces interstellaires à basse température (Chehrouri et al., 2011; Sugimoto and Fukutani, 2011; Watanabe et al., 2013; Ueta et al., 2016; Hama et al., 2018) ou sur des analogues de grains nus interstellaires (Tsuge et al., 2021a,b). Les temps rapportés dans la littérature varient sur plusieurs ordres de grandeurs, voir table 1 de Bron et al. (2016). Le LERMA a décidé de développer à partir de 2017 l'expérience COSPINU2¹ afin d'étudier la conversion de spin nucléaire in situ de molécules d'intérêt astrophysique comme H_2 et D_2 sur des analogues de glaces interstellaires par spectroscopie d'absorption IR. Durant cette thèse, j'ai participé au développement, à l'assemblage, à la calibration des différents instruments de ce dispositif expérimental, la mise en place d'un protocole expérimental ainsi qu'à l'obtention des premiers résultats sur les temps de conversion de spin nucléaire de molécules H_2 adsorbées sur des glaces d'eau. Nous ferons dans ce chapitre une description du dispositif expérimental ainsi que des études réalisées pour caractériser les échantillons de glaces produites avec ou sans dépôt d'hydrogène moléculaire.

VI.1 Le dispositif COSPINU2

Le dispositif COSPINU2, représenté sur les figures VI.1 et VI.2 est constitué d'une chambre ultravide au centre de laquelle un échantillon en cuivre OFHC² est monté sur un cryostat à circuit fermé d'hélium (Cryomech PT405) permettant d'atteindre une température de 6 K au niveau de l'échantillon. Un écran thermique fixé sur le deuxième étage du cryostat enveloppe le porte échantillon afin de protéger le système des radiations extérieures. Un système de doseur relié à une micro-fuite (Vacgen) permet de faire croître des films de glace d'eau sur la surface de l'échantillon en cuivre ainsi que de déposer du H_2 .

1. COConversion SPIn NUcléaire 2

2. Oxygen-Free High thermal Conductivity Copper

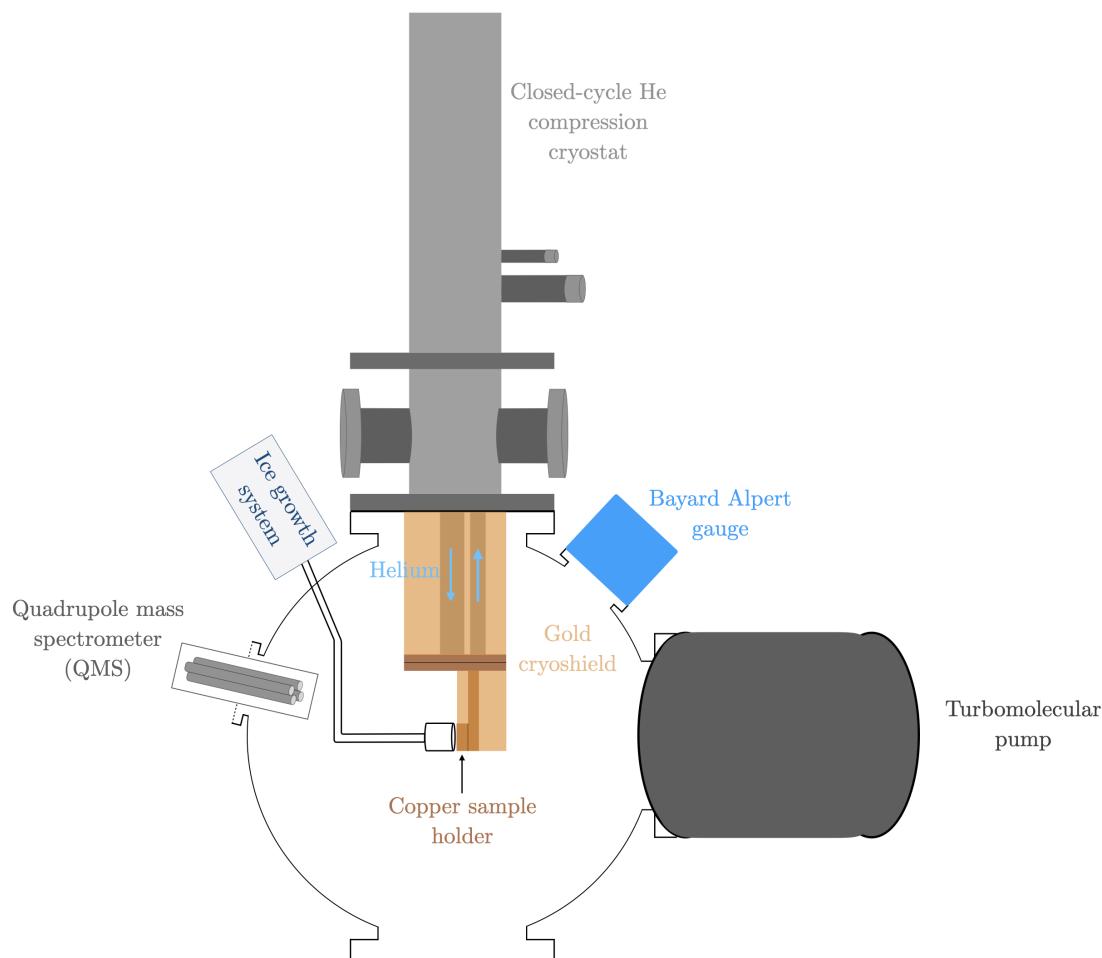


FIGURE VI.1 – Schéma du dispositif expérimental COSPINU2 vu de face. Au centre de l'enceinte ultravide se trouve le porte échantillon avec le substrat en cuivre connecté au cryostat à circuit fermé d'hélium. Un système de doseur rétractable permet de faire croître des glaces sur le substrat en cuivre. Un spectromètre de masse à quadrupole (QMS) permet de détecter les molécules en phase gazeuse

L'échantillon peut ensuite être sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en absorption. Un spectromètre de masse VGQ Thermo (QMS³) permet d'analyser les molécules en phase gazeuse.

VI.1.1 Chambre ultravide

Une chambre ultravide désigne une enceinte où la pression est inférieure à 10^{-9} mbar. Un tel vide est nécessaire pour ce type d'expériences afin de s'affranchir d'un maximum de polluants résiduels dans la chambre. Pour atteindre un vide aussi poussé, un pompage très spécifique est primordial. Pour cela, on utilise une pompe turbomoléculaire (Edwards nEXT 400) qui permet d'atteindre un vide jusqu'à 10^{-10} mbar. Une pompe

3. Quadrupole mass spectrometer

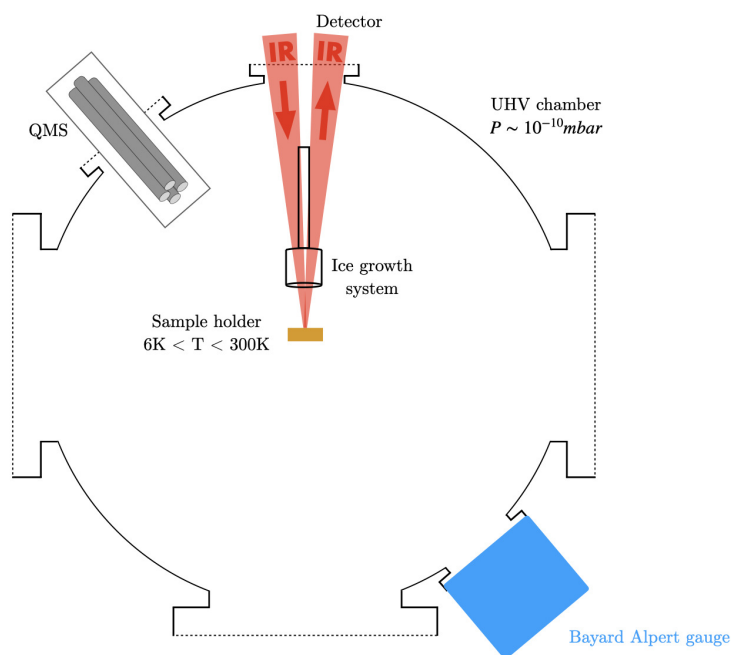


FIGURE VI.2 – Schéma du dispositif COSPINU2 vu de dessus. Grâce au doseur rétractable, l'échantillon produit est sondé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en absorption.

turbomoléculaire est une turbine, à l'intérieure de laquelle plusieurs étages d'ailettes (dont l'inclinaison est alternée à chaque étage) tournent à grande vitesse afin d'assurer la compression du gaz. Les gaz refoulés sont aspirés par une seconde pompe turbomoléculaire (Edwards nEXT 85 D). La combinaison de ces deux systèmes de pompe forme un groupe de pompage qui permet d'atteindre un vide maximal de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar dans COSPINU2 à la température ambiante après un étuvage des parois de la chambre à une température de 100 – 200°C. Cette opération d'étuvage consiste à chauffer les parois pour évacuer les gaz résiduels adsorbés sur les parois (principalement H_2O , CO et CO_2). Afin de maintenir la chaleur en contact avec l'extérieur de la chambre, celle-ci est enveloppée d'aluminium. La pression dans la chambre est lue grâce à une jauge à ionisation Bayard–Alpert (MKS Series 274). Ce type de jauge fonctionne grâce à un filament qui est chauffé et émet des électrons. Les électrons sont attirés vers une grille grâce à une tension positive où ils vont percuter les molécules présentes et les ioniser. Le nombre d'ions collectés par le détecteur est proportionnel à la pression de l'enceinte. Cependant, ces jauges sont calibrées sur l'air ou N_2 . Des facteurs multiplicatifs dépendants du gaz introduit fournis par le constructeur permettent de déterminer la pression réelle de gaz introduite dans la chambre.

Après l'installation du cryostat, la température d'étuvage était limitée à 80°C. Le vide était généralement de 10^{-9} mbar à température ambiante du fait de la répétition d'expériences ou aux remises à l'air. Lorsque le cryostat était en fonctionnement, le cryo-pompage induit permettait d'atteindre $3 \cdot 10^{-10}$ mbar en dessous de 20 K.

VI.1.2 Porte échantillon

A l'extrémité du deuxième étage du cryostat est connecté le porte échantillon, auquel est fixé le substrat en cuivre OFHC poli. Une sonde de température en silicium (Lakeshore DT-670) calibrée par le fabricant entre 1.4 et 325 K permet de mesurer la température du substrat en cuivre. La température du substrat est régulée grâce à un four, correspondant à une résistance chauffante de 50Ω (puissance maximum de 50 W) située à l'arrière de l'échantillon. Le contact thermique est assuré entre le cryostat et le porte échantillon ainsi qu'entre le porte-échantillon et le substrat grâce à un disque d'indium de 0.5 mm d'épaisseur. La figure VI.3 montre pas à pas le montage du porte échantillon à la base du cryostat. Une feuille d'indium de forme carrée est installée entre le porte échantillon et le bloc de cuivre (Figure VI.3 (a) et (b)). Puis, sur le bas du deuxième étage du cryostat (en haut de la figure VI.3 (c)), est déposé un disque d'indium (figure VI.3 (d)) pour ensuite fixer le porte échantillon (figure VI.3 (e)). Sur la figure VI.3 (e), on peut observer la sonde de température à droite du bloc de cuivre ainsi que le raccordement du four placé derrière le substrat (en haut de la figure). L'asservissement en température par le four est assuré grâce à un régulateur Lakeshore 335. La fréquence d'oscillation de la température est de 1.4 Hz, ce qui correspond à la fréquence du compresseur à hélium du cryostat. Pour une température de consigne de 0 K, soit au plus froid du cryostat, la température moyenne est de 5.81 ± 0.12 K (voir figure VI.4 tandis que pour une température de consigne de 10 K, la valeur moyenne est de 10.09 ± 0.64 K (voir figure VI.5).

VI.1.3 Rampe de manipulation des gaz

La préparation des échantillons gazeux est effectuée dans une ligne de gaz en acier inoxydable munie d'un ballon en verre utilisé pour réaliser des mélanges de gaz. L'eau est maintenue sous forme liquide dans des tubes en pyrex tandis que le H_2 provient d'une bouteille de gaz (Air Liquide - 99,9999%) sous haute pression. La rampe de mélange est maintenue sous vide secondaire à une pression de $4 \cdot 10^{-6}$ mbar grâce à un groupe de pompage composé d'une pompe turbomoléculaire (Edwards nEXT 85 D) et d'une pompe à spirale sèche (Edwards nXDS 10ic). Les quantités de gaz d'eau et de H_2 introduites dans la ligne de gaz sont mesurées avec deux jauges capacitives Baratron (MKS-122AA) permettant des mesures précises jusqu'à 10 Torr et 100 Torr (1 Torr = 1.33 mbar).

Pour estimer le nombre de molécules déposées sur la surface de notre échantillon, nous avons mesuré le volume total de la rampe de mélange. Cette rampe est constituée d'une ligne de gaz, d'un ballon et d'ampoules d'eau ultra pure qui ne sont pas représentés sur la figure VI.6. Sur ce schéma, V_1 et P_1 représentent le volume et la pression lorsque le ballon est fermé, $V_1 + V_2$, le volume total de la rampe de mélange, V_2 , le volume du ballon de 1.19 ± 0.01 L et P_2 , la pression totale dans la rampe de mélange lorsque le ballon est ouvert. Nous introduisons une pression partielle de H_2 dans la rampe de mélange avec le ballon fermé et mesurons $P_1 = 406$ Torr. En ouvrant le ballon, nous mesurons $P_2 = 127$ Torr. De la loi des gaz parfait, nous déduisons la formule suivante :

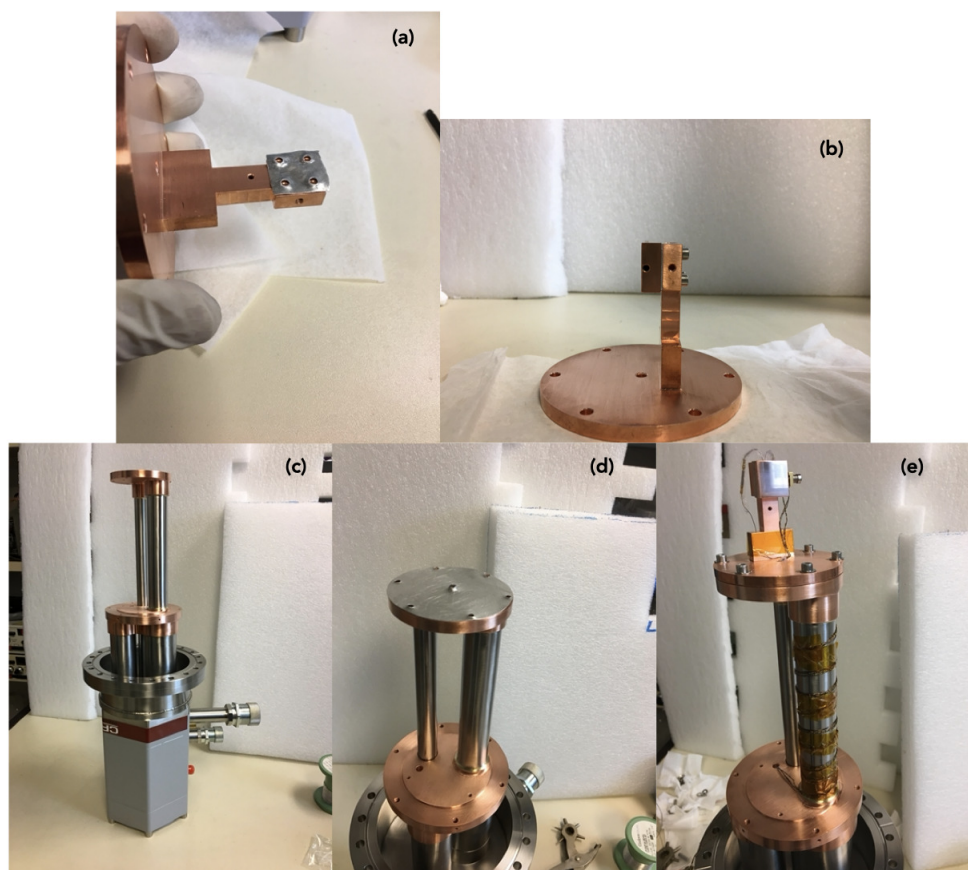


FIGURE VI.3 – Montage du porte-échantillon sur la tête du cryostat. (a) Feuille d'indium installée entre le porte échantillon et le substrat en cuivre pour le contact thermique. (b) Vue de côté du porte échantillon avec le substrat en cuivre. (c) Cryostat Cryomech PT405. (d) Disque d'indium installée entre la tête du cryostat et le porte échantillon pour assurer le contact thermique. (e) Montage du porte échantillon sur la tête du cryostat. La sonde de température reliée au régulateur Lakeshore 335 est à droite du substrat en cuivre. Le four également relié au régulateur Lakeshore 335 est placé derrière le cryostat (fils dépassant du substrat en cuivre en haut de la figure).

$$P_1 V_1 = P_2 (V_1 + V_2) \quad (\text{VI.1})$$

$$\implies V_1 = \frac{V_2}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (\text{VI.2})$$

Nous trouvons $V_1 = 0.54$ L. Le volume total de la rampe de mélange est donc $V_1 + V_2 = 1.73 \pm 0.01$ L.

1 Torr dans la rampe de mélange correspond dans l'approximation des gaz parfaits pour une température de 296 K à une quantité de $0.099 \cdot 10^{-3}$ mol de gaz. Dans la suite, nous nous référerons aux quantités de gaz de la rampe que nous avons introduites dans la chambre en les exprimant en Torr plutôt qu'en mmol.

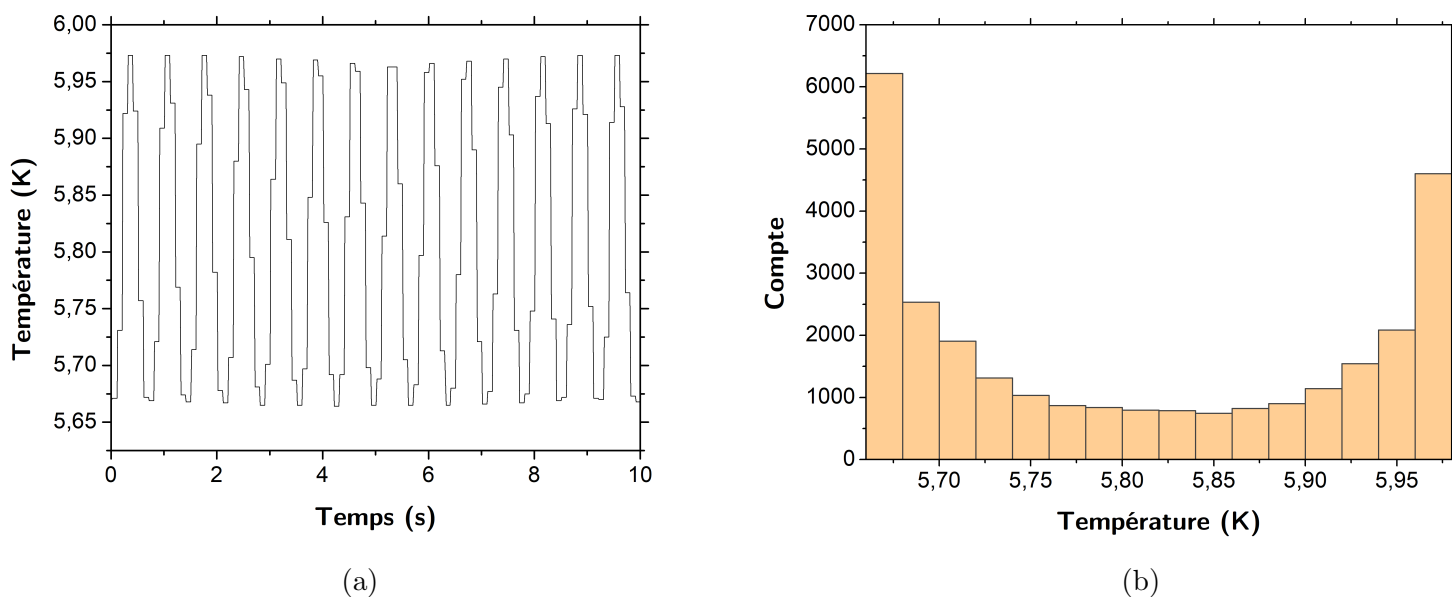


FIGURE VI.4 – Fluctuations de la température au plus froid du cryostat. (a) Oscillations de la température autour de la température au plus froid. La fréquence d’oscillations de 1.4 Hz correspond à la fréquence du compresseur à hélium du cryostat. (b) Distribution de la température au plus froid du cryostat.

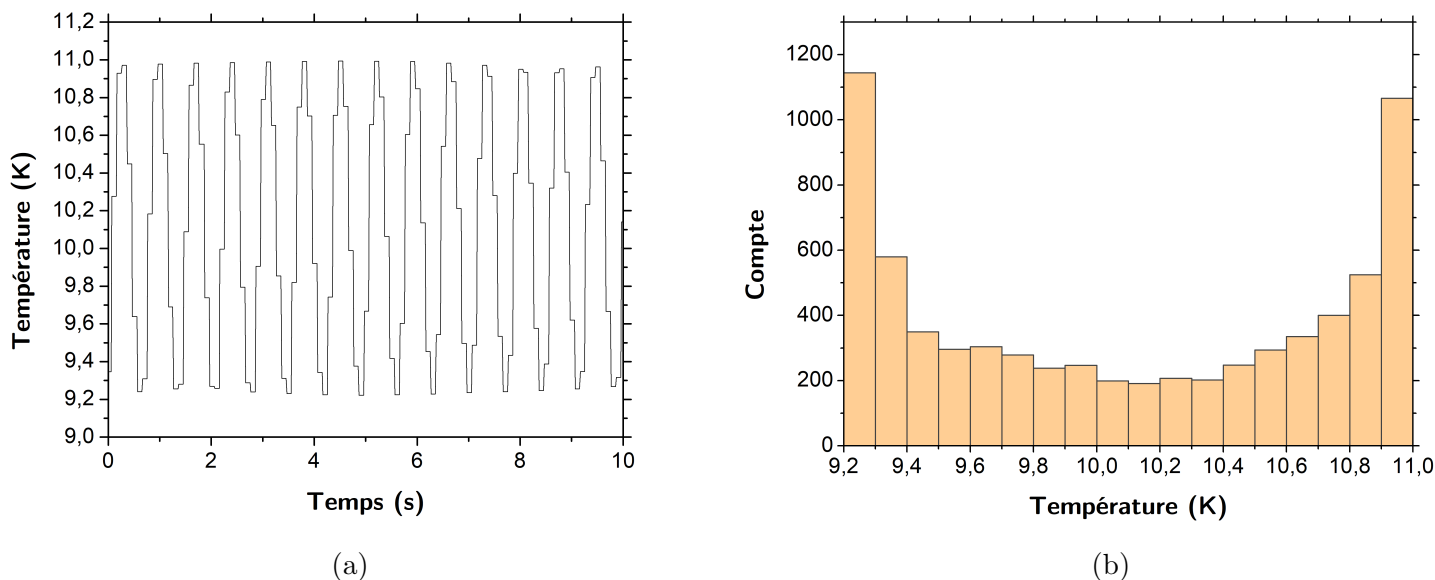


FIGURE VI.5 – Fluctuations de la température à une température de consigne de 10 K. (a) Oscillations de la température autour de la température de consigne à 10 K. La fréquence d’oscillations de 1.4 Hz correspond à la fréquence du compresseur à Hélium du cryostat. (b) Distribution de la température à une température de consigne de 10 K.

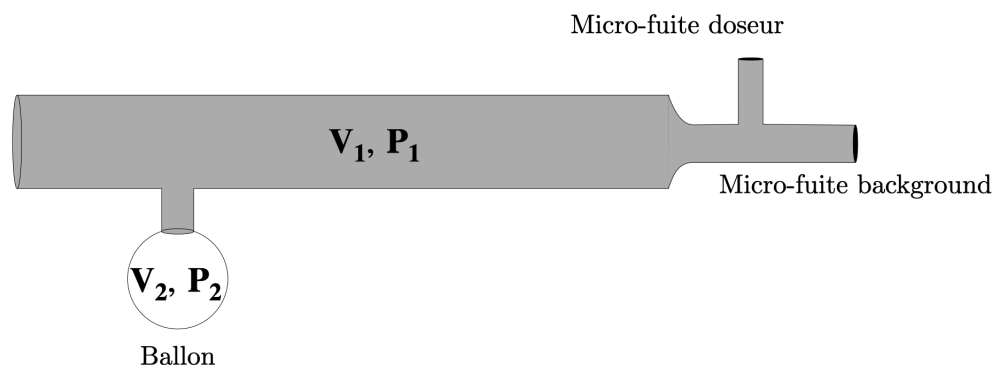


FIGURE VI.6 – Schéma de la rampe de mélange dans COSPINU2. Nous n’avons pas représenté les ampoules d’eau sur ce schéma car elles ne nous servent pas dans le calcul du volume de la rampe de mélange.

VI.1.4 Doseur et vanne micro-fuite *background*

La rampe de mélange est connectée à deux systèmes permettant d’effectuer les dépôts sur le substrat en cuivre. Le premier est une vanne micro-fuite (NEYCO) connectée à une bride (CF35) de la chambre ultravide et injectant les molécules dans l’ensemble de la chambre. Ce type de dépôt est dit en *background*. Le second système est un doseur fabriquée au LERMA, translatable jusqu’en face du substrat en cuivre représenté sur la figure VI.7. Une vanne micro-fuite (Vacgen) libère les molécules de la ligne de gaz dans le doseur. Devant le trou de sortie des molécules est placé une petite plaque déflectrice pour maximiser les collisions entre les molécules sortant de la vanne micro-fuite et ainsi obtenir un dépôt homogène à la surface du substrat.

VI.1.5 Spectromètre de masse à quadrupole

Un QMS est un instrument permettant de ioniser les atomes et molécules puis de trier ces ions produits selon la valeur de leur rapport masse/charge avant d’être détectés. Il est composé d’une source d’ionisation représentée sur les figures VI.8a et VI.8b, d’un filtre de masse constitué de quatre tiges métalliques parallèles dont la disposition est représentée sur la figure VI.8c et d’un détecteur (Channeltron).

VI.1.5.1 La source d’ions

L’ionisation des ions représentée sur la figure VI.8b est un mécanisme par lequel des électrons très excités émis par un filament chaud entrent en collisions avec les atomes et les molécules. Ces ions chargés positivement sont ensuite attirés vers le filtre de masse par des champs électrostatiques. La tension du répulseur (Repeller) est le potentiel négatif appliqué à la cage extérieure de la source d’ions. Cette tension est utilisée pour améliorer la sensibilité de la source d’ions en maintenant la grande majorité des électrons émergents des filaments dans la chambre d’ionisation. La tension de la source est le potentiel positif

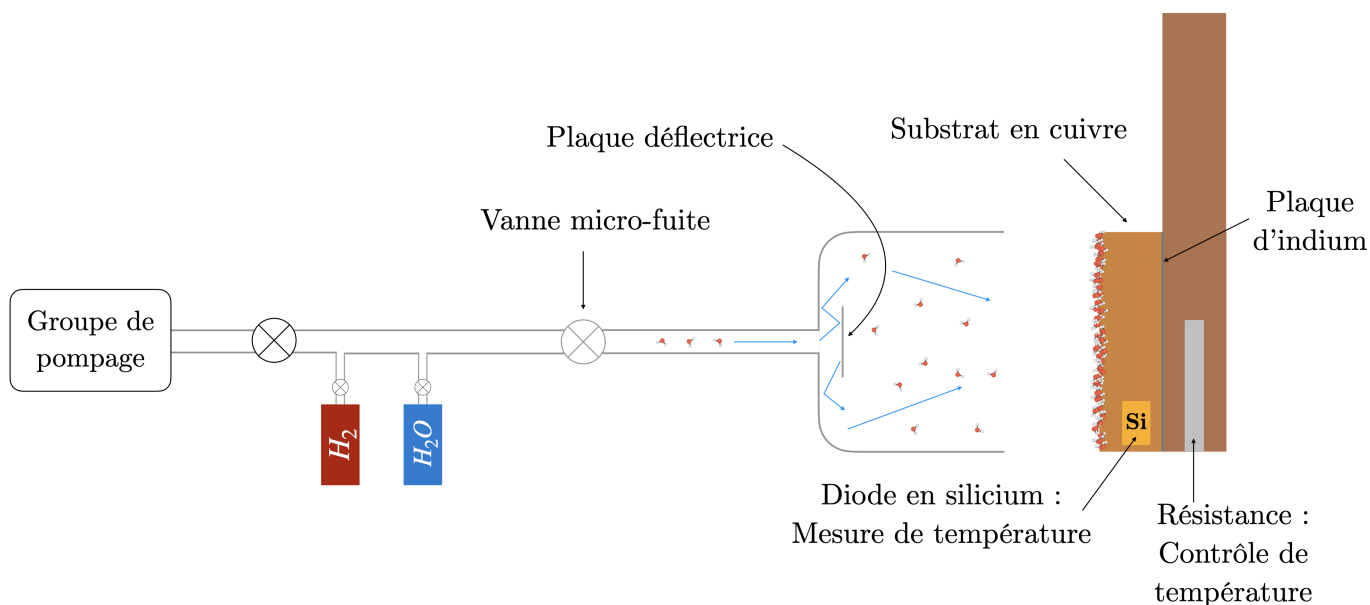


FIGURE VI.7 – Système de dosage du dispositif COSPINU2.

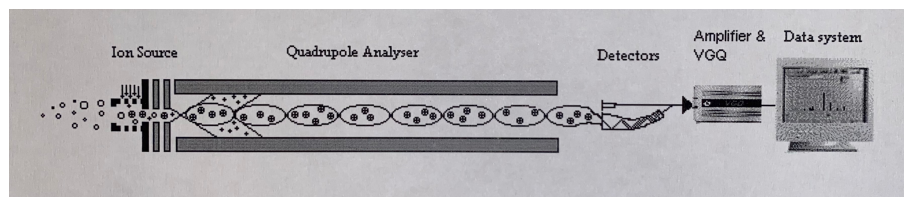
appliqué à la cage entourant la chambre d'ionisation et qui a pour rôle d'attirer les électrons émergents des filaments dans la chambre d'ionisation, et de dévier les ions positifs créés hors de la chambre d'ionisation vers la plaque de focalisation. La tension de focalisation est le potentiel négatif appliqué à la plaque inférieure de la source d'ions. Cette plaque est construite de façon à avoir un trou au milieu. Les tensions créent un potentiel d'extraction, attirant les ions chargés positivement de la chambre d'ionisation à travers le quadrupole avec suffisamment d'énergie cinétique pour qu'ils parviennent au détecteur.

VI.1.5.2 Filtre de masse

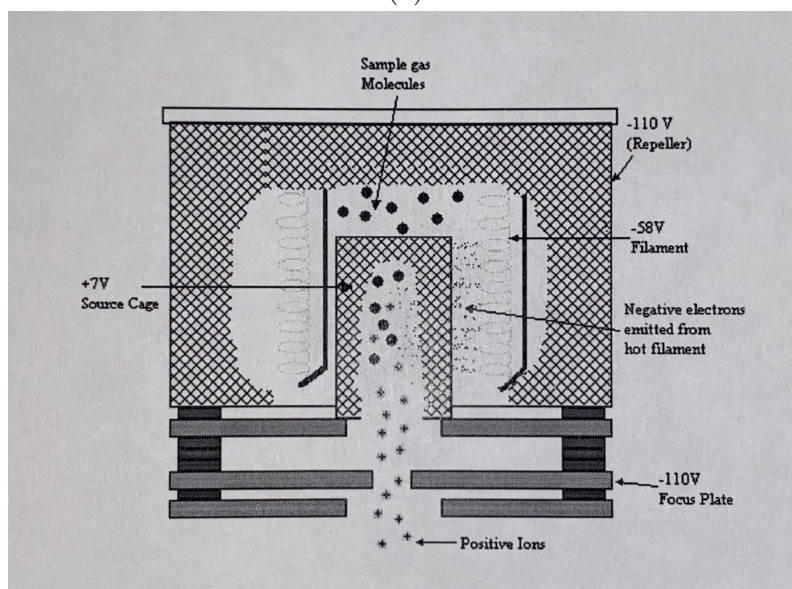
Sur deux tiges opposées est appliqué un potentiel de la forme $(U + V\cos(\omega t))$ tandis que sur les deux autres, un potentiel $-(U + V\cos(\omega t))$ est appliqué, où U est une tension continue et $V\cos(\omega t)$ une tension alternative. Ces tensions affectent les trajectoires des ions qui se déplacent entre les quatre tiges. Pour des tensions U et $V\cos(\omega t)$ données, seuls les ions d'un certain rapport masse/charge ont une trajectoire résonnante et sont détectés (en rouge sur la figure VI.8c) alors que tous les autres ont une trajectoire non résonnante et sont rejetés (en bleu). Deux méthodes existent pour obtenir un spectre de masse :

- faire varier la fréquence ω en maintenant les tensions U et V constantes
- faire varier U et V avec U/V fixé pour une fréquence ω constante

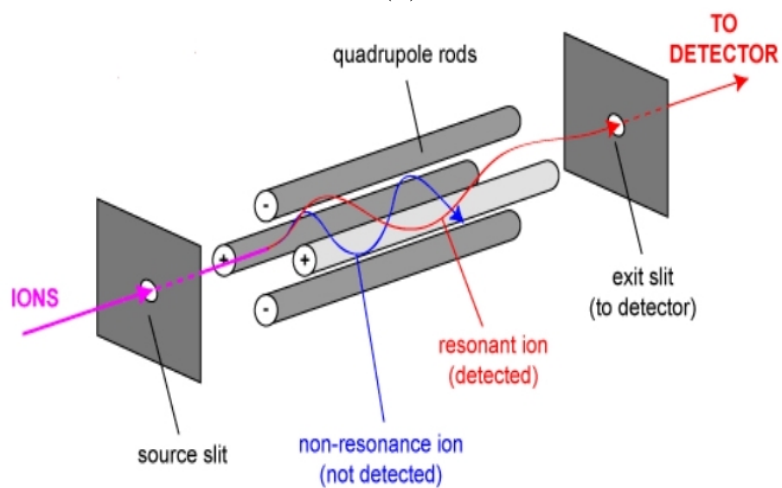
C'est la deuxième méthode qui est utilisée pour notre QMS. Les ions avec un faible rapport masse/charge suivent la composante alternative du champ. Dans la direction Ox , ceux-ci restent en phase avec l'entraînement radio-fréquence, gagnent de l'énergie du champ et



(a)



(b)



(c)

FIGURE VI.8 – Schéma du spectromètre de masse à quadrupole (QMS) utilisé dans COSPINU2. (a) Différentes parties composant le QMS. (b) Schéma de la source d'ionisation du QMS. (c) Disposition des tiges métalliques du QMS. Schémas extraits du manuel d'utilisation du QMS et du Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS - Orléans.

oscillent avec une amplitude de plus en plus grande jusqu'à ce qu'ils soient déchargés lors du contact avec une tige métallique. Cette direction agit comme un filtre de masse passe-haut où seuls les ions ayant un haut rapport masse/charge seront détectés. A l'inverse, dans la direction Oy , les ions lourds sont instables en raison de l'effet de défocalisation de la composante continue du champ. Toutefois certains ions plus légers peuvent être maintenus sur une trajectoire stable par la composante alternative du champ à condition que son intensité soit suffisamment élevée pour corriger la trajectoire dont l'amplitude augmente. La direction y agit comme un filtre de masse passe-bas. En ajustant le rapport du courant continu sur la fréquence DC/RF, les deux directions fournissent un filtre de masse qui peut résoudre individuellement les masses atomiques.

VI.1.5.3 Détecteur

Dès que les ions ont parcouru toute la longueur du filtre de masse, ceux-ci sont collectés. Pour les grandes quantités de molécules, on peut utiliser un détecteur à plaque de Faraday, créant un courant d'ions positifs vers un collecteur. Ce courant est ensuite amplifié et convertit numériquement en une valeur de flux de courant. L'amplitude du courant collecté est proportionnelle au nombre d'ions émergeant du filtre de masse et donc au nombre d'atomes ou de molécules présents dans la source d'ions. Pour détecter de très faibles courants, comme dans notre cas, un SEM⁴ de type *Channeltron* est utilisé. Ce multiplicateur est essentiellement un tube en verre courbé recouvert d'un matériau spécial avec des contacts électriques à chaque extrémité et est légèrement décalé par rapport à la trajectoire des ions sortant du filtre de masse. Si une grande tension négative est appliquée à son ouverture, lors de l'impact d'un ion positif, une cascade d'électrons est produite. Ces électrons sont ensuite repoussés de l'ouverture vers la plaque de Faraday reliée à la terre. Chaque électron impacte plusieurs fois la surface, produisant une cascade d'électrons le long du multiplicateur pour chaque impact d'ion original. Une fois les électrons collectés, le signal aura augmenté généralement d'un facteur 10 000. Le courant est toujours ensuite amplifié électriquement.

VI.1.6 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Une fois la glace d'eau produite et le dépôt de H_2 effectué, l'échantillon est sondé en absorption par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR⁵) avec un spectromètre Bruker IFS 125 HR. Ce spectromètre est constitué d'une source infrarouge (global⁶ chauffé par effet Joule), d'un interféromètre de Michelson et d'un détecteur MCT⁷. Le global émet un rayonnement de corps noir dans l'infrarouge moyen envoyé vers un interféromètre de Michelson réglé en lame d'air. L'intensité du rayonnement est divisé en deux par une séparatrice en KBr recouverte d'un dépôt très fin de Germanium qui trans-

4. Secondary Electron Multiplier

5. Fourier Transform InfraRed spectrometer

6. Barreau de carbure de silicium

7. Mercure-Cadmium-Tellure

met une partie du signal sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile. Après réflexion sur les deux miroirs, les deux faisceaux sont recombinaés de manière cohérente au niveau de la séparatrice donnant lieu à des interférences et envoyés vers l'échantillon. L'intensité lumineuse des franges d'interférences en fonction de la différence de marche, *i.e.* la position du miroir mobile, est ensuite enregistrée par le détecteur et constitue un interférogramme. L'enregistrement de l'interférogramme prend en compte la fonction de transfert de l'ensemble de l'instrument et de l'échantillon. Une fonction d'apodisation peut être utilisée pour améliorer la résolution spectrale. La transformée de Fourier de l'interférogramme permet d'obtenir l'intensité spectrale dans l'espace des fréquences. Pour obtenir l'absorbance de l'échantillon, il faut au préalable réaliser un spectre de référence qui est obtenu après réflexion sur le cuivre du substrat avant dépôt de la glace. L'absorbance de l'échantillon est ensuite définie par $A(\sigma) = -\log(I(\sigma)/I_0(\sigma))$ où $I(\sigma)$ est l'intensité après avoir produit l'échantillon de glace, $I_0(\sigma)$, l'intensité réfléchie sans échantillon de glace et σ , le nombre d'ondes.

La longueur de déplacement maximal du miroir mobile définit la résolution du spectre. Pour un déplacement maximal de $L = \delta^{max}/2 = 1.86$ m où δ^{max} est la différence de marche maximale, la résolution maximale définie par le fabricant est $0.9/\delta^{max} = 0.0024$ cm⁻¹. Un laser He-Ne (SIOS SL-04) stabilisé en fréquence permet de déterminer exactement la différence de marche. La résolution utilisée pour mesurer la conversion de spin nucléaire de H₂ sur des glaces d'eau est fixée à 0.5 cm⁻¹ compte tenu de la largeur des raies d'environ 5 cm⁻¹. Le déplacement du miroir mobile n'est que de 0.9 cm au maximum.

Le spectromètre est maintenu sous vide secondaire à $4 \cdot 10^{-5}$ mbar grâce à un groupe de pompage composé de deux pompes turbomoléculaires (Edwards nEXT 240D), ce qui permet de s'affranchir de l'absorption de molécules comme H₂O et CO₂ présentes dans l'air. Le détecteur MCT est refroidi à l'azote liquide automatiquement toutes les quinze heures (NOHROF 608) afin d'effectuer des spectres tout au long de la conversion de spin nucléaire pouvant durer plusieurs jours. Un diaphragme ($\phi = 0.5$ mm - 12.5 mm) permet de contrôler l'intensité du signal lumineux. Le diamètre est choisi afin de ne pas saturer le détecteur et d'avoir le meilleur rapport signal sur bruit tout en ne limitant pas la résolution. Le diamètre choisi pour les expériences est $\phi = 0.8$ mm. Un spectre correspond à l'accumulation d'un nombre défini d'allers-retours du miroir mobile. Pour nos expériences, un nombre de 300 scans a été adopté. La figure VI.9 représente un spectre d'absorbance IR de H₂O enregistré avec ces paramètres à 10 K.

VI.2 Caractérisation des épaisseurs de glace

La caractérisation des glaces déposées avec le doseur s'est faite en trois temps. Dans un premier temps, nous avons réalisé des courbes d'étalonnage entre le courant mesuré par le QMS pour les masses d'intérêt (typiquement 2, 18, 32 amu) et la pression partielle de molécules (H₂, H₂O et O₂) introduites dans la chambre, lue par la jauge Bayard-Alpert. Dans un deuxième temps, nous avons déposé des molécules d'eau en configuration *background*, technique qui consiste à injecter un flux de molécules dans la totalité

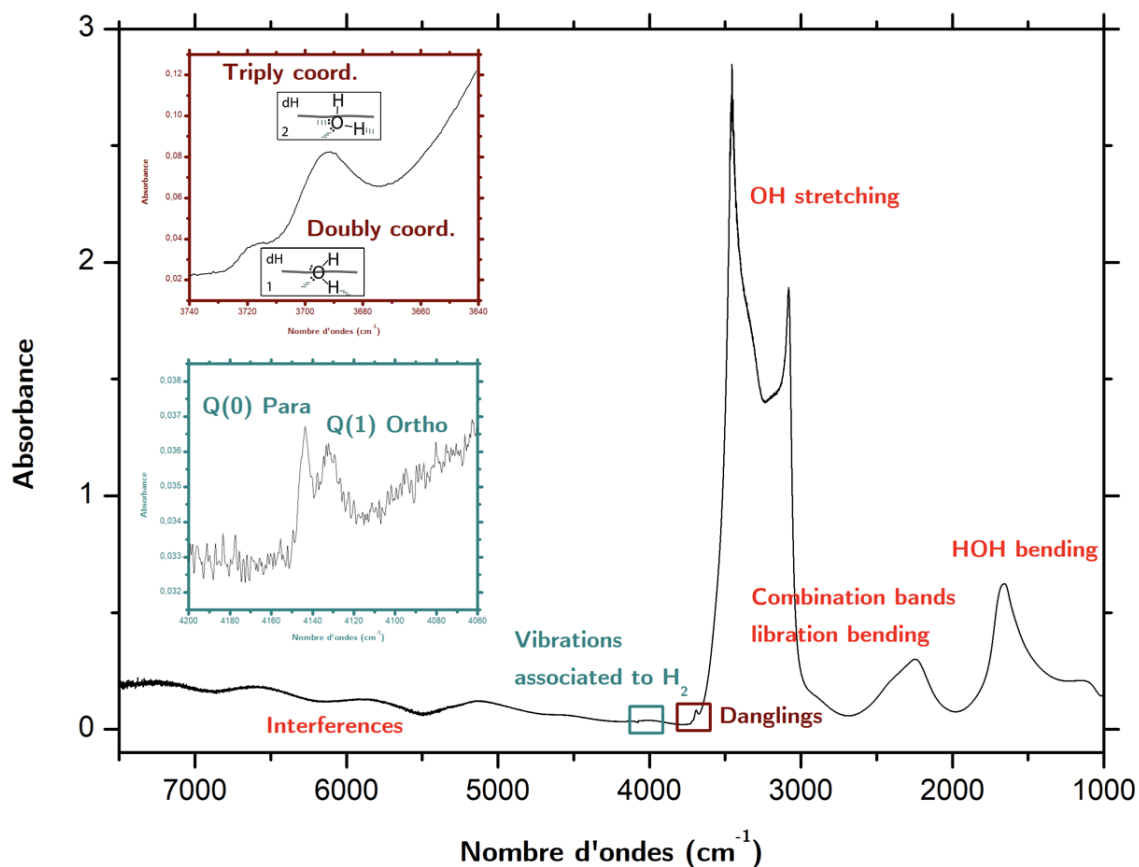


FIGURE VI.9 – Spectre IR d’une conversion de spin nucléaire de H₂ à 6 K pour une glace de H₂O de 5.5 μm d’épaisseur et 0.04 Torr de H₂. Ce spectre a été enregistré avec une résolution de 0.5 cm⁻¹, 300 scans et un diaphragme $\phi = 0.8$ mm. Les différentes bandes de vibration de H₂O sont étiquetées ainsi que la vibration de H₂. Les schémas représentant les liaisons pendantes de H₂O sont extraits de [Noble et al. \(2014\)](#).

de la chambre ultravide grâce à une vanne micro-fuite. Par un calcul de cinétique des gaz, le nombre de couches déposées sur la surface froide appelée Monolayer (ML), où $1 \text{ ML} = 10^{15} \text{ molécules cm}^{-2}$ (Chehrouri et al., 2011; Amiaud et al., 2015) nous sert de référence. Dans la suite, nous utiliserons le terme monocouche ML pour monolayer équivalent. Les ML sont un indicateur de la colonne densité.

Pour chaque glace de H_2O déposée, un spectre IR est réalisé. Plusieurs références d'épaisseurs de glace déposées en *background* sont réalisées. Puis, dans un troisième temps, nous avons déposé des glaces grâce au doseur. En comparant les spectres IR des glaces déposées avec le doseur à celles déposées en configuration *background*, nous avons pu trouver les conditions nécessaires pour obtenir le nombre de ML déposé sur la surface avec le doseur. La concordance entre les dépôts avec le doseur et en *background* a été envisagé de deux façons différentes :

- comparer les spectres infrarouges des dépôts en *background* et doseur,
- grâce à la désorption thermique programmée (TPD⁸) qui permet de mesurer avec le QMS le flux de molécules désorbées en phase gazeuse pendant une rampe en température T linéaire en fonction du temps. Le flux de molécules éjectées dans la phase gazeuse pour une surface à la température T peut être exprimé en utilisant l'équation de Polanyi-Wigner (Redhead, 1962) : $\Phi_{des} = -\frac{dn_{ads}}{dt} = A n_{ads}^N(t) e^{-\frac{E_{ads}}{kT}}$ où n_{ads} est le nombre de molécules adsorbées à t , E_{ads} , l'énergie d'adsorption, N , l'ordre cinétique de désorption et A un facteur pré-exponentiel.

Nous allons voir que les signaux de TPD ne sont pas exploitables pour la caractérisation des épaisseurs de glace de H_2O mais nous renseignent sur la quantité de molécules déposée sur les zones froides du substrat et les surfaces avoisinantes.

VI.2.1 Relation entre le signal du QMS et la jauge de pression Bayard-Alpert

La configuration expérimentale dans les premières phases de développement de l'expérience ne nous permettait pas d'avoir à la fois accès à la pression mesurée dans la chambre par la jauge Bayard-Alpert et au courant mesuré par le QMS. Ainsi, pour effectuer les dépôts futurs en *background* et avec le doseur, nous devons obtenir la relation entre le signal du QMS et la pression pour les différentes molécules que nous allons étudier.

Pour une molécule donnée, ici H_2O , nous avons injecté une pression partielle de gaz dans la chambre à température ambiante (lue grâce à la jauge Bayard-Alpert) puis après avoir éteint le filament de celle-ci, nous avons mesuré le courant de masse correspondant avec le QMS. La jauge Bayard-Alpert étant calibrée sur l'air ou N_2 , sa sensibilité dépend du gaz introduit dans la chambre. La pression lue par la jauge est de la forme :

$$P_{BA} = P_{gaz} \cdot c_{gaz} \tag{VI.3}$$

8. Temperature Programmed Desorption

TABLE VI.1 – Sensibilités relatives de la jauge pour différents gaz.

Type de gaz	Sensibilité moyenne
He	0.18
Ne	0.30
D ₂	0.35
H ₂	0.46
N ₂	1
Air	1
O ₂	1.01
CO	1.05
H ₂ O	1.12
NO	1.16
Ar	1.29
CO ₂	1.42
Kr	1.94
SF ₆	2.50
Xe	2.87
Hg	3.64

où c_{gaz} est la sensibilité relative pour les différents gaz. La pression partielle réelle de gaz introduite dans la chambre est alors :

$$P_{gaz} = \frac{P_{BA}}{c_{gaz}} \quad (\text{VI.4})$$

La table VI.1 fournie par le fabricant donne les sensibilités relatives (c_{gaz}) pour différents gaz afin de connaître la pression partielle réelle de gaz introduite dans la chambre. La courbe VI.10 montre l'évolution du courant de la masse 18 amu sur le QMS en fonction la pression partielle réelle de gaz introduit pour H₂O. Le coefficient trouvé par ajustement linéaire est $\chi_{H_2O} = (4.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ A Pa}^{-1}$.

VI.2.2 Dépôts de H₂O en *background*

Les glaces déposées sur le substrat sont amorphes (ASW : Amorphous Solid Water) et préparées dans des conditions variées. Ce type de glace est le plus présent dans le milieu interstellaire et a la particularité de ne pas avoir de réseau cristallin bien défini. En laboratoire, on dénote deux grand types de glaces amorphes : les glaces amorphes poreuse (Amorphous Solid Water Porous : ASWP dans la suite) et les glaces amorphes compactes (Amorphous Solid Water Compact : ASWC). Une glace déposée à 120 K sera amorphe compacte tandis qu'une glace déposée à 6 ou 10 K sera poreuse. Les ASWP présentent une structure où les séries de cavités et tunnels représentent une interface

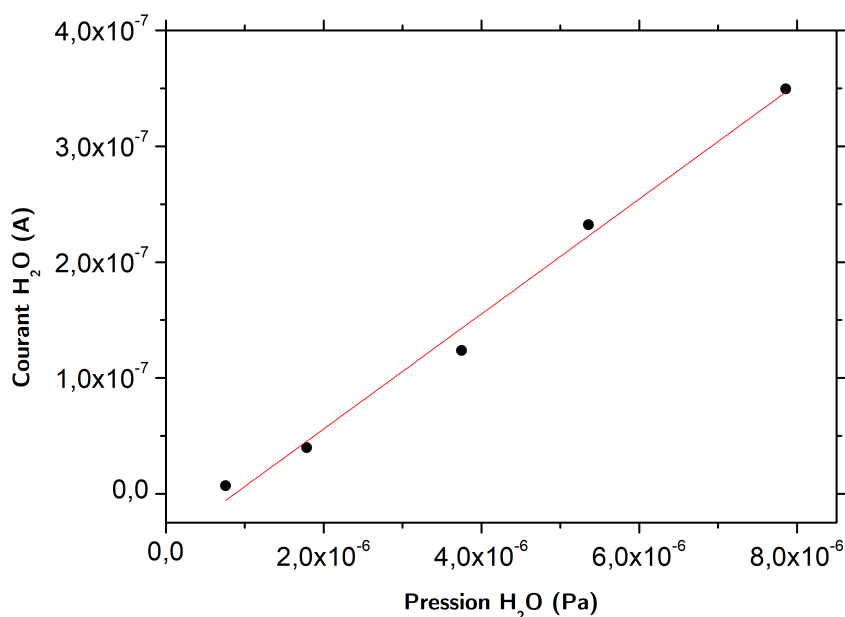


FIGURE VI.10 – Evolution du courant mesuré pour la masse 18 amu par le QMS et la pression réelle de H₂O introduite dans la chambre à 296 K. Le coefficient d'étalonnage obtenu est $\chi_{H_2O} = (4.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ A Pa}^{-1}$. Pour l'eau, la sensibilité relative de la jauge est $c_{gaz} = 1.12$. L'ajustement linéaire est tracé en rouge.

solide-gaz intéressante pour les réactions chimiques.

Afin de caractériser les épaisseurs de glace avec le doseur, nous avons besoin de plusieurs références d'épaisseurs de glace déposées en *background*. Une monocouche d'eau représente 10^{15} molécules cm^{-2} et une monocouche de H₂, 10^{16} molécules cm^{-2} . Le tableau VI.2 donne les temps nécessaires pour déposer 1 ML de H₂ en *background* à une pression donnée. Pour les glaces de H₂O, il suffit de diviser par dix le temps. Par exemple, à 10^{-4} Pa, il faut 4.3 s pour faire 1 ML de H₂O sur la surface. On peut donc exprimer le nombre de ML comme

$$\text{Nombre ML} = \int_0^\tau \frac{P dt}{4.3 \cdot 10^{-4}} = \int_0^\tau \frac{P dt}{\xi_{H_2O}^{\text{bck}}} \quad (\text{VI.5})$$

où τ est la durée de la dose, P la pression en mbar et $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s ML}^{-1}$ le coefficient de dose en *background* appelé $\xi_{H_2O}^{\text{bck}}$. Grâce à ce coefficient et au coefficient χ_{H_2O} , Pascal Jeseck (Ingénieur de recherche au LERMA) a créé un programme nous permettant de déterminer le nombre de ML déposé en temps réel à partir du signal du QMS. C'est ce même coefficient que nous voulons trouver *in fine* pour le doseur. Le doseur a pour but de limiter la pollution de la chambre ultravide durant les différents dépôts de glace.

Le taux de déposition en *background* $\xi_{H_2O}^{\text{bck}}$ dépend du coefficient de collage de la molécule. Dans le cas de l'eau, on peut estimer que coefficient de collage est proche de 1 entre 6 et 120 K. La puissance de refroidissement du cryostat est telle que le four ne

TABLE VI.2 – Temps nécessaire en minutes pour déposer une monocouche de H_2 en *background* à une pression donnée (exprimée en Pa). Pour 10^{-4} Pa, le temps d'exposition est donné en secondes.

P(Pa)	1013	1	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
Monocouche	0	0	43s	7	70	700	7000

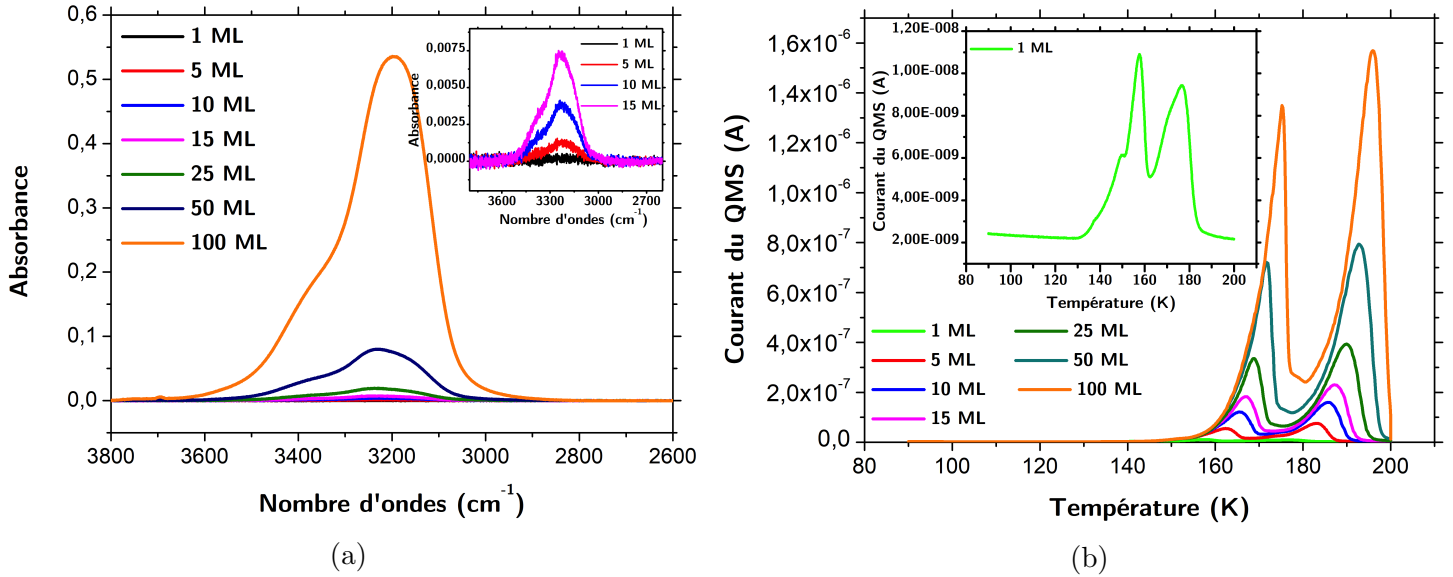


FIGURE VI.11 – Spectres IR du stretching OH de l'eau et TPD pour différents dépôts de glaces de ASWC à 90 K. (a) Spectres IR du stretching OH de l'eau des différents dépôts de glace de ASWC déposés en *background* à 90 K. L'encadré en haut à droite est un zoom des dépôts de 1, 5, 10 et 15 ML. (b) TPD des différentes glaces de H_2O déposées en *background* à 90 K. Les TPD sont réalisées de 90 à 200 K avec une rampe de chauffage de 4 K/min.

permet pas d'assurer des rampes en température linéaires plus rapide que 4K/min jusqu'à 200 K. Afin de limiter la durée des TPD, nous avons fait le choix de calibrer notre dispositif à partir de glaces déposées à 90 K. Pour chaque dépôt, un spectre IR et une TPD sont réalisés. La TPD est effectuée de 90 à 200 K avec une rampe de chauffage de 4 K/min. La figure VI.11a présente les spectres IR pour les différents dépôts de glace (exprimées en ML) en *background* à 90 K et la figure VI.11b, les TPD de ces différents dépôts. Deux pics de désorption sont observés, le premier entre 150 et 175 K selon l'épaisseur de glace et le deuxième entre 177 et 195 K. Le premier pic correspond aux molécules désorbées de la surface à la température du substrat tandis que le deuxième pic correspond aux molécules désorbées de toutes les autres régions froides autour du substrat et du doigt froid du cryostat.

VI.2.3 Dépôts de H₂O avec le doseur

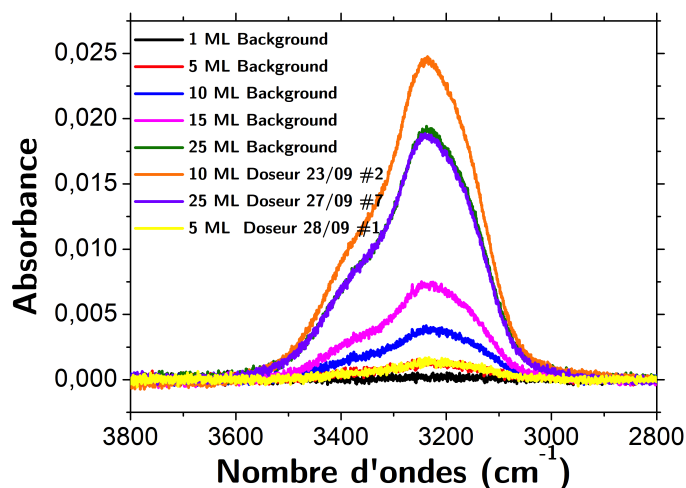
Dans un deuxième temps, nous avons effectué des dépôts avec le doseur sans connaître le coefficient en Pa s ML⁻¹, $\xi_{H_2O}^{doseur}$. En comparant les spectres IR des glaces déposées avec le doseur avec celles déposées en *background*, puis les intégrales des signaux de dose, nous avons été en mesure d'estimer le nombre de ML déposé sur la surface. Pour définir le nombre de ML supposé déposé sur le substrat, nous avons mesuré, grâce au QMS, le courant de fuite des molécules s'échappant sur les côtés du doseur rapproché de la surface du substrat froid. En calculant l'intégrale en temps réel avec les facteurs χ_{H_2O} et $\xi_{H_2O}^{doseur}$ grâce à la formule (VI.5), nous avons pu déterminer un nombre de ML supposé déposé sur la surface avec le doseur, bien qu'il faille réajuster ce coefficient au fur et à mesure des dépôts. Les figures VI.12a , VI.12b et VI.12c représentent les différentes quantités de monocouches de glace espérées avec le doseur, comparées aux spectres de références en *background* pour différents coefficients, $\xi_{H_2O}^{doseur}$. Sur la figure VI.12a, on remarque que les spectres des glaces de 5 ML déposées avec le doseur (en jaune) et en *background* (en rouge) se superposent, tout comme les spectres pour un dépôt de 25 ML avec le doseur (en violet) et en *background* (en vert). Sur la figure VI.12b, le spectre de 50 ML déposées avec le doseur en jaune (27/09 #2), est légèrement moins intense que le spectre déposé en *background*, en noir. Sur la figure VI.12c, on constate qu'aucun des dépôts attendus réalisés avec le doseur correspond à celui de 100 ML en *background*. Les trois spectres des glaces de 5, 25 et 50 ML déposées avec le doseur et correspondant aux spectres des glaces en *background* seront nos références pour trouver le coefficient $\xi_{H_2O}^{doseur}$. Nous représentons ces trois spectres et leurs spectres correspondant aux dépôts en *background* sur la figure VI.13.

Le logiciel utilisé pour faire les doses en *background* ou avec le doseur calcule le nombre exact de ML déposé une fois la vanne micro-fuite fermée. On notera que pour le moment, l'information sur le nombre de ML déposé en doseur n'est pas exploitable car on cherche à trouver la valeur exacte de ce coefficient. Afin de trouver le coefficient $\xi_{H_2O}^{doseur}$ en Pa s ML⁻¹, nous avons tracé l'intégrale du signal des doses de 5, 25 et 50 ML déposées avec le doseur, en fonction du nombre de ML correspondant aux dépôts en *background*, voir figure VI.14. L'ajustement linéaire de cette droite nous donne un coefficient $\alpha_{H_2O}^{doseur}$ en A s ML⁻¹. Ainsi le coefficient $\xi_{H_2O}^{doseur}$ vaut simplement :

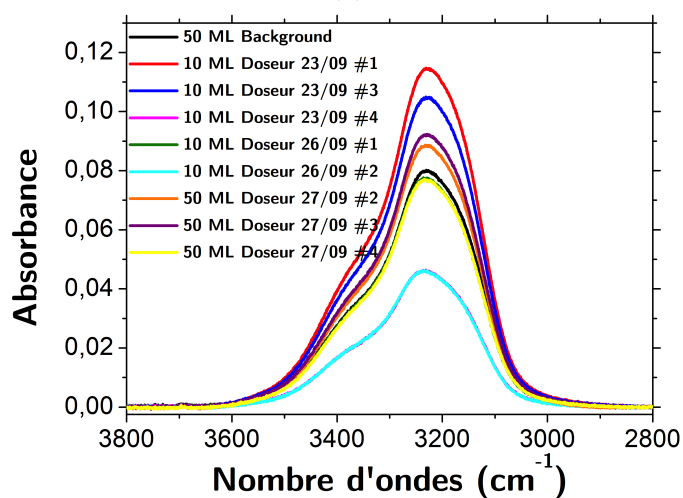
$$\xi_{H_2O}^{doseur} = \frac{\alpha_{H_2O}^{doseur}}{\chi_{H_2O}} \quad (VI.6)$$

$\alpha_{H_2O}^{doseur} = (3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9}$ A s ML⁻¹ donc nous trouvons $\xi_{H_2O}^{doseur} = (7.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-8}$ Pa s ML⁻¹.

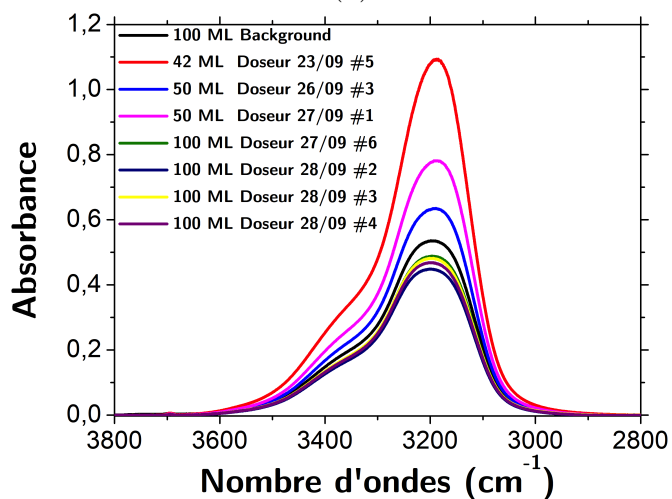
Comparons à présent les TPD des glaces de 5, 25 et 50 ML déposées en *background* et avec le doseur, voir figure VI.15. Un détail marquant apparaît de suite sur cette figure. Les TPD des glaces déposées en *background* présentent deux pics de désorption tandis que celle des glaces déposées avec le doseur un seul. Cela confirme que le deuxième pic



(a)



(b)



(c)

FIGURE VI.12 – Spectres IR du stretching OH de l'eau des glaces de ASWC déposées à 90 K en *background* et des quantités de monocouches de glaces espérées avec le doseur. Le nombre de ML indiqué pour les spectres avec le doseur est celui visé. Le # indique le numéro de la dose de la journée. (a) Spectres IR jusqu'à 25 ML. (b) Spectres IR jusqu'à 50 ML. (c) Spectres IR jusqu'à 100 ML

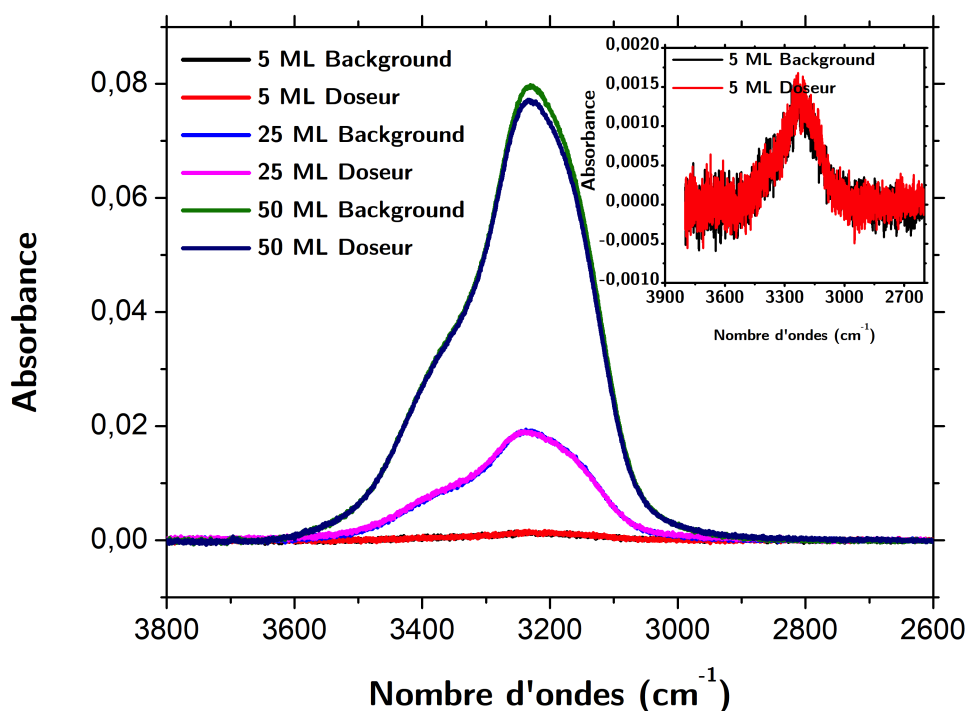


FIGURE VI.13 – Spectres IR du stretching OH de H₂O des glaces de ASWC de 5, 25 et 50 ML déposées avec le doseur à 90 K et correspondant aux spectres de références des glaces déposées en *background*.

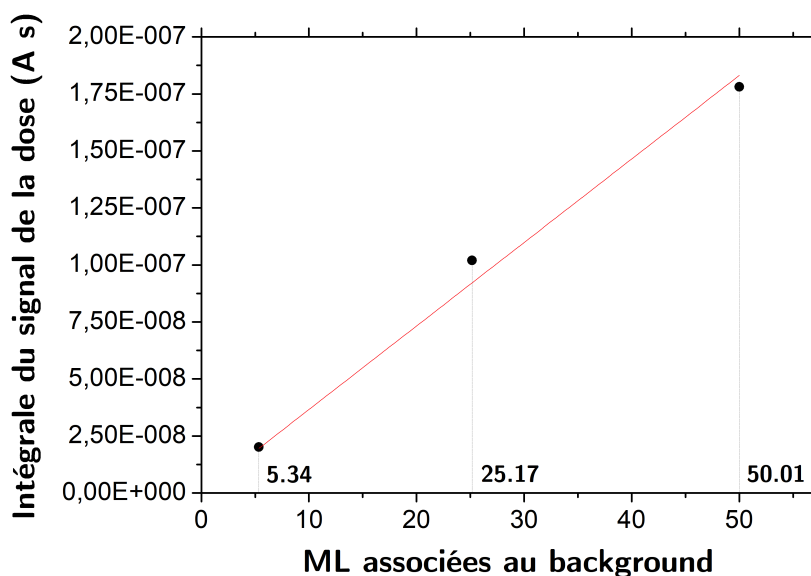


FIGURE VI.14 – Intégrale du signal de dose des glaces de ASWC déposées avec le doseur à 90 K dont les spectres IR correspondent aux glaces déposées en *background* en fonction du nombre de ML réel déposé en *background*. L'ajustement linéaire est indiqué en trait rouge. Le coefficient directeur trouvé est $\alpha_{H_2O}^{doseur} = (3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-9} \text{ A s ML}^{-1}$

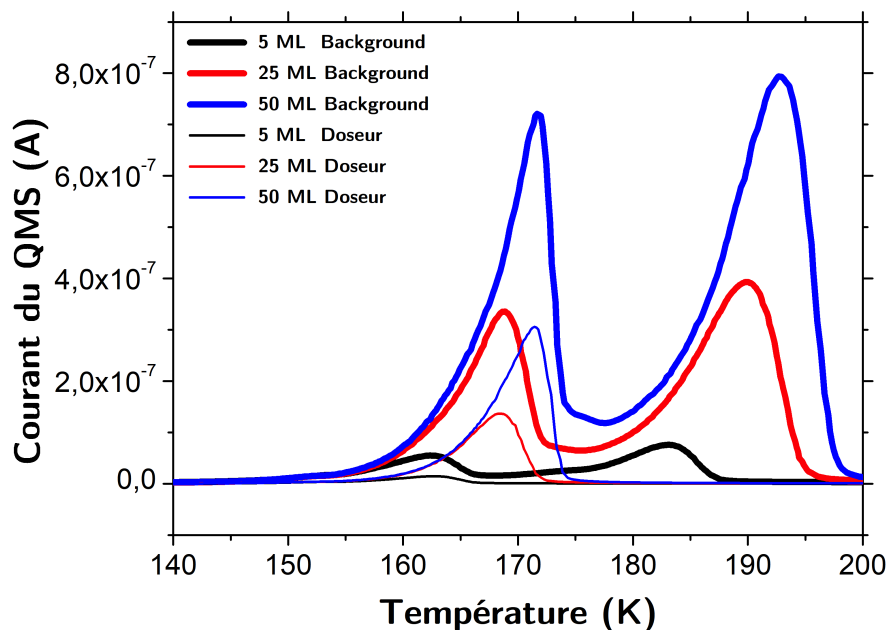


FIGURE VI.15 – TPD des glaces de ASWC de 5, 25 et 50 ML déposées en *background* et avec le doseur à 90 K pour lesquelles les spectres IR sont superposables. Le trait en gras indique les TPD des glaces déposées en *background* et le trait fin, les TPD des glaces déposées avec le doseur.

correspond bien à la désorption des molécules adsorbées sur toutes les régions froides autour du substrat. Le décalage en température est dû au fait que la température est mesurée sur le porte échantillon. Ces molécules désorbent de zones réchauffées plus tard par la résistance chauffante, elle même proche du porte échantillon. On constate également que les intensités du premier pic de désorption pour les glaces déposées en *background* et avec le doseur sont différentes. La figure VI.16 représente les intégrales des TPD des glaces déposées en *background* et avec le doseur en fonction du nombre de ML. Le nombre de ML réel déposé avec le doseur est calculé grâce aux coefficients χ_{H_2O} et $\xi_{H_2O}^{\text{doseur}}$ par la relation

$$\text{Nombre ML réel déposé en doseur} = \frac{\text{Intégrale dose (A s)}}{\chi_{H_2O}(\text{A Pa}^{-1}) \cdot \xi_{H_2O}^{\text{doseur}}(\text{Pa s ML}^{-1})} \quad (\text{VI.7})$$

L'intégrale du signal de TPD est proportionnel au nombre de molécules adsorbées sur la surface en cuivre et les régions froides autour. Par un ajustement linéaire, nous trouvons les coefficients directeurs des courbes VI.16a et VI.16b. Le rapport du coefficient des glaces déposées en *background* sur celui des glaces déposées en doseur nous donne une valeur de 2.2 ± 0.2 . Cela signifie que les molécules détectées par le QMS au moment de la TPD après un dépôt en *background* sont les molécules adsorbées sur le substrat mais aussi sur une zone froide alentour (d'une surface d'environ 1.2 fois la surface "utile" du substrat) tandis qu'avec le doseur, la majorité des molécules sont adsorbées sur la surface "utile" du substrat (environ 4 cm^2).

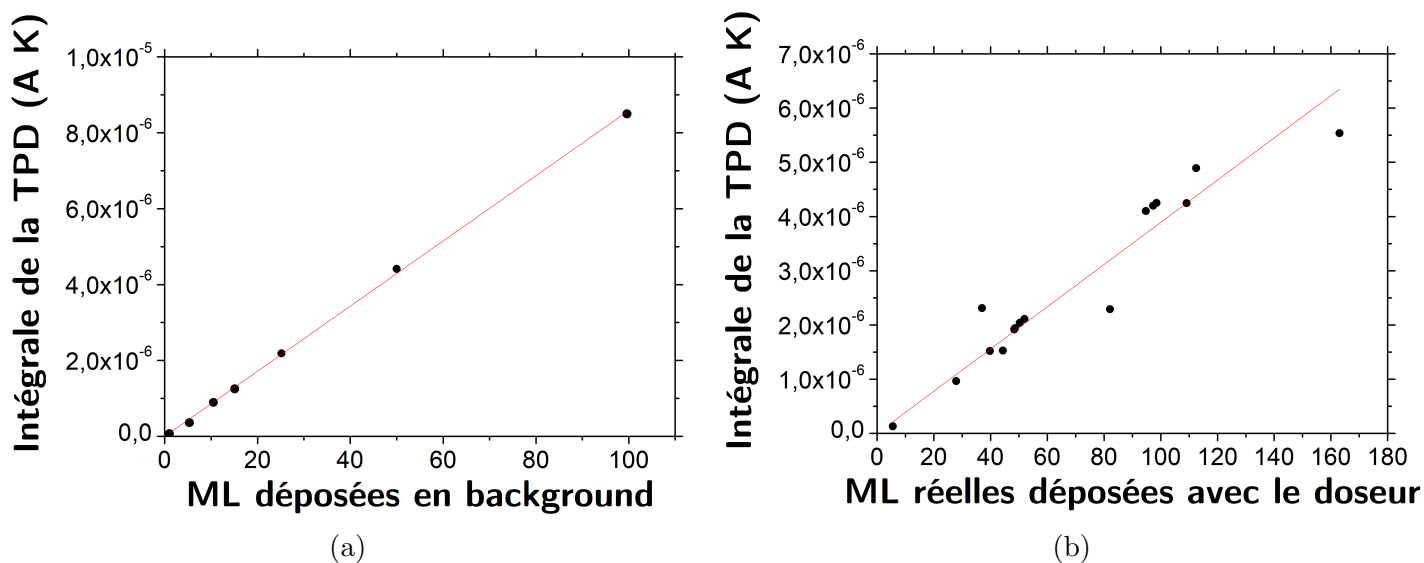


FIGURE VI.16 – Intégrales des TPD des glaces déposées à 90 K en fonction du nombre de ML réel déposé. (a) Glaces déposées en *background*. Les ajustements linéaires sont tracés en rouge. Coefficient directeur : $(8.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-8} \text{ A K ML}^{-1}$ (b) Glaces déposées avec le doseur. Coefficient directeur : $(3.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \text{ A K ML}^{-1}$ Le nombre de ML réel déposé avec le doseur est calculé à partir du signal de dose de ces glaces. Nombre ML = $\frac{\text{Intégrale dose (A s)}}{\chi_{H_2O} \xi_{H_2O}^{\text{doseur}}}$.

Durant la thèse, nous avons constaté des anomalies quant aux signaux mesurés par le QMS lors des expériences à basse température : courant de O_2 très élevé lors de l'introduction d'eau, signal de H_2 fluctuant sur plus d'un ordre de grandeur. Nous avons donc changé les tensions du Repeller et du Focus en utilisant les valeurs données dans la figure VI.8b à la place de celles enregistrées par défaut dans le logiciel du QMS. Cela a fait diminuer considérablement le signal de O_2 et le signal de H_2 relativement au signal de H_2O . Les fluctuations de H_2 persistent toujours. De plus, nous pouvons désormais utiliser en même temps le QMS et la jauge Bayard–Alpert. En raison de ces changements, nous avons dû retrouver la relation entre la pression et le courant, ainsi que la caractérisation des glaces avec le doseur. Les méthodes employées sont similaires à celles décrites ci-dessus.

La figure VI.17a représente la nouvelle courbe d'étalonnage en courant et pression pour obtenir le coefficient χ_{H_2O} . Nous trouvons désormais $\chi_{H_2O} = (8.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ A Pa}^{-1}$ (ainsi que $\chi_{H_2} = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ A Pa}^{-1}$ pour H_2 et $\chi_{O_2} = (1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ A Pa}^{-1}$ pour O_2). Afin d'avoir plus de précision dans le calcul du nouveau coefficient $\xi_{H_2O}^{\text{doseur}}$, nous avons enregistré tout au long des dépôts de glace en *background*, des spectres IR en notant le nombre de ML au début et à la fin de chaque spectre. Ainsi, en déposant les glaces avec le doseur, nous pouvons estimer le nombre de ML moyen du spectre IR en comparant avec les spectres IR des glaces déposées en *background*. La figure VI.17b illustre cela pour un dépôt avec le doseur. Lors du dépôt en *background*, des spectres successifs ont été enregistrés jusqu'à une certaine épaisseur (en rouge, orange et bleu sur la figure). Pour

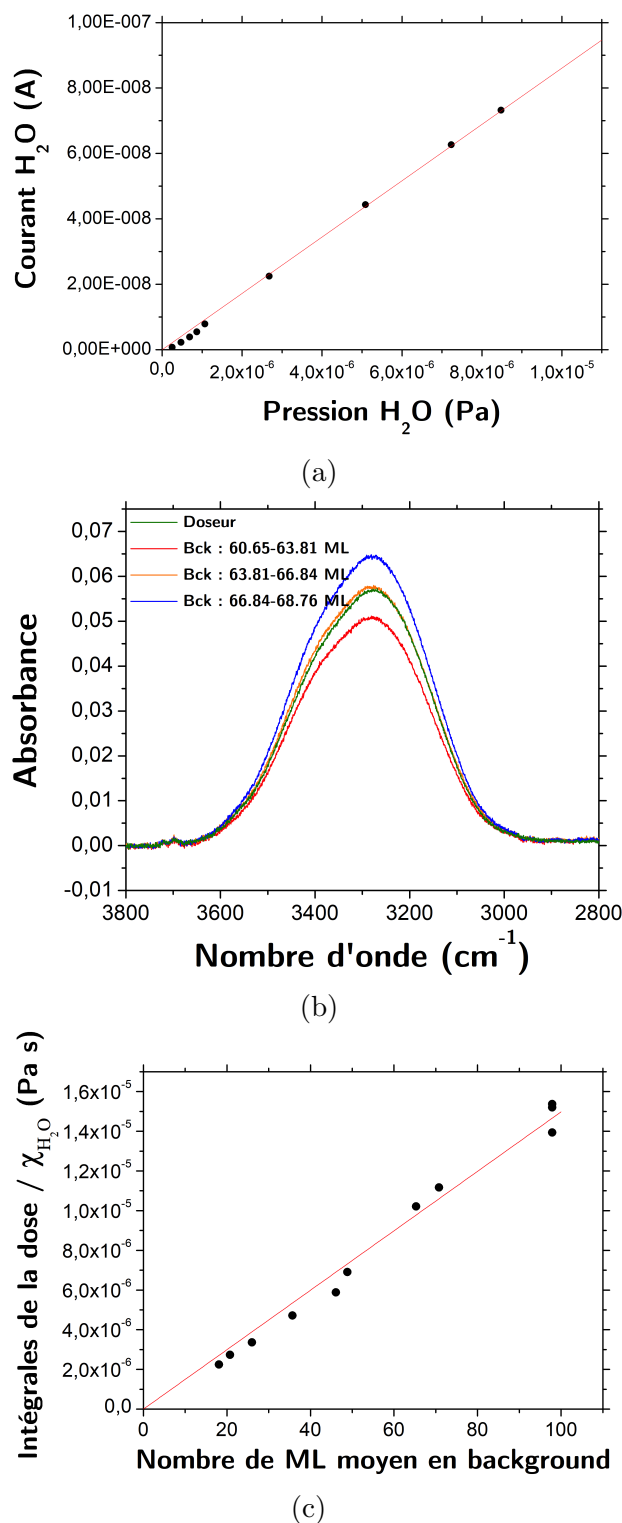


FIGURE VI.17 – Relation entre la pression et le courant et caractérisation du nombre de ML des glaces d'eau déposées en comparant les spectres IR avec le doseur avec ceux en *background*. Les ajustements linéaires sont représentés en trait rouge. (a) Relation entre le courant et la pression réelle de H_2O introduite dans la chambre à 296 K. Le coefficient χ_{H_2O} obtenu est $\chi_{H_2O} = (8.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ A Pa}^{-1}$. (b) Spectre IR d'un dépôt de glace fait avec le doseur comparé aux dépôts en *background*. (c) Intégrale de dose divisée par χ_{H_2O} en fonction du nombre moyen de ML en *background*. Le facteur $\xi_{H_2O}^{doseur}$ déterminé par ajustement linéaire vaut $(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^7 \text{ Pa s ML}^{-1}$.

chaque spectre représenté sur la figure, le nombre de ML au début et à la fin du spectre est donné. Pour le dépôt avec le doseur (en vert), on remarque que ce spectre est superposé au spectre orange correspondant à un nombre de ML moyen de 65.33 ML. Nous intégrons ensuite le signal de dose de ce spectre que nous divisons par le facteur χ_{H_2O} . On trace cette fois-ci l'intégrale du signal de dose divisée par le facteur χ_{H_2O} en fonction du nombre moyen de ML en *background* pour plusieurs épaisseurs de glaces déposées avec le doseur, voir figure VI.17c. En ajustant linéairement cette courbe, nous trouvons notre nouveau facteur $\xi_{H_2O}^{doseur}$ qui vaut $(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-7} \text{ Pa s ML}^{-1}$.

Dans cette section, nous avons vu comment la caractérisation des épaisseurs de glace avec le doseur a été réalisée à partir de glaces de références déposées en *background*. Nous verrons dans la section suivante comment mesurer l'épaisseur des glaces en μm et déterminer d'une autre façon le nombre de ML déposé sur la surface avec le doseur.

VI.3 Caractérisation des glaces en épaisseur et densité

VI.3.1 Correction du nombre de monocouches mesurées avec le QMS à partir des données de la rampe de mélange

En mesurant la différence de pression dans la rampe de mélange avant le dépôt et après celui-ci, nous pouvons estimer la densité de colonne de molécules sur la surface et ainsi calculer le nombre de ML déposé. Par exemple, pour la glace de ASWP représentée sur la figure VI.18a, nous avons déposé 0.96 Torr d'eau, contenue dans le volume de la rampe de mélange. La pression est mesurée par une jauge Baratron (MKS-122AA) dans la rampe de mélange dont la précision est de 10^{-2} Torr. En utilisant la loi des gaz parfaits, nous calculons le nombre de mmol déposé. On a :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.96 \times 133.32 \times 1.73 \cdot 10^{-3}}{8.314 \times 296} = 0.09 \text{ mmol} \quad (\text{VI.8})$$

A partir de la quantité de moles, nous calculons la colonne densité sur notre substrat de 4 cm^2 . On trouve :

$$N(H_2O) = (1.35 \pm 0.02) \cdot 10^{19} \text{ molécules cm}^{-2} \quad (\text{VI.9})$$

Sachant qu'une ML est égale à $1 \cdot 10^{15} \text{ molécules cm}^{-2}$, en divisant ce résultat par $1 \cdot 10^{15}$, nous obtenons le nombre de ML déposé, soit 13 500 ML. Le nombre de ML indiqué par notre logiciel de dose est de 2564. On a donc un facteur 5.3 entre le nombre de ML estimé à partir du signal du QMS et les facteurs χ_{H_2O} et $\xi_{H_2O}^{doseur}$, et celui calculé avec la différence de pression dans la rampe de mélange. En réitérant le procédé pour un certain nombre de glaces, nous trouvons un facteur moyen de 5.3 entre le nombre de ML indiqué par le logiciel et celui calculé à partir des quantités mesurées dans la rampe

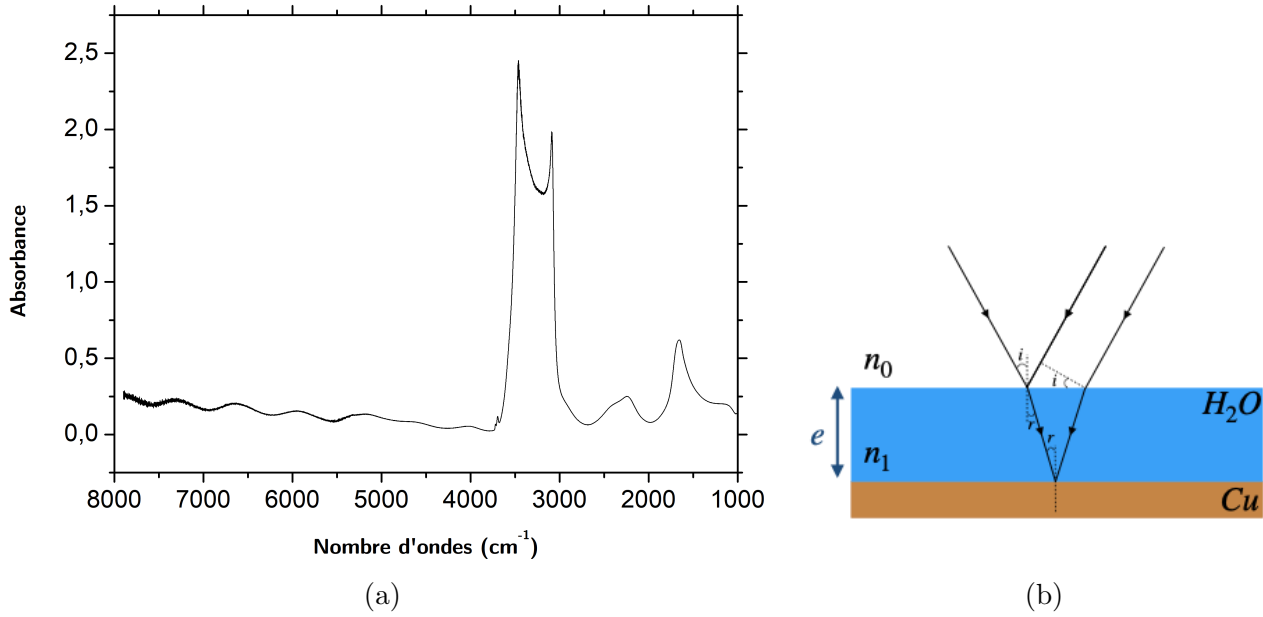


FIGURE VI.18 – Mesure d'épaisseur d'une glace d'eau. (a) Spectre IR d'absorption d'une glace d'eau de $5.88 \pm 0.12 \mu\text{m}$ réalisée à 10 K. (b) Schéma d'interférences à deux ondes par réflexion dans le cas de lames à faces parallèles dans COSPINU2.

de mélange. Le nombre réel de ML déposé sur la surface est celui calculé à partir de la différence de pression entre le début de la dose et la fin de celle-ci. La caractérisation des paramètres du doseur à partir du *background* nous indique donc que le jet effusif sortant de la vanne micro-fuite de *background* dirige les molécules préférentiellement vers le substrat froid, plutôt que dans la totalité de la chambre ultravide. Le flux de molécules détecté par le QMS est donc cinq fois moins important que le flux dirigé vers le substrat. Toutefois, la calibration effectuée avec les coefficients $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ et $\xi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{doseur}}$ reste correcte à un facteur 5.3. On définit ainsi trois grandeurs pour la suite : ML qui est le nombre de ML réel déposé sur le substrat en calculant la différence de pression dans la rampe de mélange pendant la dose, ML* qui est le nombre de ML déterminé par le logiciel et e l'épaisseur de la glace. On a donc la relation suivante :

$$ML = 5.3 \times ML^* \quad (\text{VI.10})$$

Dans la section suivante, nous expliquons comment nous avons pu mesurer les épaisseurs de glace à partir des spectres infrarouges de la glace. Avec le nombre de monocouches réellement déposé que nous venons de déterminer et l'épaisseur, nous pouvons calculer la masse volumique en g cm^{-3} des différentes glaces déposées. Pour les différentes épaisseurs de glace réalisées à 10 K, nous avons trouvé une densité moyenne de $0.72 \pm 0.04 \text{ g cm}^{-3}$, et à 120 K, une densité de $0.99 \pm 0.06 \text{ g cm}^{-3}$. Ces résultats sont en accord avec les masses volumiques rapportées dans [Watanabe and Kouchi \(2008\)](#), [Raut et al. \(2008\)](#), [Dartois et al. \(2013\)](#), [Hama and Watanabe \(2013\)](#) et références citées. La table VI.3 donne les épaisseurs, le nombre de ML, ML* et la masse volumique pour différentes glaces de H₂O

déposées à 10 et 120 K.

TABLE VI.3 – Caractéristiques de différents dépôts de glace effectués à 10 et 120 K sur le substrat en cuivre avec le doseur. L'épaisseur est déterminée à partir des interférences, les ML* sont données par le logiciel d'acquisition développé au LERMA et le nombre de ML est calculé à partir du nombre de Torr déposé, mesuré par la jauge dans la rampe de mélange.

A 10 K					
H ₂ O déposé (Torr)	Epaisseur (μm)	ML	ML*	ML/ML*	Masse volumique (g cm ⁻³)
0.96	5.50	13 585.63	2572.85	5.28	0.74
0.96	5.50	13 585.63	2563.74	5.29	0.74
0.81	4.90	11 462.88	2280.00	5.02	0.69
0.96	5.80	13 585.63	2591.52	5.24	0.69
0.94	5.60	13 302.59	2573.40	5.17	0.71
0.90	5.21	12 736.53	2585.04	4.93	0.73
0.91	5.70	12 878.05	2571.08	5.01	0.68
0.93	5.90	13 161.08	2567.21	5.13	0.67
0.92	5.40	13 019.56	2583.98	5.04	0.72
0.92	5.60	13 585.56	2594.61	5.02	0.69
0.94	6.28	13 302.59	2564.77	5.19	0.63
1.01	5.50	14 293.21	2559.51	5.58	0.77
0.95	5.50	13 444.12	2604.00	5.16	0.73
1.04	5.50	14 717.77	2581.60	5.70	0.79
1.01	5.50	14 293.21	2600.00	5.49	0.78
1.75	10.70	24 765.48	5083.69	4.87	0.69
A 120 K					
0.95	4.30	13 444.12	2591.00	5.18	0.93
1.16	4.60	16 145.97	3077.00	5.33	1.06

VI.3.2 Mesure des épaisseurs de glaces épaisses

Pour avoir un maximum de signal IR de H₂ dans la mesure des temps de conversion de spin nucléaire, nous produisons des glaces relativement épaisses. La figure VI.18a montre le spectre IR typique d'une glace de H₂O déposée à 10 K réalisée pour mesurer les temps de conversion de spin nucléaire de H₂. Sur ce spectre, on observe dans la zone entre 4000 et 8000 cm⁻¹ des oscillations dues aux interférences du rayonnement IR dans la couche de glace (lame à faces parallèles), la ligne de base montante étant due à la diffusion de la lumière par les irrégularités de surface. Le spectre expérimental nous permet d'estimer l'épaisseur de notre glace. La différence de marche pour des interférences à deux ondes par réflexion dans le cas de lames à faces parallèles est égale à :

$$\delta = 2 n_1 e \cos(r) = m\lambda = \frac{m}{\sigma} \quad (\text{VI.11})$$

pour des interférences constructives, avec δ , la différence de marche, $n_1 = 1.27$, l'indice de réfraction de la glace d'eau, e , l'épaisseur de la glace, r , l'angle réfracté, λ , la longueur d'onde et σ , le nombre d'ondes. De plus, $n_1 \sin(r) = n_0 \sin(i)$ où i est l'angle incident et n_0 l'indice de réfraction du vide. L'épaisseur de la glace est donc égale à

$$e = \frac{1}{2n_1 \sqrt{1 - \frac{\sin^2(i)}{n_0^2}} \Delta\sigma} \quad (\text{VI.12})$$

entre deux maxima ou minima d'oscillations. L'angle d'incidence du faisceau IR est de $5 \pm 2^\circ$ donc le terme $\sin^2(i)$ est négligeable devant 1 car cette correction angulaire est de 0.2%. Nous négligerons cet effet dans la suite. On utilisera la formule suivante :

$$e = \frac{1}{2n_1 \Delta\sigma} \quad (\text{VI.13})$$

Pour cette glace, nous trouvons une épaisseur de $5.88 \pm 0.12 \mu\text{m}$.

VI.3.3 Simulations des spectres d'absorption de glaces d'eau peu épaisses

La figure VI.19a montre la simulation du spectre représenté sur la figure VI.18a. On remarque que la structure en double bosse du stretching OH de l'eau varie très rapidement en fonction de l'épaisseur de la glace, également observé sur les spectres expérimentaux.

Pour déterminer les épaisseurs des glaces moins épaisses où les oscillations ne sont pas visibles, nous avons simulé les spectres IR (programme Matlab développé par Xavier Michaut). La figure VI.19b montre le chemin optique suivi par le rayonnement IR à travers un film mince d'eau déposé sur un substrat en cuivre. L'expression du coefficient total de réflexion, après passage à travers la glace de la lumière réfléchie

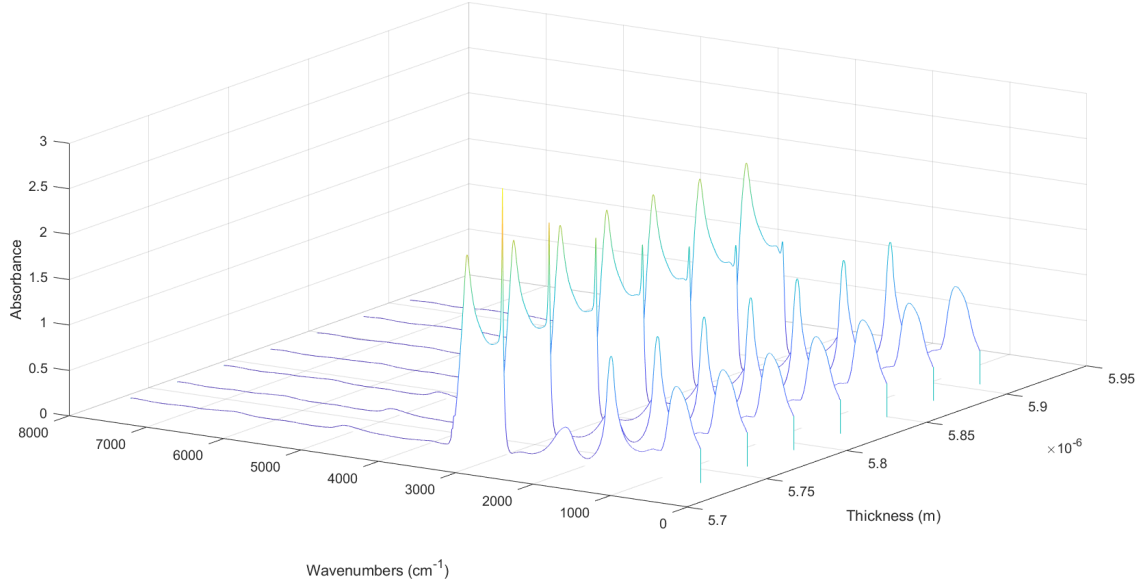
est de la forme (Dohnálek et al., 2003) :

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (\text{VI.14})$$

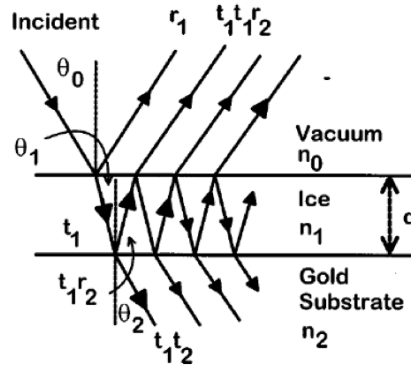
avec :

$$r_{1s} = \frac{\cos\varphi_0 - (n - ik)\cos\varphi_1}{\cos\varphi_0 + (n - ik)\cos\varphi_1} \quad \text{pour } n_0 = 1, \text{ et :} \quad (\text{VI.15})$$

$$r_{2s} = \frac{(n - ik)\cos\varphi_1 - (n_S - ik_S)\cos\varphi_2}{(n - ik)\cos\varphi_1 + (n_S - ik_S)\cos\varphi_2} \quad (\text{VI.16})$$



(a)



(b)

FIGURE VI.19 – Simulations de spectres IR de glaces d'eau. (a) Spectres IR simulés pour des valeurs entre 5.7 et 5.9 μm . (b) Réflexion provenant d'un film mince d'eau sur un substrat en cuivre. Figure extraite de [Westley et al. \(1998\)](#).

$$r_{1p} = \frac{\cos\varphi_1 - (n - ik)\cos\varphi_0}{\cos\varphi_1 + (n - ik)\cos\varphi_0} \quad \text{pour } n_0 = 1 \text{ et} \quad (\text{VI.17})$$

$$r_{2s} = \frac{(n - ik)\cos\varphi_2 - (n_S - ik_S)\cos\varphi_1}{(n - ik)\cos\varphi_2 + (n_S - ik_S)\cos\varphi_1} \quad (\text{VI.18})$$

où r_1 et r_2 sont les coefficients de Fresnel, p , la polarisation dans le plan d'incidence (*parallel* en allemand) et s , la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (*senkrecht* en allemand), δ , le changement de phase de la lumière lorsqu'elle traverse le film et φ_0 , φ_1 et φ_2 , les angles de propagation de la lumière dans le vide, le film et le substrat respectivement. Les angles de propagation de la lumière dans le vide, le film et le substrat

sont liés par la loi de Snell :

$$\sin\varphi_0 = (n - ik)\sin\varphi_1 = (n_S - ik_S)\sin\varphi_2 \quad (\text{VI.19})$$

Pour le moment, nous ne résolvons que la partie réelle de cette équation pour simuler les spectres. Les constantes optiques utilisées sont celles déterminées par [Mastrapa et al. \(2009\)](#) pour la glace et [Querry \(1985\)](#) pour le cuivre. La figure VI.20 représente les résultats de ces simulations. La figure VI.20a montre deux simulations, pour deux glaces de 44 et 97 ML* déposée à 10 K. Le résidu de l'ajustement augmente avec l'épaisseur car les constantes optiques utilisées ne correspondent pas exactement aux constantes optiques des glaces produites avec notre dispositif expérimental. Toutefois, cela nous permet quand même d'estimer l'épaisseur des glaces associées aux différents spectres IR. La figure VI.20b montre l'évolution de l'épaisseur estimée en fonction du nombre de ML* déposé sur le substrat. Pour chaque spectre IR expérimental, l'épaisseur est estimée en microns à partir de la minimisation de l'écart entre le spectre expérimental et le spectre simulé. On constate que l'épaisseur est proportionnelle au nombre de ML* déposés sur le substrat. En ajoutant les épaisseurs des glaces mesurées avec les oscillations données dans la table VI.3, nous constatons que l'épaisseur, déterminée soit avec les simulations soit avec les oscillations est bien proportionnelle au nombre de ML*, voir figure VI.21.

Les épaisseurs déterminées avec les glaces épaisses corrigent les erreurs induites par l'analyse à partir des constantes optiques des simulations. Nous trouvons un coefficient global de $(2.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}/\text{ML}^*$ nous permettant de relier le nombre de ML* indiqué par notre logiciel à l'épaisseur de la glace déposée. Les relations entre les épaisseurs, les ML et ML* trouvées dans cette section sont résumées ci-dessous :

$$ML = 5.3 \times ML^* \quad (\text{VI.20})$$

$$e = 2.16 \cdot 10^{-3} \times ML^* \quad (\text{VI.21})$$

$$e = \frac{2.16 \cdot 10^{-3}}{5.3} ML \quad (\text{VI.22})$$

VI.4 Couverture en H₂ des glaces de H₂O et signal infrarouge

La molécule de H₂ ne possède pas de moment dipolaire. Par conséquent, elle est très peu active en IR. [Crawford and MacDonald \(1958\)](#) ont observé les transitions fondamentales *ortho* ($v = 1, J = 1 \leftarrow v = 0, J = 1$) et *para* ($v = 1, J = 0 \leftarrow v = 0, J = 0$) par spectroscopie IR en phase gazeuse à haute pression (plusieurs dizaines de bar) sous l'effet d'un champ électrique de 130 kV m^{-1} . Lorsque la surface d'une glace d'eau amorphe est saturée avec de l'hydrogène moléculaire, la molécule de H₂ devient active dans l'infra-

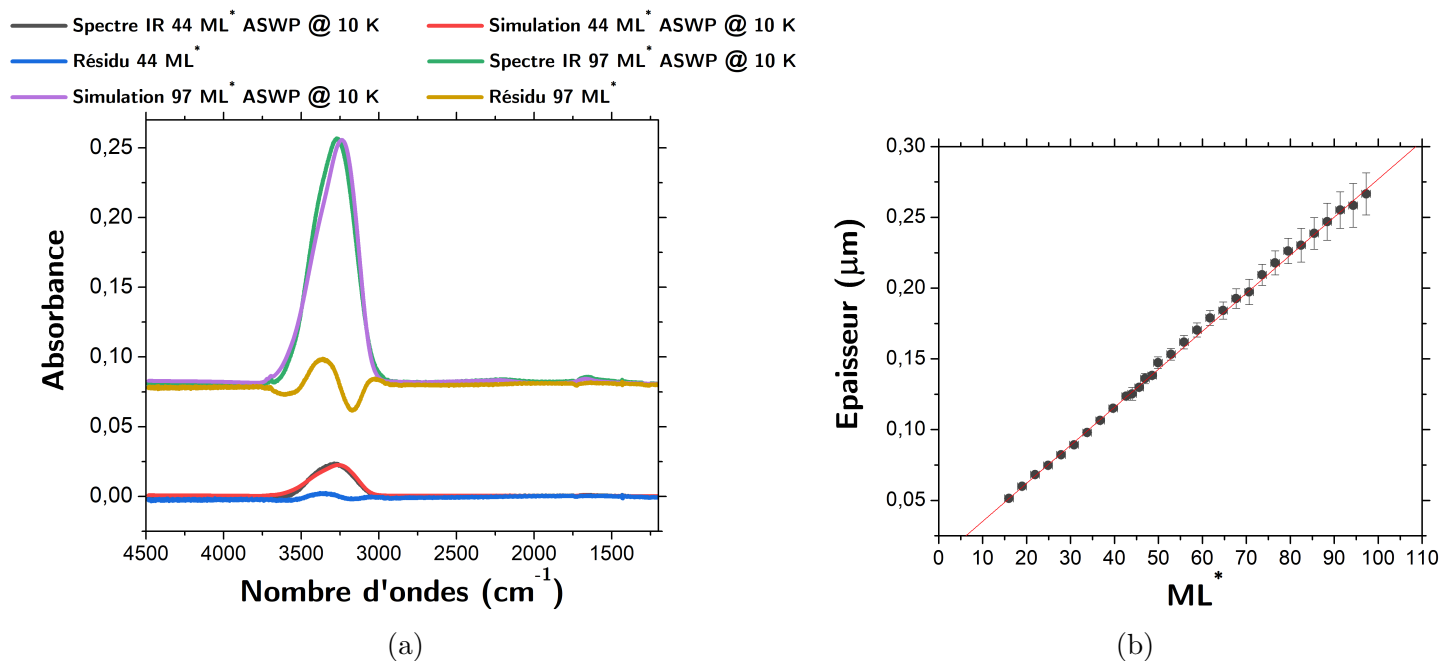


FIGURE VI.20 – Simulations de spectres IR et linéarité des dépôts. (a) Spectres de 44 ML* et 97 ML* de ASWP déposées à 10 K. Pour chaque spectre IR est représenté la simulation ainsi que le résidu de l’ajustement. Le spectre de 44 ML* est estimé à $0.125 \pm 0.005 \mu\text{m}$ et celui de 97 ML* à $0.267 \pm 0.015 \mu\text{m}$ (b) Épaisseurs des spectres simulés par rapport aux spectres IR expérimentaux. Le nombre de ML* correspond au nombre donné par le logiciel interfacé avec le QMS. L’ajustement linéaire est indiqué en rouge.

rouge. Cette "activation" est due au moment dipolaire électrique induit par les champs électriques en surface (Hixson et al., 1992; Hama and Watanabe, 2013) d’une valeur de $10^{10} - 10^{11} \text{ V m}^{-1}$ (Fukutani and Sugimoto, 2013). Cependant, un grand nombre de molécules de H₂ doivent être déposées pour observer un signal IR suffisamment intense. C’est pourquoi nous déposons des glaces d’eau épaisses (de l’ordre de $5.5 \mu\text{m}$) à 10 ou 6 K. A ces températures de dépôt, la glace est amorphe poreuse et sa porosité est d’autant plus grande que sa température de dépôt est faible (Amiaud, 2006). Nous présentons dans cette section, comment nous contrôlons la couverture en H₂ sur des glaces amorphes poreuses (températures de dépôt de 6 et 10 K) et compactes (température de dépôt de 120 K) et les conséquences sur le signal d’absorption infrarouge observé.

VI.4.1 Couverture en H₂ des surfaces de glace et pollution résiduelle

Afin de connaître le nombre de molécules adsorbées sur nos glaces d’eau pour chaque conversion de spin nucléaire, nous avons effectué une référence en saturant la surface de cuivre nue avec du H₂ à 10 K. Pour avoir un autre point de référence, nous avons saturé également avec du H₂ à 10 K, deux glaces de ASWC déposées à 120 K puis refroidies

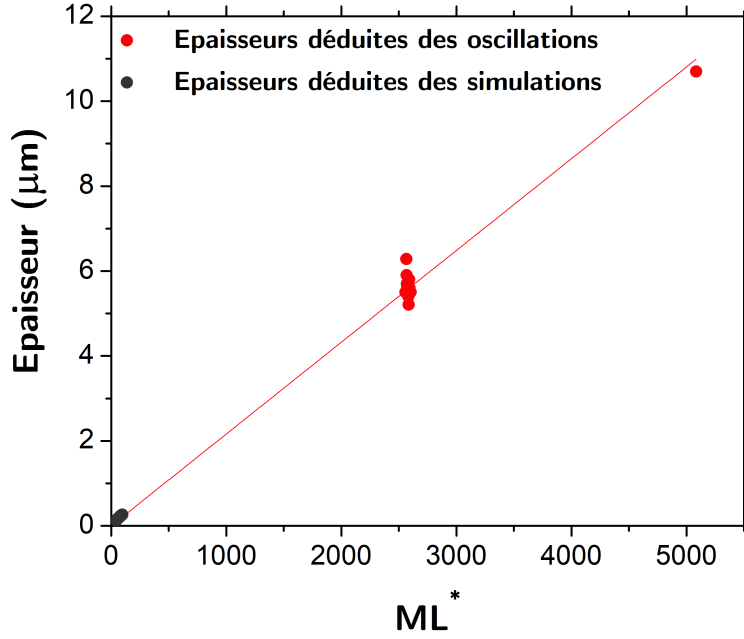


FIGURE VI.21 – Épaisseurs des spectres simulés et mesurés avec les oscillations en fonction du nombre de ML^* . En rouge est représenté les épaisseurs déduites des oscillations et en noir les épaisseurs des simulations. L’ajustement linéaire est indiqué par le trait rouge.

à 10 K. Le caractère compact de ces glaces nous permet de formuler l’hypothèse que la surface de ces glaces est équivalente à celle du cuivre nu. Pour chaque saturation, une TPD est réalisée de 10 à 32 K avec une rampe de 10 K/min afin de désorber l’hydrogène adsorbé sur les glaces et la surface de cuivre, voir figure VI.22a. On remarque sur cette figure un large pic de désorption à 17 K. Le signal de H_2 provenant du cuivre, en noir, est plus faible que les signaux de H_2 provenant des glaces compactes, en bleu et en rouge, mais reste du même ordre de grandeur. Pour caractériser la couverture de la surface en H_2 , nous utilisons le signal de TPD que nous intégrons. Le calcul suivant :

$$N_{ads} = \int_0^\infty I_{TPD} dT - \int_0^T I_{TPD} dT \quad (VI.23)$$

est proportionnel au nombre de molécules encore adsorbées sur la surface à la température T pendant la rampe de température, voir figure VI.22b. La moyenne des signaux N_{ads} au début de la TPD donne une idée de la couverture pour les glaces de ASWC saturée en H_2 , en bleu et en rouge. Cette valeur sera notre référence pour la saturation de la surface « utile » du substrat. Nous trouvons une valeur de $(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ A K.

La molécule d’hydrogène est difficile à évacuer de la chambre ultravide et de la rampe de mélange en raison de sa volatilité. L’estimation de la pollution résiduelle de H_2 est donc une information cruciale pour nos expériences de conversion de spin nucléaire qui peuvent durer plusieurs jours. Nous avons donc réalisé au préalable une TPD du substrat sans dépôt de H_2 , de 10 à 32 K avec une rampe de 10 K/min, voir figure VI.23a. Puis, une

TPD en ayant au préalable déposé une glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP à 10 K sans dépôt de H_2 par dessus, voir figure VI.24a. Sur ces deux figures, on voit deux pics de désorption de H_2 séparés de 20 K pour la TPD où rien n'est déposé sur la surface (figure VI.23a) et de 10 K pour celle où une glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP est déposée au préalable (figure VI.24a).

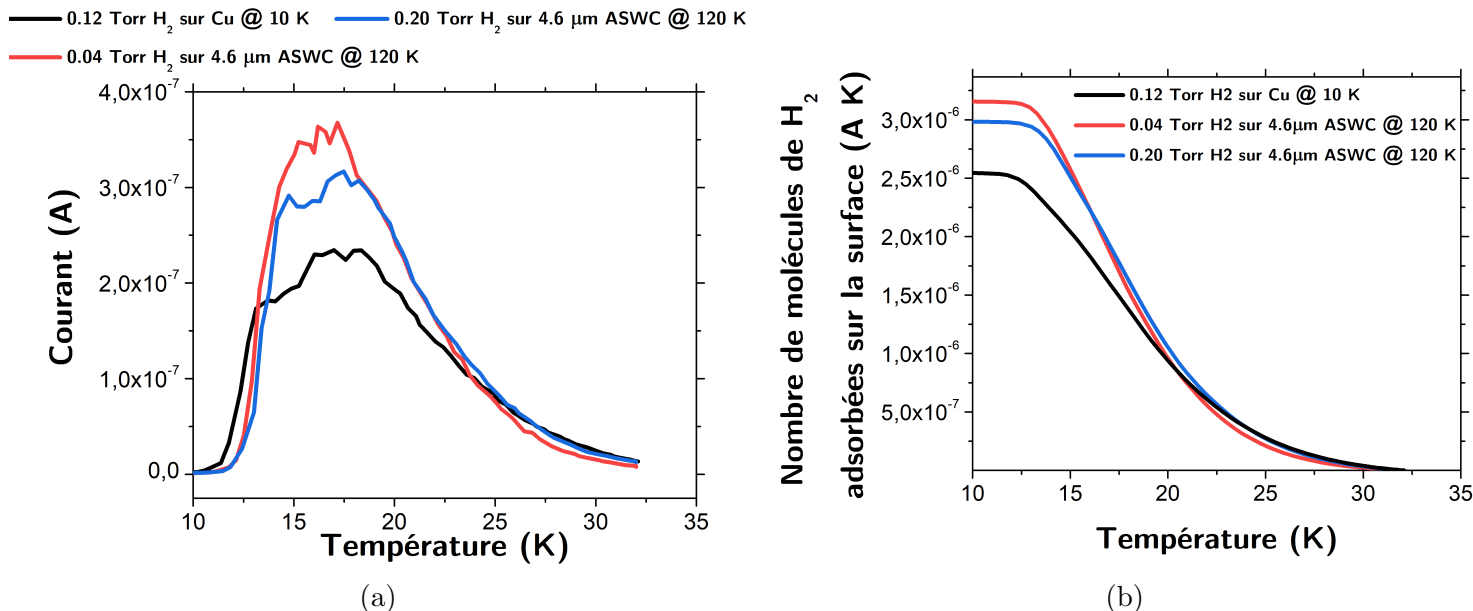


FIGURE VI.22 – Saturation en H_2 de la surface de cuivre nue et de $4.6 \mu\text{m}$ de ASWC. (a) Signal de TPD de la saturation en H_2 de la surface de cuivre nue et de deux glaces de $4.6 \mu\text{m}$ de ASWC déposée à 120 K. La TPD a été réalisée de 10 à 32 K avec une rampe de 10 K/min. (b) Quantité N_{ads} proportionnelle au nombre de molécules adsorbées en H_2 du cuivre nu et des glaces de ASWC à la température T.

On suppose que le premier pic de désorption provient des molécules qui désorbent de la surface du substrat et le deuxième pic des molécules adsorbées sur les régions froides autour du substrat. Nous avons déjà vu cela avec les TPD de l'eau dans la section VI.2.3 (voir figure VI.15). Les couvertures en H_2 sur la surface de cuivre nue et la glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP sont représentées sur les figures VI.23b et VI.24b respectivement. On observe bien sur les signaux de couverture N_{ads} en H_2 les deux régimes de désorption provenant de la surface et des molécules adsorbées sur les régions froides autour du substrat. Le signal global de pollutions résiduelles dans la chambre est environ deux ordres de grandeurs inférieur au signal obtenu lorsque nous avons saturé les glaces de ASWC en H_2 .

VI.4.2 Relation entre le signal IR de H_2 et la couverture d'une glace de ASWP de $5.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur

En utilisant la glace de $5.5 \mu\text{m}$ recuite à 32 K dont on a fait la TPD de 10 à 32 K pour observer le signal résiduel de H_2 , nous avons successivement déposé dessus de faibles quantités de H_2 , puis pour chaque dépôt, enregistré un spectre IR et une TPD de 10 à

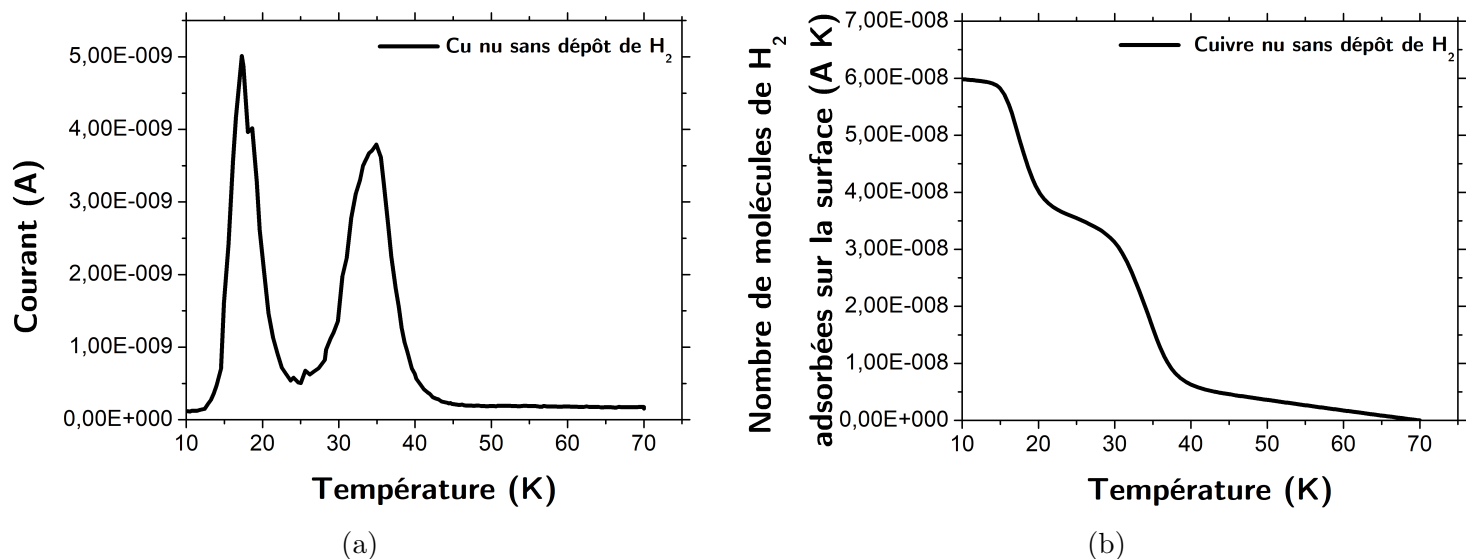


FIGURE VI.23 – Pollutions résiduelles de H₂ sur la surface de cuivre nue. (a) Signal de TPD de H₂ résiduel. La TPD a été réalisée de 10 à 32 K avec une rampe de 10 K/min. (b) Couverture N_{ads} en H₂ de la surface de cuivre nue.

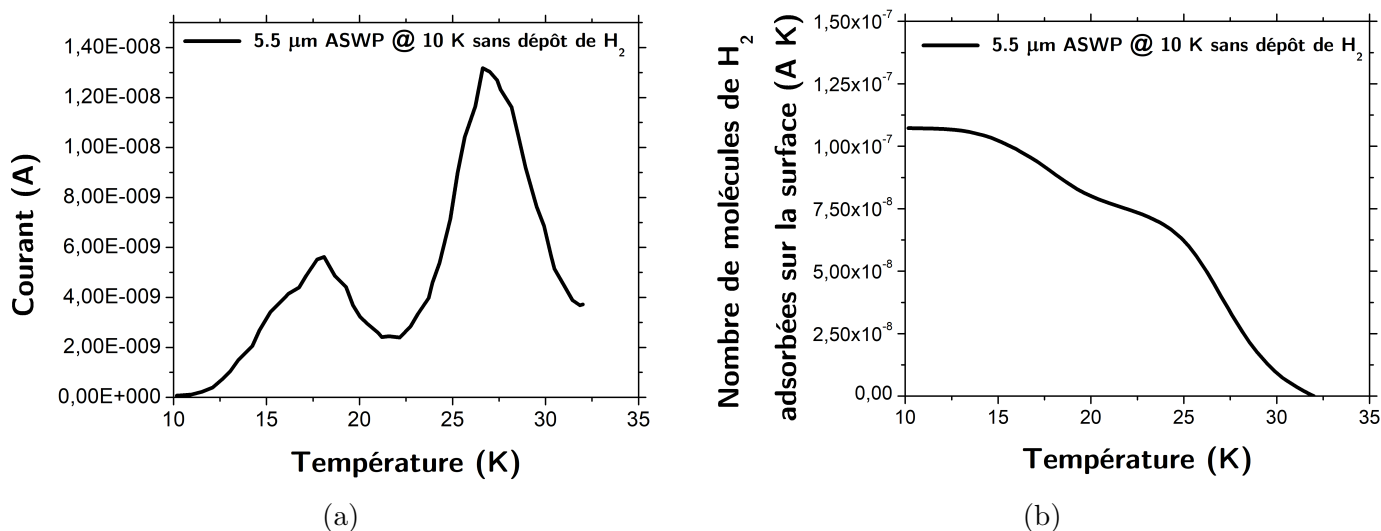


FIGURE VI.24 – Pollutions résiduelles de H₂ sur une glace de 5.5 μm de ASWP déposée à 10 K. (a) Signal de TPD de H₂ résiduel sur la glace de ASWP. (b) Couverture N_{ads} en H₂ de la surface de la glace de ASWP.

32 K avec une rampe de 10 K/min. Dans ces conditions de dépôt, nous avons effectué toujours les dépôts sur la même glace de ASWP. Le but de ces dépôts successifs était de déterminer à partir de quelle quantité de H₂ déposée sur la glace de ASWP, le signal IR et le signal de TPD se saturent.

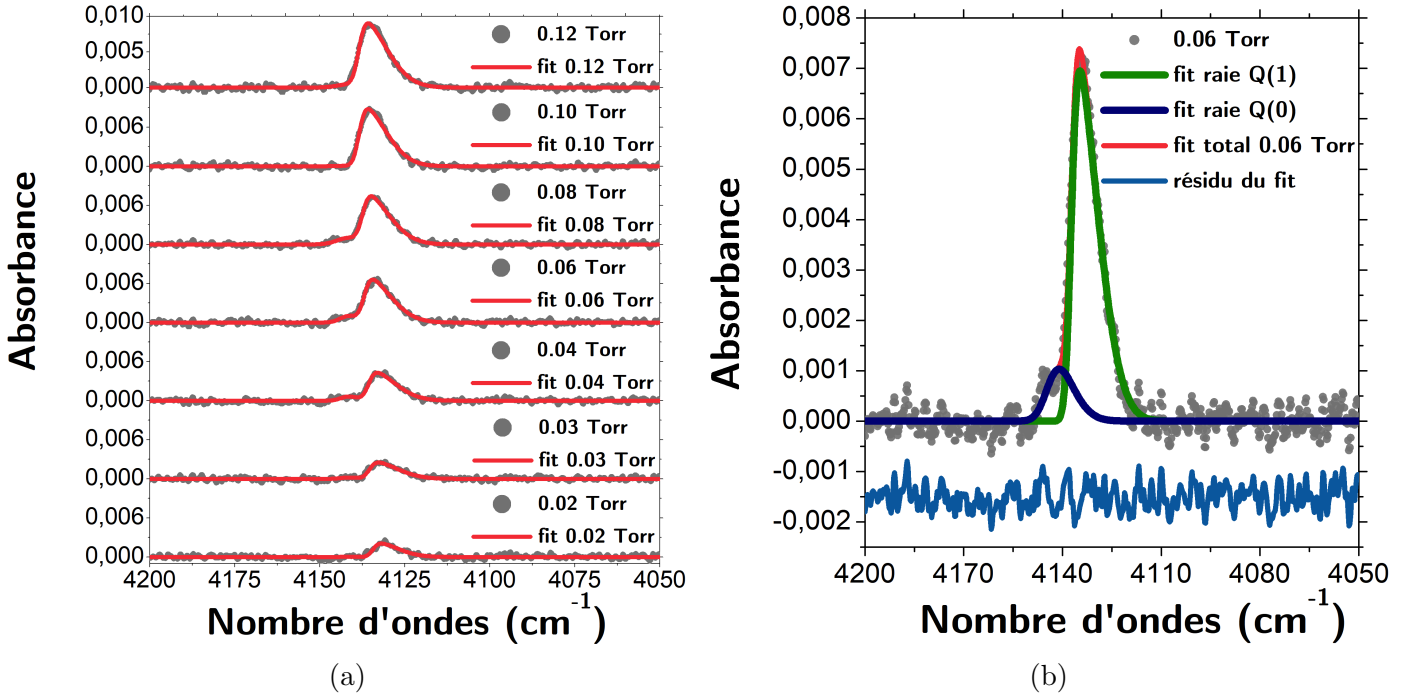


FIGURE VI.25 – Saturation en H₂ à 10 K d’une glace de 5.5 μm de ASWP. (a) Spectres IR des différents dépôts de H₂ sur la glace de ASWP. (a) Ajustement d’un spectre IR pour un dépôt de 0.06 Torr de H₂ à 10 K sur la glace de 5.5 μm de ASWP

Nous avons réalisé des dépôts de 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10 et 0.12 Torr sur la surface. Les spectres IR sont représentés en noir sur la figure VI.25a. L’ajustement de ces spectres est représenté en rouge sur cette figure. La figure VI.25b montre plus en détail comment les raies Q(0) (en bleu) et Q(1) (en vert) de H₂ sont ajustées, ainsi que l’ajustement global, en rouge. Pour ajuster les spectres, nous utilisons un profil gaussien asymétrique de la forme :

$$g_{ASYM}(\sigma) = A_0 2 \frac{\sqrt{2\ln(2)}}{\Gamma} \phi_{Gauss} \left(\sqrt{2\ln(2)} \left(\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\Gamma} \right) \right) \phi_{ASYM} \left(\alpha \sqrt{2\ln(2)} \left(\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\Gamma} \right) \right) \quad (\text{VI.24})$$

avec :

$$\phi_{Gauss} \left(\sqrt{2\ln(2)} \left(\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\Gamma} \right) \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\Gamma} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.25})$$

$$\phi_{ASYM} \left(\alpha \sqrt{2\ln(2)} \left(\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\Gamma} \right) \right) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\alpha \sqrt{\ln(2)} \left(\frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\Gamma} \right) \right) \right] \quad (\text{VI.26})$$

où σ est le nombre d'ondes en cm^{-1} , A_0 , l'amplitude en absorbance de la transition, α , le paramètre d'asymétrie de la transition, σ_{fi} , la position de la raie en cm^{-1} et Γ , la demi-largeur à mi-hauteur de la gaussienne en cm^{-1} de la transition.

A partir des ajustements, nous pouvons tracer l'intégrale des raies Q(1) et Q(0) en fonction du nombre de Torr de H_2 de la rampe de mélange introduit dans la chambre ultra-vide, voir figure VI.26a. La table VI.4 donne les valeurs trouvées pour les intégrales des raies Q(1) et Q(0) en fonction du dépôt de H_2 . On remarque sur cette figure que plus la quantité de H_2 déposée est importante plus l'intégrale de la raie Q(0) diminue. Il y a donc plus de H_2 -o adsorbé sur la surface de l'ASWP. Cet effet d'adsorption préférentielle est lié à la différence de symétrie de la fonction d'onde rotationnelle de H_2 -o et H_2 -p sur une surface froide, qui induit une interaction plus forte entre le moment quadripolaire de H_2 avec le champ électrique de surface pour H_2 -o (Buch and Devlin, 1993). On observe la saturation du signal IR, voir figure VI.26b, en traçant la somme des deux intégrales, en tenant compte d'un rapport des forces de raies de 1.9 estimé entre les raies Q(1) et Q(0). Le rapport des forces de raies a été déterminé en traçant l'intensité de la raie Q(0) en fonction de la raie Q(1) lors d'une conversion de spin nucléaire à 6 K (voir chapitre VII), le coefficient directeur de la droite obtenue donnant le rapport des forces de raies. On remarque sur la figure VI.26b que le signal IR intégré atteint un plateau à partir d'un dépôt de 0.08 Torr, indiquant que la couverture de la surface de glace de ASWP est saturée en H_2 .

TABLE VI.4 – Absorbance intégrée des raies Q(0) et Q(1) trouvées avec l'ajustement gaussien asymétrique en fonction du nombre de Torr de H_2 déposés sur une glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP recuite à 32 K.

H_2 déposé (Torr)	Intégrale de la raie Q(1) (Abs cm^{-1})	Intégrale de la raie Q(0) (Abs cm^{-1})
0.02	$1.94 \cdot 10^{-2}$	$1.69 \cdot 10^{-4}$
0.03	$2.61 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$
0.04	$4.31 \cdot 10^{-2}$	$4.47 \cdot 10^{-3}$
0.05	$6.47 \cdot 10^{-2}$	$8.09 \cdot 10^{-3}$
0.06	$7.09 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$
0.08	$8.44 \cdot 10^{-2}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$
0.10	$8.80 \cdot 10^{-2}$	$7.56 \cdot 10^{-4}$
0.12	$9.23 \cdot 10^{-2}$	$4.95 \cdot 10^{-3}$

Les TPD effectuées pour chaque dépôt de H_2 sont présentées figure VI.27a. La première chose que l'on constate c'est que nous n'obtenons qu'un seul large pic de désorption qui se décale vers les basses températures lorsque la quantité de H_2 déposée augmente. La désorption des molécules provient majoritairement de la surface mais des molécules adsorbées sur les régions froides autour désorbent également durant la TPD, d'où le large pic de désorption. Lors de la TPD, les molécules diffusent à la surface de la glace. Quand une faible quantité de H_2 est déposée, les molécules ont tendance à privilégier les sites

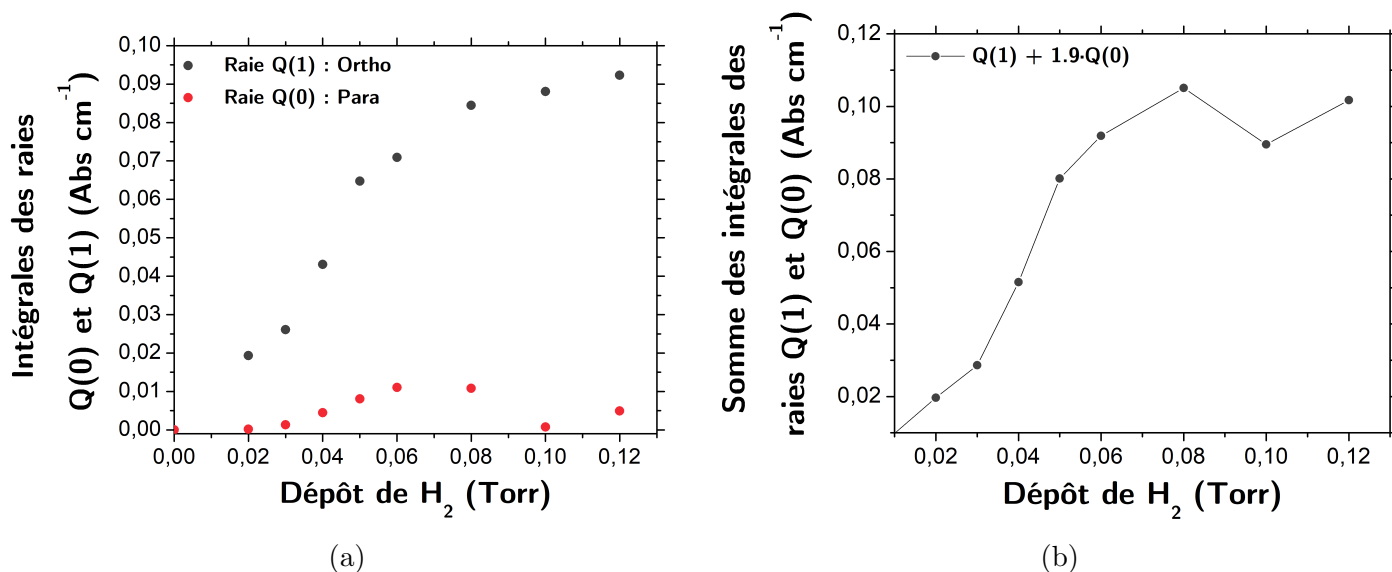


FIGURE VI.26 – Saturation en H₂ à 10 K d'une glace de 5.5 μm de ASWP. (a) Intégrales des raies Q(0) et Q(1) en fonction du dépôt de H₂ effectué. (b) Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) (en tenant compte du rapport des forces de raies) en fonction du dépôt de H₂. Le rapport des forces de raies entre la Q(1) et la Q(0) pris est de 1.9.

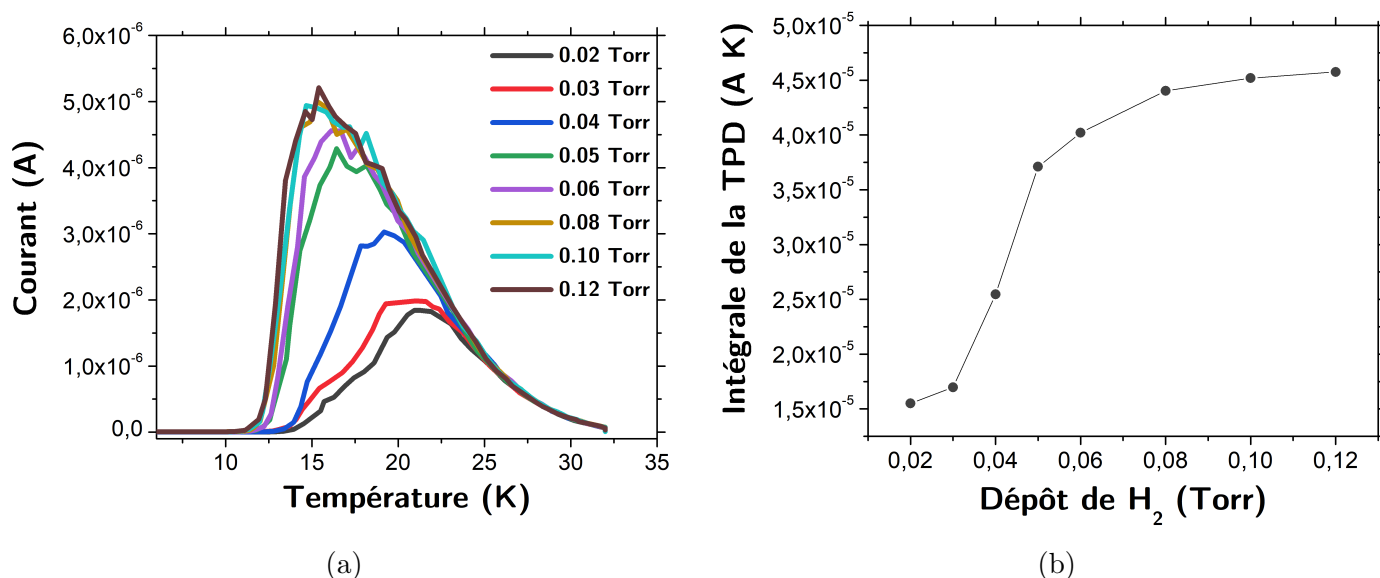


FIGURE VI.27 – Saturation en H₂ à 10 K d'une glace de 5.5 μm de ASWP recuite à 32 K. (a) TPD des dépôts successifs de H₂. Les TPD ont été réalisées de 10 à 32 K à chaque fois avec une rampe de 10 K/min. (b) Intégrales des signaux de TPD en fonction du nombre de Torr de H₂ déposé sur la glace de ASWP.

d'adsorption les plus liés. Pour une grande couverture, les molécules s'adsorbent sur des sites dont les énergies d'adsorption peuvent être plus faibles et ainsi désorbent à plus faible

température. On constate également que le signal de TPD n'augmente plus à partir d'un dépôt de 0.08 Torr sur la surface de la glace de ASWP. En traçant l'intégrale de la TPD en fonction du dépôt de H_2 , voir figure VI.27b, on s'aperçoit que le signal atteint effectivement un plateau témoignant de la saturation de la surface de ASWP en H_2 . Les valeurs des intégrales de TPD sont données dans la table VI.5.

TABLE VI.5 – Intégrales du signal de TPD en fonction du nombre de Torr de H_2 déposés sur une glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP recuite à 32 K.

H_2 déposé (Torr)	Intégrale de la TPD (A K)
0.02	$1.55 \cdot 10^{-5}$
0.03	$1.69 \cdot 10^{-5}$
0.04	$2.55 \cdot 10^{-5}$
0.05	$3.71 \cdot 10^{-5}$
0.06	$4.02 \cdot 10^{-5}$
0.08	$4.40 \cdot 10^{-5}$
0.10	$4.52 \cdot 10^{-5}$
0.12	$4.58 \cdot 10^{-5}$

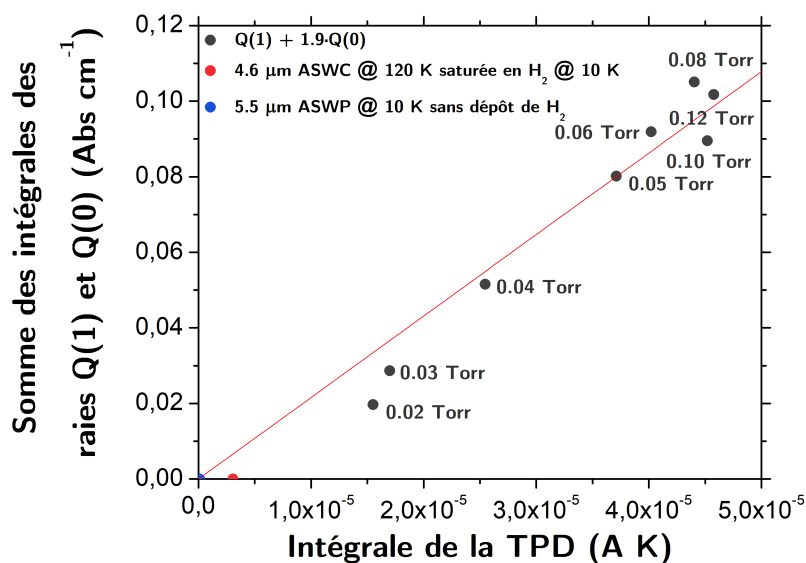


FIGURE VI.28 – Somme des intégrales des raies $Q(0)$ et $Q(1)$ en fonction de l'intégrale de TPD pour différents dépôts de H_2 sur une glace de ASWP de $5.5 \mu\text{m}$ recuite à 32 K. Les intégrales de TPD d'une glace de ASWP de $5.5 \mu\text{m}$ non exposé au H_2 et la saturation en H_2 d'une glace de ASWC de $4.6 \mu\text{m}$ ont été ajoutées. Pour ces glaces, aucun signal IR n'était visible. L'ajustement est indiqué en trait rouge.

La figure VI.28 représente la somme des intégrales des raies $Q(0)$ et $Q(1)$ en fonction des intégrales de TPD. Les valeurs des intégrales de TPD de la saturation en H_2 de la glace de $4.6 \mu\text{m}$ de ASWC, et de la glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP non exposée au H_2 ont été

ajoutées. On constate que l'intégrale des spectres IR est proportionnelle à l'intégrale des TPD pour les différents dépôts de H_2 sur la glace de $5.5 \mu\text{m}$ de ASWP. Ainsi, le signal IR est proportionnel à la colonne densité de H_2 et à partir de 0.08 Torr, la couverture de la glace est totalement saturée en hydrogène. De cette courbe, nous pouvons déduire quelle quantité de molécules de H_2 est adsorbée sur la surface par rapport à la surface nue et nous trouvons un facteur 15.

La figure VI.29 représente le décalage des liaisons pendantes doublement et triplement liées en fonction de l'intégrale de TPD de H_2 . Plus la couverture en H_2 est importante, plus les liaisons pendantes se décalent. Buch and Devlin (1993) ont observé que lors d'une conversion de spin nucléaire de H_2 , les liaisons pendantes doublement liées se décalent vers les hautes fréquences, en direction de leurs positions avant saturation de H_2 . Ainsi, plus les molécules de H_2 -o se convertissent, plus l'interaction avec les liaisons pendantes diminue, ce qui a pour conséquence de décaler les liaisons pendantes doublement et triplement liées vers leurs positions sans dépôt de H_2 . Nous observons ici le phénomène inverse. Lors du dépôt, H_2 -o se collent préférentiellement à H_2 -p. Le nombre de molécules de H_2 -o étant de plus en plus important, les interactions avec les liaisons pendantes le sont de plus en plus, décalant celles-ci vers les basses fréquences.

Dans la suite, nous explorons comment se comportent le signal IR ainsi que la TPD en fonction de l'épaisseur des glaces de ASWP pour des couvertures de la surface saturée en H_2 .

VI.4.3 Taux de couverture en H_2 en fonction de l'épaisseur des glaces de ASWP

Pour différentes épaisseurs de glace de ASWP déposées à 10 K, de 0.43 à $10.70 \mu\text{m}$, nous déposons 0.12 Torr de H_2 afin d'être certain que la couverture sature entièrement la surface. Les spectres IR de la raie Q(1) sont représentés sur la figure VI.30a. Nous obtenons un résultat pour le moins inattendu. En effet, nous constatons que l'absorbance augmente pour les saturations des glaces de 0.43 , 0.93 et $1.41 \mu\text{m}$, mais pour la glace de $2.80 \mu\text{m}$, l'absorbance redescend en deçà de la glace de $1.41 \mu\text{m}$ pour ensuite remonter pour la glace de $5.60 \mu\text{m}$. Pour chaque saturation, une TPD a été réalisée de 10 à 32 K avec une rampe de 10 K/min et lorsque l'on regarde l'intégrale de ces TPD en fonction de l'épaisseur des différentes glaces, le résultat obtenu n'est pas corrélé à celui des spectres IR, voir figure VI.30b. On s'aperçoit que le signal de TPD atteint une valeur seuil à partir d'une épaisseur de $5.60 \mu\text{m}$. Cela signifie pour le signal de TPD que la couverture en H_2 des glaces dépend de l'épaisseur. Toutefois, le signal n'est pas proportionnel à partir de $1.41 \mu\text{m}$ et le nombre de sites d'adsorption sur les glaces de ASWP n'évolue plus à partir d'une épaisseur de $5.60 \mu\text{m}$. Les surfaces effectives des glaces de ASWP par rapport à la glace de ASWC saturée en H_2 sont représentées en rouge. On constate que les surfaces effectives augmentent avec l'épaisseur des glaces jusqu'à une valeur seuil égale à 15. A partir d'une épaisseur de $5.5 \mu\text{m}$, la surface effective de la glace n'augmente plus avec l'épaisseur.

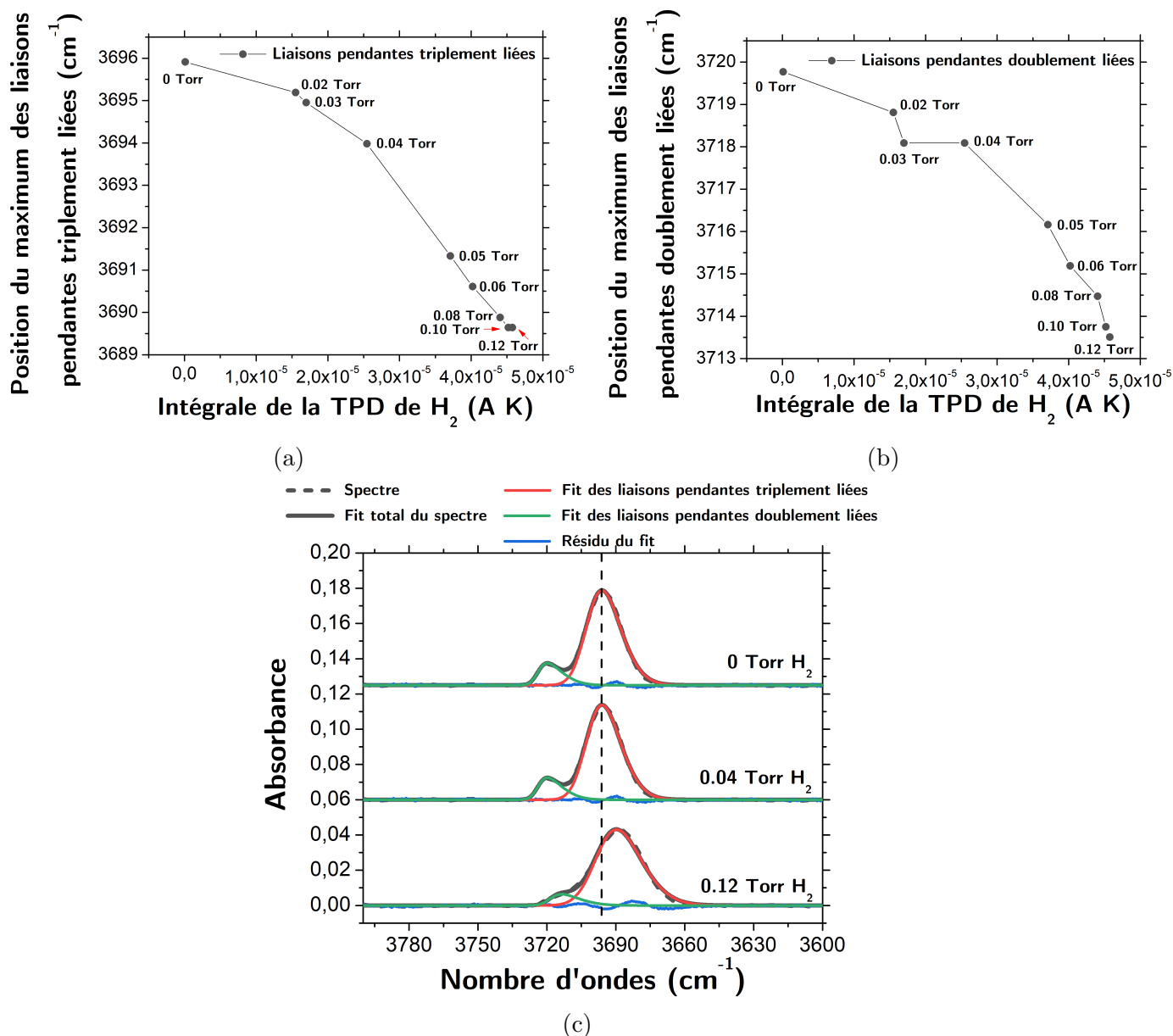


FIGURE VI.29 – Evolution de la position des raies d'absorption associées aux liaisons pendants doublement et triplement liées pour différentes couvertures en H_2 sur une glace de ASWP de $5.5 \mu m$ recuite à 32 K en fonction de l'intégrale de la TPD. (a) Liaisons pendants triplement liées. (b) Liaisons pendants doublement liées. (c) Ajustements des spectres expérimentaux pour les liaisons pendants doublement et triplement liées. La courbe en pointillés noirs représente le spectre expérimental, en trait plein noir, l'ajustement total du spectre, en rouge l'ajustement des liaisons pendants triplement liées, en vert, celui des liaisons pendants doublement liées et en bleu le résidu de l'ajustement total.

Si on suppose que la surface de la glace de ASWC est égale à celle de la surface du porte échantillon en cuivre, soit $4 cm^2$, la surface d'adsorption des glaces de ASWP de 5.6 et $10.7 \mu m$ est 15 fois plus grande, soit de l'ordre de $60 cm^2$. Nous avons vu dans la section

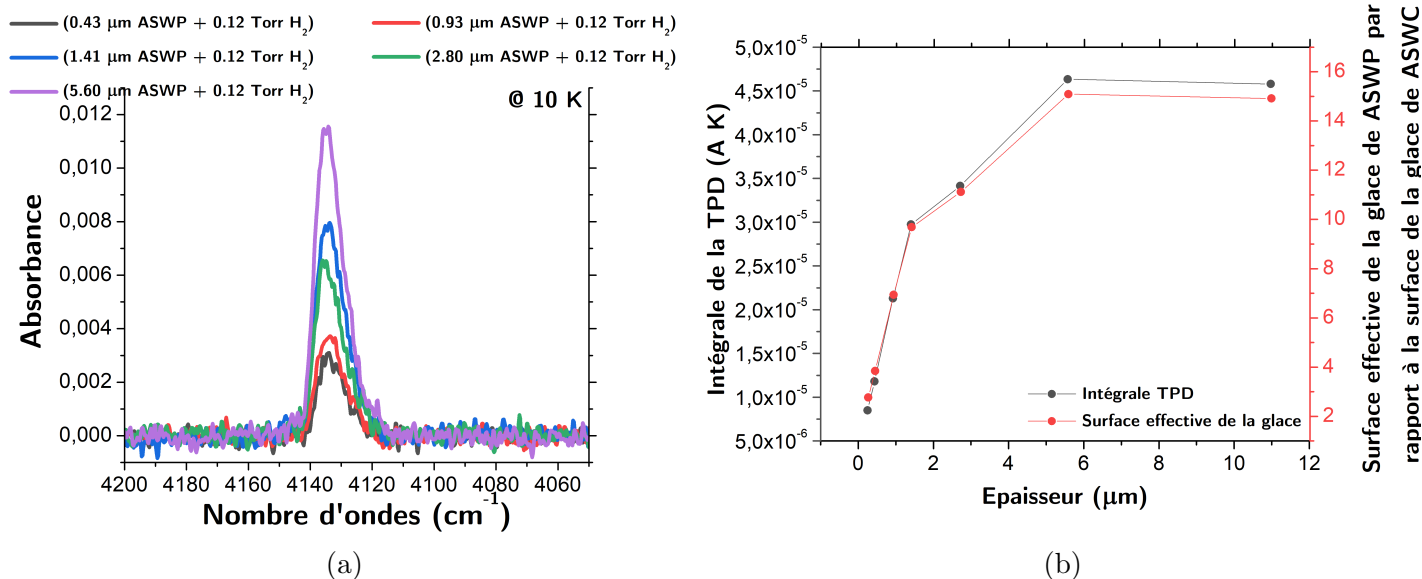


FIGURE VI.30 – Saturation en H₂ à 10 K de différentes épaisseurs de glaces de ASWP déposée à 10 K. (a) Spectre IR de la raie Q(1) pour différentes épaisseurs de glace de ASWP déposée à 10 K. Pour chaque glace, 0.12 Torr de H₂ a été déposé afin de saturer la surface. (b) Intégrales de TPD des saturations en H₂ pour les différentes glaces déposées à 10 K et surfaces effectives de ces glaces par rapport à la glace de ASWC saturée en H₂. Les TPD ont été réalisées de 10 à 32 K avec une rampe de 10 K/min.

VI.4.2 que pour une épaisseur donnée, le signal IR était proportionnel à la colonne densité, voir figures VI.26b et VI.28. En revanche, la colonne densité n'est pas proportionnelle à l'épaisseur de la glace de ASWP pour le signal IR. Les figures VI.31a et VI.31b représentent la somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) en fonction de l'intégrale de la TPD pour différentes épaisseurs de glaces de ASWP. En d'autres termes, ces courbes représentent le signal IR par molécule de H₂ dans la glace. Pour les glaces de faibles épaisseurs (0.27, 0.43 et 0.93 μm), nous avons complètement saturé la surface en H₂ tandis qu'à partir d'une épaisseur de 1.41 μm, nous avons effectué un point intermédiaire en plus de la saturation totale. Les intégrales du signal IR, des TPD et les pentes des ajustements (représentant les intensités effectives) sont données dans la table VI.6.

Sur la figure VI.30a, nous avons remarqué que la colonne densité de H₂ n'était pas proportionnelle à l'épaisseur de la glace de ASWP pour le signal IR. La figure VI.32a représente nettement cet effet. On constate que la somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) ne croît pas avec l'augmentation de l'épaisseur. Nous avons donc simulé l'intégrale de la raie Q(1) (car sa contribution sur l'intégrale totale est majoritaire) en fonction de l'épaisseur de la glace de ASWP à partir des constantes optiques de la glace en ajoutant

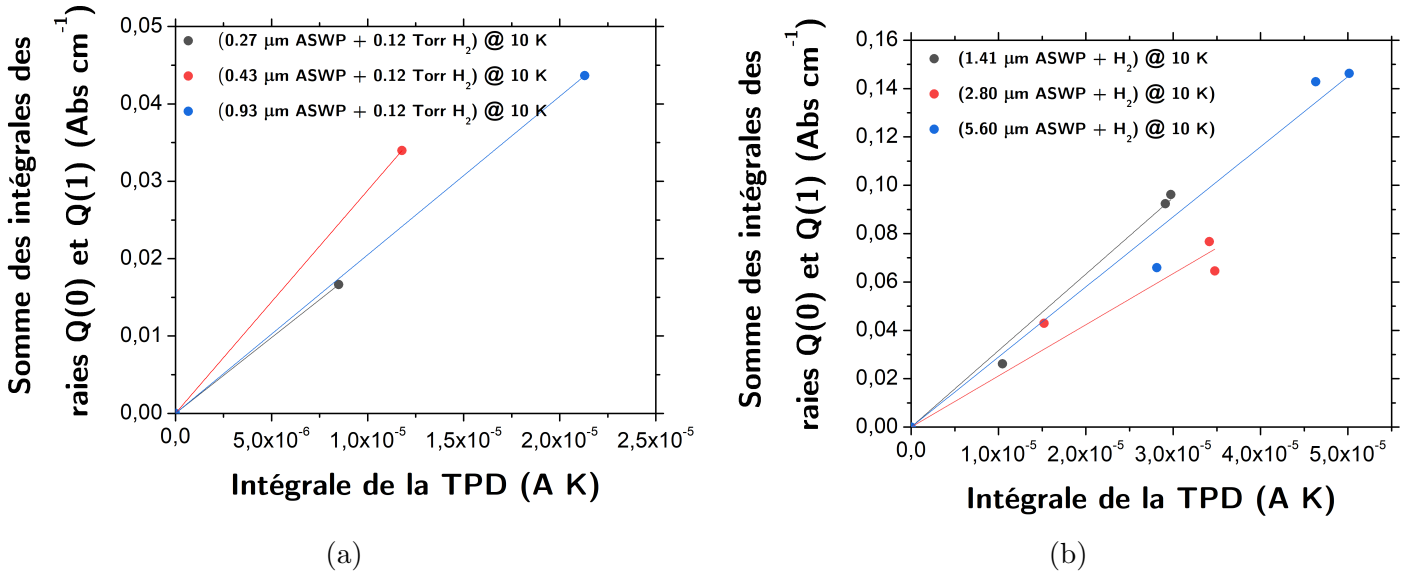


FIGURE VI.31 – Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) en fonction de l'intégrale de TPD pour différentes épaisseurs de glace de ASWP déposée à 10 K et saturée avec 0.12 Torr de H₂. Les ajustements pour la saturation de chaque épaisseur sont représentés. (a) Pour des épaisseurs de 0.27, 0.43 et 0.93 μm. (b) Pour des épaisseurs de 1.41, 2.80 et 5.60 μm.

TABLE VI.6 – Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1), des intégrales du signal de TPD et intensités effectives pour différentes épaisseurs de glace de ASWP déposées à 10 K et saturées en H₂ également à 10 K.

Epaisseur (μm)	Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) (Abs cm ⁻¹)	Intégrale de la TPD (A K)	Intensité effective (Abs cm ⁻¹ A ⁻¹ K ⁻¹)
0.25	1.66·10 ⁻²	8.50·10 ⁻⁶	2048
0.43	3.40·10 ⁻²	1.18·10 ⁻⁵	1958
0.93	4.36·10 ⁻²	2.13·10 ⁻⁵	2881
1.41	2.61·10 ⁻²	1.04·10 ⁻⁵	3162
	9.62·10 ⁻²	2.97·10 ⁻⁵	
2.80	9.23·10 ⁻²	2.91·10 ⁻⁵	2115
	4.29·10 ⁻²	1.53·10 ⁻⁵	
5.60	7.67·10 ⁻²	3.41·10 ⁻⁵	2898
	6.45·10 ⁻²	3.48·10 ⁻⁵	
10.98	6.59·10 ⁻²	2.81·10 ⁻⁵	2098
	1.43·10 ⁻¹	4.63·10 ⁻⁵	
	1.46·10 ⁻¹	5.01·10 ⁻⁵	
	9.61·10 ⁻¹	4.58·10 ⁻⁵	

une contribution pour les raies Q(0) et Q(1), voir figure VI.33. Dans cette simulation, la colonne densité de H₂ est proportionnelle à l'épaisseur de la glace. Les spectres ont été

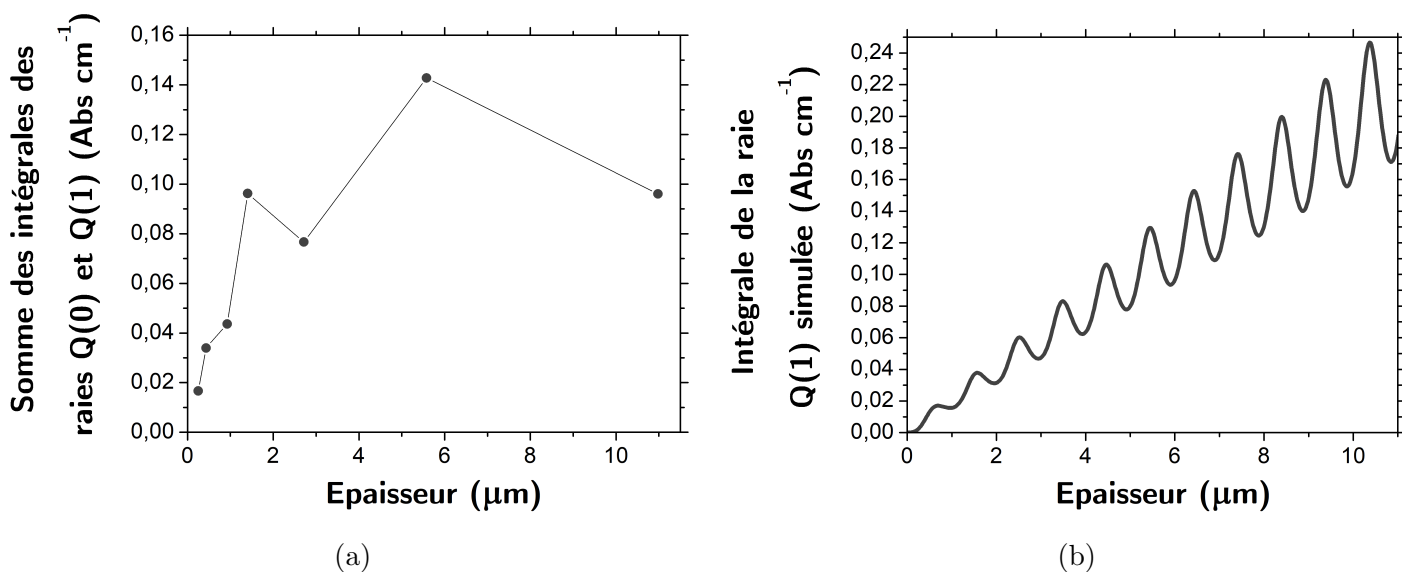


FIGURE VI.32 – Intégrales du signal IR expérimental et simulé en fonction de l'épaisseur. (a) Somme des intégrales des raies Q(0) et Q(1) en fonction de l'épaisseur de différentes glaces de ASWP déposées à 10 K et saturées en H_2 avec 0.12 Torr. (b) Intégrales simulées de la raie Q(1) en fonction de l'épaisseur d'une glace de ASWP.

simulés pour des épaisseurs de 0.022 à 11 μm , voir figure VI.32b. A cause des interférences dans la glace, si nous avons une colonne densité de H_2 proportionnelle à l'épaisseur pour le signal IR, nous serions supposés observer un signal oscillant mais globalement croissant avec l'épaisseur. Or, expérimentalement, la colonne densité de H_2 n'est pas proportionnelle à l'épaisseur. Ainsi, pour comparer expérience et modélisation, nous devons corriger le signal simulé par la colonne densité. Nous corrigeons ici en divisant l'intégrale simulée par le nombre de ML de H_2O , car proportionnel à l'épaisseur et donc à la colonne densité. Idéalement, nous aurions dû diviser par le nombre de ML de H_2 , mais nous n'avons pas cette information.

En traçant l'intensité effective expérimentale et simulée en fonction de l'épaisseur, voir figure VI.34, on s'aperçoit que le signal simulé est proportionnel à l'épaisseur jusqu'à 0.55 μm puis oscille ensuite. Ces deux courbes sont bien des intensités effectives (proportionnelles aux intensités de raies usuellement exprimées en $\text{cm}^{-1} \text{molécules}^{-1} \text{cm}^2$) à un facteur près car proportionnelles à la colonne densité de H_2 . En effet, l'intégrale de la TPD en A K est proportionnelle au nombre de molécules de H_2 adsorbées sur la surface de la glace de ASWP, donc à la colonne densité, et en divisant l'intégrale simulée par le nombre de ML de H_2O , nous obtenons bien une intensité effective car le nombre de ML est proportionnel à l'épaisseur, elle même proportionnelle à la colonne densité. Ces courbes résultent des interférences du rayonnement IR dans la couche de glace de ASWP. Les données expérimentales se superposant à la courbe théorique, la colonne densité n'est effectivement pas proportionnelle à l'épaisseur pour le signal IR. Le signal IR de la couverture en H_2 d'une glace est donc fortement dépendant de l'épaisseur de la glace

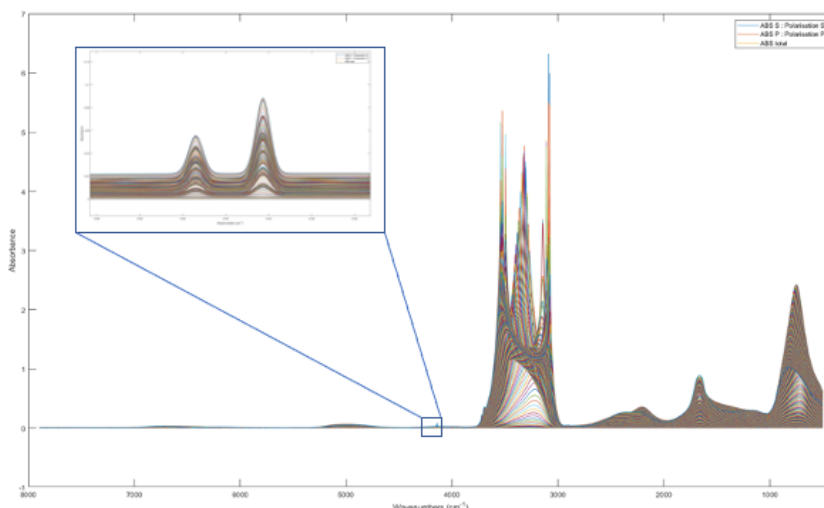


FIGURE VI.33 – Spectres IR simulés de glaces de ASWP et de H_2 adsorbé sur la glace. Les spectres ont été simulés pour des épaisseurs de 0.022 à 11 μm en ajoutant une contribution pour l'absorption des raies Q(0) et Q(1) à partir des simulations faites pour les épaisseurs de glaces de ASWP vues en section VI.3.3.

réalisée. On observe le même comportement pour les glaces d'eau pures lorsqu'on regarde la somme des intégrales des liaisons pendantes doublement et triplement liées en fonction de l'épaisseur, voir figure VI.35. La simulation des liaisons pendantes triplement liées est également ajoutée à la courbe. Si le signal IR des liaisons pendantes (proportionnel au nombre de OH dans la glace) était proportionnelle à l'épaisseur, nous serions censés observer un signal oscillant et croissant globalement. Or, nous constatons que le signal atteint une valeur seuil à partir d'une épaisseur de 5.60 μm . Ainsi, lorsque l'épaisseur de la glace d'eau augmente, il semble que la densité surfacique de liaisons pendantes se sature. Le signal IR n'augmente plus après une épaisseur de 5.60 μm .

Le signal IR expérimental des liaisons pendantes diminue pour une épaisseur de 2.60 μm sans doute pour les mêmes effets d'interférences observés pour le signal de H_2 (figure VI.35). La variation des intensités IR des liaisons pendantes liés aux agrégats d'eau lors d'une expansion supersonique continue de vapeur d'eau a également été observée par Moudens et al. (2009). La corrélation entre l'intensité IR des liaisons pendantes et la porosité de la glace a été étudiée plus en détail par Dartois et al. (2013) et Raut et al. (2008). En principe, la porosité est proportionnelle au rapport des masses volumiques des glaces déposées à 6 ou 10 K. Entre des glaces de 5 ou 10 μm d'épaisseur, nous n'avons pas observé de changement important de la masse volumique mais il semble que la surface de piégeage des molécules de H_2 et la densité surfacique des liaisons pendantes se saturent. Pour des glaces épaisses, on peut donc imaginer que la structure de la glace est très différente (des pores ou canaux peuvent se fermer en profondeur) de celle des glaces fines (en dessous de 1.5 μm).

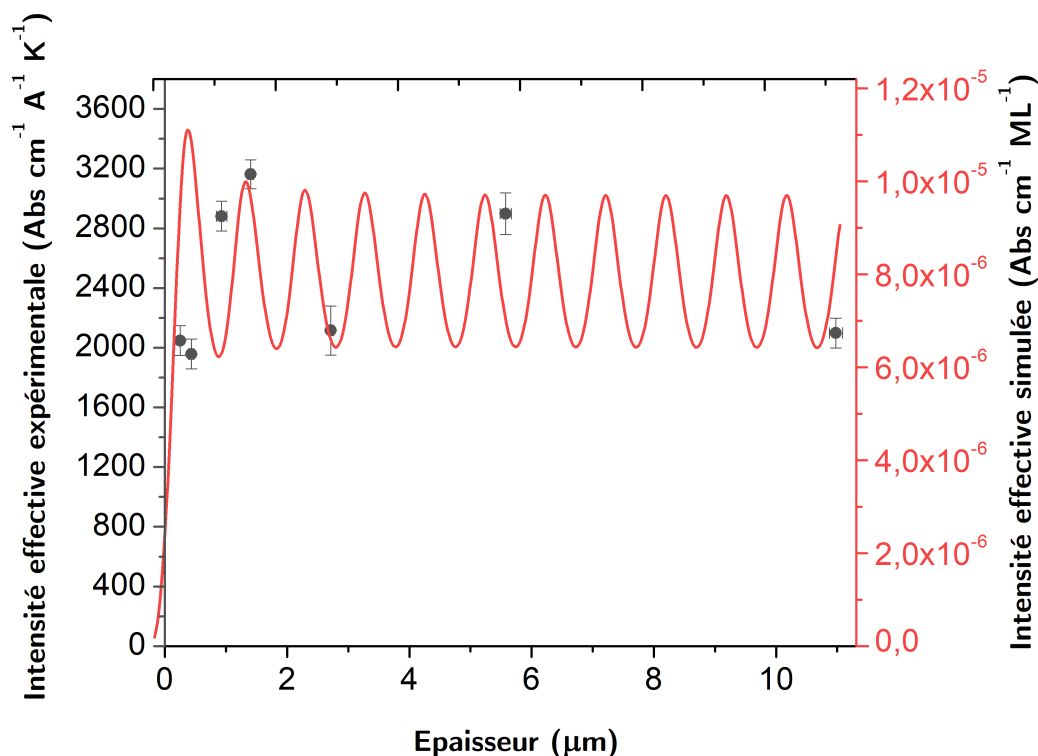


FIGURE VI.34 – Intensités effectives expérimentale et simulée pour différentes épaisseurs de glace de ASWP saturée en H_2 .

Dans ce chapitre, nous avons vu dans un premier temps le développement de l'expérience COSPINU2, puis comment la caractérisation des épaisseurs de glace de H_2O a été réalisée avec le doseur à partir de glaces déposées en *background*. Plusieurs méthodes ont ensuite été explorées pour mesurer l'épaisseur de ces glaces et comprendre les absorbances infrarouge observées de nos échantillons glacés dopés en H_2 . Cette analyse complexe a pu être réalisée à partir :

- du courant mesuré par le QMS qui nous donne les ML^*
- de la différence de pression mesurée dans la rampe de mélange qui nous donne les ML
- lorsque la glace est suffisamment épaisse, les oscillations donnant l'épaisseur en μm
- de simulations des glaces de ASWP avec les constantes optiques

Nous avons ensuite étudié le taux de couverture en H_2 des glaces de ASWP. Nous avons trouvé que pour une épaisseur donnée, le signal IR et la TPD étaient proportionnels à la colonne densité de H_2 déposée. En revanche, lorsque l'épaisseur varie, le signal d'absorption IR de H_2 n'est plus proportionnel à la colonne densité tandis que le signal de TPD l'est toujours jusqu'à une épaisseur seuil de $5.6 \mu\text{m}$. Les interférences du rayonnement IR dans la couche de glace de ASWP impactent énormément le signal d'absorption infrarouge des molécules de H_2 piégées sur les glaces.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons la conversion de spin nucléaire de H_2 pour des

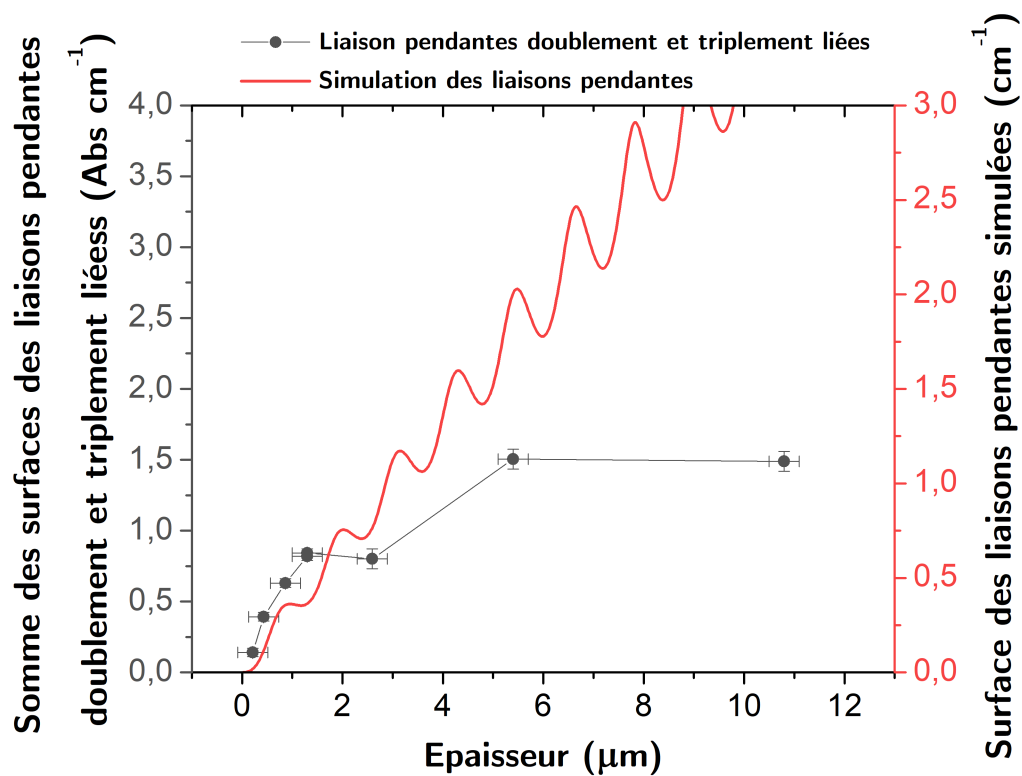


FIGURE VI.35 – Intégrales du signal IR expérimental et simulé des liaisons pendantes doublement et triplement liées en fonction de l'épaisseur de glace de ASWP pure.

glaces et différentes couvertures en H_2 déposées à des température de 6 et 10 K.

Chapitre VII

Conversion de spin nucléaire de H_2 sur des glaces d'eau à basse température

La conversion de spin nucléaire de molécules hydrogénées survient en général en raison de l'interaction entre le moment magnétique des protons et un champ magnétique inhomogène. Pour une molécule isolée, la conversion de spin nucléaire (CSN) est généralement très lente en raison des faibles interactions magnétiques intramoléculaires de type couplage spin-spin ou spin-rotation. On dit souvent que les transitions *ortho* vers *para* sont strictement interdites. [Pachucki and Komasa \(2008\)](#) ont calculé que la transition quadripolaire pour H_2 , ($J = 0 \leftarrow J = 1$) dans l'état électronique fondamental est de $8 \cdot 10^{18}$ minutes, soit trois ordres de grandeurs plus grand que l'âge de l'Univers ($7 \cdot 10^{15}$ minutes). Un champ magnétique inhomogène peut être créé par le voisinage d'une molécule ayant un fort moment dipolaire magnétique résultant du spin électronique d'électrons non-appariés comme pour O_2 , le voisinage de surfaces magnétiques, le voisinage de molécules possédant un spin nucléaire non nul comme H_2 -o ou un moment cinétique de rotation important, $J = 1$ ([Motizuki and Nagamiya, 1956](#)). Sur les surfaces de glaces de H_2O ([Fukutani and Sugimoto, 2013](#); [Sugimoto and Fukutani, 2011](#)), où le champ électrique est très fort, des mécanismes très complexes ont été avancés pour expliquer la conversion relativement rapide de H_2 adsorbé sur la glace par rapport au H_2 solide ([Motizuki and Nagamiya, 1956](#)). Des couplages électriques entre l'état électronique fondamental et les états électronique excités combinés à des interactions de type spin nucléaire-spin électronique et des interaction spin-orbite seraient à l'origine des observations.

Néanmoins, les différentes constantes de temps caractéristiques de conversion de H_2 sur des glaces de ASWP rapportées dans la littérature sont très disparates, de 4 minutes ([Sugimoto and Fukutani, 2011](#)) à plus de 300 minutes ([Chehrouri et al., 2011](#)). Plusieurs techniques expérimentales ont permis de mesurer ces constantes de temps caractéristiques, (i) en effectuant une mesure in-situ par spectroscopie IR ([Hixson et al., 1992](#); [Buch and Devlin, 1993](#)) ou (ii) par spectroscopie VUV REMPI (2+1) des molécules désorbées par réchauffement thermique après un temps de résidence variable sur la glace ([Chehrouri](#)

et al., 2011; Sugimoto and Fukutani, 2011; Watanabe et al., 2013; Ueta et al., 2016). Dans cette thèse, une mesure *in situ* par spectroscopie d'absorption IR est réalisée.

Nous étudions dans ce chapitre l'impact du taux de couverture sur les constantes de temps caractéristiques pour les premières mesures de temps de conversion de spin nucléaire réalisées à 6 K. Les résultats d'une douzaine de conversions de spin nucléaire à 10 K pour des glaces d'eau saturées en H_2 à 10 K sont également présentés et comparés aux mesures rapportées dans la littérature. La désorption des molécules de H_2 pendant les conversions de spin nucléaire est un phénomène ayant été observé pour des températures de 16 ou 18 K sur des surfaces de glaces de ASWP ou des analogues de grains nus. Les résultats montrent une influence la mesure de la CSN (Tsuge et al., 2021a,b; Ueta et al., 2016). Nous montrons ici que nous observons également ce phénomène car la dynamique de conversion que nous observons à 6 et 10 K est beaucoup plus lente. Cette désorption jouera donc un rôle pour nos expériences qui se déroulent sur plusieurs jours. Nous présentons ici à travers des expériences réalisées à 6 K la méthodologie utilisée pour suivre la dynamique de conversion à partir de l'évolution temporelle des raies rovibrationnelles Q(0) (*para*) et Q(1) (*ortho*) de H_2 . Nous montrerons l'effet de la couverture en H_2 des surfaces de glace sur cette conversion notamment à 10 K et l'impact de la désorption des molécules piégées sur des sites d'adsorption faiblement liées.

VII.1 Conversion de spin de H_2 sur des glaces à 6 K

VII.1.1 Mesure des temps de conversion

Les constantes de temps caractéristiques de conversion ont été mesurées à partir du suivi IR des raies Q(1) et Q(0) de H_2 lorsqu'elle interagit avec la glace. La figure VII.1 représente l'évolution des raies Q(0) et Q(1) pendant une CSN dont la couverture en H_2 est grande (obtenu avec un dépôt de 0.30 Torr de H_2 dans la rampe de mélange) sur une glace de ASWP de 6.28 μm . On constate qu'au début de la CSN, seule la raie Q(1) est visible à 4132 cm^{-1} . Au cours du temps, l'absorbance de la raie Q(1) diminue au profit de l'augmentation de celle de la raie Q(0) à 4144 cm^{-1} . Pour mesurer le temps de conversion, nous ajustons les spectres par un profil résultant de la somme de deux raies de forme gaussienne asymétrique (voir chapitre VI, section VI.4.2) et traçons l'absorbance intégrée (que nous appellerons parfois intensité dans la suite) des raies Q(0) et Q(1) au cours du temps. L'évolution temporelle des intensités est modélisée par la relation :

$$I(t) = Ae^{-t/\tau} + y_0 \quad (\text{VII.1})$$

où τ est la constante de temps caractéristique de conversion de spin nucléaire de *ortho* vers *para*, A , un paramètre d'amplitude libre et y_0 , la limite à l'infini. Nous avons remarqué que la raie Q(1) tends vers 0 à l'infini. Comme τ est corrélé à y_0 dans l'ajustement, nous fixerons y_0 à 0 pour la raie *ortho* Q(1).

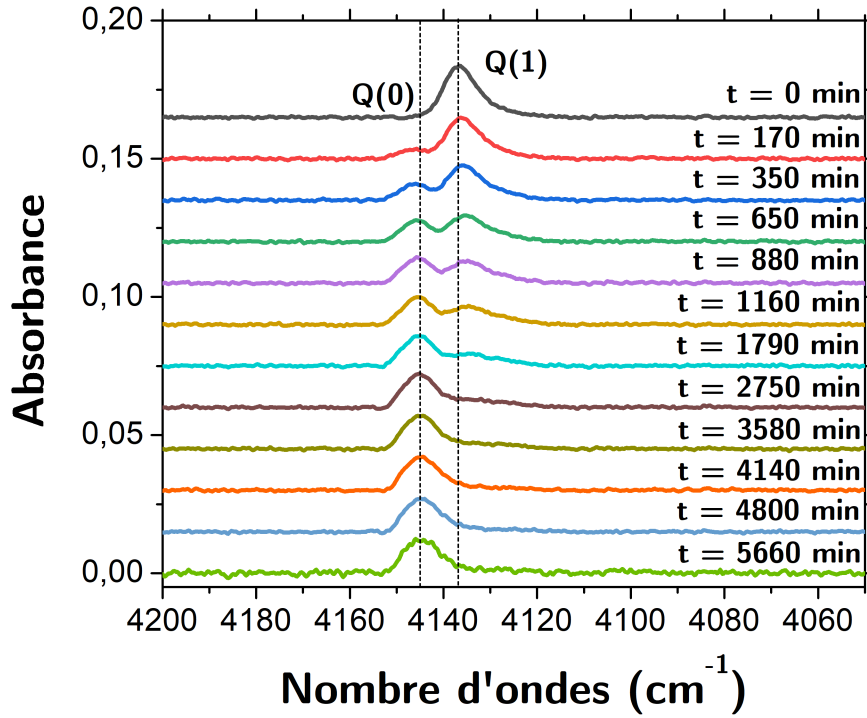


FIGURE VII.1 – Evolution temporelle de l'absorbance de la raie Q(1) et Q(0) pendant une conversion de spin nucléaire à 6 K pour une forte couverture en H_2 de 0.30 Torr sur une glace de ASWP de $6.28 \mu\text{m}$.

Nous pouvons également tracer l'évolution des fractions de population *ortho* et *para*. Pour cela, nous assumons que la somme des fractions de population reste constante au cours du temps. Nous avons donc :

$$n_o + n_p = 1 \quad (\text{VII.2})$$

où n_o est la fraction de population *ortho* de H_2 et n_p , la fraction de population *para*. Les intensités des raies *ortho* et *para* respectivement sont proportionnelles aux fractions de population *ortho* et *para* sur la surface et à la force de raie de la bande, d'où :

$$I_o \propto F_o n_o \quad (\text{VII.3})$$

$$I_p \propto F_p n_p \quad (\text{VII.4})$$

avec F_o et F_p les forces de raie *ortho* et *para*. En exprimant les fractions de population *ortho* et *para* en fonction des intensités des raies et des forces de raies *ortho* et *para*, nous obtenons :

$$\frac{I_o}{F_o} + \frac{I_p}{F_p} = n_o + n_p = 1 \quad (\text{VII.5})$$

Pour trouver le rapport des forces de raies, nous traçons l'intensité de la raie *ortho* en fonction de la *para*, soit :

$$I_o = -\frac{F_o}{F_p} I_p + F_o \quad (\text{VII.6})$$

avec $-\frac{F_o}{F_p}$, le rapport des forces de raies. Nous pouvons ainsi déduire les fractions *ortho* et *para* de H_2 qui valent :

$$n_o = \frac{n_o}{n_o + n_p} = \frac{I_o/F_o}{\frac{I_o}{F_o} + \frac{I_p}{F_p}} \quad (\text{VII.7})$$

$$n_p = \frac{n_p}{n_o + n_p} = \frac{I_p/F_p}{\frac{I_o}{F_o} + \frac{I_p}{F_p}} \quad (\text{VII.8})$$

soit :

$$n_o = \frac{I_o}{I_o + \frac{F_o}{F_p} I_p} \quad (\text{VII.9})$$

$$n_p = \frac{I_p}{I_p + \frac{F_p}{F_o} I_o} \quad (\text{VII.10})$$

VII.1.2 Effet de la couverture sur la CSN à 6 K

VII.1.2.1 Constantes de temps caractéristiques de conversion et désorption

Dans cette section, nous étudions les effets des taux de couverture en H_2 sur des glaces de ASWP sur les temps de conversion de spin nucléaire à 6 K. Les effets de la désorption durant la conversion en fonction de ces taux de couverture seront également discutés. Les figures VII.2a et VII.2b représentent le rapport des forces de raies pour deux CSN à 6 K sur des glaces de 5.50 et 6.28 μm pour des taux de couverture en H_2 correspondants à des dépôts différents (0.04 et 0.30 Torr respectivement). Pour un dépôt de 0.04 Torr, le rapport des forces de raies est égal à 2.1 ± 0.03 , voir figure VII.2a et pour une couverture complète (dépôt de 0.30 Torr), celui-ci vaut 1.51 ± 0.09 , voir figure VII.2b. Pour des CSN dans les mêmes conditions, nous trouvons des résultats sensiblement différents ce qui laisse suggérer que le rapport des forces de raies dépend du taux de couverture en H_2 . Avec un fort taux de couverture, la diffusion des molécules de H_2 à la surface de la glace de ASWP pourrait permettre à un plus grand nombre de molécules d'explorer des sites avec des

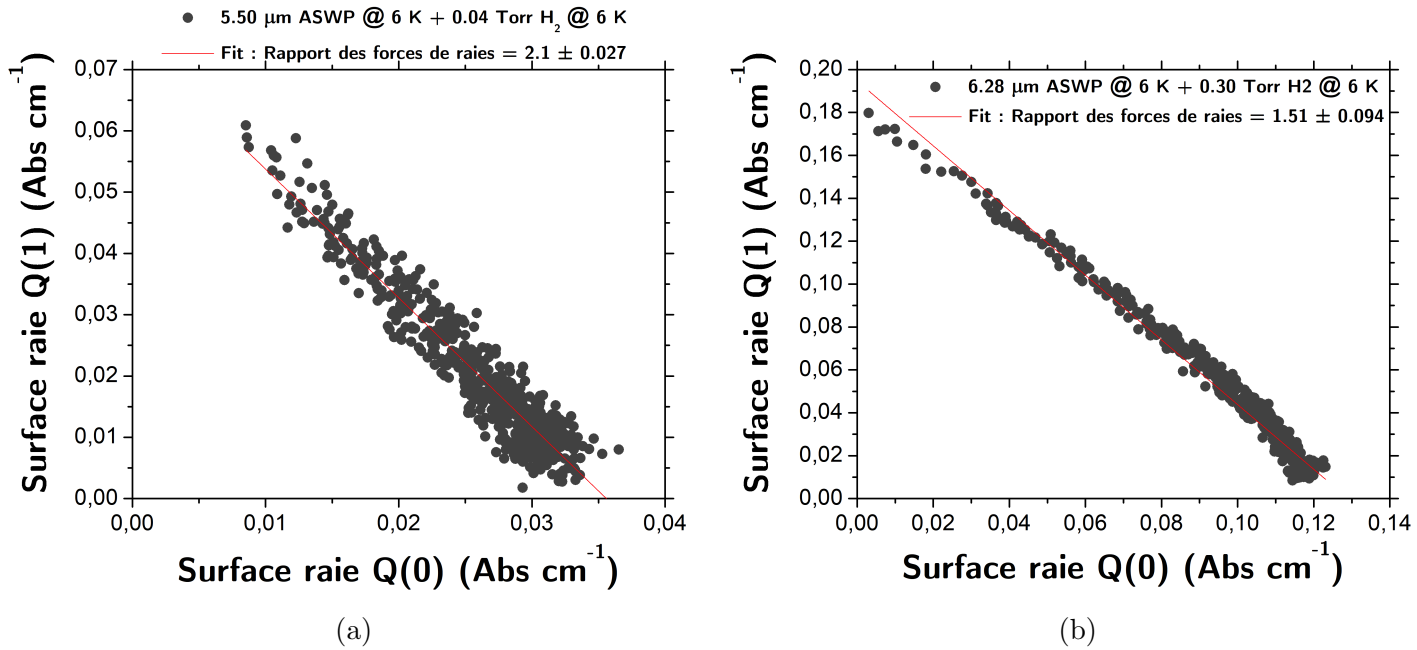


FIGURE VII.2 – Rapport des forces de raies des raies $Q(0)$ et $Q(1)$ pour deux taux de couverture en H_2 déposés à 6 K sur des glaces de ASWP déposées à 6 K. (a) Rapport des forces de raie déterminé pour une CSN à 6 K pour une glace de ASWP de $5.50 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur laquelle est déposé 0.04 Torr de H_2 . Cette couverture en H_2 sature à moitié la glace de ASWP. Le rapport des forces de raies trouvé par ajustement linéaire est 2.10 ± 0.03 . (b) Rapport des forces de raies déterminé pour une CSN à 6 K pour une glace de ASWP de $6.28 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur laquelle est déposé 0.30 Torr de H_2 . Cette couverture en H_2 sature complètement la glace de ASWP. Le rapport des forces de raies trouvé par ajustement linéaire est 1.51 ± 0.09 .

champs électriques très différents, faisant varier l'intensité induite par l'interaction de H_2 avec la surface. La valeur moyenne peut donc varier avec la couverture et évoluer au cours de la conversion.

Les figures VII.3a, VII.3b et VII.4a représentent des CSN pour des taux de couverture en H_2 correspondant à des dépôts de H_2 de 0.04, 0.30 et 0.04 Torr respectivement. Sur les deux premières figures, nous avons représenté les fractions de population et sur la troisième les intensités *ortho* et *para*. La CSN représentée sur la figure VII.4 est pour une glace de ASWP recuite à 32 K. Pour ces trois CSN, nous avons modélisé l'évolution par un ajustement exponentiel de la même forme que l'équation eq (VII.1) en ajustant les intensités et non les fractions de population. Nous posons que les intensités *ortho* sont nulles à l'infini et nous trouvons des constantes de temps caractéristiques de conversion de 2864 ± 15 min et 2193 ± 30 min pour les couvertures de 0.04 Torr et 1331 ± 6 min pour une couverture de 0.30 Torr. Nous observons donc une accélération des constantes de temps caractéristiques de conversion lorsque la surface de ASWP est complètement saturée en H_2 . Ces valeurs sont reportées dans la table VII.1. Du fait de la grande couverture,

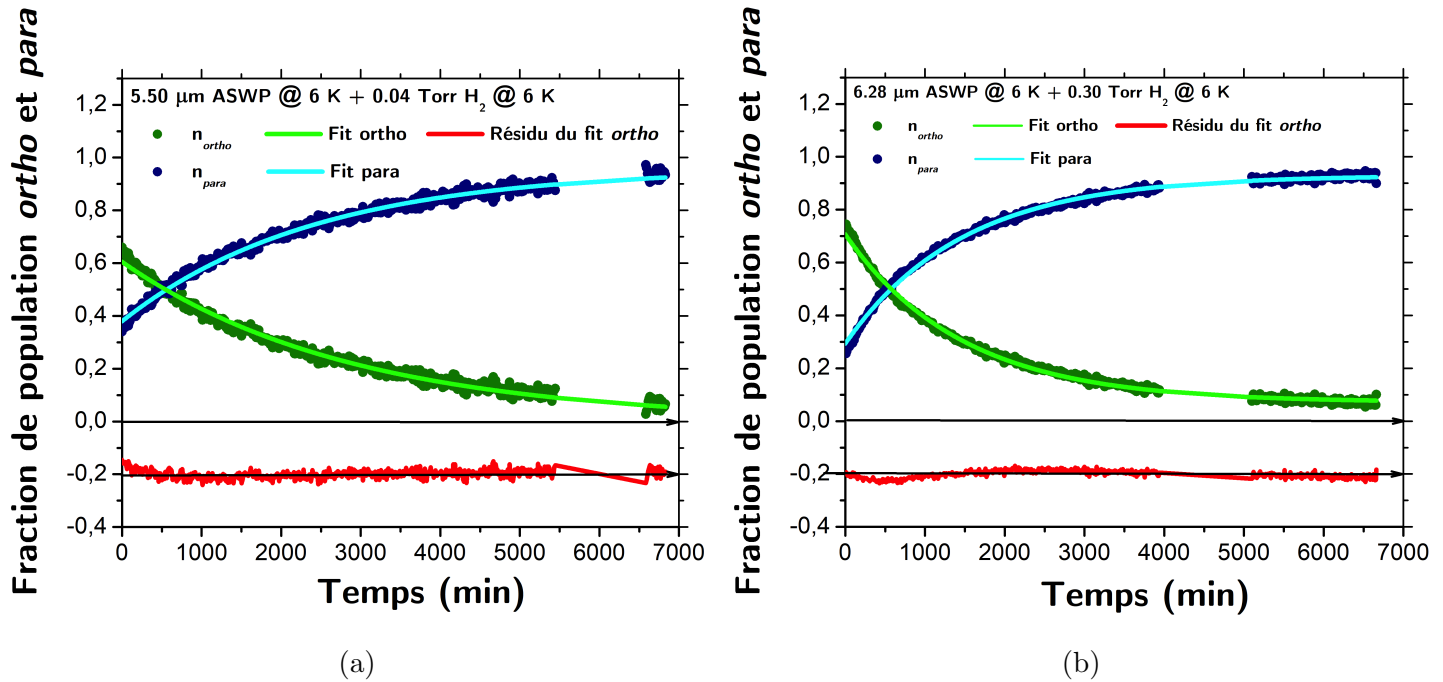


FIGURE VII.3 – Evolution temporelle des fractions de population *ortho* et *para* de H_2 lors de CSN à 6 K pour différentes couvertures en H_2 de la glace. La fraction de population *ortho* est représenté en vert tandis que la fraction de population *para* en bleu. Le résidu de l’ajustement de la fraction de population *ortho* est représenté en rouge. (a) CSN de H_2 à 6 K pour une glace de ASWP de $5.50 \mu\text{m}$ et un dépôt de 0.04 Torr de H_2 . (b) CSN de H_2 à 6 K pour une glace de ASWP de $6.28 \mu\text{m}$ et un dépôt de 0.30 Torr de H_2 .

les interactions entre molécules de H_2 avec les molécules de H_2 -o environnantes sont ainsi accrues, ce qui peut avoir comme effet d’accélérer le temps de conversion et expliquer le léger écart de la dynamique à une loi exponentielle simple (que l’on peut observer à partir du résidu de l’ajustement sur la figure VII.3b).

TABLE VII.1 – Temps de conversion de spin nucléaire de H_2 pour différentes couvertures sur des glaces de ASWP à 6 K.

Epaisseur de la glace (μm)	Dépôt de H_2 (Torr)	Temps de conversion (min)
6.28	0.30	1331 ± 6
5.50	0.04	2864 ± 15
5.46 (recuite à 32 K)	0.04	2193 ± 30

La redépôt de H_2 sur notre glace durant la CSN peut avoir des conséquences sur la dynamique de conversion mesurée. Pour estimer sa contribution, nous avons, après la CSN sur la glace recuite à 32 K (VII.4a) effectué une TPD de 6 à 32 K avec une rampe de 10 K/min. Le vide résiduel ainsi obtenu dans la chambre après cette TPD est le même

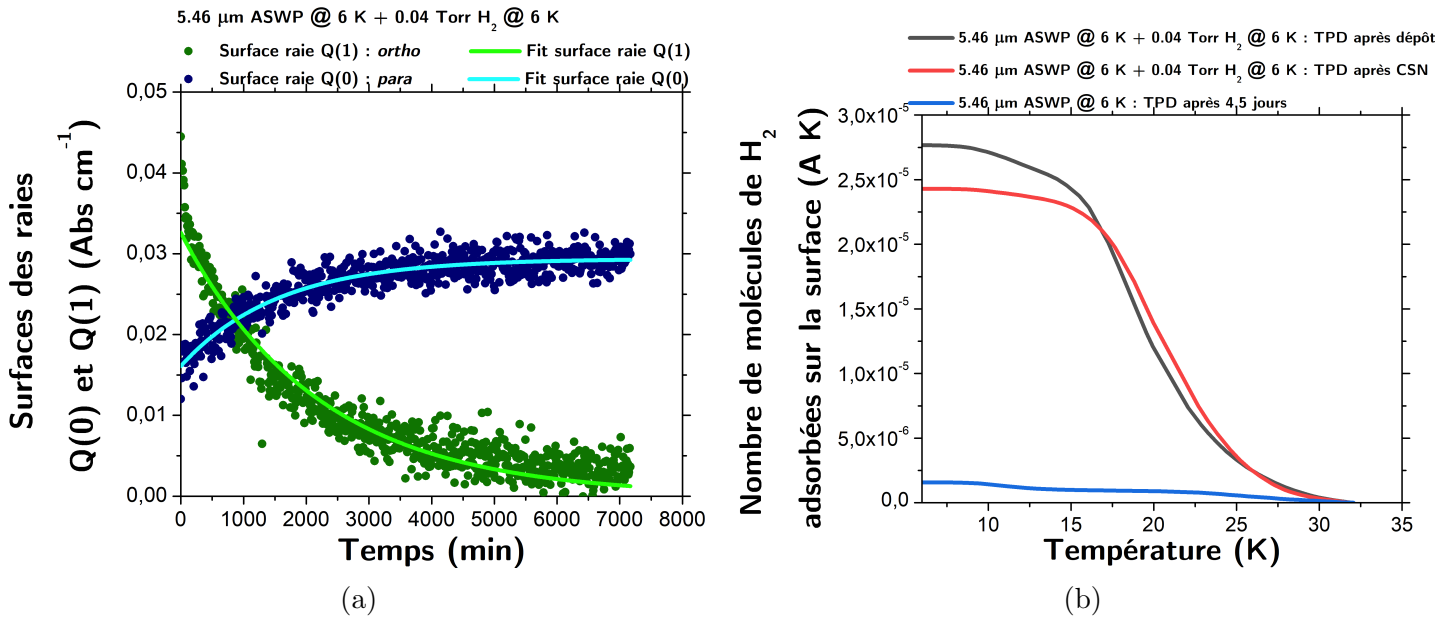


FIGURE VII.4 – Evolution du signal *ortho* et *para* pendant une CSN à 6 K et de la couverture en H_2 sur la surface. (a) Evolution temporelle de l'intensité des raies $Q(0)$ et $Q(1)$ pour une CSN de H_2 à 6 K pour une glace de 5.46 μm de ASWP recuite à 32 K et une couverture en H_2 de 0.04 Torr. (b) Evolution du nombre de molécules de H_2 adsorbées sur la surface pendant la TPD de la glace de ASWP de 5.46 μm recuite à 32 K. En noir est représenté le résultat de la TPD de H_2 effectuée juste après le dépôt de H_2 , en rouge, après la CSN à 6 K et en bleu, la redéposition en H_2 après exposition de la glace au vide résiduel pendant 4.5 jours. L'épaisseur de glace est estimée à 5.46 μm .

qu'après un dépôt de H_2 sur la surface de la glace de ASWP. Nous avons ensuite laissé la glace exposée au vide résiduel à 6 K pendant 7000 min afin de suivre la redéposition sur un temps égal à celui de nos conversion de spin nucléaire, voir figure VII.4b. On observe sur cette figure le nombre de molécules de H_2 adsorbées sur la surface après le dépôt de H_2 en noir, après la TPD en rouge et après le blanc en bleu. On constate que le nombre de molécules adsorbées est plus faible d'un ordre de grandeur pour la redéposition durant l'exposition à vide ce qui nous confirme le faible taux de redéposition en H_2 durant la CSN. Aucun signal IR de H_2 n'a également été observé après le blanc de 7000 min. Une comparaison similaire a aussi été faite pour les deux autres CSN à faible et forte couverture, voir figure VII.5. On constate que pour peu de molécules adsorbées, 0.04 Torr de H_2 (en rouge et bleu), l'intégrale est sensiblement la même après dépôt de H_2 et après CSN, ce qui signifie que les molécules ne désorbent pas durant la CSN. En revanche, pour une couverture totale de la surface correspondant un dépôt de 0.30 Torr (en noir), c'est-à-dire quand la glace est entièrement saturée en H_2 , nous constatons une perte de l'ordre de 15% après dépôt et après CSN, indiquant de la désorption de molécules de H_2 pendant l'expérience. Pour estimer le taux de désorption des molécules de H_2 pendant la CSN, nous avons utilisé la formule suivante (Bron et al., 2016) :

$$k_{\text{des}}^{o/p}(T_d) = \nu_0^{o/p} \exp\left(-\frac{T_{\text{phys}}^{o/p}}{T_d}\right) \quad (\text{VII.11})$$

où T_{phys} est l'énergie de physisorption en K, T_d la température du milieu et ν_0 la fréquence de vibration typique donnée par [Hasegawa et al. \(1992\)](#) et qui vaut :

$$\nu_0^{o/p} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2 k_B T_{\text{phys}}^{o/p}}{d_0^2 2m_H}} \quad (\text{VII.12})$$

avec $d_0 = 0.1$ nm, la largeur typique du puits de potentiel. Une autre expression du préfacteur exponentiel ν_0 peut être trouvé dans [Minissale et al. \(2022\)](#). Pour une énergie d'adsorption de H_2 sur une glace de ASWP comprise entre 30 et 67.5 meV ([Amiaud et al., 2015](#)), nous trouvons des temps de résidence très grands. En effet, à une température de 6 K et une énergie d'adsorption de 30 meV, soit 348 K, le temps de résidence est de $5 \cdot 10^{10}$ min. Pour une énergie d'adsorption plus élevée, 67.5 meV, soit 783 K, le temps de résidence augmente considérablement à $9 \cdot 10^{41}$ min. Durant notre CSN, la température oscille en 5.7 et 5.9 K ce qui donne des temps de résidence de $1 \cdot 10^{12}$ min et $1 \cdot 10^{11}$ min respectivement pour une énergie d'adsorption de 348 K, voir table VII.2. La figure VII.6 montre l'évolution du temps de résidence d'une molécule de H_2 sur la glace à une température de 6 K en fonction de l'énergie d'adsorption. Pour une énergie d'adsorption de 348 K, le temps de résidence est de $5 \cdot 10^{10}$ min ce qui est extrêmement grand devant la constante de temps caractéristique de conversion de 1331 ± 6 min. Or, nous observons de la désorption durant la CSN, ce qui suggère que pour les grandes couvertures, il existe sûrement des sites avec des énergies d'adsorption inférieures à 348 K (30 meV). Ceci est confirmé par le fait que pour saturer les glaces à 6 K, nous avons dû faire des dépôts de 0.3 Torr alors qu'à 10 K, le maximum était atteint pour des dépôts de 0.12 Torr. Pour que le temps de résidence soit similaire à celui de la constante de temps caractéristique de 1331 ± 6 min, il faut une énergie d'adsorption de ~ 242 K (~ 21 meV).

TABLE VII.2 – Temps caractéristiques de désorption à une température de 6 K pour des énergies d'adsorption de 30 et 67.5 meV (348 et 783 K).

Température de physisorption (eV et K)	Température (K)	Temps (min)
$T_{\text{phys}} = 30 \text{ meV} = 348 \text{ K}$	5.7	$1 \cdot 10^{12}$
	5.9	$1 \cdot 10^{11}$
	6	$5 \cdot 10^{10}$
$T_{\text{phys}} = 67.5 \text{ meV} = 783 \text{ K}$	5.7	$9 \cdot 10^{44}$
	5.9	$9 \cdot 10^{42}$
	6	$9 \cdot 10^{41}$

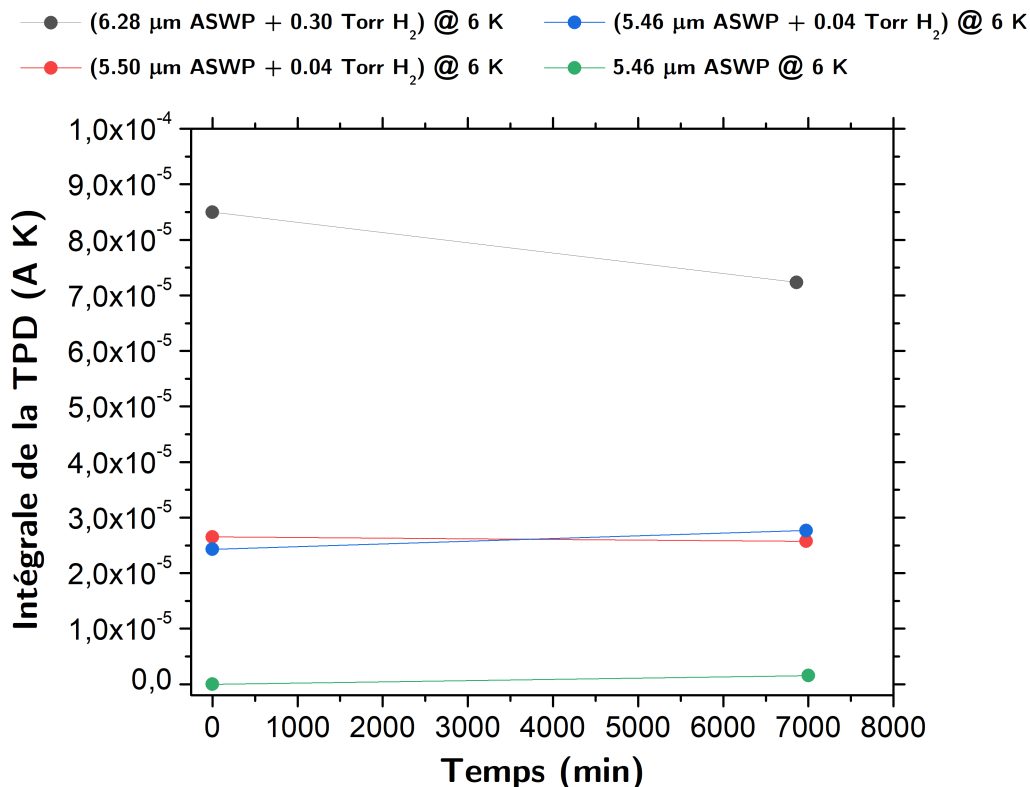


FIGURE VII.5 – Intégrale de la TPD après dépôt de H_2 sur la glace de ASWP et après CSN. En noir est représentée la CSN à grande couverture en H_2 , en rouge, à faible couverture, en bleu, à faible couverture pour une glace recuite à 32 K et en vert, la redépôt pendant l'exposition de la glace au vide résiduel.

VII.1.2.2 Effets de la conversion spin nucléaire sur les liaisons pendantes

Pendant la CSN, nous avons constaté des déplacements en fréquence de la position des raies $Q(0)$, $Q(1)$ et des liaisons pendantes doublement et triplement liées, voir figures VII.7 et VII.8. La raie $Q(1)$ se déplace de 9 cm^{-1} vers les basses fréquences pour la conversion à grande couverture et de 4 cm^{-1} pour une couverture plus faible, voir figure VII.7a. Il en est de même pour la raie $Q(0)$ qui se déplace de 1 cm^{-1} à haute couverture et 2.5 cm^{-1} à faible couverture, voir figure VII.7b. Ces déplacements en fréquence peuvent être dus : (i) à la diffusion des molécules de H_2 à la surface de la glace ou dans les pores (Fillion et al., 2009) qui expérimentent divers sites et ainsi des champs électriques très différents, et/ou (ii) aux résultats des interactions électriques au sein de clusters de H_2 -o qui se forment par diffusion des molécules sur la surface de glace (Silvera, 1980; Abouaf-Marguin et al., 2008).

Les liaisons pendantes se déplacent également durant la CSN. Un faible déplacement en fréquence de l'ordre de $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$ est observé pour une faible couverture, que ce soit pour les liaisons pendantes doublement ou triplement liées. En revanche, un déplacement plus important de 6 cm^{-1} est observé pour les liaisons pendantes doublement liées pour la forte couverture, figures VII.7c et VII.7d. Les liaisons pendantes doublement liées se

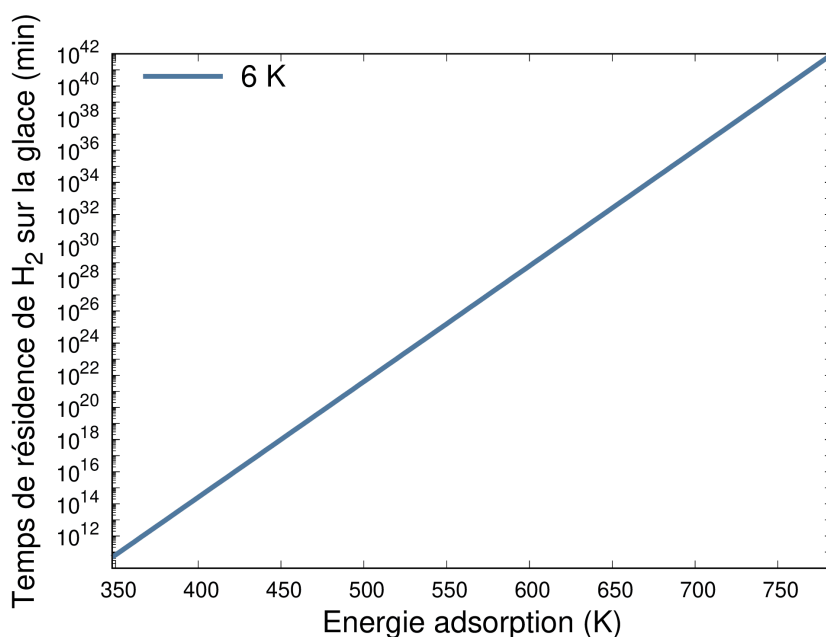


FIGURE VII.6 – Temps de résidence d’une molécule de H_2 en fonction de l’énergie d’adsorption sur la glace à 6 K.

déplacent vers les hautes fréquences en direction de la position sur une surface sans dépôt de H_2 . Plus les molécules *ortho* se convertissent, plus les liaisons pendantes reviennent à leurs positions de départ. Ce phénomène, également observé par [Hixson et al. \(1992\)](#) et [Buch and Devlin \(1993\)](#) est dû aux interactions des molécules de H_2 -o avec les liaisons pendantes. [Buch and Devlin \(1993\)](#) ont également suggéré que ce déplacement en fréquence est proportionnel au nombre de H_2 -o sur la surface qui se convertissent. Le temps de CSN serait donc intimement lié au déplacement en fréquence des liaisons pendantes.

Les figures [VII.9a](#) et [VII.9b](#) montrent l’interaction de H_2 -o et H_2 -p sur les liaisons pendantes triplement liées pendant une TPD pour une couverture en H_2 de 0.30 Torr. La figure [VII.9a](#) représente en noir, la perte de molécules H_2 -o sur la surface et en rouge, la position des liaisons pendantes triplement liées pendant la TPD. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les liaisons pendantes se déplaçaient au fur et à mesure du dépôt de H_2 sur la surface de ASWP. On observe ici le phénomène inverse. La surface est complètement saturée en H_2 au départ et au fur et à mesure de la TPD, la surface de la raie Q(1) diminue et les liaisons pendantes triplement liées se déplacent vers les hautes fréquences dans la direction de la position sans dépôt de H_2 . On observe également ce phénomène pour une TPD après CSN pour un dépôt de H_2 de 0.30 Torr, voir figure [VII.9b](#). Nous avons constaté que pendant la CSN, les liaisons pendantes triplement liées se déplacent en raison de l’interaction avec les molécules de H_2 -o. Après la fin de la CSN, il ne reste plus que des molécules de H_2 -p sur la surface de la glace de ASWP. Lorsqu’on fait la TPD, on constate également que les liaisons pendantes se décalent au fur et à mesure que les

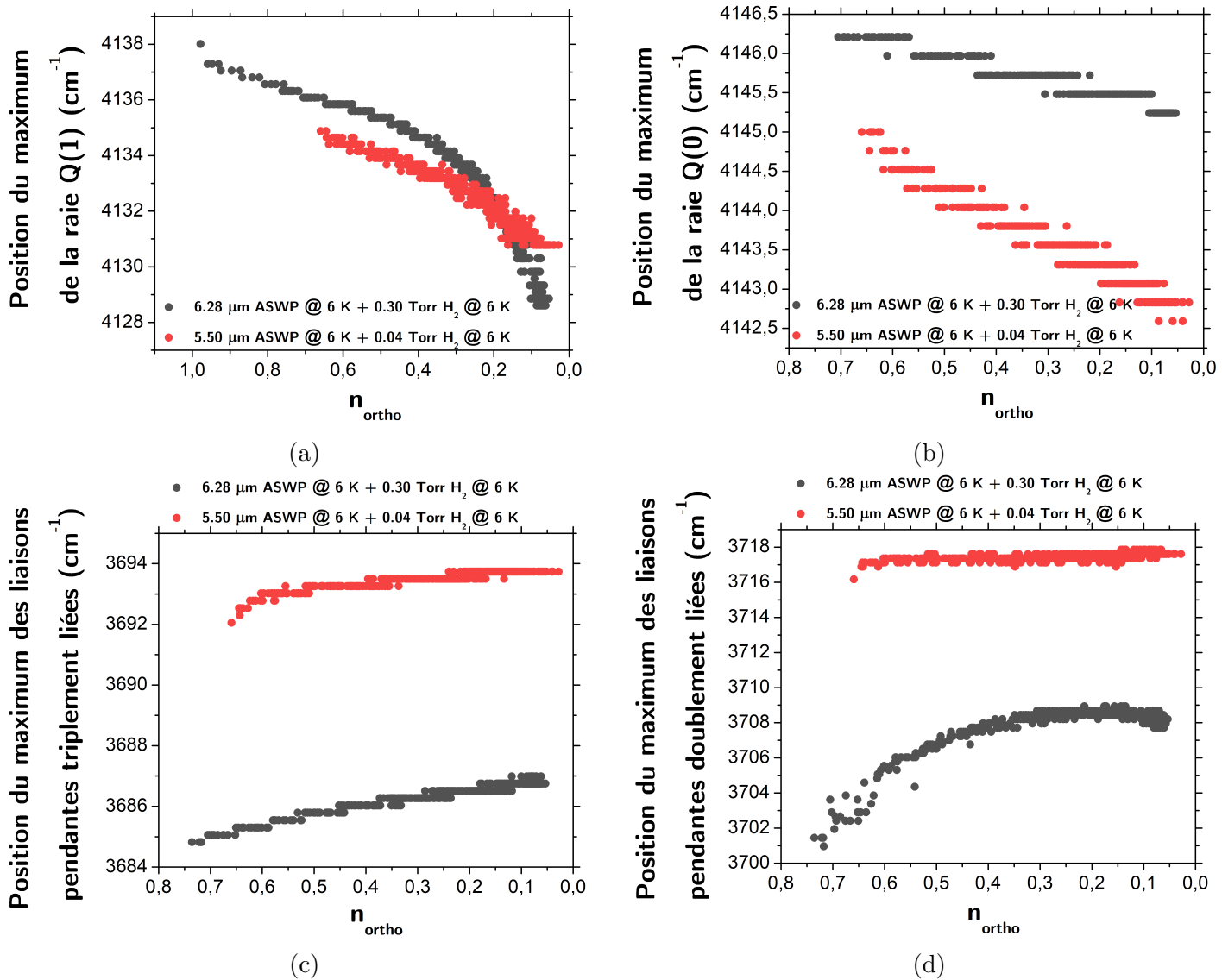
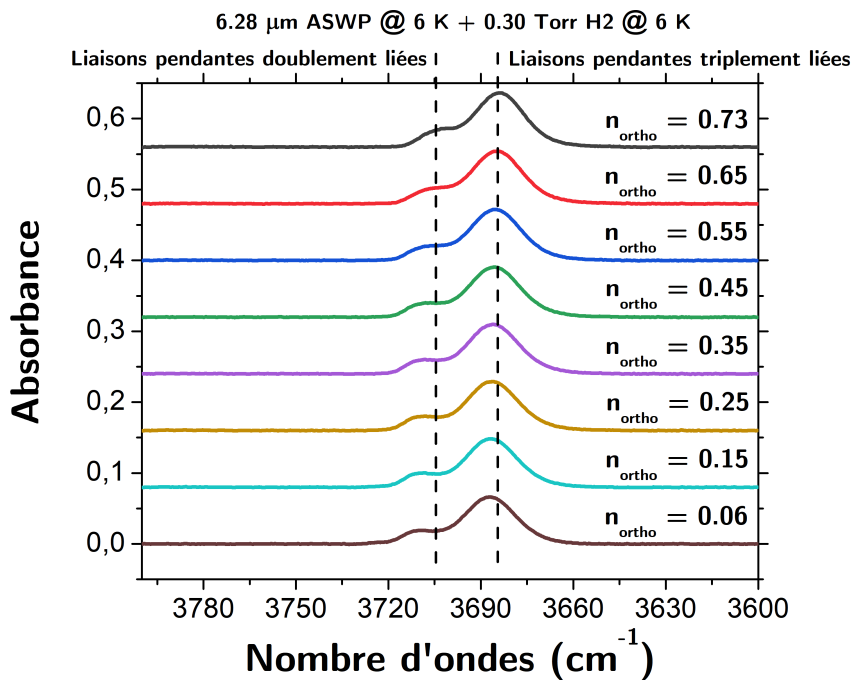


FIGURE VII.7 – Evolution de la position des raies Q(0), Q(1) et des liaisons pendants doublement et triplement liées en fonction de la fraction de population *ortho* pendant des CSN. Les courbes en rouge correspondent à une CSN à 6 K sur une glace de 5.50 μm de ASWP où 0.04 Torr de H₂ est déposé, les courbes en noir, à une CSN à 6 K sur une glace de 6.28 μm de ASWP où 0.30 Torr de H₂ est déposé. (a) Décalage en fréquence du maximum de la raie Q(1). (b) Décalage en fréquence du maximum de la raie Q(0). (c) Décalage en fréquence des liaisons pendants triplement liées. (d) Décalage en fréquence des liaisons pendants doublement liées.

molécules de H₂-p désorbent de la glace. Au terme des TPD après dépôt de H₂ et après CSN, on constate que la raie des liaisons pendants triplement liées est à 3696 cm⁻¹. On peut en conclure que les molécules de H₂-p interagissent aussi avec les liaisons pendants.



(a)

FIGURE VII.8 – Spectres IR des liaisons pendantes doublement et triplement liées. Décalage en fréquence des liaisons pendantes doublement et triplement liées en fonction de la fraction de population *ortho* pendant une CSN à 6 K sur une glace de $6.28 \mu\text{m}$ de ASWP où 0.30 Torr de H_2 est déposé.

VII.1.2.3 Effets de la conversion de spin nucléaire sur les raies Q(1) et Q(0)

Pour les faibles et grandes couvertures, nous avons effectué une TPD de 6 à 32 K à 10 K/min après le dépôt de H_2 ainsi qu'après la CSN. Les figures VII.10a et VII.10c représentent les spectres IR des raies Q(1) et Q(0) pendant une TPD après dépôt et après CSN pour une grande couverture en H_2 de 0.30 Torr . Sur la figure VII.10a, on constate que la raie Q(1) se déplace vers les basses fréquences pendant la TPD. Un déplacement de la raie Q(0) est également observé après la CSN, voir figure VII.10c. Etant donné que la surface est totalement saturée pour un dépôt de 0.30 Torr , les molécules adsorbées sur la distribution de sites les moins liés désorbent pour des température plus basses que celles adsorbées sur les sites les plus liés, déplaçant la position des raies vers les basses fréquences. Les figures VII.10b et VII.10d comparent les intégrales des raies Q(0) et Q(1) pendant les TPD après dépôt et après CSN au nombre de molécules de H_2 adsorbées sur la surface de la glace complètement saturée avec 0.30 Torr de H_2 . On constate que pendant les TPD, les intégrales des raies Q(1) et Q(0) suivent le nombre de molécules qui désorbent de la surface.

Les figures VII.11a et VII.11c représentent les spectres IR des raies Q(1) et Q(0) pendant une TPD après dépôt et après CSN pour une faible couverture de 0.04 Torr . Le déplacement de la raie Q(1) lors la TPD juste après dépôt de H_2 , voir figure VII.11a est

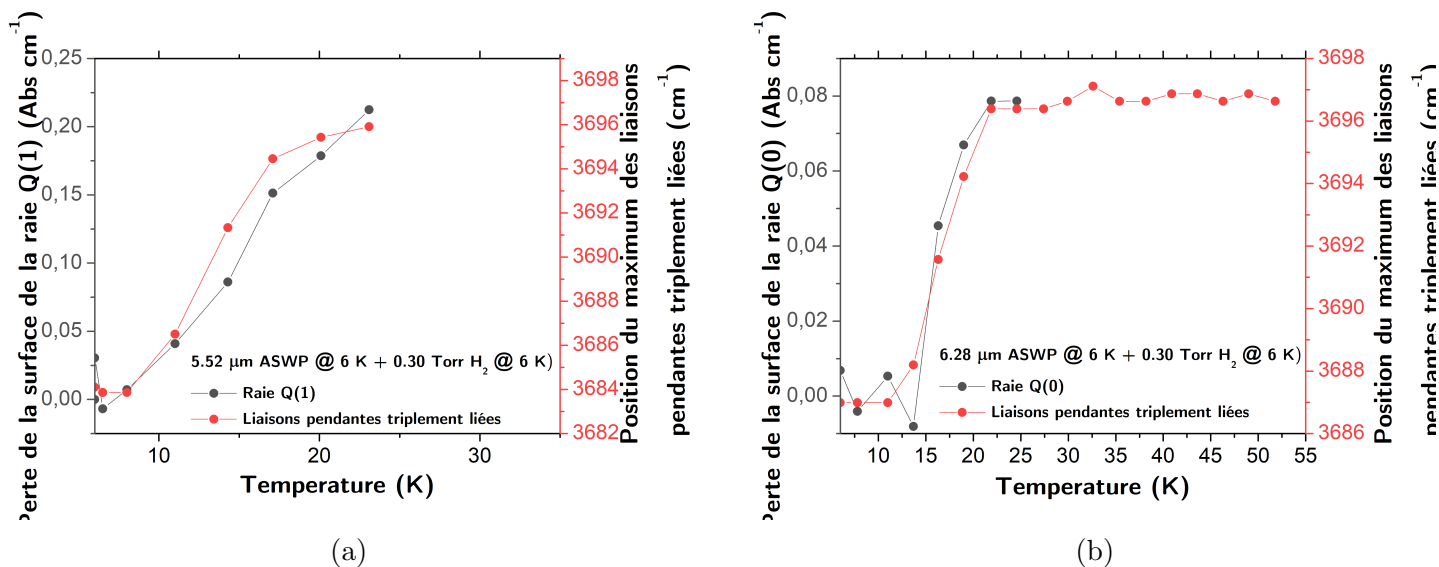


FIGURE VII.9 – Evolution du décalage des liaisons pendantes triplement liées pendant une TPD de 6 à 32 K à 10 K/min après dépôt et après CSN de H_2 , comparé à la perte du signal IR des raies Q(1) et Q(0). (a) Déplacement en fréquence des liaisons pendantes, représentées en rouge, comparé à l'intégrale de la raie Q(1), représentée en noir pendant une TPD après dépôt de 0.30 Torr de H_2 sur une glace de ASWP de $5.52 \mu\text{m}$. (b) Déplacement en fréquence des liaisons pendantes, représentées en rouge, comparé à l'intégrale de la raie Q(0), représentée en noir pendant une TPD après CSN pour un dépôt de 0.30 Torr de H_2 sur une glace de ASWP de $6.28 \mu\text{m}$.

très léger, signifiant que le peu de molécules adsorbées à la surface sont réparties sur une distribution de sites plus ou moins liés. En revanche, après la CSN, voir figure VII.11c, les spectres IR de la raie Q(0) pendant la TPD ne se déplacent pas en fréquence, ce qui nous indique que le peu de molécules adsorbées sur la surface ont diffusées vers les sites les plus liés pendant la conversion. Nous pouvons également comparer les surfaces des raies Q(1) et Q(0) pendant les TPD après dépôt et après CSN au nombre de molécules de H_2 adsorbées sur la surface pour une faible quantité de 0.04 Torr de H_2 déposée, voir figures VII.11b et VII.11d. Juste après le dépôt, l'intégrale de la raie Q(1) suit globalement le nombre de molécules de H_2 adsorbées sur la surface pendant la TPD. En revanche, après la CSN, le signal de la raie Q(0) est très bruité et l'ajustement donne des intensités IR très imprécise (plus de 50% d'erreur).

La figure VII.12 compare les positions des raies Q(0) et Q(1) après dépôt et après CSN. Sur la figure VII.12a, nous observons des spectres IR de la raie Q(0) pendant une TPD après CSN. En noir et rouge sont représentés les spectres à 6 et 19 K pour une CSN avec une couverture de 0.30 Torr sur une glace de ASWP de $6.28 \mu\text{m}$ et en bleu, le spectre à 6 K d'une CSN avec une couverture de 0.04 Torr sur une glace de ASWP de $5.50 \mu\text{m}$. On remarque que les deux spectres à 6 K sont décalés de 3 cm^{-1} . A faible couverture, au terme de la CSN, les molécules ont tendance à privilégier les sites les plus liés sur la

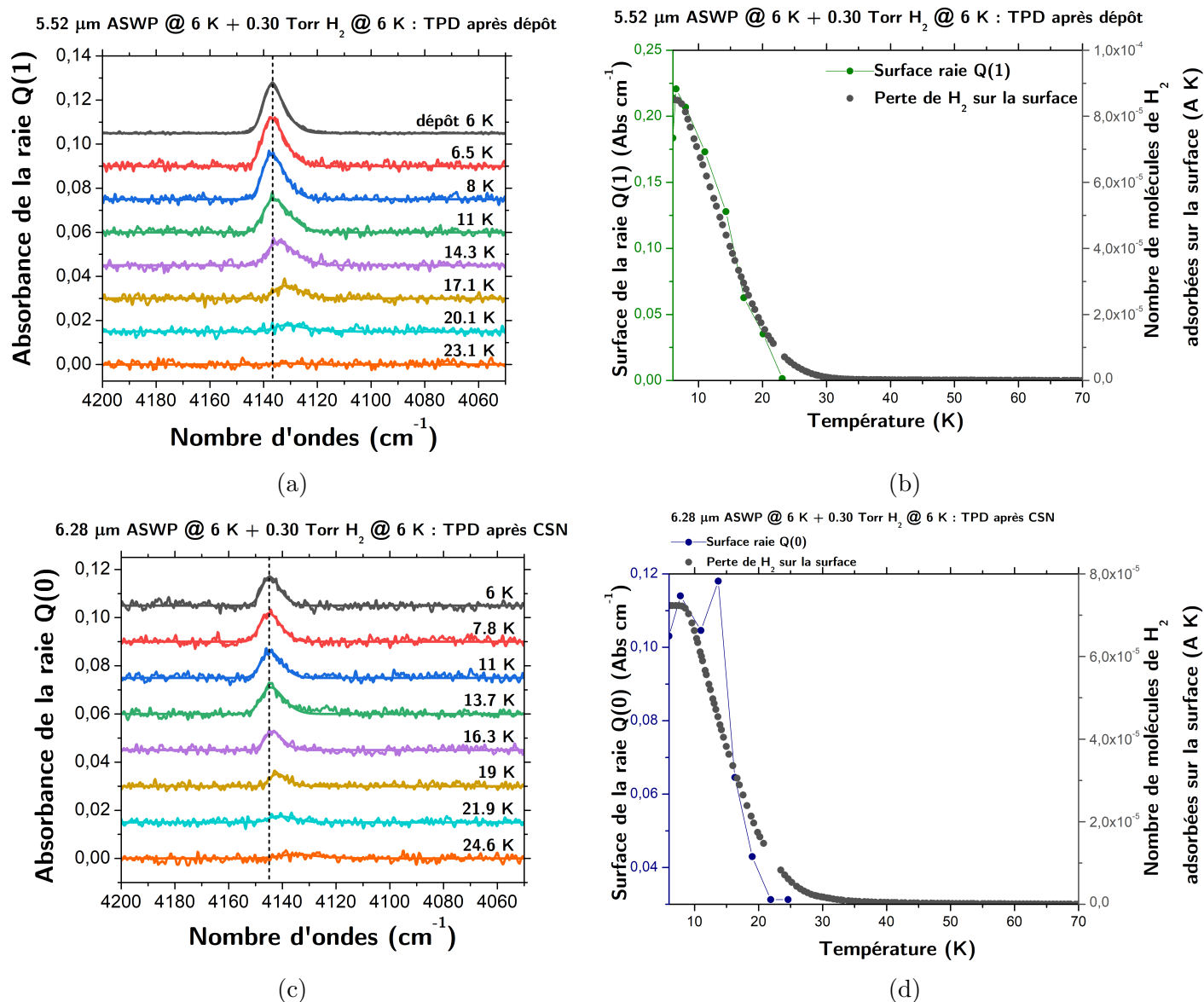


FIGURE VII.10 – Evolution des positions des raies Q(1) et Q(0) pendant une TPD après dépôt de 0.30 Torr de H₂ sur une glace de ASWP. La TPD est réalisée de 6 à 32 K avec une rampe de 10 K/min. (a) Déplacement en fréquence de la raie Q(1) pendant une TPD effectuée juste après le dépôt de H₂ sur une glace de ASWP de 5.52 μm. (b) Corrélation entre la couverture en H₂ de la surface et la surface de la raie Q(1) pendant une TPD juste après dépôt de H₂ sur la glace de ASWP de 5.52 μm. (c) Déplacement en fréquence de la raie Q(0) pendant une TPD effectuée après la CSN de H₂ sur une glace de ASWP de 6.28 μm. (d) Corrélation entre la couverture en H₂ de la surface et la surface de la raie Q(0) pendant une TPD juste après la CSN de H₂.

glace. A forte couverture en revanche, tous les sites sont occupés. Ainsi, lors de la TPD à forte couverture, les molécules appartenant aux sites dont les énergies de liaison sont plus faibles vont désorber en premier. Plus la température augmente, plus les molécules

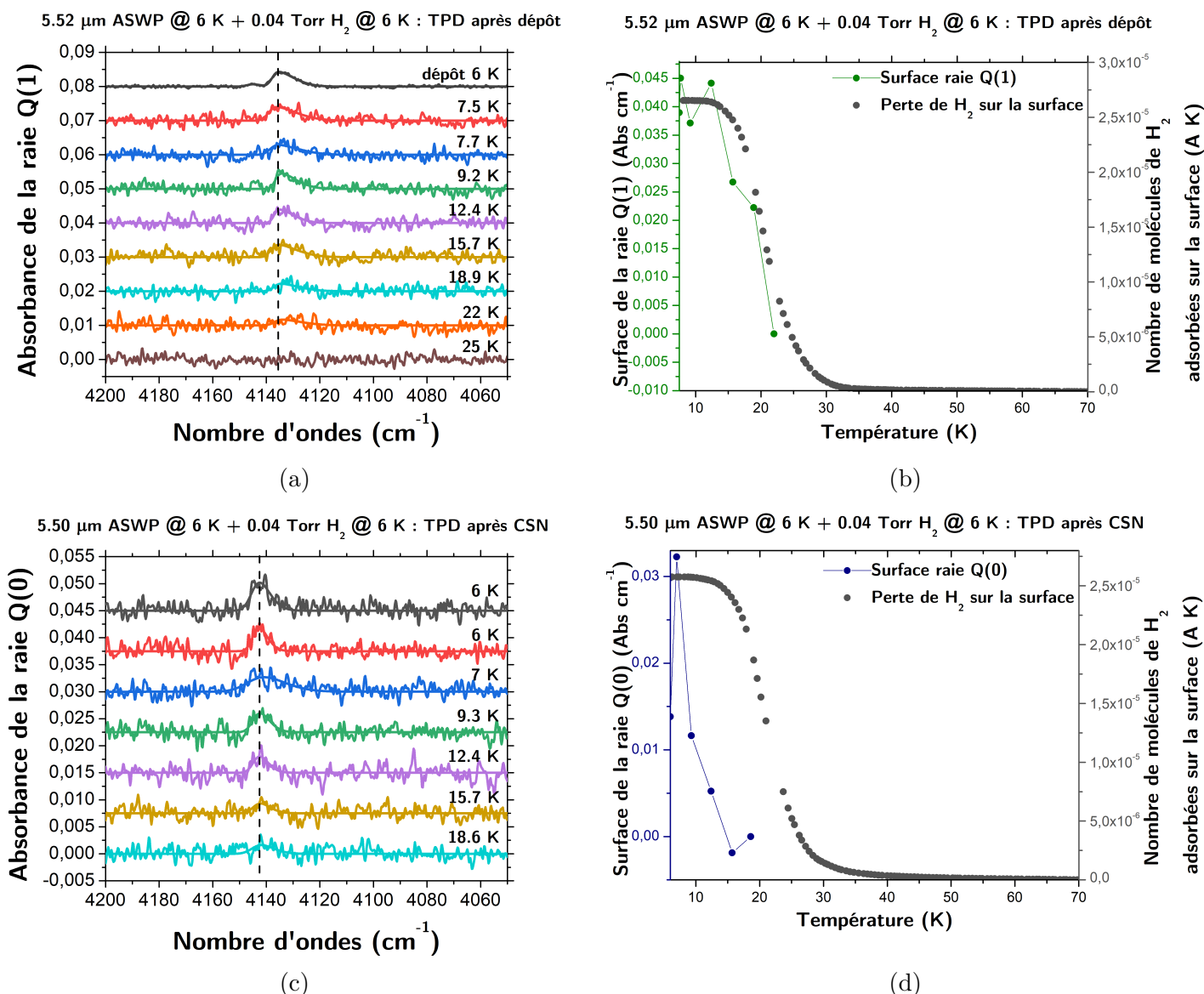


FIGURE VII.11 – Evolution de la position des raies Q(1) et Q(0) pendant une TPD après dépôt de 0.04 Torr de H_2 sur une glace de ASWP. La TPD est réalisée de 6 à 32 K avec une rampe de 10 K/min. (a) Déplacement en fréquence de la raie Q(1) pendant une TPD effectuée juste après le dépôt de H_2 sur une glace de ASWP de 5.52 μm . (b) Corrélation entre la couverture en H_2 de la surface et la surface de la raie Q(1) pendant une TPD juste après dépôt de H_2 sur la glace de ASWP de 5.52 μm . (c) Déplacement en fréquence de la raie Q(0) pendant une TPD effectuée après la CSN de H_2 sur une glace de ASWP de 5.50 μm . (d) Corrélation entre la couverture en H_2 de la surface et la surface de la raie Q(0) pendant une TPD juste après la CSN de H_2 .

adsorbées sur les sites de liaison plus élevées vont désorber. Par conséquent, le spectre IR à une température de 19 K associé à une forte couverture (en rouge) est à la même fréquence que celui à 6 K pour une faible couverture (en bleu).

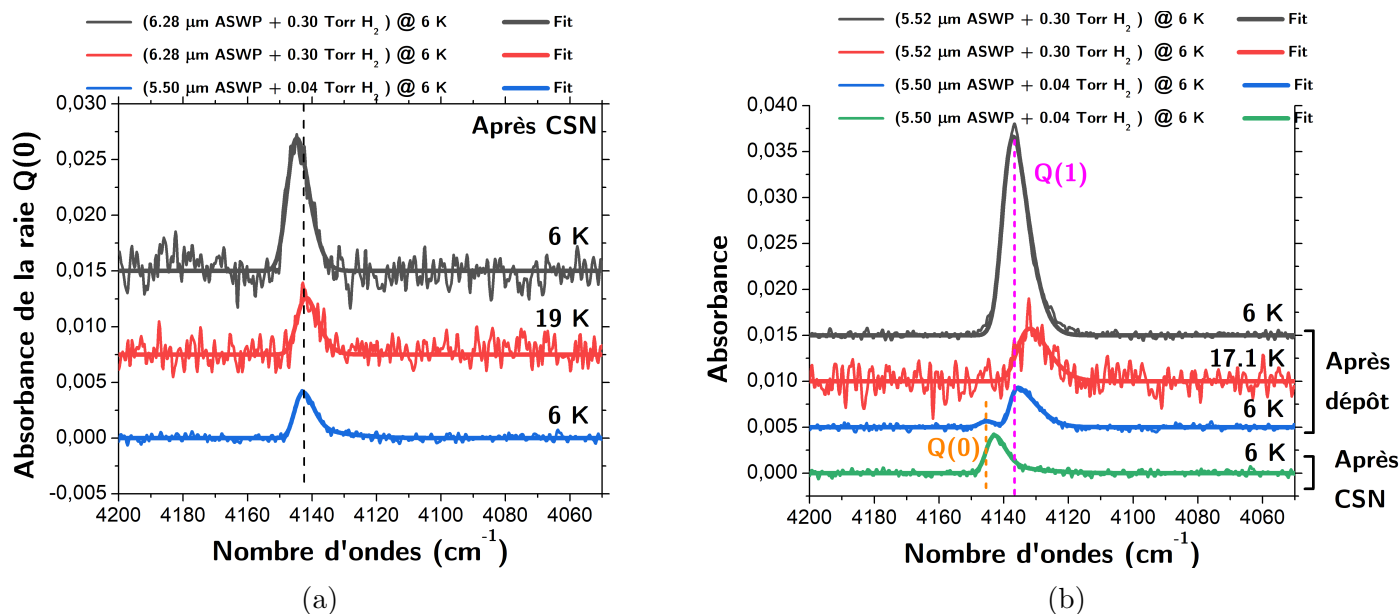


FIGURE VII.12 – Evolution du déplacement en fréquence des raies Q(0) et Q(1) pendant une TPD après CSN et après dépôt de H_2 . La TPD est réalisée de 6 à 32 K avec une rampe de 10 K/min. (a) Déplacement en fréquence de la raie Q(0) après une CSN sur une glace de ASWP de $6.28\mu\text{m}$ et un dépôt de H_2 de 0.30 Torr, en noir à 6 K et en rouge à 19 K, comparé à la position de la raie Q(0) après une CSN sur une glace de $5.5\mu\text{m}$ et une couverture en H_2 de 0.04 Torr, en bleu à 6 K. (b) Spectres IR pendant une TPD après dépôt de H_2 pour une couverture de 0.30 Torr de H_2 sur une glace de ASWP de $5.52\mu\text{m}$, en noir à une température de 6 K, et 17 K en rouge. Le spectre IR en bleu correspond à une couverture de 0.04 Torr de H_2 sur une glace de ASWP de $5.50\mu\text{m}$ pendant une TPD après dépôt à 6 K. En vert est représenté le spectre IR après CSN à 6 K pour un dépôt de 0.04 Torr sur une glace de ASWP de $5.50\mu\text{m}$.

Il est plus délicat de faire la même comparaison juste après le dépôt, voir figure VII.12b. Sur cette figure, nous observons des spectres IR des raies Q(0) et Q(1) pendant une TPD après dépôt de H_2 pour les courbes en noir, rouge et bleu et après CSN pour la courbe en vert. Le spectre en noir représente la raie Q(1) pour un dépôt de 0.30 Torr de H_2 sur une glace de ASWP de $5.52\mu\text{m}$ à 6 K et en rouge le spectre de la raie Q(1) pendant la TPD à une température de 17.1 K. En bleu, est représenté le spectre après dépôt pour une couverture de 0.04 Torr de H_2 sur une glace de $5.50\mu\text{m}$ à 6 K où on observe la raie Q(1) et Q(0) et en vert le spectre de la raie Q(0) en fin de CSN à 6 K. Tout comme dans la figure VII.12a, nous observons un déplacement en fréquence au cours de la TPD, cette fois-ci pour la raie Q(1). En revanche, le spectre à 17.1 K en rouge, pour une forte couverture ne se superpose plus à celui d'une faible couverture à 6 K. Pour un faible dépôt de H_2 , nous observons à la fois les raies Q(1) et Q(0), ce qui déplace la raie Q(1). De plus, la répartition des molécules sur les différents sites de la glace n'est pas connue et doit

dépendre du caractère *ortho* ou *para* de la molécule. Cela corrobore le fait que les raies Q(1) des spectres à 6 K pour une grande couverture (en noir) et une faible couverture (en bleu) sont à la même fréquence. Les molécules présentes sur les sites les moins liés vont désorber pour les températures basses pendant la TPD. On constate également que le spectre de la raie Q(0) de fin de CSN à 6 K (en vert) est légèrement décalé en fréquence par rapport à la raie Q(0) (en bleu) juste après dépôt. A faible couverture, au terme de la CSN (courbe verte), les molécules vont privilégier les sites ayant les énergies de liaison les plus grandes tandis que juste après le dépôt (en bleu), les molécules se répartissent sur un éventail plus large de sites.

Nous avons vu que la conversion de spin nucléaire de H_2 à 6 K est très sensible à la couverture en H_2 sur la surface. Nous trouvons une constante de temps caractéristique de conversion moyenne de 2528 ± 335 min pour une faible couverture de 0.04 Torr et de 1331 ± 6 min pour une couverture élevée de 0.30 Torr. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour la conversion de spin nucléaire de H_2 solide (Cremer, 1935; Silvera, 1980; Abouaf-Marguin et al., 2009a). A notre connaissance, ce sont les seuls résultats de CSN de H_2 sur des glaces de ASWP à 6 K. Nous observons que la dynamique de conversion est fortement accélérée lorsque la couverture est plus importante. Nous avons remarqué une adsorption préférentielle de H_2 -o sur la glace. Les molécules de H_2 -o pouvant induire de la conversion, à forte couverture, la diffusion des molécules à la surface de la glace ou dans les pores ainsi que la formation de clusters de H_2 -o peut accélérer la dynamique de conversion. Lorsque la surface est totalement saturée, nous avons également constaté de la désorption à hauteur de 15% durant la CSN, tandis qu'à faible couverture, celle-ci est négligeable. Cette désorption, non prise en compte dans la modélisation pour calculer les temps de conversion à forte couverture pourrait beaucoup influencer. Nous avons ainsi une compétition entre la conversion de spin nucléaire et la désorption durant l'expérience. Une étude pour étudier le rôle de la désorption sur les constantes de temps caractéristiques en fonction de la couverture en H_2 à 6 K sera prochainement menée avec COSPINU2. En faisant varier la couverture en H_2 sur les surfaces de glace, cela permettrait de déterminer dans un premier temps la couverture seuil à partir de laquelle la désorption devient importante. La dynamique de désorption pourra être ensuite étudiée en utilisant le signal de TPD pour différents temps de résidence de H_2 sur la glace et quantifier le nombre de molécules ayant désorbées. Il sera important de compléter ces études par des études du comportement de HD. Cette molécule n'a pas d'isomères de spin nucléaire et peut permettre de mieux cerner les processus à la surface de la glace par analyse des spectres IR et des TPD. Le rôle de O_2 comme catalyseur de la conversion de spin nucléaire n'a pas été étudié ici à 6 K. Le taux de O_2 résiduel dans l'eau injectée dans la chambre au moment des dépôts est estimé en dessous de 1%. Lors des injections de H_2 dans la chambre ultravide, le taux est bien inférieur (non mesurable). Le taux estimé dans la glace par TPD après le dépôt de glace est aussi inférieur à 1%. Le taux de redéposition de O_2 en % des molécules d'eau présentes dans la glace à 6 K estimé à partir des TPD après dépôt et après une expérience sur 11 jours est de 0.7%

jour. Les différentes études sur du H_2 solide (Abouaf-Marguin et al., 2009a) ou sur des glaces de ASWP (Hixson et al., 1992; Chehrouri et al., 2011) montrent une accélération drastique de la dynamique de conversion lors de co-déposition de O_2 avec H_2 . Néanmoins, le taux effectif de couverture en O_2 à la surface de nos glaces doit être bien inférieur à 0.1% car les temps caractéristiques que nous mesurons sont bien plus longs que ceux observés (typiquement 4 minutes) avec 0.1% O_2 sur des glaces à 10 K (Chehrouri et al., 2011).

VII.2 Conversion de spin de H_2 sur des glaces à 10 K

La CSN de H_2 à 10 K sur des glaces de ASWP est celle pour laquelle le plus de données sont disponibles dans la littérature. Cependant, ces données varient sur plusieurs ordres de grandeurs. Les valeurs des CSN sur des glaces de ASWP sont rapportées dans la table VII.3. La figure VII.13 montre une CSN de H_2 à 10 K pour un dépôt de 0.20 Torr sur une glace de ASWP de $5.8 \mu\text{m}$. Ce taux de couverture en H_2 sature entièrement la glace de ASWP. En ajustant avec l'eq (VII.1) et en fixant la limite à l'infini à 0 pour la fraction de population *ortho* de H_2 , nous trouvons une constante de temps caractéristique de conversion de 522 ± 6 min. En réitérant l'expérience pour une douzaine de glaces, nous trouvons une valeur moyenne de 592 ± 324 min. La table VII.4 rapporte les différentes constantes de temps caractéristiques de conversion trouvées à 10 K. Bien que la gamme de constante de temps caractéristique de conversion est assez large, elles restent toujours plus élevés que la majorité de celles rapportés dans la littérature (Sugimoto and Fukutani, 2011; Ueta et al., 2016). Aucune corrélation entre la quantité de H_2 déposé, le taux d'impuretés en O_2 déposées lors de l'injection de H_2O ou de H_2 ou lors la redéposition durant le temps de l'expérience n'a été trouvée.

TABLE VII.3 – Temps de conversion de spin nucléaire de H_2 rapportées dans la littérature pour différentes températures.

Température	Temps de conversion (min)	Référence
9.2	68 ± 32	
10	52 ± 12	
10.5	27 ± 5	
11	23 ± 2	Ueta et al. (2016)
12	12.5 ± 1	
14	10 ± 0.5	
16	11 ± 1	
10	>300	Chehrouri et al. (2011)
10	$6_{-2}^{+5.5}$	Sugimoto and Fukutani (2011)

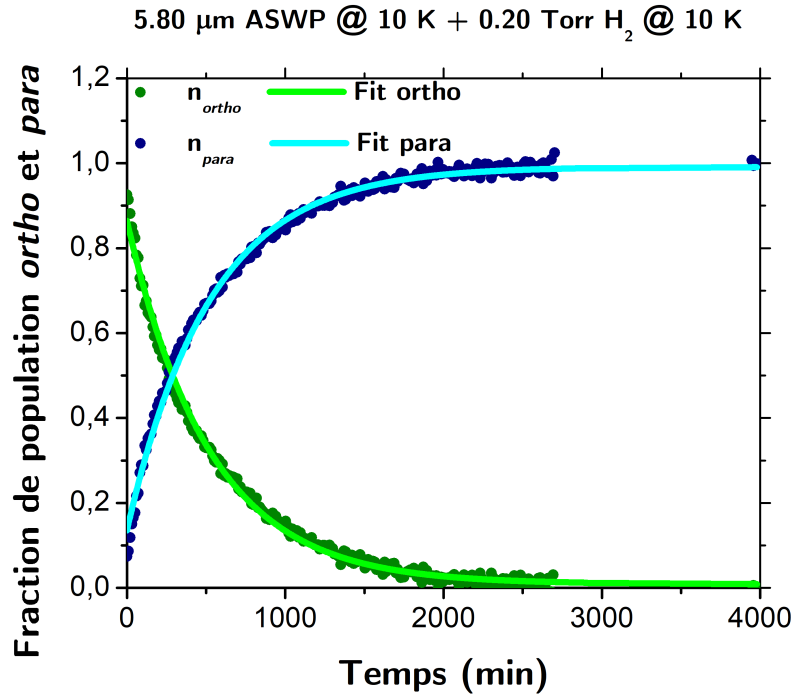


FIGURE VII.13 – Evolution temporelle des fractions de population *ortho* et *para* de H_2 pour une CSN à 10 K. 0.20 Torr de H_2 ont été déposés sur une glace de ASWP de 5.80 μm . La fraction de population *ortho* est représenté en vert tandis que la fraction de population *para* en bleu.

TABLE VII.4 – Constantes de temps caractéristiques de conversion de spin nucléaire de H_2 déterminées par absorption IR avec COSPINU2 à 10 ± 0.8 K pour différentes épaisseurs de glace et de couverture en H_2 .

Epaisseur ASWP (μm)	Couverture en H_2 (Torr)	Temps de conversion (min)
4.88	0.30	1021 ± 7
5.13	0.30	1014 ± 4
7.29	0.30	201 ± 4
5.50	0.30	365 ± 2
5.50 recuite à 70 K	0.12	675 ± 21
4.90	0.30	315 ± 2
10.7	0.33	208 ± 4
5.8	0.20	522 ± 5
5.6	0.04	205 ± 5
5.21	0.20	192 ± 2
5.7	0.04	120 ± 4
5.84	0.48	126 ± 4
5.40 recuite à 32 K	0.04	248 ± 8

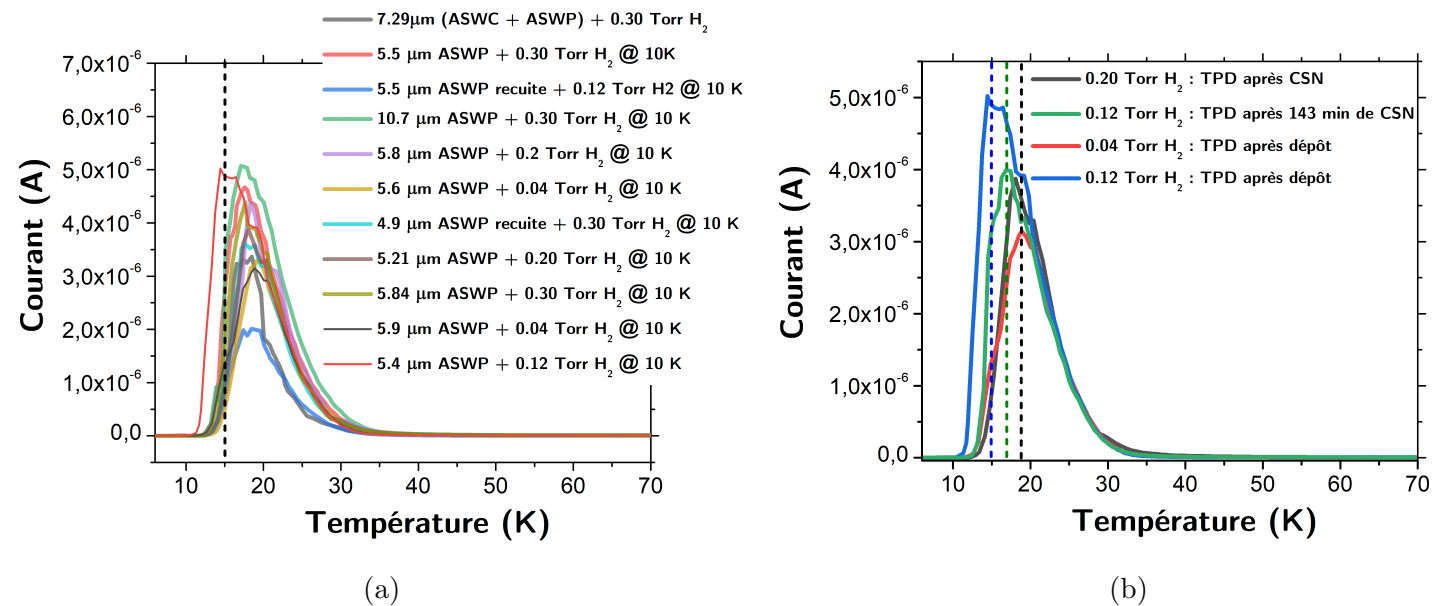


FIGURE VII.14 – TPD pour plusieurs glaces de ASWP de 5.21 à 10.7 μm . (a) Comparaison de TPD pour différents taux de couverture en H_2 (dépôts de 0.04, 0.12, 0.20 et 0.30 Torr). Les dépôts de 0.12, 0.20 et 0.30 Torr de H_2 saturent complètement la glace de ASWP. Les courbes en gras indiquent les TPD après dépôt de H_2 et en traits fins après CSN. (b) Mise en évidence de la désorption pendant la CSN à 10 K avec le signal de TPD.

Nous avons comparé les TPD réalisées de 6 à 70 K avec une rampe de 10 K/min après dépôt de H_2 et après CSN, figure VII.14a et nous constatons que pour un dépôt de H_2 de 0.12 Torr, saturant entièrement la surface, courbe rouge en gras, le pic de désorption est à 15 K. En revanche, pour un dépôt de H_2 de 0.04 Torr, le pic de désorption est à 18 K, tout comme ceux après les conversion de spin nucléaire, en trait fin. Nous avons remarqué à 6 K que pendant la TPD après CSN, la raie $Q(0)$ se déplaçait en fréquence pour les grandes couvertures mais ne se déplaçait pas en fréquence pour les faibles couvertures. Nous n'obtenons pas les mêmes résultats ici car le pic de désorption après CSN pour les grandes couvertures devrait être à 15 K.

Cette différence est due à la désorption des molécules de H_2 pendant la CSN, bien plus importante qu'à 6 K, voir figure VII.14. Après 143 min de conversion, pour un dépôt de H_2 de 0.12 Torr (courbe verte), nous avons réalisé une TPD et le pic de désorption n'est pas aussi intense que lors du dépôt de 0.12 Torr (courbe bleue). De plus, le pic de désorption après une CSN pour un dépôt de H_2 de 0.20 Torr (courbe noire) a la même intensité que celui après 143 min de conversion (courbe verte). Enfin, l'intensité du pic de désorption juste après le dépôt de 0.04 Torr de H_2 (en rouge) est très proche de ceux des TPD de 0.12 Torr et après 143 min de CSN (en vert) et 0.20 Torr après CSN (en noir). Pour estimer le temps de résidence des molécules de H_2 sur la glace, nous comparons les intégrales de TPD pour différentes couvertures en H_2 au cours du temps, voir figure VII.15. On remarque qu'à partir d'un certain temps de résidence sur la glace, les intégrales de TPD

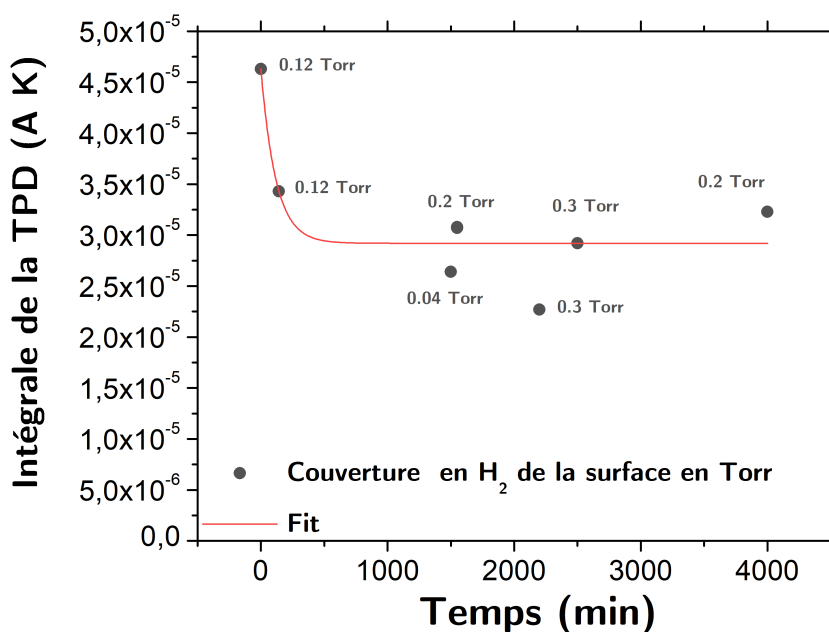


FIGURE VII.15 – Evolution du nombre de molécules H_2 adsorbées déterminées par TPD en fonction du temps de résidence sur la glace. En rouge, le résultat d'un ajustement avec une loi de décroissance exponentielle de la forme $y(t) = A \times e^{-t/\tau_{des}} + y_0$.

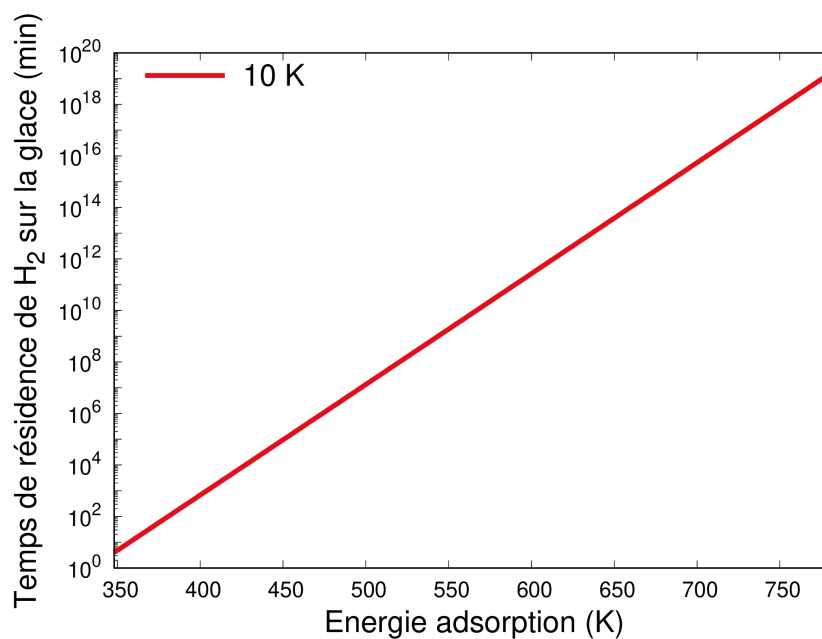


FIGURE VII.16 – Temps de résidence d'une molécule de H_2 en fonction de l'énergie d'adsorption sur la glace à 10 K.

sont globalement toutes du même ordre de grandeur ($3 \cdot 10^{-5}$ A K) quel que soit le dépôt de H_2 (entre 0.04 et 0.3 Torr). En faisant l'hypothèse que la désorption des molécules de H_2 sur la glace est exponentielle de la forme : $y(t) = A \times e^{-t/\tau_{des}} + y_0$. Nous trouvons une constante de temps caractéristique de désorption moyenne des molécules de H_2 faiblement liées sur la glace de 118 ± 72 min. Il semble que le pourcentage de molécules qui restent sur la glace sur un temps extrêmement long représente 66 % des molécules initiales lorsque la surface est saturée. La prise en compte de la désorption demande donc le développement d'un modèle plus complexe que celui proposé par [Tsuge et al. \(2021a\)](#) car celui-ci suppose une limite du nombre de molécules restant sur la surface sur des temps longs de 0. Nous comparons ce temps caractéristique de résidence de 118 min en représentant le temps de résidence d'une molécule de H_2 sur la glace, à une température de 10 K, calculé avec la formule vue en section VII.1.2.1 tirée de [Bron et al. \(2016\)](#), voir figure VII.16. Le temps de résidence s'étend de 4 min pour une énergie d'adsorption de 348 K à $2 \cdot 10^{19}$ min pour une énergie de 783 K. Les couvertures en H_2 étant élevées pour les constantes de temps caractéristiques de conversion mesurées à 10 K, certaines molécules de H_2 sont adsorbées sur des sites dont les énergies de liaison sont bien plus faibles et ainsi désorbent pendant la CSN. De plus, nous avons des fluctuations de températures importantes à 10 K. Nous mesurons des températures entre 9.2 et 11 K. Pour une énergie d'adsorption de 348 K, nous trouvons à 9.2 et 11 K des temps de résidence de 82 min et 10 s respectivement, et pour une énergie de 783 K, des temps de $2 \cdot 10^{22}$ min et $2 \cdot 10^{16}$ min. Le taux de désorption est donc très sensible à la température et doit varier d'une expérience à une autre.

La désorption de molécules de H_2 sur des glaces de ASWP a été observée pour des températures de 16 et 18 K par [Ueta et al. \(2016\)](#) et sur des analogues de grains nus par [Tsuge et al. \(2021a,b\)](#). Les précédentes études ne constatent pas de désorption pour des conversions de spin nucléaire de H_2 à 10 K ([Ueta et al., 2016](#); [Sugimoto and Fukutani, 2011](#)). Les constantes de temps caractéristiques de conversion rapportées dans la littérature sont de l'ordre de grandeur du temps de résidence que nous trouvons pour les conversions de spin nucléaire de H_2 à 10 K. La dynamique de conversion de spin est étudiée par d'autres groupes ([Tsuge et al., 2021a,b](#); [Ueta et al., 2016](#); [Sugimoto and Fukutani, 2011](#)) sur des durées d'expérience de 10 min alors que nous devons faire des mesures sur plusieurs jours. Il semble donc que les études antérieures ne permettent pas d'observer la désorption des molécules de H_2 .

Nous avons vu que la constante de temps caractéristique de conversion de spin nucléaire mesurée à 10 K était très fluctuante d'une expérience à une autre avec une constante de temps caractéristique de conversion moyenne de 592 ± 324 min. Nous trouvons des temps de conversion allant de 120 min à 1000 min pour des glaces de ASWP de même épaisseur et une couverture en H_2 similaire. Le taux de désorption semble varier d'une expérience à une autre ce qui pourrait être corrélé à nos fluctuations de température à 10 K, de l'ordre de 0.8 K. En effet, nous avons vu que le temps de résidence des molécules de H_2 sur la glace était très sensible à la température. L'influence de la désorption dans les constantes de temps caractéristiques est un phénomène non négligeable. Des études complémentaires à

différentes couverture en H_2 à 10 K permettront de déterminer à partir de quelle couverture la désorption devient importante.

A travers ces différentes CSN, nous avons également cherché à voir le rôle des impuretés paramagnétiques de O_2 qui peuvent catalyser la dynamique de conversion. Des études sur l'influence de O_2 ont été menées pour du H_2 ou D_2 à la surface de glaces de ASWP (Hixson et al., 1992; Abouaf-Marguin et al., 2008; Chehrouri et al., 2011), ainsi que dans du H_2 solide (Abouaf-Marguin et al., 2009a). En effet, en ajoutant du O_2 sur la glace de ASWP (20%) avant dépôt de H_2 , Hixson et al. (1992) ont observé que la conversion était tellement rapide que la raie $Q(1)$ n'était pas observable. Des travaux similaires (Chehrouri et al., 2011) sur D_2 ont montré que pour 0.001 ML de O_2 co-déposé avec H_2 , la constante de temps caractéristique de conversion mesurée est de 250 ± 4 min. En multipliant par 10 la quantité de O_2 , la constante de temps caractéristique chute à 10 ± 1 min. Pour étudier le rôle de O_2 dans nos dynamiques de conversion, pour certaines conversions de spin nucléaire, l'échantillon d'eau est purifié auparavant par cycle de congélation, pompage et décongélation afin d'éliminer les impuretés, notamment de O_2 . Aucune différence significative dans les constantes de temps caractéristiques de conversion mesurées n'a été constatée. De plus, après une conversion de spin nucléaire sur une glace de $5.5 \mu\text{m}$, où une constante de temps caractéristique de conversion de 365 ± 2 min a été mesurée, nous avons effectué une TPD jusqu'à 70 K afin d'éliminer les possibles impuretés de O_2 dans la glace de ASWP, celui-ci désorbant autour de 50 K. Nous avons remarqué que l'épaisseur de la glace n'avait pas changée après le recuit mais que le signal de H_2 était plus faible, semblant suggérer une restructuration interne de la glace. La constante de temps caractéristique trouvée après la conversion sur la glace recuite à 70 K est de 675 ± 21 min, du même ordre de grandeur que pour les autres conversions de spin nucléaire, ce qui ne nous permet pas de conclure sur le rôle de O_2 comme catalyseur de la réaction. Néanmoins, les résultats obtenus sur la douzaine de CSN sont toujours plus grands que les résultats rapportés dans la littérature et ne semblent pas être liés à la couverture en H_2 . Le rôle de O_2 comme catalyseur dans la conversion de spin nucléaire de H_2 sur des glaces d'eau sera étudié prochainement (i) en co-déposant O_2 mélangé à H_2O et (ii) en déposant O_2 sur la surface de la glace de ASWP. Cela permettra à la fois d'étudier le rôle de O_2 comme catalyseur de la conversion de spin nucléaire mais également la diffusion des molécules de H_2 au sein de la glace poreuse.

Dans ce chapitre, de nouvelles constantes de temps caractéristiques de conversion de spin nucléaire à 6 K et 10 K ont été rapportées. Pour une température de 6 K, on observe une nette dépendance sur les constantes de temps caractéristiques en fonction de la couverture de la surface en H_2 . Ces résultats sont les premiers résultats de conversion de spin nucléaire de H_2 sur des glaces de ASWP rapportés dans la littérature. Un temps moyen de 2528 ± 335 min a été trouvé pour une faible couverture de la surface en H_2 tandis qu'un temps de 1331 ± 6 min pour une grande couverture. Ces longues constantes de temps sont toutefois du même ordre de grandeur que celles mesurées pour de la conversion de spin nucléaire dans du H_2 solide, ~ 3000 min. A grande couverture en H_2 , il est possible que les

interactions entre molécules soient favorisées ce qui accélère le temps de conversion. Nous observons également de la désorption à grande couverture durant la CSN. Une perte de 15% a été estimée. Les temps de résidence calculés avec la formule de Bron et al. (2016) s'étalent de $5 \cdot 10^{10}$ min à $9 \cdot 10^{41}$ min pour des énergies d'adsorption de 348 et 783 K. Ces temps de résidence, largement supérieur à nos temps de conversion laissent suggérer qu'à 6 K, pour de grandes couvertures, des molécules de H_2 s'adsorbent sur des sites dont les énergies de liaison sont plus faibles que 348 K. Nous avons estimé que pour un temps de résidence de l'ordre de nos temps de CSN, il faudrait une énergie d'adsorption de 242 K (~ 21 meV). Une étude sur la dépendance des temps de conversion à 6 K en fonction des temps de couverture va être prochainement menée avec le dispositif COSPINU2. Le rôle de O_2 dans la catalyse de la conversion de spin nucléaire sera également étudiée.

A 10 K, nous avons une large distribution de temps de conversion, de 120 à 1000 min. Nous rapportons un temps moyen de 592 ± 324 min. Ce temps est définitivement plus grand que ceux rapportés dans la littérature. La désorption de molécules de H_2 a également été mise en évidence durant les expériences. Ces temps de désorption s'étendent de 4 min à $2 \cdot 10^{19}$ min pour une température de 10 K. Les fluctuations de températures importantes ne nous permettent pas de bien contrôler le taux de désorption d'une expérience à l'autre. Pour s'affranchir au plus de la désorption durant l'expérience, une étude à basse couverture va être menée avec COSPINU2 à 10 K. Ces études vont être complétées par des études sur HD qui n'a pas d'isomère de spin nucléaire et présente une seule raie d'absorption IR sur les glaces (Hixson et al., 1992). Des études à différentes températures devraient permettre de mieux comprendre la dynamique des molécules sur les sites d'adsorption des glaces au cours des temps très longs sur lesquels les expériences sont faites à 6 K. Nous avons pu remarquer dans la douzaine de CSN que les impuretés paramagnétiques de O_2 ne permettaient pas de conclure sur la large gamme de constantes de temps caractéristiques de conversion mesurées. La co-déposition de différents pourcentages de O_2 permettrait d'étudier son rôle de catalyseur dans la dynamique de conversion de spin nucléaire.

Bron et al. (2016) ont montré que l'efficacité de conversion de spin nucléaire de H_2 sur des grains de poussière est fortement dépendante du temps de conversion de ces molécules adsorbées et du champ de rayonnement UV incident sur le nuage. Pour de forts champs de rayonnement UV, tel que celui de la barre d'Orion, l'efficacité de conversion chute de trois ordres de grandeurs entre des temps de conversion compris en 1 s et 166 min, figure 9 de Bron et al. (2016). Les temps que nous rapportons dans cette thèse pourraient faire chuter cette efficacité de quelques ordres de grandeurs supplémentaires. Le temps de conversion de spin nucléaire de H_2 sur les grains glacés joue un rôle important sur le rapport *ortho/para* de H_2 en phase gazeuse. Le rapport *ortho/para* de H_2 contrôlant majoritairement celui de H_2O , celui-ci pourrait être également impacté. Dans le futur, les temps de conversion de spin nucléaire mesurés en laboratoire devraient être pris en compte dans les modèles astrochimiques tels que le code PDR de Meudon afin de compléter la description des processus physico-chimiques *ortho-para* dans le milieu interstellaire .

Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons étudié la conversion de spin nucléaire de H_2 sur des surfaces de glace pour deux températures ainsi que l'impact d'un réseau chimique distinguant les états de spin nucléaire sur la physico-chimie de nuages interstellaires. Ces travaux s'inscrivent dans l'optique de développer des modèles astrochimiques de plus en plus pointus où la prise en compte des processus micro-physiques se révèle indispensable. En effet, la répartition des populations des isomères de spin nucléaire résulte d'un subtil équilibre entre les processus en phase gazeuse par l'intermédiaire des collisions, de la formation et destruction chimique des espèces dans des états quantiques et les processus de surface par la formation des molécules sur les glaces, les effets d'adsorption et de désorption et la conversion de spin nucléaire sur la glace. Les données de laboratoire sur la quantification des processus modifiant les états de spin nucléaire via des processus de surface est donc cruciale pour l'interprétation des rapports *ortho/para* mesurés dans les différentes régions du milieu interstellaire.

Afin de poursuivre le développement de modèles de plus en plus complets pour l'analyse des données observationnelles, l'implémentation d'une chimie *ortho/para* dans le code PDR de Meudon a été réalisée durant cette thèse. L'introduction d'une chimie *ortho/para* dans ce type de code est complexe en raison des différents couplages entre les processus collisionnels, radiatifs, de formation et destruction chimique état à état et les réactions spécifiques état à état. Une chimie *ortho/para* de H_2O et H_3^+ a été implémentée et il est désormais possible d'ajouter d'autres espèces à ce réseau chimique.

L'impact de cette chimie *ortho/para* de l'eau a été testée pour la barre d'Orion, S140 et une grille de modèles. La barre d'Orion est une des PDR les plus étudiées du fait de sa proximité avec la Terre et de l'intensité de ses raies d'émission. Sa géométrie particulière permet d'étudier la structure de cette PDR et de nombreuses données observationnelles ont été rapportées notamment pour le rapport *ortho/para* de l'eau. La région S140 est une PDR dont le champ de rayonnement UV est plus faible que la barre d'Orion. Aucune donnée observationnelle n'a été rapportée pour S140 mais des études sur les intensités théoriques de H_2O ont été rapportées. Nous constatons que dans la barre d'Orion, les processus collisionnels sont prépondérants devant les processus chimiques de formation et destruction état à état. En revanche, dans S140, les processus chimiques état à état jouent un rôle plus important.

Cette étude a permis de mettre en évidence que dans les PDR denses et chaudes

comme la barre d'Orion, les processus chimiques de formation et destruction état à état sont négligeables face aux processus collisionnels. A l'inverse, dans des PDR plus modérées et plus froide comme S140 ou la Tête de Cheval, les processus de formation et destruction état à état jouent un rôle important et il est critique de tenir compte de ces effets pour interpréter les observations. Actuellement, aucune observation n'a été publiée dans ce type de PDR mais il serait intéressant de fouiller dans les archives *Herschel* pour rechercher d'autres détections de H_2O dans des PDR moins intenses.

La grille de modèles nous a permis de définir les conditions physiques pour lesquelles l'impact de cette chimie *ortho/para* peut être observé. Pour de forts champs de rayonnements, les processus chimiques sont dominés par les processus collisionnels. En revanche, nous avons constaté que pour des champs de rayonnement plus faibles, correspondant à des PDR plus modérées comme la Tête de Cheval ou S140, les rapports d'intensités des raies de H_2O selon que la chimie *ortho/para* est prise en compte ou non atteignent jusqu'à un facteur 5.

Plusieurs données observationnelles pour le rapport *ortho/para* de H_2O sont disponibles dans la littérature. Une grande partie de ces données provient d'observations réalisées avec le télescope *Herschel* dans du gaz diffus. Les conditions physico-chimiques de ces régions en font des régions idéales pour observer un impact sur la chimie *ortho/para*. Prochainement, une nouvelle analyse de ces données observationnelles pourra être réalisée avec le code PDR de Meudon.

La chimie *ortho/para* implémentée dans le code PDR considère seulement les processus en phase gazeuse. Dans les régions froides du milieu interstellaire, les processus de surface jouent un rôle non négligeable. Les phénomènes d'adsorption/désorption de H_2O sur les grains, la conversion de spin nucléaire de H_2 sur les grains et les surfaces de glace et la formation de H_2O sur les grains sont des mécanismes inhérents à la chimie de ces régions. Il a été suggéré que le taux de formation de H_2O en phase gazeuse est gouverné à 50% par la chimie en phase gazeuse et à 50% par les processus de photodésorption de glaces de H_2O . Une amélioration de la modélisation des processus de conversion *ortho/para* dans la chimie de surface du code PDR de Meudon sera prochainement effectuée grâce aux valeurs expérimentales. Cela permettra de mieux contraindre ces processus et fournir une analyse plus précise non seulement pour le bord des PDR mais également lorsque H_2O se forme sur les glaces. La prise en compte de fluctuation de température des grains s'est avéré un paramètre important sur l'efficacité de conversion *ortho/para* de H_2 . Grâce aux données expérimentales, les formalismes stochastiques seront prochainement implémentés dans le code PDR de Meudon. Une collaboration avec le Jet Propulsion Laboratory - NASA est également en cours pour l'analyse de transitions rovibrationnelles H_2O collectées avec le télescope *Herschel* dans la région dominée par les photons Orion South.

En parallèle du travail sur l'implémentation d'une chimie *ortho/para* dans le code PDR

de Meudon et dans le but de répondre aux besoins de données expérimentales pour l'interprétation des données observationnelles, les mécanismes de conversion de spin nucléaire de H_2 sur des surfaces de glace en sondant la surface ont été étudiés. Depuis 2017, le dispositif expérimental COSPINU2 est développé au LERMA et a pour but de corrélérer les rapports *ortho/para* de H_2 mesurés sur la surface de glaces par spectroscopie d'absorption IR et en phase gazeuse après désorption thermique.

Durant cette thèse, nous avons mis en place ce dispositif ainsi qu'un protocole expérimental permettant de caractériser les systèmes étudiés. Une des difficultés majeures dans l'étude de ces processus est de contrôler les différents paramètres du système étudié. Grâce à une technique spéciale de déposition des glaces de H_2O , les épaisseurs de glaces sont contrôlées de manière reproductible. Un grand travail de cette thèse a résidé dans l'étude des effets de la couverture en H_2 des surfaces de glace. Nous avons constaté qu'à partir d'une certaine épaisseur de la glace d'eau, le nombre de molécules pouvant s'adsorber sur la surface atteignait une valeur seuil. Cet effet est combiné à des effets d'interférences de la lumière infrarouge dans le film. Le signal d'absorption infrarouge des molécules de H_2 ne varie pas de manière monotone avec l'épaisseur du film de glace. De manière contre-intuitive, le signal utilisable n'est pas forcément meilleur avec des glaces très épaisses.

Les premières données sur des temps de conversion de spin nucléaire à 6 K sur des glaces d'eau d'une épaisseur de 5-6 μm ont été rapportées dans cette thèse et semblent prédire une dépendance des temps caractéristiques de conversion selon la couverture en H_2 pour une épaisseur donnée. A 6 K, la constante de temps caractéristique de conversion qui est d'environ 2500 minutes pour une faible couverture, passe à 1300 minutes pour un fort taux de couverture. Des phénomènes de désorption ont également été observés pour une grande couverture en H_2 de la surface des glaces, ce qui laisse suggérer que certains sites d'adsorption ont des énergies de liaison bien plus faibles que les valeurs rapportées dans la littérature.

Les différentes études que l'on peut trouver dans la littérature sur les temps de conversion de spin nucléaire de H_2 sur des surfaces de glace à 10 K rapportent des valeurs très disparates s'échelonnant sur plusieurs ordres de grandeurs. Les expériences menées à 10 K durant cette thèse montrent que les constantes de temps caractéristiques de conversion mesurées avec COSPINU2 sont plus longues (typiquement 600 minutes) que les temps de conversion rapportés par les différents groupes (entre 4 et 50 minutes). Un phénomène de désorption des molécules de H_2 a également été mis en évidence et son rôle dans la dynamique de conversion n'est pas négligeable. Dans notre cas, le temps caractéristique de résidence mesuré à 10 K sur la glace est de l'ordre de grandeur des temps de conversion. Dans les études antérieures rapportées par différents groupes, l'influence de la désorption était a priori négligeable à 10 K et devenait mesurable seulement à des températures plus élevées, 14 K, 16 K. A 10 K, nous avons observé que ce temps de résidence est en fait beaucoup plus long que le temps de mesure lors de ces études précédentes. L'influence de la désorption à 10 K n'avait donc pas pu être observée. Ce phénomène complexe nécessite néanmoins des études complémentaires pour être pris en compte dans la modélisation des temps de conversion car la dynamique est pour le moment peu connue et est sans doute

dépendante de l'énergie de liaison de la molécule sur le site d'adsorption.

Cela soulève de nouvelles questions, à savoir quel est l'impact de cette désorption sur les constantes de temps caractéristiques mesurées au cours de toutes ces études? Les molécules désorbées ont-elles été converties? Comment évoluent les constantes de temps caractéristiques de conversion en fonction de la température sachant que le temps de résidence de H_2 sur la glace diminue quand la température augmente. Quel est l'effet de la couverture en H_2 sur les temps de conversion? Comment varient les temps de conversion avec l'épaisseur des glaces d'eau sachant que les films de glace étudiés ici sont très épais comparés aux glaces très fines étudiées par d'autres groupes dans le monde. Des premiers éléments de réponse ont été suggérés dans ce manuscrit et de nouvelles perspectives d'expériences sont en cours.

Prochainement, des études complémentaires seront menées à 6 et 10 K pour étudier le rôle de la désorption sur les constantes de temps caractéristiques de conversion. Une première piste envisagée serait de faire varier la couverture en H_2 sur les surfaces des glaces afin de déterminer la couverture seuil à partir de laquelle la désorption devient importante. Une fois les temps de conversion déterminés en fonction des différentes couvertures, l'étude de la dynamique de désorption à partir du signal de TPD (Désorption Programmée en Température) des molécules d'hydrogène pour différents temps de résidence permettrait de quantifier le nombre de molécules qui ont résidées sur la glace pendant la conversion de spin nucléaire. La dépendance en température sera également étudiée pour déterminer le rôle de la désorption sur les constantes de temps caractéristiques. Un développement expérimental sera mis en place dans le futur afin de sonder les molécules après désorption thermique afin de corrélérer le rapport *ortho/para* mesuré *in situ* et la valeur lors de leur retour dans la phase gazeuse.

La collaboration entre les astrophysiciens et les expérimentateurs se révèle primordiale pour pouvoir interpréter les données observationnelles. L'implémentation dans les modèles des micro-processus complexes comme ceux de conversion de spin nucléaire, dont la quantification est réalisée grâce aux expériences d'astrophysique de laboratoire est alors essentielle. Ces modèles de plus en plus sophistiqués pourront dans le futur nous donner une vision plus précise sur la corrélation entre le rapport *ortho/para* des espèces observées et son rôle dans l'histoire physico-chimique des molécules.

Annexe A

Rapports de branchement

A.1 Rapports de branchement #2

A.1.1 Cas (3,1) \longrightarrow (2,2)

TABLE A.1 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (3,1) \longrightarrow (2,2).

Ex : $H_3^+ + OH \longrightarrow H_2O^+ + H_2$					
Spin	Poids	(1,1)	(1,0)	(0,1)	(0,0)
(3/2,1/2)	8	6	1	1	0
2(1/2,1/2)	8	3	2	2	1

De la table A.1, nous déduisons les rapports de branchement suivants :



A.1.2 Cas (3,2) \longrightarrow (4,1)

De la table A.2, nous déduisons les rapports de branchement suivants :



TABLE A.2 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(3,2) \longrightarrow (4,1)$. Adapté de [Rist et al. \(2013\)](#).

Ex : $NH_3^+ + H_2 \longrightarrow NH_4^+ + H$				
Spin	Poids	(0,1/2)	(1,1/2)	(2, 1/2)
(1/2,0)	2	4/5	6/5	0
(1/2,1)	6	12/15	126/30	1
(3/2,0)	4	0	3	1
(3/2,1)	12	12/15	252/60	7

$$NH_3^{+o} + H_{2-p} \longrightarrow NH_4^{+p} + H \quad 0 \quad (\text{A.15}) \quad NH_3^{+o} + H_{2-o} \longrightarrow NH_4^{+p} + H \quad 1/15 \quad (\text{A.18})$$

$$NH_3^{+o} + H_{2-p} \longrightarrow NH_4^{+o} + H \quad 3/4 \quad (\text{A.16}) \quad NH_3^{+o} + H_{2-o} \longrightarrow NH_4^{+o} + H \quad 21/60 \quad (\text{A.19})$$

$$NH_3^{+o} + H_{2-p} \longrightarrow NH_4^{+m} + H \quad 1/4 \quad (\text{A.17}) \quad NH_3^{+o} + H_{2-o} \longrightarrow NH_4^{+m} + H \quad 7/12 \quad (\text{A.20})$$

A.1.3 Cas $(3,2) \longrightarrow (3,2)$

 TABLE A.3 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(3,2) \longrightarrow (3,2)$. Tiré de [Oka \(2004\)](#)

Ex : $H_3^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + H_2$					
Spin	Poids	(3/2,1)	(3/2,0)	(1/2,1)	(1/2,0)
(3/2,1)	12	37/5	1	14/5	4/5
(3/2,0)	4	1	1	2	0
2(1/2,1)	12	14/5	2	28/5	8/5
2(1/2,0)	4	4/5	0	8/5	8/5

De la table [A.3](#), nous déduisons les rapports de branchement suivants :

$$H_3^{+o} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-o \quad 37/60 \quad (\text{A.21}) \quad H_3^{+p} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-o \quad 14/60 \quad (\text{A.29})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-p \quad 1/12 \quad (\text{A.22}) \quad H_3^{+p} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-p \quad 2/12 \quad (\text{A.30})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-o \quad 14/60 \quad (\text{A.23}) \quad H_3^{+p} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-o \quad 28/60 \quad (\text{A.31})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-p \quad 4/60 \quad (\text{A.24}) \quad H_3^{+p} + H_2O-o \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-p \quad 8/60 \quad (\text{A.32})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-o \quad 1/4 \quad (\text{A.25}) \quad H_3^{+p} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-o \quad 4/20 \quad (\text{A.33})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-p \quad 1/4 \quad (\text{A.26}) \quad H_3^{+p} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+o} + H_2-p \quad 0 \quad (\text{A.34})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-o \quad 2/4 \quad (\text{A.27}) \quad H_3^{+p} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-o \quad 8/20 \quad (\text{A.35})$$

$$H_3^{+o} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-p \quad 0 \quad (\text{A.28}) \quad H_3^{+p} + H_2O-p \longrightarrow H_3O^{+p} + H_2-p \quad 8/20 \quad (\text{A.36})$$

A.1.4 Cas $(3,3) \longrightarrow (4,2)$

De la table [A.4](#), nous déduisons les rapports de branchement suivants :

TABLE A.4 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(3,3) \longrightarrow (4,2)$. Tiré de Oka (2004)

Ex : $H_3O^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$							
Spin	Poids	(2,1)	(2,0)	(1,1)	(1,0)	(0,1)	(0,0)
$(3/2,3/2)$	16	25/3	1	23/5	1	2/3	2/5
$2(3/2,1/2)$	16	8/3	2	8	2	4/3	0
$2(1/2,3/2)$	16	8/3	2	8	2	4/3	0
$4(1/2,1/2)$	16	4/3	0	32/5	4	8/3	8/5

$$H_3O^{+o} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-o \quad 25/48 \quad (\text{A.37}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-o \quad 8/48 \quad (\text{A.49})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-p \quad 1/16 \quad (\text{A.38}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-p \quad 2/16 \quad (\text{A.50})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-o \quad 23/80 \quad (\text{A.39}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-o \quad 8/16 \quad (\text{A.51})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-p \quad 1/16 \quad (\text{A.40}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-p \quad 2/16 \quad (\text{A.52})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-o \quad 2/48 \quad (\text{A.41}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-o \quad 4/48 \quad (\text{A.53})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-p \quad 2/80 \quad (\text{A.42}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-o} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-p \quad 0 \quad (\text{A.54})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-o \quad 8/48 \quad (\text{A.43}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-o \quad 4/48 \quad (\text{A.55})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-p \quad 2/16 \quad (\text{A.44}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+m} + H_2O-p \quad 0 \quad (\text{A.56})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-o \quad 8/16 \quad (\text{A.45}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-o \quad 32/80 \quad (\text{A.57})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-p \quad 2/16 \quad (\text{A.46}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+o} + H_2O-p \quad 4/16 \quad (\text{A.58})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-o \quad 4/48 \quad (\text{A.47}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-o \quad 8/48 \quad (\text{A.59})$$

$$H_3O^{+o} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-p \quad 0 \quad (\text{A.48}) \quad H_3O^{+p} + NH_{3-p} \longrightarrow NH_4^{+p} + H_2O-p \quad 8/80 \quad (\text{A.60})$$

A.1.5 Cas $(4,2) \longrightarrow (3,3)$

 TABLE A.5 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions $(4,2) \longrightarrow (3,3)$. Tiré de Oka (2004)

Ex : $CH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + CH_3$					
Spin	Poids	$(3/2,3/2)$	$(3/2,1/2)$	$(1/2,3/2)$	$(1/2,1/2)$
$(2,1)$	15	25/3	8/3	8/3	4/3
$(2,0)$	5	1	2	2	0
$3(1,1)$	27	23/5	8	8	32/5
$3(1,0)$	9	1	2	2	4
$2(0,1)$	6	2/3	4/3	4/3	8/3
$2(0,0)$	2	2/5	0	0	8/5

De la table A.5, nous déduisons les rapports de branchement suivants :

$CH_4^{+-m} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-o$	25/45	(A.61)	$CH_4^{+-o} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-o$	1/9	(A.73)
$CH_4^{+-m} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-p$	8/45	(A.62)	$CH_4^{+-o} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-p$	2/9	(A.74)
$CH_4^{+-m} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-o$	8/45	(A.63)	$CH_4^{+-o} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-o$	2/9	(A.75)
$CH_4^{+-m} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-p$	4/45	(A.64)	$CH_4^{+-o} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-p$	4/9	(A.76)
$CH_4^{+-m} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-o$	1/5	(A.65)	$CH_4^{+-p} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-o$	2/18	(A.77)
$CH_4^{+-m} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-p$	2/5	(A.66)	$CH_4^{+-p} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-p$	4/18	(A.78)
$CH_4^{+-m} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-o$	2/5	(A.67)	$CH_4^{+-p} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-o$	4/18	(A.79)
$CH_4^{+-m} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-p$	0	(A.68)	$CH_4^{+-p} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-p$	8/18	(A.80)
$CH_4^{+-o} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-o$	23/135	(A.69)	$CH_4^{+-p} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-o$	1/5	(A.81)
$CH_4^{+-o} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-p$	8/27	(A.70)	$CH_4^{+-p} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-o} + CH_3-p$	0	(A.82)
$CH_4^{+-o} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-o$	8/27	(A.71)	$CH_4^{+-p} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-o$	0	(A.83)
$CH_4^{+-o} + H_2O-o \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-p$	32/135	(A.72)	$CH_4^{+-p} + H_2O-p \rightarrow H_3O^{+-p} + CH_3-p$	4/5	(A.84)

A.1.6 Cas (4,3) \rightarrow (5,2)

TABLE A.6 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (4,3) \rightarrow (5,2). Extrait de Oka (2004)

Ex : $CH_4 + H_3^+ \rightarrow CH_5^+ + H_2$							
Spin	Poids	(5/2,1)	(5/2,0)	(3/2,1)	(3/2,0)	(1/2,1)	(1/2,0)
(2,3/2)	20	65/7	1	40/7	8/7	15/7	5/7
2(2,1/2)	20	18/7	2	72/7	16/7	20/7	0
3(1,3/2)	36	27/7	3	120/7	24/7	45/7	15/7
6(1,1/2)	36	12/7	0	72/7	48/7	90/7	30/7
2(0,3/2)	8	4/7	0	16/7	16/7	20/7	0
4(0,1/2)	8	0	0	16/7	0	20/7	20/7

De la table A.6, nous déduisons les rapports de branchement suivants :

$CH_4-m + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-o$	65/140	(A.85)	$CH_4-o + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-o$	27/252	(A.97)
$CH_4-m + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-p$	1/20	(A.86)	$CH_4-o + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-p$	3/36	(A.98)
$CH_4-m + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-o$	40/140	(A.87)	$CH_4-o + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-o$	120/252	(A.99)
$CH_4-m + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-p$	8/140	(A.88)	$CH_4-o + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-p$	24/252	(A.100)
$CH_4-m + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-o$	15/140	(A.89)	$CH_4-o + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-o$	45/252	(A.101)
$CH_4-m + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-p$	5/140	(A.90)	$CH_4-o + H_3^{+-o} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-p$	15/252	(A.102)
$CH_4-m + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-o$	18/140	(A.91)	$CH_4-o + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-o$	12/252	(A.103)
$CH_4-m + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-p$	2/20	(A.92)	$CH_4-o + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-p} + H_2-p$	0	(A.104)
$CH_4-m + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-o$	72/140	(A.93)	$CH_4-o + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-o$	72/252	(A.105)
$CH_4-m + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-p$	16/140	(A.94)	$CH_4-o + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-o} + H_2-p$	48/252	(A.106)
$CH_4-m + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-o$	20/140	(A.95)	$CH_4-o + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-o$	90/252	(A.107)
$CH_4-m + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-p$	0	(A.96)	$CH_4-o + H_3^{+-p} \rightarrow CH_5^{+-m} + H_2-p$	30/252	(A.108)

$CH_4-p + H_3^+-o \rightarrow CH_5^+-p + H_2-o$	4/56	(A.109)	$CH_4-p + H_3^+-p \rightarrow CH_5^+-p + H_2-o$	0	(A.115)
$CH_4-p + H_3^+-o \rightarrow CH_5^+-p + H_2-p$	0	(A.110)	$CH_4-p + H_3^+-p \rightarrow CH_5^+-p + H_2-p$	0	(A.116)
$CH_4-p + H_3^+-o \rightarrow CH_5^+-o + H_2-o$	16/56	(A.111)	$CH_4-p + H_3^+-p \rightarrow CH_5^+-o + H_2-o$	16/56	(A.117)
$CH_4-p + H_3^+-o \rightarrow CH_5^+-o + H_2-p$	16/56	(A.112)	$CH_4-p + H_3^+-p \rightarrow CH_5^+-o + H_2-p$	0	(A.118)
$CH_4-p + H_3^+-o \rightarrow CH_5^+-m + H_2-o$	20/56	(A.113)	$CH_4-p + H_3^+-p \rightarrow CH_5^+-m + H_2-o$	20/56	(A.119)
$CH_4-p + H_3^+-o \rightarrow CH_5^+-m + H_2-p$	0	(A.114)	$CH_4-p + H_3^+-p \rightarrow CH_5^+-m + H_2-p$	20/56	(A.120)

A.1.7 Cas (5,2) \rightarrow (4,3)

TABLE A.7 – Rapports de branchement des modifications d'état de spin des réactions (5,2) \rightarrow (4,3). Extrait de Oka (2004)

Ex : $CH_5^+ + H_2O \rightarrow CH_4 + H_3O^+$							
Spin	Poids	(2,3/2)	(2,1/2)	(1,3/2)	(1,1/2)	(0,3/2)	(0,1/2)
(5/2,1)	18	65/7	18/7	27/7	12/7	4/7	0
(5/2,0)	6	1	2	3	0	0	0
4(3/2,1)	48	40/7	72/7	120/7	72/7	16/7	16/7
4(3/2,0)	16	8/7	16/7	24/7	48/7	16/7	0
5(1/2,1)	30	15/7	20/7	45/7	90/7	20/7	20/7
5(1/2,0)	10	5/7	0	15/7	30/7	0	20/7

$CH_5^+-p + H_2O-o \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-o$	65/126	(A.121)	$CH_5^+-o + H_2O-p \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-o$	8/112	(A.139)
$CH_5^+-p + H_2O-o \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-p$	18/126	(A.122)	$CH_5^+-o + H_2O-p \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-p$	16/112	(A.140)
$CH_5^+-p + H_2O-o \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-o$	27/126	(A.123)	$CH_5^+-o + H_2O-p \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-o$	24/112	(A.141)
$CH_5^+-p + H_2O-o \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-p$	12/126	(A.124)	$CH_5^+-o + H_2O-p \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-p$	48/112	(A.142)
$CH_5^+-p + H_2O-o \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-o$	4/126	(A.125)	$CH_5^+-o + H_2O-p \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-o$	16/112	(A.143)
$CH_5^+-p + H_2O-o \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-p$	0	(A.126)	$CH_5^+-o + H_2O-p \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-p$	0	(A.144)
$CH_5^+-p + H_2O-p \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-o$	1/6	(A.127)	$CH_5^+-m + H_2O-o \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-o$	15/210	(A.145)
$CH_5^+-p + H_2O-p \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-p$	2/6	(A.128)	$CH_5^+-m + H_2O-o \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-p$	20/210	(A.146)
$CH_5^+-p + H_2O-p \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-o$	3/6	(A.129)	$CH_5^+-m + H_2O-o \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-o$	45/210	(A.147)
$CH_5^+-p + H_2O-p \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-p$	0	(A.130)	$CH_5^+-m + H_2O-o \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-p$	90/210	(A.148)
$CH_5^+-p + H_2O-p \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-o$	0	(A.131)	$CH_5^+-m + H_2O-o \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-o$	20/210	(A.149)
$CH_5^+-p + H_2O-p \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-p$	0	(A.132)	$CH_5^+-m + H_2O-o \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-p$	20/210	(A.150)
$CH_5^+-o + H_2O-o \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-o$	40/336	(A.133)	$CH_5^+-m + H_2O-p \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-o$	5/70	(A.151)
$CH_5^+-o + H_2O-o \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-p$	72/336	(A.134)	$CH_5^+-m + H_2O-p \rightarrow CH_4-m + H_3O^+-p$	0	(A.152)
$CH_5^+-o + H_2O-o \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-o$	120/336	(A.135)	$CH_5^+-m + H_2O-p \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-o$	15/70	(A.153)
$CH_5^+-o + H_2O-o \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-p$	72/336	(A.136)	$CH_5^+-m + H_2O-p \rightarrow CH_4-o + H_3O^+-p$	30/70	(A.154)
$CH_5^+-o + H_2O-o \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-o$	16/336	(A.137)	$CH_5^+-m + H_2O-p \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-o$	0	(A.155)
$CH_5^+-o + H_2O-o \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-p$	16/336	(A.138)	$CH_5^+-m + H_2O-p \rightarrow CH_4-p + H_3O^+-p$	20/70	(A.156)

A.2 Généralisation des rapports de branchement #2

A.2.1 Généralisation de $(3,2) \longrightarrow (3,2)$

A.2.1.1 Abondances *ortho/para* équivalentes

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 4/5 \quad (\text{A.157})$$

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 1/5 \quad (\text{A.158})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 13/20 \quad (\text{A.159})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 7/20 \quad (\text{A.160})$$

A.2.1.2 Rapport *ortho/para* statistique

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 33/40 \quad (\text{A.161})$$

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 7/40 \quad (\text{A.162})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 27/40 \quad (\text{A.163})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 13/40 \quad (\text{A.164})$$

A.2.1.3 Etat fondamental *ortho*

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 17/20 \quad (\text{A.165})$$

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 3/20 \quad (\text{A.166})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 7/10 \quad (\text{A.167})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 3/10 \quad (\text{A.168})$$

A.2.1.4 Etat fondamental *para*

$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 3/4 \quad (\text{A.169})$$

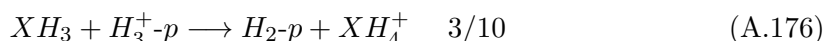
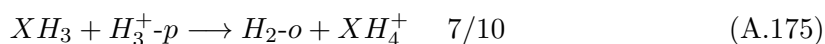
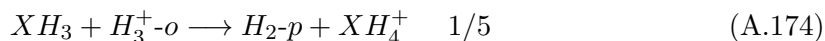
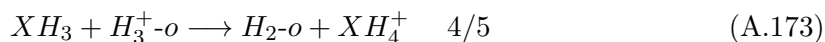
$$XH_2 + H_3^+ - o \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 1/4 \quad (\text{A.170})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - o + XH_3^+ \quad 3/5 \quad (\text{A.171})$$

$$XH_2 + H_3^+ - p \longrightarrow H_2 - p + XH_3^+ \quad 2/5 \quad (\text{A.172})$$

A.2.2 Généralisation de (3,3) \longrightarrow (4,2)

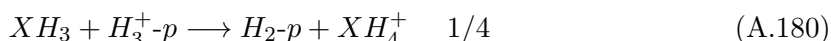
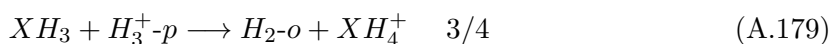
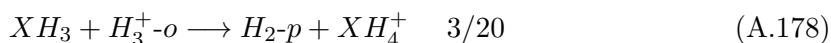
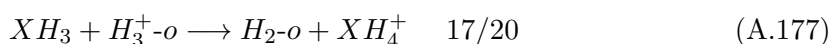
A.2.2.1 Abondances *ortho/para* équivalentes



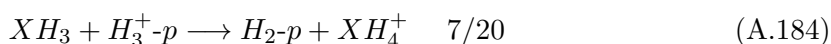
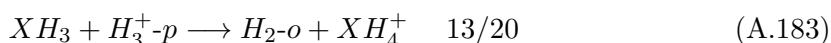
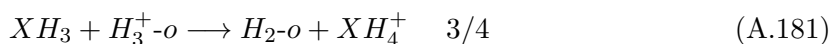
A.2.2.2 Rapport *ortho/para* statistique

Dans le cas présent, la valeur statistique pour des molécules comme XH_3 , H_3^+ ou H_3O^+ tend vers 1 *i.e.* que les molécules *ortho* et *para* ont la même abondance. Nous retrouvons donc les mêmes rapports de branchement que dans le paragraphe précédent [A.2.2.1](#).

A.2.2.3 Etat fondamental *ortho*



A.2.2.4 Etat fondamental *para*



A.2.3 Généralisation de (4,2) \longrightarrow (3,3)

A.2.3.1 Abondances *ortho/para/meta* équivalentes

Dans ce cas, le réactif possède trois isomères de spin nucléaire *ortho*, *para* et *meta*. Le principe du calcul des rapports de branchement reste cependant le même que dans les sections [IV.3.1.1](#), [A.2.1.1](#) et [A.2.2.1](#) car nous négligeons les isomères de spin nucléaire de l'espèce possédant 4 protons. On trouve ainsi



A.2.3.2 Rapport *ortho/para*, *ortho/meta* et *para/meta* statistique

Le poids statistique des isomères *ortho/para/meta* est 9:2:5 (voir table IV.1) pour une molécule comme XH₄ (des exceptions comme CH₃OH n'ont pas le même poids que XH₄ pour ses différents isomères). A haute température, la répartition statistique des populations des isomères *ortho*, *para* et *meta* est donc respectivement de 9/16, 2/16 et 5/16. Ainsi, nous multiplions tous les rapports de branchement où XH₄-o est réactif par 9/16, ceux où XH₄-p est réactif par 2/16 et par 5/16 pour ceux où XH₄-m est réactif. On obtient :



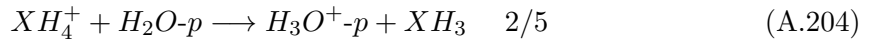
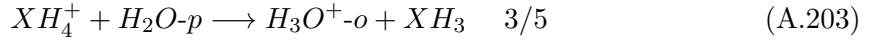
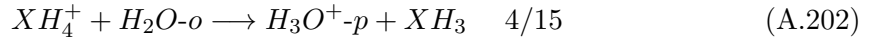
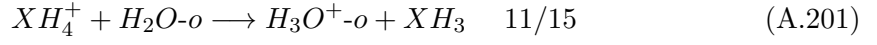
A.2.3.3 Etat fondamental *ortho*



A.2.3.4 Etat fondamental *para*

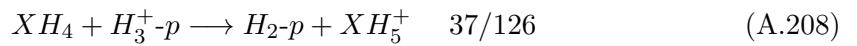
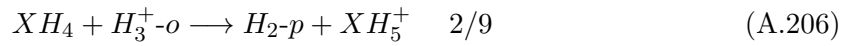


A.2.3.5 Etat fondamental *meta*



A.2.4 Généralisation de (4,3) \longrightarrow (5,2)

A.2.4.1 Abondances *ortho/para/meta* équivalentes

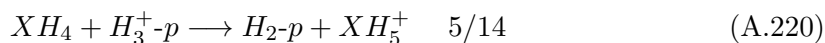
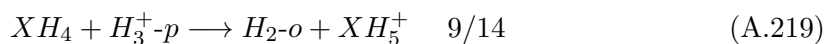
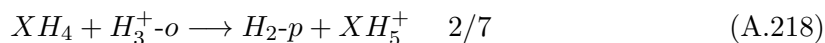
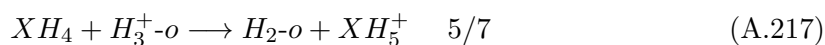
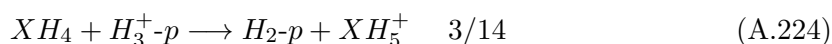
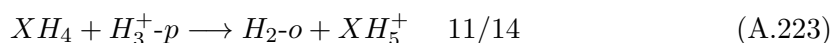
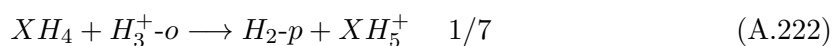
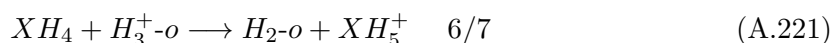


A.2.4.2 Rapport *ortho/para, ortho/meta* et *para/meta* statistique

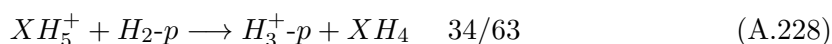
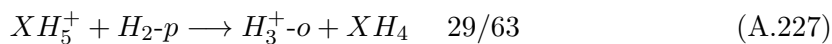
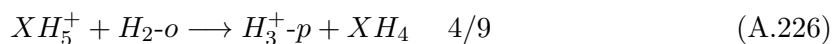
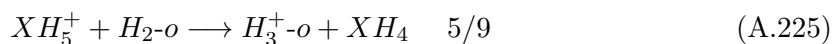


A.2.4.3 Etat fondamental *ortho*



A.2.4.4 Etat fondamental *para***A.2.4.5 Etat fondamental *meta*****A.2.5 Généralisation de (5,2) \longrightarrow (4,3)****A.2.5.1 Abondances *ortho/para/meta* équivalentes**

Le réactif possède également trois isomères de spin nucléaire *ortho*, *para* et *meta*. Les calculs sont donc analogues à ceux des sections précédentes lorsque les abondances des trois isomères de spin nucléaire sont les mêmes. On dérive les rapports de branchement suivants :

**A.2.5.2 Rapport *ortho/para*, *ortho/meta* et *para/meta* statistique**

Le poids statistique des isomères *ortho*, *para* et *meta* est 16:6:10 pour XH_5^+ . A haute température, la répartition statistique des populations des isomères *ortho*, *para* et *meta* est donc respectivement de 8/16, 3/16 et 5/16. Ainsi, nous multiplions tous les rapports de branchement où XH_5^+-o est réactif par 8/16, ceux où XH_5^+-p est réactif par 3/16 et enfin par 5/16 ceux où XH_5^+-m est réactif. Cela donne les rapports de branchement suivants

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 11/21 \quad (\text{A.229})$$

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 10/21 \quad (\text{A.230})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 3/7 \quad (\text{A.231})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 4/7 \quad (\text{A.232})$$

A.2.5.3 Etat fondamental *ortho*

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 11/21 \quad (\text{A.233})$$

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 10/21 \quad (\text{A.234})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 3/7 \quad (\text{A.235})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 4/7 \quad (\text{A.236})$$

A.2.5.4 Etat fondamental *para*

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 16/21 \quad (\text{A.237})$$

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 5/21 \quad (\text{A.238})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 2/3 \quad (\text{A.239})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 1/3 \quad (\text{A.240})$$

A.2.5.5 Etat fondamental *meta*

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 8/21 \quad (\text{A.241})$$

$$XH_5^+ + H_{2-o} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 13/21 \quad (\text{A.242})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-o + XH_4 \quad 2/7 \quad (\text{A.243})$$

$$XH_5^+ + H_{2-p} \longrightarrow H_3^+-p + XH_4 \quad 5/7 \quad (\text{A.244})$$

Annexe B

Réseau chimique *ortho/para* de H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection		
1	Ar	H ₂ ⁺ -o	ArH ⁺	H	2.00E-09	.00	.00	1	2.00E-09	Simple destruction	
2	Ar	H ₂ ⁺ -p	ArH ⁺	H	2.00E-09	.00	.00	1	2.00E-09	Simple destruction	
3	Ar ⁺	H ₂ O-p	H ₂ O ⁺ -p	Ar	1.28E-09	.00	.00	1	1.28E-09	Transfert de charge	
4	Ar ⁺	H ₂ O-o	H ₂ O ⁺ -o	Ar	1.28E-09	.00	.00	1	1.28E-09	Transfert de charge	
5	ArH ⁺	H ₂ O-p	Ar	H ₃ O ⁺ -p	2.00E-09	.00	.00	1	2.00E-09	(1,2) → (3,0)	
6	ArH ⁺	H ₂ O-o	Ar	H ₃ O ⁺ -p	6.70E-10	.00	.00	1/3	2.00E-09	(1,2) → (3,0)	
7	ArH ⁺	H ₂ O-o	Ar	H ₃ O ⁺ -o	1.33E-09	.00	.00	2/3	2.00E-09	(1,2) → (3,0)	
8	H ₂ ⁺ -o	$h\nu^{sec}$	H	H ⁺	6.08E+02	0.00	0.00	1	6.08E+02	Simple destruction	
9	H ₂ ⁺ -p	$h\nu^{sec}$	H	H ⁺	6.08E+02	0.00	0.00	1	6.08E+02	Simple destruction	
10	H ₂ O-o	$h\nu^{sec}$	H ₂ O ⁺ -o	e ⁻	2.30E+01	0.00	0.00	1	N°664	2.30E+01	Prescriptions
11	H ₂ O-p	$h\nu^{sec}$	H ₂ O ⁺ -p	e ⁻	2.30E+01	0.00	0.00	1	N°665	2.30E+01	Prescriptions
12	H ⁺	H	H ₂ ⁺ -o	$h\nu$	3.85E-19	1.85	.00	3/4	5.13E-19	Valeur statistique	
13	H ⁺	H	H ₂ ⁺ -p	$h\nu$	1.28E-19	1.85	.00	1/4	5.13E-19	Valeur statistique	
14	H ₂ -p	OH	H	H ₂ O-p	1.11E-12	1.43	1751.00	1/2	2.22E-12	(1,2) → (2,1)	
15	H ₂ -o	OH	H	H ₂ O-o	1.11E-12	1.43	1751.00	1/2	2.22E-12	(1,2) → (2,1)	
16	H ₂ -p	OH	H	H ₂ O-p	3.70E-13	1.43	1751.00	1/6	2.22E-12	(1,2) → (2,1)	
17	H ₂ -o	OH	H	H ₂ O-o	1.85E-12	1.43	1751.00	5/6	2.22E-12	(1,2) → (2,1)	
18	H ⁺	H ₂ -o	H ₂ ⁺ -o	H	6.40E-10	.00	21300.00	1	6.40E-10	Transfert de charge	
19	H ⁺	H ₂ -p	H ₂ ⁺ -p	H	6.40E-10	.00	21300.00	1	6.40E-10	Transfert de charge	
20	H ⁺	HCO	CO	H ₂ ⁺ -o	7.05E-10	-5.0	.00	3/4	9.40E-10	Valeur statistique	
21	H ⁺	HCO	CO	H ₂ ⁺ -p	2.35E-10	-5.0	.00	1/4	9.40E-10	Valeur statistique	
22	H ₂ ⁺ -o	H ₂ -o	H ₃ ⁺ -p	H	7.57E-10	-0.6	.00	1/3	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
23	H ₂ ⁺ -o	H ₂ -o	H ₃ ⁺ -o	H	1.51E-09	-0.6	.00	2/3	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
24	H ₂ ⁺ -p	H ₂ -o	H ₃ ⁺ -p	H	1.51E-09	-0.6	.00	2/3	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
25	H ₂ ⁺ -p	H ₂ -o	H ₃ ⁺ -o	H	7.57E-10	-0.6	.00	1/3	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
26	H ₂ ⁺ -o	H ₂ -p	H ₃ ⁺ -p	H	1.51E-09	-0.6	.00	2/3	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
27	H ₂ ⁺ -o	H ₂ -p	H ₃ ⁺ -o	H	7.57E-10	-0.6	.00	1/3	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
28	H ₂ ⁺ -p	H ₂ -p	H ₃ ⁺ -p	H	2.27E-09	-0.6	.00	1	2.27E-09	(2,2) → (3,1)	
29	H ₂ ⁺ -o	C	CH ⁺	H	2.40E-09	.00	.00	1	2.40E-09	Simple destruction	
30	H ₂ ⁺ -p	C	CH ⁺	H	2.40E-09	.00	.00	1	2.40E-09	Simple destruction	
31	H ₂ ⁺ -o	CH	CH ₂ ⁺	H	7.10E-10	-5.0	.00	1	7.10E-10	Simple destruction	
32	H ₂ ⁺ -p	CH	CH ₂ ⁺	H	7.10E-10	-5.0	.00	1	7.10E-10	Simple destruction	
33	H ₂ ⁺ -o	N	NH ⁺	H	1.90E-09	.00	.00	1	1.90E-09	Simple destruction	
34	H ₂ ⁺ -p	N	NH ⁺	H	1.90E-09	.00	.00	1	1.90E-09	Simple destruction	
35	H ₂ ⁺ -o	CH ₂	CH ₃ ⁺	H	1.00E-09	.00	.00	1	1.00E-09	Simple destruction	
36	H ₂ ⁺ -p	CH ₂	CH ₃ ⁺	H	1.00E-09	.00	.00	1	1.00E-09	Simple destruction	
37	H ₂ ⁺ -o	NH	NH ₂ ⁺	H	7.60E-10	-5.0	.00	1	7.60E-10	Simple destruction	
38	H ₂ ⁺ -p	NH	NH ₂ ⁺	H	7.60E-10	-5.0	.00	1	7.60E-10	Simple destruction	
39	H ₂ ⁺ -o	O	OH ⁺	H	1.50E-09	.00	.00	1	1.50E-09	Simple destruction	
40	H ₂ ⁺ -p	O	OH ⁺	H	1.50E-09	.00	.00	1	1.50E-09	Simple destruction	
41	H ₂ ⁺ -o	CH ₄	CH ₅ ⁺	H	1.14E-10	.00	.00	1	1.14E-10	Simple destruction	
42	H ₂ ⁺ -p	CH ₄	CH ₅ ⁺	H	1.14E-10	.00	.00	1	1.14E-10	Simple destruction	
43	H ₂ ⁺ -o	CH ₄	CH ₃ ⁺	H ₂ -o	H	2.30E-09	.00	.00	1	2.30E-09	Simple destruction

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection			
44	H_2^+-p	CH_4	CH_3^+	H_2-p	H	2.30E-09	.00	.00	1	2.30E-09	Simple destruction	
45	H_2^+-p	OH	H_2O^+-p	H		3.80E-10	-.50	.00	1/2	7.60E-10	(1,2) \rightarrow (2,1)	
46	H_2^+-p	OH	H_2O^+-o	H		3.80E-10	-.50	.00	1/2	7.60E-10	(1,2) \rightarrow (2,1)	
47	H_2^+-o	OH	H_2O^+-p	H		1.26E-10	-.50	.00	1/6	7.60E-10	(1,2) \rightarrow (2,1)	
48	H_2^+-o	OH	H_2O^+-o	H		6.34E-10	-.50	.00	5/6	7.60E-10	(1,2) \rightarrow (2,1)	
49	H_2-o	OH ⁺	H_2O^+-o	H		8.30E-10	.00	.00	5/6	N*514	1.00E-90	(1,2) \rightarrow (2,1)
50	H_2-o	OH ⁺	H_2O^+-p	H		1.70E-10	.00	.00	1/6	N*515	1.00E-09	(1,2) \rightarrow (2,1)
51	H_2-p	OH ⁺	H_2O^+-o	H		5.00E-10	.00	.00	1/2	N*516	1.00E-09	(1,2) \rightarrow (2,1)
52	H_2-p	OH ⁺	H_2O^+-p	H		5.00E-10	.00	.00	1/2	N*517	1.00E-09	(1,2) \rightarrow (2,1)
53	H_2^+-o	H_2O-o	H_3O^+-o	H		2.30E-09	0.00	.00	2/3	N*323	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
54	H_2^+-o	H_2O-o	H_3O^+-p	H		1.10E-09	0.00	.00	1/3	N*324	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
55	H_2^+-p	H_2O-o	H_3O^+-o	H		1.10E-09	0.00	.00	1/3	N*325	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
56	H_2^+-p	H_2O-o	H_3O^+-p	H		2.30E-09	0.00	.00	2/3	N*326	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
57	H_2^+-o	H_2O-p	H_3O^+-o	H		1.10E-09	0.00	.00	1/3	N*327	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
58	H_2^+-o	H_2O-p	H_3O^+-p	H		2.30E-09	0.00	.00	2/3	N*328	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
59	H_2^+-p	H_2O-p	H_3O^+-p	H		3.40E-09	0.00	.00	1	N*329	3.40E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
60	H_2-o	H_2O^+-o	H_3O^+-o	H		5.50E-10	.00	.00	2/3	N*530	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
61	H_2-o	H_2O^+-o	H_3O^+-p	H		2.80E-10	.00	.00	1/3	N*531	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
62	H_2-p	H_2O^+-o	H_3O^+-o	H		2.80E-10	.00	.00	1/3	N*532	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
63	H_2-p	H_2O^+-o	H_3O^+-p	H		5.50E-10	.00	.00	2/3	N*533	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
64	H_2-o	H_2O^+-p	H_3O^+-o	H		2.80E-10	.00	.00	1/3	N*534	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
65	H_2-o	H_2O^+-p	H_3O^+-p	H		5.50E-10	.00	.00	2/3	N*535	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
66	H_2-p	H_2O^+-p	H_3O^+-p	H		8.30E-10	.00	.00	1	N*536	8.30E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
67	H_2^+-o	C_2	C_2H^+	H		1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
68	H_2^+-p	C_2	C_2H^+	H		1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
69	H_2^+-o	C_2H	$C_2H_2^+$	H		1.00E-09	.00	.00	1		1.00E-09	Simple destruction
70	H_2^+-p	C_2H	$C_2H_2^+$	H		1.00E-09	.00	.00	1		1.00E-09	Simple destruction
71	H_2^+-o	CN	HNC ⁺	H		2.90E-09	0.33	2.80	1		2.90E-09	Simple destruction
72	H_2^+-p	CN	HNC ⁺	H		2.90E-09	0.33	2.80	1		2.90E-09	Simple destruction
73	H_2^+-o	CN	HNC ⁺	H		2.90E-09	0.33	2.80	1		2.90E-09	Simple destruction
74	H_2^+-p	CN	HNC ⁺	H		2.90E-09	0.33	2.80	1		2.90E-09	Simple destruction
75	H_2^+-o	CN	CN ⁺	H_2-o		2.90E-09	0.33	2.80	1		2.90E-09	Transfert de charge
76	H_2^+-p	CN	CN ⁺	H_2-p		2.90E-09	0.33	2.80	1		2.90E-09	Transfert de charge
77	H_2^+-o	C_2H_2	$C_2H_3^+$	H		4.80E-10	.00	.00	1		4.80E-10	Simple destruction
78	H_2^+-p	C_2H_2	$C_2H_3^+$	H		4.80E-10	.00	.00	1		4.80E-10	Simple destruction
79	H_2^+-o	CO	HCO ⁺	H		2.16E-09	.00	.00	1		2.16E-09	Simple destruction
80	H_2^+-p	CO	HCO ⁺	H		2.16E-09	.00	.00	1		2.16E-09	Simple destruction
81	H_2^+-o	N_2	N_2H^+	H		2.00E-09	.00	.00	1		2.00E-09	Simple destruction
82	H_2^+-p	N_2	N_2H^+	H		2.00E-09	.00	.00	1		2.00E-09	Simple destruction
83	H_2^+-o	C_2H_4	$C_2H_2^+$	H_2-o	H_2-o	8.82E-10	.00	.00	1		8.82E-10	Prescription
84	H_2^+-p	C_2H_4	$C_2H_2^+$	H_2-p	H_2-p	8.82E-10	.00	.00	1		8.82E-10	Prescription
85	H_2^+-o	C_2H_4	$C_2H_3^+$	H_2-o	H	1.81E-09	.00	.00	1		1.81E-09	Prescription
86	H_2^+-p	C_2H_4	$C_2H_3^+$	H_2-p	H	1.81E-09	.00	.00	1		1.81E-09	Prescription
87	H_2^+-o	HCO	CO	H_2^+-o		1.00E-09	-.50	.00	1		1.00E-09	Prescription
88	H_2^+-p	HCO	CO	H_2^+-p		1.00E-09	-.50	.00	1		1.00E-09	Prescription
89	H_2^+-o	NO	HNO ⁺	H		1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
90	H_2^+-p	NO	HNO ⁺	H		1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
91	H_2^+-o	H_2CO	HCO ⁺	H_2-o	H	1.40E-09	-.50	.00	1		1.40E-09	Prescription
92	H_2^+-p	H_2CO	HCO ⁺	H_2-p	H	1.40E-09	-.50	.00	1		1.40E-09	Prescription
93	H_2^+-o	H_2S	S ⁺	H_2-o	H_2-o	7.70E-10	-.50	.00	1		7.70E-10	Prescription
94	H_2^+-p	H_2S	S ⁺	H_2-p	H_2-p	7.70E-10	-.50	.00	1		7.70E-10	Prescription
95	H_2^+-o	H_2S	SH ⁺	H_2-o	H	8.60E-10	-.50	.00	1		8.60E-10	Prescription
96	H_2^+-p	H_2S	SH ⁺	H_2-p	H	8.60E-10	-.50	.00	1		8.60E-10	Prescription
97	H_2^+-o	CO ₂	HCO ₂ ⁺	H		2.35E-09	.00	.00	1		2.35E-09	Simple destruction
98	H_2^+-p	CO ₂	HCO ₂ ⁺	H		2.35E-09	.00	.00	1		2.35E-09	Simple destruction
99	H_3^+-p	O	OH ⁺	H_2-p		3.99E-10	-.16	1.41	1/2		7.98E-10	(3,0) \rightarrow (2,1)
100	H_3^+-p	O	OH ⁺	H_2-o		3.99E-10	-.16	1.41	1/2		7.98E-10	(3,0) \rightarrow (2,1)
101	H_3^+-o	O	OH ⁺	H_2-o		7.98E-10	-.16	1.41	1		7.98E-10	(3,0) \rightarrow (2,1)
102	H_3^+-o	O	H_2O^+-o	H		3.40E-10	-.16	1.40	1	N*234	3.40E-10	(3,0) \rightarrow (2,1)
103	H_3^+-p	O	H_2O^+-o	H		1.70E-10	-.16	1.40	1/2	N*235	3.40E-10	(3,0) \rightarrow (2,1)
104	H_3^+-p	O	H_2O^+-p	H		1.70E-10	-.16	1.40	1/2	N*236	3.40E-10	(3,0) \rightarrow (2,1)
105	H_3^+-o	OH	H_2O^+-o	H_2-o		9.80E-10	.00	.00	3/4	N*256	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)
106	H_3^+-o	OH	H_2O^+-o	H_2-p		1.60E-10	.00	.00	1/8	N*257	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)
107	H_3^+-o	OH	H_2O^+-p	H_2-o		1.60E-10	.00	.00	1/8	N*258	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)
108	H_3^+-p	OH	H_2O^+-o	H_2-o		4.90E-10	.00	.00	3/8	N*259	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)
109	H_3^+-p	OH	H_2O^+-o	H_2-p		3.25E-10	.00	.00	1/4	N*260	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)
110	H_3^+-p	OH	H_2O^+-p	H_2-o		3.25E-10	.00	.00	1/4	N*261	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection		
111	H_3^+-p	OH	H_2O^+-p	H_2-p	1.60E-10	.00	.00	1/8	N°262	1.30E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)
112	H_3^+-o	H_2O-o	H_3O^+-o	H_2-o	2.65E-09	.00	.00	37/60	N°330	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
113	H_3^+-o	H_2O-o	H_3O^+-o	H_2-p	3.60E-10	.00	.00	1/12	N°331	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
114	H_3^+-o	H_2O-o	H_3O^+-p	H_2-o	1.00E-09	.00	.00	14/60	N°332	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
115	H_3^+-o	H_2O-o	H_3O^+-p	H_2-p	2.90E-10	.00	.00	4/60	N°333	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
116	H_3^+-o	H_2O-p	H_3O^+-o	H_2-o	1.10E-09	.00	.00	1/4	N°334	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
117	H_3^+-o	H_2O-p	H_3O^+-o	H_2-p	1.10E-09	.00	.00	1/4	N°335	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
118	H_3^+-o	H_2O-p	H_3O^+-p	H_2-o	2.10E-09	.00	.00	1/2	N°336	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
119	H_3^+-p	H_2O-o	H_3O^+-o	H_2-o	1.00E-09	.00	.00	14/60	N°337	4.30E-9	(3,2) \rightarrow (3,2)
120	H_3^+-p	H_2O-o	H_3O^+-o	H_2-p	7.20E-10	.00	.00	2/12	N°338	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
121	H_3^+-p	H_2O-o	H_3O^+-p	H_2-o	2.00E-09	.00	.00	28/60	N°339	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
122	H_3^+-p	H_2O-o	H_3O^+-p	H_2-p	5.80E-10	.00	.00	8/60	N°340	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
123	H_3^+-p	H_2O-p	H_3O^+-o	H_2-o	8.60E-10	.00	.00	1/5	N°341	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
124	H_3^+-p	H_2O-p	H_3O^+-p	H_2-o	1.72E-09	.00	.00	2/5	N°342	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
125	H_3^+-p	H_2O-p	H_3O^+-p	H_2-p	1.72E-09	.00	.00	2/5	N°343	4.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
126	C	H_2O^+-o	OH	CH ⁺	1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
127	C	H_2O^+-p	OH	CH ⁺	1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
128	C	H_3O^+-o	HCO ⁺	H_2-o	1.00E-11	.00	.00	1	N°224	1.00E-11	(3,0) \rightarrow (2,1)
129	C	H_3O^+-p	HCO ⁺	H_2-o	5.00E-12	.00	.00	1/2	N°224	1.00E-11	(3,0) \rightarrow (2,1)
130	C	H_3O^+-p	HCO ⁺	H_2-p	5.00E-12	.00	.00	1/2	N°224	1.00E-11	(3,0) \rightarrow (2,1)
131	CH ⁺	H_2O-p	H_3O^+-p	C	5.80E-10	-50	.00	1		5.80E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
132	CH ⁺	H_2O-o	H_3O^+-p	C	1.93E-10	-50	.00	1/3		5.80E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
133	CH ⁺	H_2O-o	H_3O^+-o	C	3.87E-10	-50	.00	2/3		5.80E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
134	CH	H_2O^+-o	OH	CH ₂ ⁺	3.40E-10	-50	.00	1		3.40E-10	Simple destruction
135	CH	H_2O^+-p	OH	CH ₂ ⁺	3.40E-10	-50	.00	1		3.40E-10	Simple destruction
136	CH	H_3O^+-o	H_2O-o	CH ₂ ⁺	5.95E-10	-50	.00	7/8		6.80E-10	(3,1) \rightarrow (2,2)
137	CH	H_3O^+-o	H_2O-p	CH ₂ ⁺	8.50E-11	-50	.00	1/8		6.80E-10	(3,1) \rightarrow (2,2)
138	CH	H_3O^+-p	H_2O-o	CH ₂ ⁺	4.25E-10	-50	.00	5/8		6.80E-10	(3,1) \rightarrow (2,2)
139	CH	H_3O^+-p	H_2O-p	CH ₂ ⁺	2.55E-10	-50	.00	3/8		6.80E-10	(3,1) \rightarrow (2,2)
140	N	H_2O^+-o	NO ⁺	H_2-o	2.80E-11	.00	.00	1		2.80E-11	Transfert de charge
141	N	H_2O^+-p	NO ⁺	H_2-p	2.80E-11	.00	.00	1		2.80E-11	Transfert de charge
142	N	H_2O^+-o	HNO ⁺	H	1.12E-10	.00	.00	1		1.12E-10	Simple destruction
143	N	H_2O^+-p	HNO ⁺	H	1.12E-10	.00	.00	1		1.12E-10	Simple destruction
144	CH ₂	H_2O^+-o	OH	CH ₃ ⁺	4.70E-10	.00	.00	1		4.70E-10	Simple destruction
145	CH ₂	H_2O^+-p	OH	CH ₃ ⁺	4.70E-10	.00	.00	1		4.70E-10	Simple destruction
146	CH ₂	H_3O^+-o	H_2O-o	CH ₃ ⁺	7.52E-10	.00	.00	4/5		9.40E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
147	CH ₂	H_3O^+-o	H_2O-p	CH ₃ ⁺	1.88E-10	.00	.00	1/5		9.40E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
148	CH ₂	H_3O^+-p	H_2O-o	CH ₃ ⁺	6.11E-10	.00	.00	13/20		9.40E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
149	CH ₂	H_3O^+-p	H_2O-p	CH ₃ ⁺	3.29E-10	.00	.00	7/20		9.40E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
150	NH ⁺	OH	H_2O^+-o	N	7.50E-10	-50	.00	3/4		1.00E-09	Valeur statistique
151	NH ⁺	OH	H_2O^+-p	N	2.50E-10	-50	.00	1/4		1.00E-09	Valeur statistique
152	NH ⁺	H_2O-p	H_3O^+-p	N	1.05E-09	-50	.00	1		1.05E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
153	NH ⁺	H_2O-o	H_3O^+-p	N	3.50E-10	-50	.00	1/3		1.05E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
154	NH ⁺	H_2O-o	H_3O^+-o	N	7.00E-10	-50	.00	2/3		1.05E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
155	NH	H_2O^+-p	H_3O^+-p	N	7.10E-10	-50	.00	1		7.10E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
156	NH	H_2O^+-o	H_3O^+-p	N	2.40E-10	-50	.00	1/3		7.10E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
157	NH	H_2O^+-o	H_3O^+-o	N	4.70E-10	-50	.00	2/3		7.10E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
158	O	CH ₅ ⁺	H_3O^+-p	CH ₂	7.30E-11	.00	.00	1/3		2.20E-10	Valeur statistique
159	O	CH ₅ ⁺	H_3O^+-o	CH ₂	1.47E-10	.00	.00	2/3		2.20E-10	Valeur statistique
160	O	H_2O^+-o	O ₂ ⁺	H_2-o	4.00E-11	.00	.00	1		4.00E-11	Transfert de charge
161	O	H_2O^+-p	O ₂ ⁺	H_2-p	4.00E-11	.00	.00	1		4.00E-11	Transfert de charge
162	NH ₂ ⁺	H_2O-o	H_3O^+-o	NH	1.38E-09	-50	.00	1/2		2.76E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
163	NH ₂ ⁺	H_2O-o	H_3O^+-p	NH	1.38E-09	-50	.00	1/2		2.76E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
164	NH ₂ ⁺	H_2O-p	H_3O^+-o	NH	4.60E-10	-50	.00	1/6		2.76E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
165	NH ₂ ⁺	H_2O-p	H_3O^+-p	NH	2.30E-09	-50	.00	5/6		2.76E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
166	NH ₂	H_2O^+-o	NH ₃ ⁺	OH	4.90E-10	-50	.00	1		4.90E-10	Simple destruction
167	NH ₂	H_2O^+-p	NH ₃ ⁺	OH	4.90E-10	-50	.00	1		4.90E-10	Simple destruction
168	NH ₂	H_3O^+-o	H_2O-o	NH ₃ ⁺	7.76E-10	-50	.00	4/5		9.70E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
169	NH ₂	H_3O^+-o	H_2O-p	NH ₃ ⁺	1.94E-10	-50	.00	1/5		9.70E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
170	NH ₂	H_3O^+-p	H_2O-o	NH ₃ ⁺	6.31E-10	-50	.00	13/20		9.70E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
171	NH ₂	H_3O^+-p	H_2O-p	NH ₃ ⁺	3.39E-10	-50	.00	7/20		9.70E-10	(3,2) \rightarrow (3,2)
172	CH ₄	OH ⁺	H_3O^+-p	CH ₂	4.37E-10	.00	.00	1/3		1.31E-09	Valeur statistique
173	CH ₄	OH ⁺	H_3O^+-o	CH ₂	8.73E-10	.00	.00	2/3		1.31E-09	Valeur statistique
174	CH ₄ ⁺	H_2O-o	H_3O^+-o	CH ₃	1.33E-09	-50	.00	69/135		2.60E-09	(4,2) \rightarrow (3,3)
175	CH ₄ ⁺	H_2O-o	H_3O^+-p	CH ₃	1.27E-09	-50	.00	66/135		2.60E-09	(4,2) \rightarrow (3,3)
176	CH ₄ ⁺	H_2O-p	H_3O^+-o	CH ₃	9.80E-10	-50	.00	17/45		2.60E-09	(4,2) \rightarrow (3,3)
177	CH ₄ ⁺	H_2O-p	H_3O^+-p	CH ₃	1.62E-09	-50	.00	28/45		2.60E-09	(4,2) \rightarrow (3,3)

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs		Produits		γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection
178	CH ₄	H ₂ O ^{+o}	H ₃ O ^{+o}	CH ₃	7.15E-10	.00	.00	69/135		1.40E-09	(4,2) → (3,3)
179	CH ₄	H ₂ O ^{+o}	H ₃ O ^{+p}	CH ₃	6.85E-10	.00	.00	66/135		1.40E-09	(4,2) → (3,3)
180	CH ₄	H ₂ O ^{+p}	H ₃ O ^{+o}	CH ₃	5.30E-10	.00	.00	17/45		1.40E-09	(4,2) → (3,3)
181	CH ₄	H ₂ O ^{+p}	H ₃ O ^{+p}	CH ₃	8.70E-10	.00	.00	28/45		1.40E-09	(4,2) → (3,3)
182	OH ⁺	OH	H ₂ O ^{+p}	O	1.75E-10	-.50	.00	1/4		7.00E-10	Valeur statistique
183	OH ⁺	OH	H ₂ O ^{+o}	O	5.25E-10	-.50	.00	3/4		7.00E-10	Valeur statistique
184	OH	CH ₅ ⁺	H ₂ O ^{+p}	CH ₄	1.75E-10	-.50	.00	1/4		7.00E-10	Valeur statistique
185	OH	CH ₅ ⁺	H ₂ O ^{+o}	CH ₄	5.25E-10	-.50	.00	3/4		7.00E-10	Valeur statistique
186	OH ⁺	H ₂ O ^{-p}	H ₃ O ^{+p}	O	1.30E-09	-.50	.00	1		1.30E-09	(1,2) → (3,0)
187	OH ⁺	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+p}	O	4.33E-10	-.50	.00	1/3		1.30E-09	(1,2) → (3,0)
188	OH ⁺	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+o}	O	8.67E-10	-.50	.00	2/3		1.30E-09	(1,2) → (3,0)
189	OH	H ₂ O ^{+p}	H ₃ O ^{+p}	O	6.90E-10	-.50	.00	1		6.90E-10	(1,2) → (3,0)
190	OH	H ₂ O ^{+o}	H ₃ O ^{+p}	O	2.30E-10	-.50	.00	1/3		6.90E-10	(1,2) → (3,0)
191	OH	H ₂ O ^{+o}	H ₃ O ^{+o}	O	4.60E-10	-.50	.00	2/3		6.90E-10	(1,2) → (3,0)
192	OH	HCN ⁺	CN	H ₂ O ^{+p}	1.58E-10	-.50	.00	1/4		6.30E-10	Valeur statistique
193	OH	HCN ⁺	CN	H ₂ O ^{+o}	4.72E-10	-.50	.00	3/4		6.30E-10	Valeur statistique
194	OH	HCO ⁺	CO	H ₂ O ^{+p}	2.50E-10	-.50	.00	1/4		1.00E-09	Valeur statistique
195	OH	HCO ⁺	CO	H ₂ O ^{+o}	7.50E-10	-.50	.00	3/4		1.00E-09	Valeur statistique
196	OH ⁺	HCO	CO	H ₂ O ^{+p}	7.00E-11	-.50	.00	1/4		2.80E-10	Valeur statistique
197	OH ⁺	HCO	CO	H ₂ O ^{+o}	2.10E-10	-.50	.00	3/4		2.80E-10	Valeur statistique
198	OH	N ₂ H ⁺	N ₂	H ₂ O ^{+p}	1.55E-10	-.50	.00	1/4		6.20E-10	Valeur statistique
199	OH	N ₂ H ⁺	N ₂	H ₂ O ^{+o}	4.65E-10	-.50	.00	3/4		6.20E-10	Valeur statistique
200	OH	HNO ⁺	NO	H ₂ O ^{+o}	4.60E-10	-.50	.00	3/4	N°278	6.20E-10	Valeur statistique
201	OH	HNO ⁺	NO	H ₂ O ^{+p}	1.60E-10	-.50	.00	1/4	N°278	6.20E-10	Valeur statistique
202	NH ₃	H ₂ O ^{+o}	NH ₄ ⁺	OH	9.45E-10	-.50	.00	1		9.45E-10	Simple destruction
203	NH ₃	H ₂ O ^{+p}	NH ₄ ⁺	OH	9.45E-10	-.50	.00	1		9.45E-10	Simple destruction
204	NH ₃	H ₃ O ^{+o}	NH ₄ ⁺	H ₂ O ^{-o}	1.76E-09	-.50	.00	4/5		2.20E-09	(3,3) → (4,2)
205	NH ₃	H ₃ O ^{+o}	NH ₄ ⁺	H ₂ O ^{-p}	4.40E-10	-.50	.00	1/5		2.20E-09	(3,3) → (4,2)
206	NH ₃	H ₃ O ^{+p}	NH ₄ ⁺	H ₂ O ^{-o}	1.54E-09	-.50	.00	7/10		2.20E-09	(3,3) → (4,2)
207	NH ₃	H ₃ O ^{+p}	NH ₄ ⁺	H ₂ O ^{-p}	6.60E-10	-.50	.00	3/10		2.20E-09	(3,3) → (4,2)
208	CH ₅ ⁺	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+o}	CH ₄	2.05E-09	-.50	.00	5/9		3.70E-09	(5,2) → (4,3)
209	CH ₅ ⁺	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+p}	CH ₄	1.65E-09	-.50	.00	4/9		3.70E-09	(5,2) → (4,3)
210	CH ₅ ⁺	H ₂ O ^{-p}	H ₃ O ^{+o}	CH ₄	1.70E-09	-.50	.00	29/63		3.70E-09	(5,2) → (4,3)
211	CH ₅ ⁺	H ₂ O ^{-p}	H ₃ O ^{+p}	CH ₄	2.00E-09	-.50	.00	34/63		3.70E-09	(5,2) → (4,3)
212	H ₂ O ^{+p}	H ₂ O ^{-p}	H ₃ O ^{+p}	OH	2.10E-09	-.50	.00	1		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
213	H ₂ O ^{+p}	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+p}	OH	1.40E-09	-.50	.00	2/3		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
214	H ₂ O ^{+p}	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+o}	OH	7.00E-10	-.50	.00	1/3		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
215	H ₂ O ^{+o}	H ₂ O ^{-p}	H ₃ O ^{+p}	OH	1.40E-09	-.50	.00	2/3		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
216	H ₂ O ^{+o}	H ₂ O ^{-p}	H ₃ O ^{+o}	OH	7.00E-10	-.50	.00	1/3		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
217	H ₂ O ^{+o}	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+p}	OH	7.00E-10	-.50	.00	1/3		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
218	H ₂ O ^{+o}	H ₂ O ^{-o}	H ₃ O ^{+o}	OH	1.40E-09	-.50	.00	2/3		2.10E-09	(2,2) → (3,1)
219	H ₂ O ^{+p}	C ₂	C ₂ H ⁺	OH	4.70E-10	.00	.00	1		4.70E-10	Simple destruction
220	H ₂ O ^{+o}	C ₂	C ₂ H ⁺	OH	4.70E-10	.00	.00	1		4.70E-10	Simple destruction
221	H ₂ O ^{+o}	C ₂ H	C ₂ H ₂ ⁺	OH	4.40E-10	.00	.00	1		4.40E-10	Simple destruction
222	H ₂ O ^{+p}	C ₂ H	C ₂ H ₂ ⁺	OH	4.40E-10	.00	.00	1		4.40E-10	Simple destruction
223	H ₂ O ^{-o}	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H	H ₃ O ^{+o}	1.10E-10	-.50	.00	1/2		2.20E-10	(2,2) → (3,1)
224	H ₂ O ^{-o}	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H	H ₃ O ^{+p}	1.10E-10	-.50	.00	1/2		2.20E-10	(2,2) → (3,1)
225	H ₂ O ^{-p}	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H	H ₃ O ^{+o}	3.70E-11	-.50	.00	1/6		2.20E-10	(2,2) → (3,1)
226	H ₂ O ^{-p}	C ₂ H ₂ ⁺	C ₂ H	H ₃ O ^{+p}	1.83E-10	-.50	.00	5/6		2.20E-10	(2,2) → (3,1)
227	H ₂ O ^{+o}	HCN	HCNH ⁺	OH	2.10E-09	-.50	.00	1		2.10E-09	Simple destruction
228	H ₂ O ^{+p}	HCN	HCNH ⁺	OH	2.10E-09	-.50	.00	1		2.10E-09	Simple destruction
229	H ₂ O ^{+o}	HNC	HCNH ⁺	OH	1.10E-09	-.50	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
230	H ₂ O ^{+p}	HNC	HCNH ⁺	OH	1.10E-09	-.50	.00	1		1.10E-09	Simple destruction
231	H ₂ O ^{-p}	HCN ⁺	CN	H ₃ O ^{+p}	2.80E-09	0.60	.00	1		2.80E-09	(1,2) → (3,0)
232	H ₂ O ^{-o}	HCN ⁺	CN	H ₃ O ^{+p}	9.30E-10	0.60	.00	1/3		2.80E-09	(1,2) → (3,0)
233	H ₂ O ^{-o}	HCN ⁺	CN	H ₃ O ^{+o}	1.87E-09	0.60	.00	2/3		2.80E-09	(1,2) → (3,0)
234	H ₂ O ^{-o}	HCN ⁺	HCN	H ₂ O ^{+o}	2.80E-09	0.40	.00	1		2.80E-09	Transfert de charge
235	H ₂ O ^{-p}	HCN ⁺	HCN	H ₂ O ^{+p}	2.80E-09	0.40	.00	1		2.80E-09	Transfert de charge
236	H ₂ O ^{-o}	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₂	H ₃ O ^{+o}	8.88E-10	-.50	.00	4/5		1.11E-09	(3,2) → (3,2)
237	H ₂ O ^{-o}	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₂	H ₃ O ^{+p}	2.22E-10	-.50	.00	1/5		1.11E-09	(3,2) → (3,2)
238	H ₂ O ^{-p}	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₂	H ₃ O ^{+o}	7.22E-10	-.50	.00	13/20		1.11E-09	(3,2) → (3,2)
239	H ₂ O ^{-p}	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ H ₂	H ₃ O ^{+p}	3.88E-10	-.50	.00	7/20		1.11E-09	(3,2) → (3,2)
240	H ₂ O ^{+o}	CO	HCO ⁺	OH	9.00E-10	.00	180.00	1		9.00E-10	Simple destruction
241	H ₂ O ^{+p}	CO	HCO ⁺	OH	9.00E-10	.00	180.00	1		9.00E-10	Simple destruction
242	H ₂ O ^{+p}	HCO	CO	H ₃ O ^{+p}	2.80E-10	-.50	.00	1		2.80E-10	(1,2) → (3,0)
243	H ₂ O ^{+o}	HCO	CO	H ₃ O ^{+p}	9.30E-11	-.50	.00	1/3		2.80E-10	(1,2) → (3,0)
244	H ₂ O ^{+o}	HCO	CO	H ₃ O ^{+o}	1.87E-10	-.50	.00	2/3		2.80E-10	(1,2) → (3,0)

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection		
245	H_2O^{+-o}	HCO	H_2CO^+	OH	2.80E-10	-50	.00	1		2.80E-10	Simple destruction
246	H_2O^{+-p}	HCO	H_2CO^+	OH	2.80E-10	-50	.00	1		2.80E-10	Simple destruction
247	H_2O-o	HCO^+	CO	H_3O^{+-o}	1.67E-09	.00	.00	2/3	N°267	2.50E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
248	H_2O-o	HCO^+	CO	H_3O^{+-p}	8.30E-10	.00	.00	1/3	N°267	2.50E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
249	H_2O-p	HCO^+	CO	H_3O^{+-p}	2.50E-09	.00	.00	1	N°267	2.50E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
250	H_2O-o	N_2H^+	N_2	H_3O^{+-o}	1.73E-09	.00	.00	2/3	N°237	2.60E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
251	H_2O-o	N_2H^+	N_2	H_3O^{+-p}	8.70E-10	.00	.00	1/3	N°237	2.60E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
252	H_2O-p	N_2H^+	N_2	H_3O^{+-p}	2.60E-09	.00	.00	1	N°237	2.60E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
253	H_2O-o	$C_2H_5^+$	C_2H_4	H_3O^{+-o}	7.80E-10	-50	.00	5/9		1.40E-09	(5,2) \rightarrow (4,3)
254	H_2O-o	$C_2H_5^+$	C_2H_4	H_3O^{+-p}	6.20E-10	-50	.00	4/9		1.40E-09	(5,2) \rightarrow (4,3)
255	H_2O-p	$C_2H_5^+$	C_2H_4	H_3O^{+-o}	6.45E-10	-50	.00	29/63		1.40E-09	(5,2) \rightarrow (4,3)
256	H_2O-p	$C_2H_5^+$	C_2H_4	H_3O^{+-p}	7.55E-10	-50	.00	34/63		1.40E-09	(5,2) \rightarrow (4,3)
257	H_2O^{+-o}	H_2CO	H_3CO^+	OH	6.62E-10	-50	.00	1		6.62E-10	Simple destruction
258	H_2O^{+-p}	H_2CO	H_3CO^+	OH	6.62E-10	-50	.00	1		6.62E-10	Simple destruction
259	H_2O-o	H_2CO^+	HCO	H_3O^{+-o}	1.30E-09	-50	.00	1/2		2.60E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
260	H_2O-o	H_2CO^+	HCO	H_3O^{+-p}	1.30E-09	-50	.00	1/2		2.60E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
261	H_2O-p	H_2CO^+	HCO	H_3O^{+-o}	4.30E-10	-50	.00	1/6		2.60E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
262	H_2O-p	H_2CO^+	HCO	H_3O^{+-p}	2.17E-09	-50	.00	5/6		2.60E-09	(2,2) \rightarrow (3,1)
263	H_2O-o	HNO^+	NO	H_3O^{+-o}	1.53E-09	.00	.00	2/3	N°237	2.30E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
264	H_2O-o	HNO^+	NO	H_3O^{+-p}	7.70E-10	.00	.00	1/3	N°237	2.30E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
265	H_2O-p	HNO^+	NO	H_3O^{+-p}	2.30E-09	.00	.00	1	N°237	2.30E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
266	H_2O-o	H_3CO^+	H_2CO	H_3O^{+-o}	1.84E-09	.00	700.00	4/5		2.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
267	H_2O-o	H_3CO^+	H_2CO	H_3O^{+-p}	4.60E-10	.00	700.00	1/5		2.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
268	H_2O-p	H_3CO^+	H_2CO	H_3O^{+-o}	1.50E-09	.00	700.00	13/20		2.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
269	H_2O-p	H_3CO^+	H_2CO	H_3O^{+-p}	8.00E-10	.00	700.00	7/20		2.30E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
270	H_2O^{+-o}	S	SH ⁺	OH	4.30E-10	.00	.00	1		4.30E-10	Simple destruction
271	H_2O^{+-p}	S	SH ⁺	OH	4.30E-10	.00	.00	1		4.30E-10	Simple destruction
272	H_2O^{+-o}	S	HSO ⁺	H	4.30E-10	.00	.00	1		4.30E-10	Simple destruction
273	H_2O^{+-p}	S	HSO ⁺	H	4.30E-10	.00	.00	1		4.30E-10	Simple destruction
274	H_2O-o	SH ⁺	S	H_3O^{+-o}	4.20E-10	.00	.00	2/3	N°237	6.30E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
275	H_2O-o	SH ⁺	S	H_3O^{+-p}	2.10E-10	.00	.00	1/3	N°237	6.30E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
276	H_2O-p	SH ⁺	S	H_3O^{+-p}	6.30E-10	.00	.00	1	N°237	6.30E-10	(1,2) \rightarrow (3,0)
277	H_2O^{+-o}	H_2S	SH	H_3O^{+-o}	2.70E-11	-50	.00	1/2		5.40E-11	(2,2) \rightarrow (3,1)
278	H_2O^{+-o}	H_2S	SH	H_3O^{+-p}	2.70E-11	-50	.00	1/2		5.40E-11	(2,2) \rightarrow (3,1)
279	H_2O^{+-p}	H_2S	SH	H_3O^{+-o}	9.00E-12	-50	.00	1/6		5.40E-11	(2,2) \rightarrow (3,1)
280	H_2O^{+-p}	H_2S	SH	H_3O^{+-p}	4.50E-11	-50	.00	5/6		5.40E-11	(2,2) \rightarrow (3,1)
281	H_2O-o	H_2S^+	SH	H_3O^{+-o}	4.05E-10	-50	.00	1/2		8.10E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
282	H_2O-o	H_2S^+	SH	H_3O^{+-p}	4.05E-10	-50	.00	1/2		8.10E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
283	H_2O-p	H_2S^+	SH	H_3O^{+-o}	1.35E-10	-50	.00	1/6		8.10E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
284	H_2O-p	H_2S^+	SH	H_3O^{+-p}	6.75E-10	-50	.00	5/6		8.10E-10	(2,2) \rightarrow (3,1)
285	H_2O^{+-o}	H_2S	H_3S^+	OH	7.74E-10	-50	.00	1		7.74E-10	Simple destruction
286	H_2O^{+-p}	H_2S	H_3S^+	OH	7.74E-10	-50	.00	1		7.74E-10	Simple destruction
287	H_2O-p	HCO_2^+	CO ₂	H_3O^{+-p}	2.30E-09	-50	.00	1		2.30E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
288	H_2O-o	HCO_2^+	CO ₂	H_3O^{+-p}	7.70E-10	-50	.00	1/3		2.30E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
289	H_2O-o	HCO_2^+	CO ₂	H_3O^{+-o}	1.53E-09	-50	.00	2/3		2.30E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
290	H_2O-p	HOCS ⁺	H_3O^{+-p}	OCS	3.40E-09	-50	.00	1		3.40E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
291	H_2O-o	HOCS ⁺	H_3O^{+-p}	OCS	1.13E-09	-50	.00	1/3		3.40E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
292	H_2O-o	HOCS ⁺	H_3O^{+-o}	OCS	2.27E-09	-50	.00	2/3		3.40E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
293	H_2O^{+-o}	SO ₂	HSO ₂ ⁺	OH	2.60E-09	-50	.00	1		2.60E-09	Simple destruction
294	H_2O^{+-p}	SO ₂	HSO ₂ ⁺	OH	2.60E-09	-50	.00	1		2.60E-09	Simple destruction
295	H_2O-p	HSO ₂ ⁺	SO ₂	H_3O^{+-p}	2.13E-09	-50	.00	1		2.13E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
296	H_2O-o	HSO ₂ ⁺	SO ₂	H_3O^{+-p}	7.10E-10	-50	.00	1/3		2.13E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
297	H_2O-o	HSO ₂ ⁺	SO ₂	H_3O^{+-o}	1.42E-09	-50	.00	2/3		2.13E-09	(1,2) \rightarrow (3,0)
298	H_3O^{+-o}	HCN	HCNH ⁺	H_2O-o	4.50E-09	.00	.00	1	N°251	4.50E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
299	H_3O^{+-p}	HCN	HCNH ⁺	H_2O-o	2.25E-09	.00	.00	1/2	N°251	4.50E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
300	H_3O^{+-p}	HCN	HCNH ⁺	H_2O-p	2.25E-09	.00	.00	1/2	N°251	4.50E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
301	H_3O^{+-o}	HNC	HCNH ⁺	H_2O-o	4.50E-09	.00	.00	1	N°252	4.50E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
302	H_3O^{+-p}	HNC	HCNH ⁺	H_2O-o	2.25E-09	.00	.00	1/2	N°253	4.50E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
303	H_3O^{+-p}	HNC	HCNH ⁺	H_2O-p	2.25E-09	.00	.00	1/2	N°253	4.50E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
304	H_3O^{+-o}	C_2H_3	$C_2H_4^+$	H_2O-o	1.60E-09	-50	.00	4/5		2.00E-09	(3,3) \rightarrow (4,2)
305	H_3O^{+-o}	C_2H_3	$C_2H_4^+$	H_2O-p	4.00E-10	-50	.00	1/5		2.00E-09	(3,3) \rightarrow (4,2)
306	H_3O^{+-p}	C_2H_3	$C_2H_4^+$	H_2O-o	1.40E-09	-50	.00	7/10		2.00E-09	(3,3) \rightarrow (4,2)
307	H_3O^{+-p}	C_2H_3	$C_2H_4^+$	H_2O-p	6.00E-10	-50	.00	3/10		2.00E-09	(3,3) \rightarrow (4,2)
308	H_3O^{+-o}	H_2CO	H_3CO^+	H_2O-o	2.72E-09	-50	.00	4/5		3.40E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
309	H_3O^{+-o}	H_2CO	H_3CO^+	H_2O-p	6.80E-10	-50	.00	1/5		3.40E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
310	H_3O^{+-p}	H_2CO	H_3CO^+	H_2O-o	2.21E-09	-50	.00	13/20		3.40E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)
311	H_3O^{+-p}	H_2CO	H_3CO^+	H_2O-p	1.19E-09	-50	.00	7/20		3.40E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection		
312	H_3O^{+-o}	CH_3OH	CH_5O^+	H_2O-o	1.94E-09	-50	.00	7/9	2.50E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
313	H_3O^{+-o}	CH_3OH	CH_5O^+	H_2O-p	5.60E-10	-50	.00	2/9	2.50E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
314	H_3O^{+-p}	CH_3OH	CH_5O^+	H_2O-o	1.77E-09	-50	.00	89/126	2.50E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
315	H_3O^{+-p}	CH_3OH	CH_5O^+	H_2O-p	7.30E-10	-50	.00	37/126	2.50E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
316	H_3O^{+-o}	H_2S	H_3S^+	H_2O-o	1.52E-09	-50	.00	4/5	1.90E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
317	H_3O^{+-o}	H_2S	H_3S^+	H_2O-p	3.80E-10	-50	.00	1/5	1.90E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
318	H_3O^{+-p}	H_2S	H_3S^+	H_2O-o	1.23E-09	-50	.00	13/20	1.90E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
319	H_3O^{+-p}	H_2S	H_3S^+	H_2O-p	6.70E-10	-50	.00	7/20	1.90E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
320	H_3O^{+-p}	CS	HCS ⁺	H_2O-p	5.00E-10	-50	.00	1/2	1.00E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
321	H_3O^{+-p}	CS	HCS ⁺	H_2O-o	5.00E-10	-50	.00	1/2	1.00E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
322	H_3O^{+-o}	CS	HCS ⁺	H_2O-o	1.00E-09	-50	.00	1	1.00E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
323	H_3O^{+-p}	C_4	C_4H^+	H_2O-p	5.50E-10	.00	2413.00	1/2	1.10E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
324	H_3O^{+-p}	C_4	C_4H^+	H_2O-o	5.50E-10	.00	2413.00	1/2	1.10E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
325	H_3O^{+-o}	C_4	C_4H^+	H_2O-o	1.10E-09	.00	2413.00	1	1.10E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
326	H_3O^{+-p}	C_4H	$C_4H_2^+$	H_2O-p	5.50E-10	-50	.00	1/2	1.10E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
327	H_3O^{+-p}	C_4H	$C_4H_2^+$	H_2O-o	5.50E-10	-50	.00	1/2	1.10E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
328	H_3O^{+-o}	C_4H	$C_4H_2^+$	H_2O-o	1.10E-09	-50	.00	1	1.10E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
329	H	H_2^+-o	H_2^-o	H^+	6.40E-10	.00	.00	1	6.40E-10	Transfert de charge	
330	H	H_2^+-p	H_2^-p	H^+	6.40E-10	.00	.00	1	6.40E-10	Transfert de charge	
331	H^+	H_2O-o	H_2O^{+-o}	H	8.20E-09	0.00	.00	1	N°317	8.20E-09	Transfert de charge
332	H^+	H_2O-p	H_2O^{+-p}	H	8.20E-09	0.00	.00	1	N°318	8.20E-09	Transfert de charge
333	H_2^-o	He^+	He	H_2^+-o	7.20E-15	.00	.00	1		7.20E-15	Transfert de charge
334	H_2^-p	He^+	He	H_2^+-p	7.20E-15	.00	.00	1		7.20E-15	Transfert de charge
335	H_2^+-o	CH	CH ⁺	H_2^-o	7.10E-10	-50	.00	1		7.10E-10	Transfert de charge
336	H_2^+-p	CH	CH ⁺	H_2^-p	7.10E-10	-50	.00	1		7.10E-10	Transfert de charge
337	H_2^+-o	CH_2	CH_2^+	H_2^-o	1.00E-09	.00	.00	1		1.00E-09	Transfert de charge
338	H_2^+-p	CH_2	CH_2^+	H_2^-p	1.00E-09	.00	.00	1		1.00E-09	Transfert de charge
339	H_2^+-o	NH	NH ⁺	H_2^-o	7.60E-10	-50	.00	1		7.60E-10	Transfert de charge
340	H_2^+-p	NH	NH ⁺	H_2^-p	7.60E-10	-50	.00	1		7.60E-10	Transfert de charge
341	H_2^+-o	NH_2	NH_2^+	H_2^-o	2.10E-09	-50	.00	1		2.10E-09	Transfert de charge
342	H_2^+-p	NH_2	NH_2^+	H_2^-p	2.10E-09	-50	.00	1		2.10E-09	Transfert de charge
343	H_2^+-o	CH_4	CH_4^+	H_2^-o	1.40E-09	.00	.00	1		1.40E-09	Transfert de charge
344	H_2^+-p	CH_4	CH_4^+	H_2^-p	1.40E-09	.00	.00	1		1.40E-09	Transfert de charge
345	H_2^+-o	OH	OH ⁺	H_2^-o	7.60E-10	-50	.00	1		7.60E-10	Transfert de charge
346	H_2^+-p	OH	OH ⁺	H_2^-p	7.60E-10	-50	.00	1		7.60E-10	Transfert de charge
347	H_2^+-o	NH_3	NH_3^+	H_2^-o	5.70E-09	-50	.00	1		5.70E-09	Transfert de charge
348	H_2^+-p	NH_3	NH_3^+	H_2^-p	5.70E-09	-50	.00	1		5.70E-09	Transfert de charge
349	H_2^+-o	H_2O-o	H_2O^{+-o}	H_2^-o	3.90E-09	-50	.00	1	N°319	3.90E-09	Transfert de charge
350	H_2^+-p	H_2O-o	H_2O^{+-p}	H_2^-o	3.90E-09	-50	.00	1	N°320	3.90E-09	Transfert de charge
351	H_2^+-o	H_2O-p	H_2O^{+-o}	H_2^-p	3.90E-09	-50	.00	1	N°321	3.90E-09	Transfert de charge
352	H_2^+-p	H_2O-p	H_2O^{+-p}	H_2^-p	3.90E-09	-50	.00	1	N°322	3.90E-09	Transfert de charge
353	H_2^+-o	C_2	C_2^+	H_2^-o	1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Transfert de charge
354	H_2^+-p	C_2	C_2^+	H_2^-p	1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Transfert de charge
355	H_2^+-o	C_2H	C_2H^+	H_2^-o	1.00E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Transfert de charge
356	H_2^+-p	C_2H	C_2H^+	H_2^-p	1.00E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Transfert de charge
357	H_2^+-o	C_2H_2	$C_2H_2^+$	H_2^-o	4.82E-09	.00	.00	1		4.82E-09	Transfert de charge
358	H_2^+-p	C_2H_2	$C_2H_2^+$	H_2^-p	4.82E-09	.00	.00	1		4.82E-09	Transfert de charge
359	H_2^+-o	HCN	HCN ⁺	H_2^-o	2.70E-09	-50	.00	1		2.70E-09	Transfert de charge
360	H_2^+-p	HCN	HCN ⁺	H_2^-p	2.70E-09	-50	.00	1		2.70E-09	Transfert de charge
361	H_2^+-o	CO	CO ⁺	H_2^-o	6.44E-10	.00	.00	1		6.44E-10	Transfert de charge
362	H_2^+-p	CO	CO ⁺	H_2^-p	6.44E-10	.00	.00	1		6.44E-10	Transfert de charge
363	H_2^+-o	C_2H_4	$C_2H_4^+$	H_2^-o	2.21E-09	.00	.00	1		2.21E-09	Transfert de charge
364	H_2^+-p	C_2H_4	$C_2H_4^+$	H_2^-p	2.21E-09	.00	.00	1		2.21E-09	Transfert de charge
365	H_2^+-o	HCO	HCO ⁺	H_2^-o	1.00E-09	-50	.00	1		1.00E-09	Transfert de charge
366	H_2^+-p	HCO	HCO ⁺	H_2^-p	1.00E-09	-50	.00	1		1.00E-09	Transfert de charge
367	H_2^+-o	NO	NO ⁺	H_2^-o	1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Transfert de charge
368	H_2^+-p	NO	NO ⁺	H_2^-p	1.10E-09	.00	.00	1		1.10E-09	Transfert de charge
369	H_2^+-o	H_2CO	H_2CO^+	H_2^-o	1.40E-09	-50	.00	1		1.40E-09	Transfert de charge
370	H_2^+-p	H_2CO	H_2CO^+	H_2^-p	1.40E-09	-50	.00	1		1.40E-09	Transfert de charge
371	H_2^+-o	O_2	O_2^+	H_2^-o	8.00E-10	.00	.00	1		8.00E-10	Transfert de charge
372	H_2^+-p	O_2	O_2^+	H_2^-p	8.00E-10	.00	.00	1		8.00E-10	Transfert de charge
373	H_2^+-o	H_2S	H_2S^+	H_2^-o	2.70E-09	-50	.00	1		2.70E-09	Transfert de charge
374	H_2^+-p	H_2S	H_2S^+	H_2^-p	2.70E-09	-50	.00	1		2.70E-09	Transfert de charge
375	He^+	H_2O-o	H_2O^{+-o}	He	4.90E-11	-94	.00	1	N°313	4.90E-11	Transfert de charge
376	He^+	H_2O-p	H_2O^{+-p}	He	4.90E-11	-94	.00	1	N°314	4.90E-11	Transfert de charge
377	CH	H_2O^{+-p}	H_2O-p	CH ⁺	3.40E-10	-50	.00	1		3.40E-10	Transfert de charge
378	CH	H_2O^{+-o}	H_2O-o	CH ⁺	3.40E-10	-50	.00	1		3.40E-10	Transfert de charge

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection		
379	N ⁺	H ₂ O-o	H ₂ O ⁺ -o	N	2.80E-09	-50	.00	1	2.80E-09	Transfert de charge	
380	N ⁺	H ₂ O-p	H ₂ O ⁺ -p	N	2.80E-09	-50	.00	1	2.80E-09	Transfert de charge	
381	CH ₂	H ₂ O ⁺ -o	H ₂ O-o	CH ₂ ⁺	4.70E-10	.00	.00	1	4.70E-10	Transfert de charge	
382	CH ₂	H ₂ O ⁺ -p	H ₂ O-p	CH ₂ ⁺	4.70E-10	.00	.00	1	4.70E-10	Transfert de charge	
383	NH ⁺	H ₂ O-p	H ₂ O ⁺ -p	NH	1.05E-09	-50	.00	1	1.05E-09	Transfert de charge	
384	NH ⁺	H ₂ O-o	H ₂ O ⁺ -o	NH	1.05E-09	-50	.00	1	1.05E-09	Transfert de charge	
385	O ⁺	H ₂ O-p	H ₂ O ⁺ -p	O	3.20E-09	-50	.00	1	3.20E-09	Transfert de charge	
386	O ⁺	H ₂ O-o	H ₂ O ⁺ -o	O	3.20E-09	-50	.00	1	3.20E-09	Transfert de charge	
387	NH ₂	H ₂ O ⁺ -o	H ₂ O-o	NH ₂ ⁺	4.90E-10	-50	.00	1	4.90E-10	Transfert de charge	
388	NH ₂	H ₂ O ⁺ -p	H ₂ O-p	NH ₂ ⁺	4.90E-10	-50	.00	1	4.90E-10	Transfert de charge	
389	OH ⁺	H ₂ O-o	H ₂ O ⁺ -o	OH	1.59E-09	-50	.00	1	1.59E-09	Transfert de charge	
390	OH ⁺	H ₂ O-p	H ₂ O ⁺ -p	OH	1.59E-09	-50	.00	1	1.59E-09	Transfert de charge	
391	NH ₃	H ₂ O ⁺ -o	H ₂ O-o	NH ₃ ⁺	2.21E-09	-50	.00	1	2.21E-09	Transfert de charge	
392	NH ₃	H ₂ O ⁺ -p	H ₂ O-p	NH ₃ ⁺	2.21E-09	-50	.00	1	2.21E-09	Transfert de charge	
393	H ₂ O ⁺ -o	C ₂	C ₂ ⁺	H ₂ O-o	4.70E-10	.00	.00	1	4.70E-10	Transfert de charge	
394	H ₂ O ⁺ -p	C ₂	C ₂ ⁺	H ₂ O-p	4.70E-10	.00	.00	1	4.70E-10	Transfert de charge	
395	H ₂ O ⁺ -o	C ₂ H	C ₂ H ⁺	H ₂ O-o	4.40E-10	.00	.00	1	4.40E-10	Transfert de charge	
396	H ₂ O ⁺ -p	C ₂ H	C ₂ H ⁺	H ₂ O-p	4.40E-10	.00	.00	1	4.40E-10	Transfert de charge	
397	H ₂ O ⁺ -o	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺	H ₂ O-o	1.90E-09	.00	.00	1	1.90E-09	Transfert de charge	
398	H ₂ O ⁺ -p	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ ⁺	H ₂ O-p	1.90E-09	.00	.00	1	1.90E-09	Transfert de charge	
399	H ₂ O-o	CO ⁺	CO	H ₂ O ⁺ -o	1.72E-09	-50	.00	1	1.72E-09	Transfert de charge	
400	H ₂ O-p	CO ⁺	CO	H ₂ O ⁺ -p	1.72E-09	-50	.00	1	1.72E-09	Transfert de charge	
401	H ₂ O-o	N ₂ ⁺	N ₂	H ₂ O ⁺ -o	2.30E-09	-50	.00	1	2.30E-09	Transfert de charge	
402	H ₂ O-p	N ₂ ⁺	N ₂	H ₂ O ⁺ -p	2.30E-09	-50	.00	1	2.30E-09	Transfert de charge	
403	H ₂ O ⁺ -o	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ ⁺	H ₂ O-o	1.50E-09	.00	.00	1	1.50E-09	Transfert de charge	
404	H ₂ O ⁺ -p	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ ⁺	H ₂ O-p	1.50E-09	.00	.00	1	1.50E-09	Transfert de charge	
405	H ₂ O ⁺ -o	HCO	HCO ⁺	H ₂ O-o	2.80E-10	-50	.00	1	2.80E-10	Transfert de charge	
406	H ₂ O ⁺ -p	HCO	HCO ⁺	H ₂ O-p	2.80E-10	-50	.00	1	2.80E-10	Transfert de charge	
407	H ₂ O ⁺ -o	NO	NO ⁺	H ₂ O-o	2.70E-10	.00	.00	1	2.70E-10	Transfert de charge	
408	H ₂ O ⁺ -p	NO	NO ⁺	H ₂ O-p	2.70E-10	.00	.00	1	2.70E-10	Transfert de charge	
409	H ₂ O ⁺ -o	H ₂ CO	H ₂ CO ⁺	H ₂ O-o	1.41E-09	-50	.00	1	1.41E-09	Transfert de charge	
410	H ₂ O ⁺ -p	H ₂ CO	H ₂ CO ⁺	H ₂ O-p	1.41E-09	-50	.00	1	1.41E-09	Transfert de charge	
411	H ₂ O ⁺ -o	O ₂	O ₂ ⁺	H ₂ O-o	4.60E-10	.00	.00	1	4.60E-10	Transfert de charge	
412	H ₂ O ⁺ -p	O ₂	O ₂ ⁺	H ₂ O-p	4.60E-10	.00	.00	1	4.60E-10	Transfert de charge	
413	H ₂ O ⁺ -o	S	S ⁺	H ₂ O-o	4.30E-10	.00	.00	1	4.30E-10	Transfert de charge	
414	H ₂ O ⁺ -p	S	S ⁺	H ₂ O-p	4.30E-10	.00	.00	1	4.30E-10	Transfert de charge	
415	H ₂ O ⁺ -o	H ₂ S	H ₂ S ⁺	H ₂ O-o	9.72E-10	-50	.00	1	9.72E-10	Transfert de charge	
416	H ₂ O ⁺ -p	H ₂ S	H ₂ S ⁺	H ₂ O-p	9.72E-10	-50	.00	1	9.72E-10	Transfert de charge	
417	H ₂ O-o	CO ₂ ⁺	CO ₂	H ₂ O ⁺ -o	2.04E-09	-50	.00	1	2.04E-09	Transfert de charge	
418	H ₂ O-p	CO ₂ ⁺	CO ₂	H ₂ O ⁺ -p	2.04E-09	-50	.00	1	2.04E-09	Transfert de charge	
419	H ₂ O ⁺ -o	Fe	Fe ⁺	H ₂ O-o	1.50E-09	.00	.00	1	1.50E-09	Transfert de charge	
420	H ₂ O ⁺ -p	Fe	Fe ⁺	H ₂ O-p	1.50E-09	.00	.00	1	1.50E-09	Transfert de charge	
421	H ₂ O ⁺ -o	OCS	OCS ⁺	H ₂ O-o	2.50E-09	.00	.00	1	2.50E-09	Transfert de charge	
422	H ₂ O ⁺ -p	OCS	OCS ⁺	H ₂ O-p	2.50E-09	.00	.00	1	2.50E-09	Transfert de charge	
423	H ₃ O ⁺ -o	C ₃ H	C ₃ H ₂ ⁺	H ₂ O-o	1.75E-09	.00	.00	7/8	N°284	2.00E-09	(3,1) → (2,2)
424	H ₃ O ⁺ -o	C ₃ H	C ₃ H ₂ ⁺	H ₂ O-p	2.50E-10	.00	.00	1/8	N°284	2.00E-09	(3,1) → (2,2)
425	H ₃ O ⁺ -p	C ₃ H	C ₃ H ₂ ⁺	H ₂ O-o	1.25E-09	.00	.00	5/8	N°284	2.00E-09	(3,1) → (2,2)
426	H ₃ O ⁺ -p	C ₃ H	C ₃ H ₂ ⁺	H ₂ O-p	7.50E-10	.00	.00	3/8	N°284	2.00E-09	(3,1) → (2,2)
427	H ₃ O ⁺ -o	H ₂ C ₃	C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-o	2.40E-09	-50	.00	4/5		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
428	H ₃ O ⁺ -o	H ₂ C ₃	C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-p	6.00E-10	-50	.00	1/5		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
429	H ₃ O ⁺ -p	H ₂ C ₃	C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-o	1.95E-09	-50	.00	13/20		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
430	H ₃ O ⁺ -p	H ₂ C ₃	C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-p	1.05E-09	-50	.00	7/20		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
431	H ₃ O ⁺ -o	c - C ₃ H ₂	c - C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-o	2.40E-09	-50	.00	4/5		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
432	H ₃ O ⁺ -o	c - C ₃ H ₂	c - C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-p	6.00E-10	-50	.00	1/5		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
433	H ₃ O ⁺ -p	c - C ₃ H ₂	c - C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-o	1.95E-09	-50	.00	13/20		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
434	H ₃ O ⁺ -p	c - C ₃ H ₂	c - C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ O-p	1.05E-09	-50	.00	7/20		3.00E-09	(3,2) → (3,2)
435	H ₃ O ⁺ -o	C ₃ H ₃	a - C ₃ H ₄ ⁺	H ₂ O-o	1.60E-09	-50	.00	4/5		2.00E-09	(3,3) → (4,2)
436	H ₃ O ⁺ -o	C ₃ H ₃	a - C ₃ H ₄ ⁺	H ₂ O-p	4.00E-10	-50	.00	1/5		2.00E-09	(3,3) → (4,2)
437	H ₃ O ⁺ -p	C ₃ H ₃	a - C ₃ H ₄ ⁺	H ₂ O-o	1.40E-09	-50	.00	7/10		2.00E-09	(3,3) → (4,2)
438	H ₃ O ⁺ -p	C ₃ H ₃	a - C ₃ H ₄ ⁺	H ₂ O-p	6.00E-10	-50	.00	3/10		2.00E-09	(3,3) → (4,2)
439	HNC ⁺	OH	H ₂ O ⁺ -p	CN	1.58E-10	.00	.00	1/4		6.30E-10	Valeur statistique
440	HNC ⁺	OH	H ₂ O ⁺ -o	CN	4.72E-10	.00	.00	3/4		6.30E-10	Valeur statistique
441	HNC ⁺	H ₂ O-p	H ₃ O ⁺ -p	CN	2.80E-09	0.60	.00	1		2.80E-09	(1,2) → (3,0)
442	HNC ⁺	H ₂ O-o	H ₃ O ⁺ -p	CN	9.30E-10	0.60	.00	1/3		2.80E-09	(1,2) → (3,0)
443	HNC ⁺	H ₂ O-o	H ₃ O ⁺ -o	CN	1.87E-09	0.60	.00	2/3		2.80E-09	(1,2) → (3,0)
444	HNC ⁺	H ₂ O-o	H ₂ O ⁺ -o	HCN	2.80E-09	0.40	.00	1		2.08E-09	Transfert de charge
445	HNC ⁺	H ₂ O-p	H ₂ O ⁺ -p	HCN	2.80E-09	0.40	.00	1		2.08E-09	Transfert de charge

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs	Produits	γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection		
446	H_3O^+-o	$p - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-o	1.40E-09	.00	.00	7/9	1.80E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
447	H_3O^+-o	$p - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-p	4.00E-10	.00	.00	2/9	1.80E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
448	H_3O^+-p	$p - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-o	1.27E-09	.00	.00	89/126	1.80E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
449	H_3O^+-p	$p - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-p	5.30E-10	.00	.00	37/126	1.80E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
450	H_3O^+-o	$a - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-o	1.10E-09	.00	.00	7/9	1.40E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
451	H_3O^+-o	$a - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-p	3.00E-10	.00	.00	2/9	1.40E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
452	H_3O^+-p	$a - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-o	9.90E-10	.00	.00	89/126	1.40E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
453	H_3O^+-p	$a - C_3H_4$	$C_3H_5^+$	H_2O-p	4.10E-10	.00	.00	37/126	1.40E-09	(4,3) \rightarrow (5,2)	
454	H_3O^+-p	C_3	C_3H^+	H_2O-p	1.00E-09	.00	.00	1/2	2.00E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
455	H_3O^+-p	C_3	C_3H^+	H_2O-o	1.00E-09	.00	.00	1/2	2.00E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
456	H_3O^+-o	C_3	C_3H^+	H_2O-o	2.00E-09	.00	.00	1	2.00E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)	
457	H_3O^+-o	$c - C_3H$	$c - C_3H_2^+$	H_2O-o	1.75E-09	-.50	.00	7/8	2.00E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)	
458	H_3O^+-o	$c - C_3H$	$c - C_3H_2^+$	H_2O-p	2.50E-10	-.50	.00	1/8	2.00E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)	
459	H_3O^+-p	$c - C_3H$	$c - C_3H_2^+$	H_2O-o	1.25E-09	-.50	.00	5/8	2.00E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)	
460	H_3O^+-p	$c - C_3H$	$c - C_3H_2^+$	H_2O-p	7.50E-10	-.50	.00	3/8	2.00E-09	(3,1) \rightarrow (2,2)	
461	H_3O^+-o	C_4H_2	$C_4H_3^+$	H_2O-o	8.80E-10	.00	.00	4/5	1.10E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
462	H_3O^+-o	C_4H_2	$C_4H_3^+$	H_2O-p	2.20E-10	.00	.00	1/5	1.10E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
463	H_3O^+-p	C_4H_2	$C_4H_3^+$	H_2O-o	7.15E-10	.00	.00	13/20	1.10E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
464	H_3O^+-p	C_4H_2	$C_4H_3^+$	H_2O-p	3.85E-10	.00	.00	7/20	1.10E-09	(3,2) \rightarrow (3,2)	
465	H_2^+-o	e^-	H	H	1.58E-08	-1.18	7.12	1	1.58E-08	Simple destruction	
466	H_2^+-p	e^-	H	H	1.58E-08	-1.18	7.12	1	1.58E-08	Simple destruction	
467	H_2^+-p	e^-	H_2^-p	H	1.17E-08	-.52	.00	1/2	2.34E-08	(3,0) \rightarrow (2,1)	
468	H_2^+-p	e^-	H_2^-o	H	1.17E-08	-.52	.00	1/2	2.34E-08	(3,0) \rightarrow (2,1)	
469	H_2^+-o	e^-	H_2^-o	H	2.34E-08	-.52	.00	1	2.34E-08	(3,0) \rightarrow (2,1)	
470	H_2^+-p	e^-	H	H	4.36E-08	-.52	.00	1	4.36E-08	Simple destruction	
471	H_2^+-o	e^-	H	H	4.36E-08	-.52	.00	1	4.36E-08	Simple destruction	
472	H_2O^+-o	e^-	O	H	1.50E-07	-.50	.00	1	N° 58	1.50E-07	Simple destruction
473	H_2O^+-p	e^-	O	H	1.50E-07	-.50	.00	1	N° 59	1.50E-07	Simple destruction
474	H_2O^+-o	e^-	O	H_2^-o	3.40E-08	-.50	.00	1	N° 58	3.40E-08	Simple destruction
475	H_2O^+-p	e^-	O	H_2^-p	3.40E-08	-.50	.00	1	N° 58	3.40E-08	Simple destruction
476	H_2O^+-o	e^-	OH	H	7.80E-08	-.50	.00	1	N° 58	7.80E-08	Simple destruction
477	H_2O^+-p	e^-	OH	H	7.80E-08	-.50	.00	1	N° 58	7.80E-08	Simple destruction
478	H_3O^+-o	e^-	O	H_2^-o	5.60E-09	-.50	.00	1	N°599	5.60E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
479	H_3O^+-p	e^-	O	H_2^-o	2.80E-09	-.50	.00	1/2	N°600	5.60E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
480	H_3O^+-p	e^-	O	H_2^-p	2.80E-09	-.50	.00	1/2	N°601	5.60E-09	(3,0) \rightarrow (2,1)
481	H_3O^+-o	e^-	OH	H	2.60E-07	-.50	.00	1	N°591	2.60E-07	Simple destruction
482	H_3O^+-p	e^-	OH	H	2.60E-07	-.50	.00	1	N°592	2.60E-07	Simple destruction
483	H_3O^+-o	e^-	OH	H_2^-o	6.00E-08	-.50	.00	1	N°596	6.00E-08	(3,0) \rightarrow (2,1)
484	H_3O^+-p	e^-	OH	H_2^-o	3.00E-08	-.50	.00	1/2	N°597	6.00E-08	(3,0) \rightarrow (2,1)
485	H_3O^+-p	e^-	OH	H_2^-p	3.00E-08	-.50	.00	1/2	N°598	6.00E-08	(3,0) \rightarrow (2,1)
486	H_3O^+-o	e^-	H_2O-o	H	1.10E-07	-.50	.00	1	N°593	1.10E-07	(3,0) \rightarrow (2,1)
487	H_3O^+-p	e^-	H_2O-p	H	5.50E-08	-.50	.00	1/2	N°594	1.10E-07	(3,0) \rightarrow (2,1)
488	H_3O^+-p	e^-	H_2O-o	H	5.50E-08	-.50	.00	1/2	N°595	1.10E-07	(3,0) \rightarrow (2,1)
489	H_2O^+-o	$h\nu$	OH ⁺	H	1.00E-12	0.00	2.00	1		1.00E-12	Simple destruction
490	H_2O^+-p	$h\nu$	OH ⁺	H	1.00E-12	0.00	2.00	1		1.00E-12	Simple destruction
491	H_3O^+-o	$h\nu$	H_2O^+-o	H	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Simple destruction
492	H_3O^+-p	$h\nu$	H_2O^+-p	H	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Simple destruction
493	NH_2^+	$h\nu$	N	H_2^+-o	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
494	NH_2^+	$h\nu$	N	H_2^+-p	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
495	NH_3^+	$h\nu$	NH	H_2^+-o	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
496	NH_3^+	$h\nu$	NH	H_2^+-p	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
497	NH_4^+	$h\nu$	NH_2	H_2^+-o	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
498	NH_4^+	$h\nu$	NH_2	H_2^+-p	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
499	H_2NC^+	$h\nu$	H_2^-o	CN	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
500	H_2NC^+	$h\nu$	H_2^-p	CN	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
501	H_2S^+	$h\nu$	H_2^+-o	S	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
502	H_2S^+	$h\nu$	H_2^+-p	S	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
503	H_3S^+	$h\nu$	H_2^+-o	SH	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
504	H_3S^+	$h\nu$	H_2^+-p	SH	1.00E-10	0.00	1.70	1		1.00E-10	Prescription
505	H_2^+-o	$h\nu$	H ⁺	H	5.72E-10	0.00	2.78	1		5.72E-10	Simple destruction
506	H_2^+-p	$h\nu$	H ⁺	H	5.72E-10	0.00	2.78	1		5.72E-10	Simple destruction
507	H_2O-o	$h\nu$	H_2O^+-o	e^-	2.71E-11	0.00	4.27	1		2.71E-11	Transfert de charge
508	H_2O-p	$h\nu$	H_2O^+-p	e^-	2.71E-11	0.00	4.27	1		2.71E-11	Transfert de charge
509	C^{2+}	H_2^-o	C ⁺	H_2^+-o	2.20E-11	0.00	0.00	1		2.20E-11	Transfert de charge
510	C^{2+}	H_2^-p	C ⁺	H_2^+-p	2.20E-11	0.00	0.00	1		2.20E-11	Transfert de charge
511	N^{2+}	H_2^-o	N ⁺	H_2^+-o	1.00E-09	0.00	0.00	1		1.00E-09	Transfert de charge
512	N^{2+}	H_2^-p	N ⁺	H_2^+-p	1.00E-09	0.00	0.00	1		1.00E-09	Transfert de charge

ANNEXE B. RÉSEAU CHIMIQUE *ORTHO/PARA* DE H_2O

N°	Réactifs		Produits		γ	α	β	Branch	Ref UGAN	γ initial	Règle de sélection
513	O^{2+}	$H_2\text{-o}$	O^+	$H_2^+\text{-o}$	2.50E-10	0.00	0.00	1		2.50E-10	Transfert de charge
514	O^{2+}	$H_2\text{-p}$	O^+	$H_2^+\text{-p}$	2.50E-10	0.00	0.00	1		2.50E-10	Transfert de charge
515	S^{2+}	$H_2\text{-o}$	S^+	$H_2^+\text{-o}$	4.00E-10	0.00	0.00	1		4.00E-10	Transfert de charge
516	S^{2+}	$H_2\text{-p}$	S^+	$H_2^+\text{-p}$	4.00E-10	0.00	0.00	1		4.00E-10	Transfert de charge
517	Si^{2+}	$H_2\text{-o}$	Si^+	$H_2^+\text{-o}$	5.00E-10	0.00	0.00	1		5.00E-10	Transfert de charge
518	Si^{2+}	$H_2\text{-p}$	Si^+	$H_2^+\text{-p}$	5.00E-10	0.00	0.00	1		5.00E-10	Transfert de charge
519	Ne^{2+}	$H_2\text{-o}$	Ne^+	$H_2^+\text{-o}$	2.50E-11	0.00	0.00	1		2.50E-11	Transfert de charge
520	Ne^{2+}	$H_2\text{-p}$	Ne^+	$H_2^+\text{-p}$	2.50E-11	0.00	0.00	1		2.50E-11	Transfert de charge
521	Fe^{2+}	$H_2\text{-o}$	Fe^+	$H_2^+\text{-o}$	5.00E-12	0.00	0.00	1		5.00E-12	Transfert de charge
522	Fe^{2+}	$H_2\text{-p}$	Fe^+	$H_2^+\text{-p}$	5.00E-12	0.00	0.00	1		5.00E-12	Transfert de charge
523	$H_2^+\text{-o}$	He	HeH^+	H	3.00E-10	0.00	6717.00	1		3.00E-10	Simple destruction
524	$H_2^+\text{-p}$	He	HeH^+	H	3.00E-10	0.00	6717.00	1		3.00E-10	Simple destruction
525	HeH^+	H	He	$H_2^+\text{-o}$	8.16E-10	0.11	31.50	1		8.16E-10	Prescription
526	HeH^+	H	He	$H_2^+\text{-p}$	8.16E-10	0.11	31.50	1		8.16E-10	Prescription

TABLE B.1 – Réseau chimique sélectif *ortho/para* de H_2O utilisé dans le code PDR de Meudon. Les lettres α , β et γ permettent de calculer la constante de vitesse chimique grâce à la loi d'Arrénius modifiée. *Branch* désigne le rapport de branchement utilisé pour la réaction chimique par rapport à la valeur de γ sans chimie *ortho/para* noté γ initial.

Bibliographie

- A. Lecavelier Des Etangs, M. Deleuil, A. Vidal-Madjar, A. Roberge, F. Le Petit, G. Hébrard, R. Ferlet, P. D. Feldman, J.-M. Désert, and J.-C. Bouret. FUSE observations of H₂ around the Herbig AeBe stars HD 100546 and HD 163296. *Astronomy & Astrophysics*, 407(3) :935–939, September 2003. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361:20030924](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20030924). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20030924>.
- H. Abgrall, E. Roueff, and I. Drira. Total transition probability and spontaneous radiative dissociation of B, C, B' and D states of molecular hydrogen. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, 141(2) :297–300, January 2000. ISSN 0365-0138, 1286-4846. doi: [10.1051/aas:2000121](https://doi.org/10.1051/aas:2000121). URL <http://aas.aanda.org/10.1051/aas:2000121>.
- L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut. Nuclear spin conversion of water diluted in solid argon at 4.2K : Environment and atmospheric impurities effects. *Chemical Physics Letters*, 447(4-6) :232–235, October 2007. ISSN 00092614. doi: [10.1016/j.cplett.2007.09.014](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.014). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261407012377>.
- L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud, J. Stienlet, and X. Michaut. Time evolution of the nu₂ IR absorption of (o-H₂)_n :H₂O clusters (n=11–1), and increase of H₂O rotation, in O₂ doped solid hydrogen at 4.2K. *Chemical Physics Letters*, 454(1-3) :61–64, March 2008. ISSN 00092614. doi: [10.1016/j.cplett.2008.01.081](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.081). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261408001693>.
- L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, and A. Lekic. FTIR study of nuclear spin conversion of solid normal hydrogen at 4.2K, doped with H₂O, CH₃F, CH₄ and double doped with O₂. Evidence of ortho-H₂ catalyzed conversion by CH₃F. *Chemical Physics Letters*, 470(4-6) : 228–232, March 2009a. ISSN 00092614. doi: [10.1016/j.cplett.2009.01.047](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.047). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000926140900089X>.
- L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, C. Pardanaud, and X. Michaut. Nuclear spin conversion of H₂O trapped in solid xenon at 4.2K : A new assignment of nu₂ rovibrational lines. *Chemical Physics Letters*, 480(1-3) :82–85, September 2009b. ISSN 00092614. doi: [10.1016/j.cplett.2009.08.071](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.08.071). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261409010847>.
- M. Agúndez, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, A. Faure, and E. Roueff. THE CHEMISTRY OF VIBRATIONALLY EXCITED H₂ IN THE INTERSTELLAR MEDIUM. *The Astrophysical Journal*, 713(1) :662–670, April 2010. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/713/1/662](https://doi.org/10.1088/0004-637X/713/1/662). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/713/1/662>.

- Yuri Aikawa, Valentine Wakelam, Robin T. Garrod, and Eric Herbst. Molecular evolution and star formation : From prestellar cores to protostellar cores. *The Astrophysical Journal*, 674(2) :984, feb 2008. doi: [10.1086/524096](https://doi.org/10.1086/524096). URL <https://dx.doi.org/10.1086/524096>.
- T. Albertsson, N. Indriolo, H. Kreckel, D. Semenov, K. N. Crabtree, and Th. Henning. FIRST TIME-DEPENDENT STUDY OF H₂ AND H₃⁺ ORTHO - PARA CHEMISTRY IN THE DIFFUSE INTERSTELLAR MEDIUM : OBSERVATIONS MEET THEORETICAL PREDICTIONS. *The Astrophysical Journal*, 787(1) :44, May 2014. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/787/1/44](https://doi.org/10.1088/0004-637X/787/1/44). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/787/1/44>.
- K. N. Allers, D. T. Jaffe, J. H. Lacy, B. T. Draine, and M. J. Richter. H₂ Pure Rotational Lines in the Orion Bar. *The Astrophysical Journal*, 630(1) :368–380, September 2005. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/431919](https://doi.org/10.1086/431919). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/431919>.
- L Amiaud. Interaction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température : formation de h2 dans le milieu interstellaire, 2006.
- Lionel Amiaud, Jean Hugues Fillion, François Dulieu, Anouchah Momeni, and Jean Louis Lemaire. Physisorption and desorption of h2, hd and d2 on amorphous solid water ice. effect on mixing isotopologue on statistical population of adsorption sites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 :30148–30157, 2015. ISSN 14639076. doi: [10.1039/c5cp03985a](https://doi.org/10.1039/c5cp03985a).
- Edward Anders and Nicolas Grevesse. Abundances of the elements : Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1) :197–214, 1989. ISSN 0016-7037. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670378990286X>.
- S. Andree-Labsch, V. Ossenkopf-Okada, and M. Röllig. Modelling clumpy photon-dominated regions in 3D : Understanding the Orion Bar stratification. *Astronomy & Astrophysics*, 598 : A2, February 2017. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201424287](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424287). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201424287>.
- H. Arab, A. Abergel, E. Habart, J. Bernard-Salas, H. Ayasso, K. Dassas, P. G. Martin, and G. J. White. Evolution of dust in the Orion Bar with *Herschel* : I. Radiative transfer modelling. *Astronomy & Astrophysics*, 541 :A19, May 2012. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201118537](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201118537). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201118537>.
- E. L. O. Bakes and A. G. G. M. Tielens. The photoelectric heating mechanism for very small graphitic grains and polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 427 :822, June 1994. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/174188](https://doi.org/10.1086/174188). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/174188>.
- A Banzatti. Observations of warm water in young protoplanetary disks and its connection to disk evolution and planet formation. 2013.
- J N Bardsley. The theory of dissociative recombination. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 1(3) :365–380, May 1968. ISSN 00223700. doi: [10.1088/0022-3700/1/3/304](https://doi.org/10.1088/0022-3700/1/3/304). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3700/1/3/304>.

- David R. Bates and Lyman Spitzer, Jr. The Density of Molecules in Interstellar Space. *The Astrophysical Journal*, 113 :441, May 1951. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/145415](https://doi.org/10.1086/145415). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1951ApJ...113..441B>. ADS Bibcode : 1951ApJ...113..441B.
- Astrid Bergeat, Alexandre Faure, Sébastien B. Morales, Audrey Moudens, and Christian Naulin. Low-Energy Water–Hydrogen Inelastic Collisions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124 (2) :259–264, January 2020. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: [10.1021/acs.jpca.9b04753](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04753). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.9b04753>.
- Edwin A. Bergin and Ewine F. van Dishoeck. Water in star- and planet-forming regions. *Philosophical Transactions : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1968) :2778–2802, 2012. ISSN 1364-503X. URL <https://www.jstor.org/stable/23250294>.
- J. Bernard-Salas, E. Habart, H. Arab, A. Abergel, E. Dartois, P. Martin, S. Bontemps, C. Joblin, G. J. White, J.-P. Bernard, and D. Naylor. Spatial variation of the cooling lines in the Orion Bar from *Herschel* /PACS. *Astronomy & Astrophysics*, 538 :A37, February 2012. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201118083](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201118083). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201118083>.
- J. H. Black and A. Dalgarno. Interstellar H₂ - The population of excited rotational states and the infrared response to ultraviolet radiation. *The Astrophysical Journal*, 203 :132, January 1976. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/154055](https://doi.org/10.1086/154055). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/154055>.
- J. H. Black and A. Dalgarno. Models of interstellar clouds. I. The Zeta Ophiuchi cloud. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 34 :405–423, July 1977. ISSN 0067-0049. doi: [10.1086/190455](https://doi.org/10.1086/190455). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1977ApJS...34..405B>. ADS Bibcode : 1977ApJS...34..405B.
- John H. Black and Ewine F. van Dishoeck. Fluorescent Excitation of Interstellar H₂. *The Astrophysical Journal*, 322 :412, November 1987. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/165740](https://doi.org/10.1086/165740). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1987ApJ...322..412B>. ADS Bibcode : 1987ApJ...322..412B.
- Dominique Bockelée-Morvan, Charles E. Woodward, Michael S. Kelley, and Diane H. Wooden. Water in comets 71p/clark and c/2004 b1 (linear) with spitzer. *Astrophysical Journal*, 696 :1075–1083, 2009. ISSN 15384357. doi: [10.1088/0004-637X/696/2/1075](https://doi.org/10.1088/0004-637X/696/2/1075).
- C. Boersma, R. H. Rubin, and L. J. Allamandola. Spatial Analysis of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Features Southeast of the Orion Bar. *The Astrophysical Journal*, 753 :168, July 2012. ISSN 0004-637X. doi: [10.1088/0004-637X/753/2/168](https://doi.org/10.1088/0004-637X/753/2/168). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012ApJ...753..168B>. ADS Bibcode : 2012ApJ...753..168B.
- Boncho P Bonev, Michael J Mumma, Geronimo L Villanueva, Michael A Disanti, Richard S Ellis, Karen Magee-sauer, and Neil Dello Russo. A search for variation in the h₂o ortho-para ratio and rotational temperature in the inner come of comet c/2004 q2 (machholz). 2 :97–100, 2007.
- Boncho P. Bonev, Geronimo L. Villanueva, Lucas Paganini, Michael A. DiSanti, Erika L. Gibb, Jacqueline V. Keane, Karen J. Meech, and Michael J. Mumma. Evidence for two modes of water release in comet 103p/hartley 2 : Distributions of column density, rotational temperature, and ortho-para ratio. *Icarus*, 222 :740–751, 2013. ISSN 00191035. doi: [10.1016/j.icarus.2012.07.034](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.034). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.034>.

- A. C. A. Boogert and P. Ehrenfreund. Interstellar Ices. 2003. doi: [10.48550/ARXIV.ASTRO-PH/0311163](https://doi.org/10.48550/ARXIV.ASTRO-PH/0311163). URL <https://arxiv.org/abs/astro-ph/0311163>.
- M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) : 457–484, 1927. ISSN 00033804, 15213889. doi: [10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19273892002>.
- J. Le Bourlot. Ortho to para conversion of h₂ on interstellar grains. *Astronomy and Astrophysics*, 360 :656–662, 2000. ISSN 00046361.
- J. Le Bourlot, F. Le Petit, C. Pinto, E. Roueff, and F. Roy. Surface chemistry in the interstellar medium : I. h₂ formation by langmuir-hinshelwood and eley-rideal mechanisms. *Astronomy and Astrophysics*, 541, 2012. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201118126](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201118126).
- J. D. Bregman, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, T. R. Geballe, and F. C. Witteborn. The Infrared Emission Bands. II. A Spatial and Spectral Study of the Orion Bar. *The Astrophysical Journal*, 344 :791, September 1989. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/167844](https://doi.org/10.1086/167844). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1989ApJ...344..791B>. ADS Bibcode : 1989ApJ...344..791B.
- Emeric Bron, Jacques Le Bourlot, and Franck Le Petit. Surface chemistry in the interstellar medium : Ii. h₂ formation on dust with random temperature fluctuations. *Astronomy and Astrophysics*, 569 :1–20, 2014. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201322101](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201322101).
- Emeric Bron, Franck Le Petit, and Jacques Le Bourlot. Efficient ortho-para conversion of h₂ on interstellar grain surfaces. *Astronomy and Astrophysics*, 588, 2016. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201527879](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527879).
- Emeric Bron, Marcelino Agúndez, Javier R. Goicoechea, and José Cernicharo. Photoevaporating PDR models with the Hydra PDR Code, January 2018. URL <http://arxiv.org/abs/1801.01547>. arXiv :1801.01547 [astro-ph].
- S Bruderer, S D Doty, and A O Benz. Chemical modeling of young stellar objects. i. method and benchmarks. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 183(2) :179–196, 2009.
- S Brünken, E A Michael, F Lewen, Th. Giesen, H Ozeki, G Winnewisser, P Jensen, and E Herbst. High-resolution terahertz spectrum of CH₂ Low *J* rotational transitions near 2 THz. *Canadian Journal of Chemistry*, 82(6) :676–683, June 2004. ISSN 0008-4042, 1480-3291. doi: [10.1139/v04-034](https://doi.org/10.1139/v04-034). URL <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/v04-034>.
- V. Buch and J. P. Devlin. Preferential adsorption of ortho-h₂ with respect to para-h₂ on the amorphous ice surface. *The Journal of Chemical Physics*, 98 :4195–4206, 1993. ISSN 00219606. doi: [10.1063/1.465026](https://doi.org/10.1063/1.465026).
- Philip R. Bunker and Per Jensen. *Molecular symmetry and spectroscopy*. Academic Press, New York, 1979. ISBN 9780121413507.
- P.R. Bunker, B. Ostojić, and S. Yurchenko. A theoretical study of the millimeterwave spectrum of CH₅⁺. *Journal of Molecular Structure*, 695-696 :253–261, June 2004. ISSN 00222860. doi: [10.1016/j.molstruc.2003.12.020](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.12.020). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286003008603>.

- J. R. Burke and D. J. Hollenbach. The gas-grain interaction in the interstellar medium - Thermal accommodation and trapping. *The Astrophysical Journal*, 265 :223–234, February 1983. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/160667](https://doi.org/10.1086/160667). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1983ApJ...265..223B>. ADS Bibcode : 1983ApJ...265..223B.
- P. Cacciani, J. Cosléou, and M. Khelkhal. Nuclear spin conversion in H₂O. *Physical Review A*, 85(1) :012521, January 2012. ISSN 1050-2947, 1094-1622. doi: [10.1103/PhysRevA.85.012521](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.012521). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.85.012521>.
- Patrice Cacciani, Jean Cosléou, Mohamed Khelkhal, Peter Čermák, and Cristina Puzzarini. Nuclear Spin Conversion in CH₄ : A Multichannel Relaxation Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(2) :173–182, January 2016. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: [10.1021/acs.jpca.5b09454](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09454). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.5b09454>.
- George R. Carruthers. Rocket Observation of Interstellar Molecular Hydrogen. *The Astrophysical Journal*, 161 :L81, August 1970. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/180575](https://doi.org/10.1086/180575). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/180575>.
- Paola Caselli and Cecilia Ceccarelli. Our astrochemical heritage. *The Astronomy and Astrophysics Review*, 10 2012. doi: [10.1007/s00159-012-0056-x](https://doi.org/10.1007/s00159-012-0056-x). URL <http://arxiv.org/abs/1210.6368><http://dx.doi.org/10.1007/s00159-012-0056-x>.
- Paola Caselli, Eric Keto, Edwin A. Bergin, Mario Tafalla, Yuri Aikawa, Thomas Douglas, Laurent Pagani, Umut A. Yıldız, Floris F. S. Van Der Tak, C. Malcolm Walmsley, Claudio Codella, Brunella Nisini, Lars E. Kristensen, and Ewine F. Van Dishoeck. FIRST DETECTION OF WATER VAPOR IN A PRE-STELLAR CORE. *The Astrophysical Journal*, 759(2) : L37, November 2012. ISSN 2041-8205, 2041-8213. doi: [10.1088/2041-8205/759/2/L37](https://doi.org/10.1088/2041-8205/759/2/L37). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2041-8205/759/2/L37>.
- T. Cavalié, H. Feuchtgruber, E. Lellouch, M. De Val-Borro, C. Jarchow, R. Moreno, P. Hartogh, G. Orton, T. K. Greathouse, F. Billebaud, M. Dobrijevic, L. M. Lara, A. González, and H. Saganawa. Spatial distribution of water in the stratosphere of Jupiter from *Herschel* HIFI and PACS observations. *Astronomy & Astrophysics*, 553 :A21, May 2013. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201220797](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201220797). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201220797>.
- José Cernicharo and Jacques Crovisier. Water in Space : The Water World of ISO. *Space Science Reviews*, 119(1-4) :29–69, August 2005. ISSN 0038-6308, 1572-9672. doi: [10.1007/s11214-005-8058-x](https://doi.org/10.1007/s11214-005-8058-x). URL <http://link.springer.com/10.1007/s11214-005-8058-x>.
- D. Cesarsky, A. P. Jones, J. Lequeux, and L. Verstraete. Silicate emission in Orion, February 2000. URL <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0002282>. arXiv :astro-ph/0002282.
- P. L. Chapovsky. CH₃F spin-modification conversion induced by nuclear magnetic dipole-dipole interactions. *Physical Review A*, 43(7) :3624–3630, April 1991. ISSN 1050-2947, 1094-1622. doi: [10.1103/PhysRevA.43.3624](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3624). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.43.3624>.
- P. L. Chapovsky and A. A. Mamrashev. Nuclear spin conversion in H₂O revisited. *Physical Review A*, 104(5) :052816, November 2021. ISSN 2469-9926, 2469-9934. doi: [10.1103/PhysRevA.104.052816](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.052816). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.104.052816>.

- P.L. Chapovsky. Quantum relaxation of multilevel particles. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 233(1-2) :441–448, November 1996. ISSN 03784371. doi: [10.1016/S0378-4371\(96\)00294-4](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(96)00294-4). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378437196002944>.
- M. Chehrouri, J. H. Fillion, H. Chaabouni, H. Mokrane, E. Congiu, F. Dulieu, E. Matar, X. Michaut, and J. L. Lemaire. Nuclear spin conversion of molecular hydrogen on amorphous solid water in the presence of o2 traces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 :2172–2178, 2011. ISSN 14639076. doi: [10.1039/c0cp01322f](https://doi.org/10.1039/c0cp01322f).
- Y.-C. Cheng, D. Bockelée-Morvan, M. Roos-Serote, J. Crovisier, V. Debout, S. Erard, P. Drossart, C. Leyrat, F. Capaccioni, G. Filacchione, M.-L. Dubernet, and T. Encrenaz. Water ortho-to-para ratio in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astronomy & Astrophysics*, 663 :A43, July 2022. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/202142494](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202142494). URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202142494>.
- A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch. Detection of Water in Interstellar Regions by its Microwave Radiation. *Nature*, 221(5181) :626–628, February 1969. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi: [10.1038/221626a0](https://doi.org/10.1038/221626a0). URL <https://www.nature.com/articles/221626a0>.
- Mélanie Chevance, J M Diederik Kruijssen, Alexander P S Hygate, Andreas Schrubba, Steven N Longmore, Brent Groves, Jonathan D Henshaw, Cinthya N Herrera, Annie Hughes, Sarah M R Jeffreson, Philipp Lang, Adam K Leroy, Sharon E Meidt, Jérôme Pety, Alessandro Razza, Erik Rosolowsky, Eva Schinnerer, Frank Bigiel, Guillermo A Blanc, Eric Emsellem, Christopher M Faesi, Simon C O Glover, Daniel T Haydon, I-Ting Ho, Kathryn Kreckel, Janice C Lee, Daizhong Liu, Miguel Querejeta, Toshiki Saito, Jiayi Sun, Antonio Usero, and Dyas Utomo. The lifecycle of molecular clouds in nearby star-forming disc galaxies. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 493(2) :2872–2909, April 2020. ISSN 0035-8711, 1365-2966. doi: [10.1093/mnras/stz3525](https://doi.org/10.1093/mnras/stz3525). URL <https://academic.oup.com/mnras/article/493/2/2872/5681410>.
- Y Choi, F F S Van Der Tak, E A Bergin, and R Plume. A non-equilibrium ortho-to-para ratio of water in the orion pdr. *Astronomy & Astrophysics*, 10 :6–11, 2014.
- Y Choi, F F S Van Der Tak, E F Van Dishoeck, F Herpin, and F Wyrowski. Observations of water with herschel / hifi toward the high-mass protostar afgl 2591. 85 :1–10, 2015.
- Antonio Chrysostomou, Peter W. J. L. Brand, Michael G. Burton, and Alan Moorhouse. Physical conditions in photodissociation regions : M17 northern bar. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 265(2) :329–339, 11 1993. ISSN 0035-8711. doi: [10.1093/mnras/265.2.329](https://doi.org/10.1093/mnras/265.2.329). URL <https://doi.org/10.1093/mnras/265.2.329>.
- Athena Coustenis, Alberto Salama, Emmanuel Lellouch, and Helmut Feuchtgruber. Evidence for water vapor in titan’s atmosphere from iso/sws data? *Astronomy and Astrophysics*, 336, 1998.
- Kyle N. Crabtree and Benjamin J. McCall. On the symmetry and degeneracy of h3+. *Journal of Physical Chemistry A*, 117 :9950–9958, 10 2013. ISSN 10895639. doi: [10.1021/jp400080j](https://doi.org/10.1021/jp400080j).
- Kyle N. Crabtree, Nick Indriolo, Holger Kreckel, Brian A. Tom, and Benjamin J. McCall. On the Ortho :Para Ratio of H3+ in Diffuse Molecular Clouds. 2011. doi: [10.48550/ARXIV.1101.4641](https://doi.org/10.48550/ARXIV.1101.4641). URL <https://arxiv.org/abs/1101.4641>.

- M. F. Crawford and R. E. MacDonald. FIELD-INDUCED ABSORPTION IN HYDROGEN. *Canadian Journal of Physics*, 36(8) :1022–1039, August 1958. ISSN 0008-4204, 1208-6045. doi: 10.1139/p58-111. URL <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/p58-111>.
- E. Cremer. Reaktionsverlauf der o-p-Wasser Stoffumwandlung in festem Wasserstoff. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 28B(1) :199–214, February 1935. ISSN 2196-7156, 0942-9352. doi: 10.1515/zpch-1935-2820. URL <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1935-2820/html>.
- J. Crovisier, K. Leech, D. Bockelee-Morvan, T. Y. Brooke, M. S. Hanner, B. Altieri, H. U. Keller, and E. Lellouch. The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the infrared space observatory at 2.9 astronomical units from the sun. *Science*, 275 :1904–1907, March 1997. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.275.5308.1904. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1997Sci...275.1904C>. ADS Bibcode : 1997Sci...275.1904C.
- J. Crovisier, Th. Encrenaz, E. Lellouch, D. Bockelée-Morvan, B. Altieri, K. Leech, A. Salama, M. J. Griffin, Th. de Graauw, E. F. van Dishoeck, R. Knacke, and T. Y. Brooke. ISO spectroscopic observations of short-period comets. 427 :161, March 1999. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1999ESASP.427..161C>. ADS Bibcode : 1999ESASP.427..161C.
- Jacques Crovisier. Recent results and future prospects for the spectroscopy of comets. *Molecular Physics*, 104 :2737–2751, 8 2006. ISSN 13623028. doi: 10.1080/00268970600836127.
- S. Cuadrado, J. R. Goicoechea, P. Pilleri, J. Cernicharo, A. Fuente, and C. Joblin. The chemistry and spatial distribution of small hydrocarbons in UV-irradiated molecular clouds : the Orion Bar PDR. *Astronomy & Astrophysics*, 575 :A82, March 2015. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/201424568. URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201424568>.
- S. Cuadrado, J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, A. Fuente, J. Pety, and B. Tercero. Complex organic molecules in strongly UV-irradiated gas. *Astronomy & Astrophysics*, 603 :A124, July 2017. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/201730459. URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201730459>.
- R. F. Curl, Jerome V. V. Kasper, and Kenneth S. Pitzer. Nuclear Spin State Equilibration through Nonmagnetic Collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 46(8) :3220–3228, April 1967. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: 10.1063/1.1841193. URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/46/8/3220/210362/Nuclear-Spin-State-Equilibration-through>.
- E. Dartois, J. J. Ding, A. L.F. De Barros, P. Boduch, R. Brunetto, M. Chabot, A. Domaracka, M. Godard, X. Y. Lv, C. F. Mejía Guamán, T. Pino, H. Rothard, E. F. Da Silveira, and J. C. Thomas. Swift heavy ion irradiation of water ice from MeV to GeV energies : Approaching true cosmic ray compaction. *Astronomy & Astrophysics*, 557 :A97, September 2013. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/201321636. URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201321636>.
- E. Dartois, J. A. Noble, N. Ysard, K. Demyk, and M. Chabot. Influence of grain growth on CO₂ ice spectroscopic profiles : Modelling for dense cores and disks. *Astronomy & Astrophysics*, 666 :A153, October 2022. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/202243929. URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202243929>.

- T. de Jong, W. Boland, and A. Dalgarno. Hydrostatic models of molecular clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 91 :68–84, November 1980. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1980A&A....91...68D>. ADS Bibcode : 1980A&A....91...68D.
- Ewine F. Van Dishoeck. Astrochemistry of dust, ice and gas : Introduction and overview. *Faraday Discussions*, 168 :9–47, 2014. ISSN 13645498. doi: [10.1039/c4fd00140k](https://doi.org/10.1039/c4fd00140k).
- Ewine F. Van Dishoeck, Eric Herbst, and David A. Neufeld. Interstellar water chemistry : From laboratory to observations. *Chemical Reviews*, 113 :9043–9085, 12 2013. ISSN 00092665. doi: [10.1021/cr4003177](https://doi.org/10.1021/cr4003177).
- Vincent Dislaire, Pierre Hily-Blant, Alexandre Faure, Sébastien Maret, Aurore Bacmann, and Guillaume Pineau Des Forêts. Nitrogen hydrides and the H₂ ortho-to-para ratio in dark clouds. 2011. doi: [10.48550/ARXIV.1111.1572](https://doi.org/10.48550/ARXIV.1111.1572). URL <https://arxiv.org/abs/1111.1572>.
- Z. Dohnálek, Greg A. Kimmel, Patrick Ayotte, R. Scott Smith, and Bruce D. Kay. The deposition angle-dependent density of amorphous solid water films. *The Journal of Chemical Physics*, 118(1) :364–372, January 2003. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.1525805](https://doi.org/10.1063/1.1525805). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/118/1/364/294557/The-deposition-angle-dependent-density-of>.
- B. T. Draine. Photoelectric heating of interstellar gas. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 36 :595, April 1978. ISSN 0067-0049, 1538-4365. doi: [10.1086/190513](https://doi.org/10.1086/190513). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/190513>.
- B. T. Draine and Frank Bertoldi. Structure of Stationary Photodissociation Fronts. *The Astrophysical Journal*, 468 :269, September 1996. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/177689](https://doi.org/10.1086/177689). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/177689>.
- B. T. Draine and H. M. Lee. Optical Properties of Interstellar Graphite and Silicate Grains. *The Astrophysical Journal*, 285 :89, October 1984. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/162480](https://doi.org/10.1086/162480). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1984ApJ...285...89D>. ADS Bibcode : 1984ApJ...285...89D.
- B.T. Draine. *Physics of the interstellar and intergalactic medium*. Princeton University Press, 2011. doi: [10.1017/CBO9780511819056](https://doi.org/10.1017/CBO9780511819056).
- Fujun Du, Edwin Anthony Bergin, Michiel Hogerheijde, Ewine F. Van Dishoeck, Geoff Blake, Simon Bruderer, Ilse Cleeves, Carsten Dominik, Davide Fedele, Dariusz C. Lis, Gary Melnick, David Neufeld, John Pearson, and Umut Yıldız. Survey of Cold Water Lines in Protoplanetary Disks : Indications of Systematic Volatile Depletion. *The Astrophysical Journal*, 842(2) :98, June 2017. ISSN 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/aa70ee](https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa70ee). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa70ee>.
- W. W. Duley and D. A. Williams. The formation of interstellar H₂ on amorphous silicate grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 223(1) :177–182, 11 1986. ISSN 0035-8711. doi: [10.1093/mnras/223.1.177](https://doi.org/10.1093/mnras/223.1.177). URL <https://doi.org/10.1093/mnras/223.1.177>.
- R. Durrer and A. Neronov. Cosmological Magnetic Fields : Their Generation, Evolution and Observation. 2013. doi: [10.48550/ARXIV.1303.7121](https://doi.org/10.48550/ARXIV.1303.7121). URL <https://arxiv.org/abs/1303.7121>.

- R. Escribano and P.R. Bunker. Rotation and internal rotation in the vinyl cation C₂H₃⁺. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 122(2) :325–340, April 1987. ISSN 00222852. doi: [10.1016/0022-2852\(87\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90008-7). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022285287900087>.
- G. B. Esplugues, S. Cazaux, R. Meijerink, M. Spaans, and P. Caselli. Surface chemistry in photodissociation regions. *Astronomy & Astrophysics*, 591 :A52, July 2016. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201528001](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201528001). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201528001>.
- S. Faggi, G. L. Villanueva, M. J. Mumma, J. R. Brucato, G. P. Tozzi, E. Oliva, F. Massi, N. Sanna, and A. Tozzi. Detailed Analysis of Near-IR Water (H₂O) Emission in Comet C/2014 Q2 (Lovejoy) with the GIANO/TNG Spectrograph. *The Astrophysical Journal*, 830 : 157, October 2016. ISSN 0004-637X. doi: [10.3847/0004-637X/830/2/157](https://doi.org/10.3847/0004-637X/830/2/157). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016ApJ...830..157F>. ADS Bibcode : 2016ApJ...830..157F.
- S. Faggi, G. L. Villanueva, M. J. Mumma, and L. Paganini. The volatile composition of comet c/2017 e4 (lovejoy) before its disruption, as revealed by high-resolution infrared spectroscopy with ishell at the nasa/irtf. *The Astronomical Journal*, 156 :68, 2018. ISSN 1538-3881. doi: [10.3847/1538-3881/aace01](https://doi.org/10.3847/1538-3881/aace01). URL <http://dx.doi.org/10.3847/1538-3881/aace01>.
- A. Faure, P. Hily-Blant, R. Le Gal, C. Rist, and G. Pineau Des Forêts. Ortho-para selection rules in the gas-phase chemistry of interstellar ammonia. *Astrophysical Journal Letters*, 770, 6 2013. ISSN 20418205. doi: [10.1088/2041-8205/770/1/L2](https://doi.org/10.1088/2041-8205/770/1/L2).
- A. Faure, P. Hily-Blant, C. Rist, G. Pineau Des Forêts, A. Matthews, and D. R. Flower. The ortho-to-para ratio of water in interstellar clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 487 :3392–3403, 2019. ISSN 13652966. doi: [10.1093/mnras/stz1531](https://doi.org/10.1093/mnras/stz1531).
- Katia M. Ferrière. The interstellar environment of our galaxy. *Reviews of Modern Physics*, 73(4) : 1031–1066, December 2001. ISSN 0034-6861, 1539-0756. doi: [10.1103/RevModPhys.73.1031](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.1031). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.1031>.
- Jean-Hugues Fillion, Lionel Amiaud, Emanuele Congiu, François Dulieu, Anouchah Momeni, and Jean-Louis Lemaire. D₂ desorption kinetics on amorphous solid water : from compact to porous ice films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(21) :4396, 2009. ISSN 1463-9076, 1463-9084. doi: [10.1039/b822492g](https://doi.org/10.1039/b822492g). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=b822492g>.
- E. L. Fitzpatrick and D. Massa. An Analysis of the Shapes of Ultraviolet Extinction Curves. I. The 2175 Angstrom Bump. *The Astrophysical Journal*, 307 :286, August 1986. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/164415](https://doi.org/10.1086/164415). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1986ApJ...307..286F>. ADS Bibcode : 1986ApJ...307..286F.
- Edward L. Fitzpatrick and Derck Massa. An Analysis of the Shapes of Ultraviolet Extinction Curves. II. The Far-UV Extinction. *The Astrophysical Journal*, 328 :734, May 1988. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/166332](https://doi.org/10.1086/166332). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1988ApJ...328..734F>. ADS Bibcode : 1988ApJ...328..734F.
- Edward L. Fitzpatrick and Derck Massa. An Analysis of the Shapes of Ultraviolet Extinction Curves. III. an Atlas of Ultraviolet Extinction Curves. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 72 :163, January 1990. ISSN 0067-0049. doi: [10.1086/191413](https://doi.org/10.1086/191413). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1990ApJS...72..163F>. ADS Bibcode : 1990ApJS...72..163F.

- N. Flagey, P. F. Goldsmith, D. C. Lis, M. Gerin, D. Neufeld, P. Sonnentrucker, M. De Luca, B. Godard, J. R. Goicoechea, R. Monje, and T. G. Phillips. Water absorption in galactic translucent clouds : Conditions and history of the gas derived from herschel.hifi prisma observations. *Astrophysical Journal*, 762, 2013. ISSN 15384357. doi: [10.1088/0004-637X/762/1/11](https://doi.org/10.1088/0004-637X/762/1/11).
- J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, and R. A. Toth. *Water vapour line parameters from microwave to medium infrared*. Number 19 in International tables of selected constants. Pergamon Press, Oxford ; New York, 1st ed edition, 1981. ISBN 9780080261812.
- D. R. Flower and G. D. Watt. On the ortho-H₂/para-H₂ ratio in molecular clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 209(1) :25–31, July 1984. ISSN 0035-8711, 1365-2966. doi: [10.1093/mnras/209.1.25](https://doi.org/10.1093/mnras/209.1.25). URL <https://academic.oup.com/mnras/article-lookup/doi/10.1093/mnras/209.1.25>.
- J.V. Foltz, D.H. Rank, and T.A. Wiggins. Determinations of some hydrogen molecular constants. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 21(1) :203–216, 1966. ISSN 0022-2852. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(66\)90138-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(66)90138-X). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002228526690138X>.
- A. Fuente, J. Martin-Pintado, N. J. Rodriguez-Fernandez, J. Cernicharo, and M. Gerin. ISO SWS-LWS observations of the prototypical reflection nebula NGC 7023. 2000. doi: [10.48550/ARXIV.ASTRO-PH/0001155](https://doi.org/10.48550/ARXIV.ASTRO-PH/0001155). URL <https://arxiv.org/abs/astro-ph/0001155>.
- K. Fukutani and T. Sugimoto. Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Progress in Surface Science*, 88 :279–348, 2013. ISSN 00796816. doi: [10.1016/j.progsurf.2013.09.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.09.001). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.09.001>.
- Kenji Furuya, Yuri Aikawa, Tetsuya Hama, and Naoki Watanabe. H₂ ortho–para spin conversion on inhomogeneous grain surfaces. *The Astrophysical Journal*, 882 :172, 2019. ISSN 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/ab3790](https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab3790). URL <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4357/ab3790>.
- Frédéric Galliano, Maud Galametz, and Anthony P Jones. The interstellar dust properties of nearby galaxies. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 56(1) :673–713, September 2018.
- M Gonzalez Garcia, J Le Bourlot, F Le Petit, and E Roue. Radiative transfer revisited for emission lines in photon dominated regions. 136 :127–136, 2008.
- Jonathan P. Gardner, John C. Mather, Randy Abbott, James S. Abell, Mark Abernathy, Faith E. Abney, John G. Abraham, Roberto Abraham, Yasin M. Abul-Huda, Scott Acton, Cynthia K. Adams, Evan Adams, David S. Adler, Maarten Adriaensen, Jonathan Albert Aguilar, Mansoor Ahmed, Nasif S. Ahmed, Tanjira Ahmed, Rüdiger Albat, Loïc Albert, Stacey Alberts, David Aldridge, Mary Marsha Allen, Shaune S. Allen, Martin Altenburg, Serhat Altunc, Jose Lorenzo Alvarez, Javier Álvarez Márquez, Catarina Alves de Oliveira, Leslie L. Ambrose, Satya M. Anandakrishnan, Gregory C. Andersen, Harry James Anderson, Jay Anderson, Kristen Anderson, Sara M. Anderson, Julio Aprea, Benita J. Archer, Jonathan W. Arenberg, Ioannis Argyriou, Santiago Arribas, Étienne Artigau, Amanda Rose Arvai, Paul Atcheson, Charles B. Atkinson, Jesse Averbukh, Cagatay Aymergen, John J. Bacinski, Wayne E. Baggett, Giorgio Bagnasco, Lynn L. Baker, Vicki Ann Balzano, Kimberly A. Banks, David A. Baran, Elizabeth A. Barker, Larry K. Barrett, Bruce O. Barringer, Allison Barto, William Bast, and et. al Baudoz.

- The James Webb Space Telescope Mission. 2023. doi: 10.48550/ARXIV.2304.04869. URL <https://arxiv.org/abs/2304.04869>.
- R. D. Gehrz, T. L. Roellig, M. W. Werner, G. G. Fazio, J. R. Houck, F. J. Low, G. H. Rieke, B. T. Soifer, D. A. Levine, and E. A. Romana. The NASA Spitzer Space Telescope. *Review of Scientific Instruments*, 78(1) :011302, January 2007. ISSN 0034-6748, 1089-7623. doi: 10.1063/1.2431313. URL <https://pubs.aip.org/rsi/article/78/1/011302/349993/The-NASA-Spitzer-Space-Telescope>.
- Robert Georges, Xavier Michaut, Audrey Moudens, Manuel Goubet, Olivier Pirali, Pascale Soulard, Pierre Asselin, Thérèse Huet, Pascale Roy, Martin Fournier, and Andrey Vigasin. Nuclear Spin Symmetry Conservation in $^1\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$ Investigated by Direct Absorption FTIR Spectroscopy of Water Vapor Cooled Down in Supersonic Expansion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(40) :7455–7468, October 2017. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: 10.1021/acs.jpca.7b06858. URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.7b06858>.
- D. Gerlich. *Ortho-para* transitions in reactive H^+H_2 collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 92(4) :2377–2388, February 1990. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: 10.1063/1.457980. URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/92/4/2377/96254/Ortho-para-transitions-in-reactive-H-H2>.
- A. E. Glassgold and W. D. Langer. The $\text{C}^+\text{-CO}$ transition in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 197 :347–350, April 1975. ISSN 0004-637X. doi: 10.1086/153519. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1975ApJ...197..347G>. ADS Bibcode : 1975ApJ...197..347G.
- J. R. Goicoechea and J. Le Bourlot. The penetration of Far-UV radiation into molecular clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 467(1) :1–14, May 2007. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361:20066119. URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20066119>.
- J. R. Goicoechea, C. Joblin, A. Contursi, O. Berné, J. Cernicharo, M. Gerin, J. Le Bourlot, E. A. Bergin, T. A. Bell, and M. Röllig. OH emission from warm and dense gas in the Orion Bar PDR. *Astronomy & Astrophysics*, 530 :L16, June 2011. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/201116977. URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201116977>.
- Javier R. Goicoechea and Octavio Roncero. The role of highly vibrationally excited H_2 initiating the nitrogen chemistry : Quantum study and 3 sigma detection of NH emission in the Orion Bar PDR. *Astronomy & Astrophysics*, 664 :A190, August 2022. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/202243884. URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202243884>.
- Javier R. Goicoechea, D. Teyssier, M. Etxaluze, P. F. Goldsmith, V. Ossenkopf, M. Gerin, E. A. Bergin, J. H. Black, J. Cernicharo, S. Cuadrado, P. Encrenaz, E. Falgarone, A. Fuente, A. Hacar, D. C. Lis, N. Marcelino, G. J. Melnick, H. S. P. M  ller, C. Persson, J. Pety, M. Röllig, P. Schilke, R. Simon, R. L. Snell, and J. Stutzki. Velocity-resolved [CII] Emission and [CII]/FIR Mapping along Orion with Herschel. *The Astrophysical Journal*, 812 :75, October 2015. ISSN 0004-637X. doi: 10.1088/0004-637X/812/1/75. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015ApJ...812...75G>. ADS Bibcode : 2015ApJ...812...75G.
- Javier R. Goicoechea, Sara Cuadrado, Jérôme Pety, Emeric Bron, John H. Black, José Cernicharo, Edwige Chapillon, Asunción Fuente, and Maryvonne Gerin. Spatially resolved images of reactive

- ions in the Orion Bar. *Astronomy & Astrophysics*, 601 :L9, May 2017. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201730716](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201730716). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201730716>.
- Jennifer L. Gottfried, Benjamin J. McCall, and Takeshi Oka. Near-infrared spectroscopy of H₃⁺ above the barrier to linearity. *The Journal of Chemical Physics*, 118(24) :10890–10899, June 2003. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.1575737](https://doi.org/10.1063/1.1575737). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/118/24/10890/185719/Near-infrared-spectroscopy-of-H3-above-the-barrier>.
- E. Habart, A. Abergel, C. M. Walmsley, D. Teyssier, and J. Pety. Density structure of the Horsehead nebula photo-dissociation region. *Astronomy & Astrophysics*, 437(1) :177–188, July 2005. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361:20041546](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041546). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20041546>.
- E. Habart, E. Dartois, A. Abergel, J.-P. Baluteau, D. Naylor, E. Polehampton, C. Joblin, P. Ade, L. D. Anderson, P. André, H. Arab, J.-P. Bernard, K. Blagrove, S. Bontemps, F. Boulanger, M. Cohen, M. Compiègne, P. Cox, G. Davis, R. Emery, T. Fulton, C. Gry, M. Huang, S. C. Jones, J. Kirk, G. Lagache, T. Lim, S. Madden, G. Makiwa, P. Martin, M.-A. Miville-Deschênes, S. Molinari, H. Moseley, F. Motte, K. Okumura, D. Pinheiro Gonçalves, J. Rodon, D. Russeil, P. Saraceno, S. Sidher, L. Spencer, B. Swinyard, D. Ward-Thompson, G. J. White, and A. Zavagno. SPIRE spectroscopy of the prototypical Orion Bar photodissociation region. *Astronomy and Astrophysics*, 518 :L116, July 2010. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201014654](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201014654). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201014654>.
- E. Habart, A. Abergel, F. Boulanger, C. Joblin, L. Verstraete, M. Compiègne, G. Pineau Des Forêts, and J. Le Bourlot. Excitation of H₂ in photodissociation regions as seen by *Spitzer*. *Astronomy & Astrophysics*, 527 :A122, March 2011. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/20077327](https://doi.org/10.1051/0004-6361/20077327). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/20077327>.
- Emilie Habart, Romane Le Gal, Carlos Alvarez, Els Peeters, Olivier Berné, Mark G. Wolfire, Javier R. Goicoechea, Thiébaud Schirmer, Emeric Bron, and Markus Röllig. High-angular-resolution NIR view of the Orion Bar revealed by Keck/NIRC2. *Astronomy & Astrophysics*, 673 :A149, May 2023. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/202244034](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202244034). URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202244034>.
- J. H. Habing. The interstellar radiation density between 912 a and 2400 a. *Bull. Astr. Inst. Netherlands*, 19 :421–431, 1968.
- M. Hajigholi, C. M. Persson, E. S. Wirström, J. H. Black, P. Bergman, A. O.H. Olofsson, M. Olberg, F. Wyrowski, A. Coutens, Hjalmarsen, and K. M. Menten. On the accretion process in a high-mass star forming region : A multitransitional thz herchel-hifi study of ammonia toward g34.26+0.15. *Astronomy and Astrophysics*, 585, 1 2016. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201526451](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526451).
- Tetsuya Hama and Naoki Watanabe. Surface processes on interstellar amorphous solid water : Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chemical Reviews*, 113 : 8783–8839, 12 2013. ISSN 00092665. doi: [10.1021/cr4000978](https://doi.org/10.1021/cr4000978).
- Tetsuya Hama, Akira Kouchi, and Naoki Watanabe. The ortho-to-para ratio of water molecules desorbed from ice made from para-water monomers at 11 k. *The Astrophysical Journal*, 857 :

- L13, 2018. ISSN 2041-8205. doi: 10.3847/2041-8213/aabc0c. URL <http://dx.doi.org/10.3847/2041-8213/aabc0c>.
- Tatsuhiko I. Hasegawa, Eric Herbst, and Chun M. Leung. Models of Gas-Grain Chemistry in Dense Interstellar Clouds with Complex Organic Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 82 :167, September 1992. ISSN 0067-0049. doi: 10.1086/191713. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1992ApJS...82..167H>. ADS Bibcode : 1992ApJS...82..167H.
- Tetsuo Hasegawa, Ian Gatley, Ron P. Garden, Peter W. J. L. Brand, Masatoshi Ohishi, Masahiko Hayashi, and Norio Kaifu. Level population and para/ortho ratio of fluorescent H₂ in NGC 2023. *The Astrophysical Journal*, 318 :L77, July 1987. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: 10.1086/184941. URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/184941>.
- N. A. Hatch, C. S. Crawford, A. C. Fabian, and R. M. Johnstone. Detections of molecular hydrogen in the outer filaments of NGC 1275. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 358(3) :765–773, April 2005. ISSN 0035-8711, 1365-2966. doi: 10.1111/j.1365-2966.2005.08787.x. URL <https://academic.oup.com/mnras/article-lookup/doi/10.1111/j.1365-2966.2005.08787.x>.
- Brandon S. Hensley and B. T. Draine. The AstroDust+PAH Model : A Unified Description of the Extinction, Emission, and Polarization from Dust in the Diffuse Interstellar Medium. *The Astrophysical Journal*, 948(1) :55, May 2023. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: 10.3847/1538-4357/acc4c2. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/acc4c2>.
- Eric Herbst. Gas Phase Chemical Processes in Molecular Clouds. In David J. Hollenbach and Harley A. Thronson, editors, *Interstellar Processes*, volume 134, pages 610–629. Springer Netherlands, Dordrecht, 1987.
- Eric Herbst and William Klemperer. The formation of interstellar molecules. *Physics Today*, 29 (6) :32–39, 06 1976. ISSN 0031-9228. doi: 10.1063/1.3023517. URL <https://doi.org/10.1063/1.3023517>.
- D. Herráez-Aguilar, P. G. Jambrina, M. Menéndez, J. Aldegunde, R. Warmbier, and F. J. Aoiz. The effect of the reactant internal excitation on the dynamics of the C⁺ + H₂ reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(45) :24800–24812, 2014. ISSN 1463-9076, 1463-9084. doi: 10.1039/C4CP03289F. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CP03289F>.
- Gerhard Herzberg. *Spectra of diatomic molecules*. Number 1 in Molecular spectra and molecular structure / by Gerhard Herzberg. van Nostrand, 1965.
- John W. Hewitt, Jeonghee Rho, Morten Andersen, and William T. Reach. SPITZER OBSERVATIONS OF MOLECULAR HYDROGEN IN INTERACTING SUPERNOVA REMNANTS. *The Astrophysical Journal*, 694(2) :1266–1280, April 2009. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: 10.1088/0004-637X/694/2/1266. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/694/2/1266>.
- P. Hily-Blant, A. Faure, C. Rist, G. Pineau des Forêts, and D. R. Flower. Modelling the molecular composition and nuclear-spin chemistry of collapsing pre-stellar sources. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 477 :4454–4472, 2018. ISSN 13652966. doi: 10.1093/mnras/sty881.

- Holly G. Hixson, Marek J. Wojcik, Matthew S. Devlin, J. Paul Devlin, and V. Buch. Experimental and simulated vibrational spectra of h₂ absorbed in amorphous ice : Surface structures, energetics, and relaxations. *The Journal of Chemical Physics*, 97 :753–767, 1992. ISSN 00219606. doi: [10.1063/1.463240](https://doi.org/10.1063/1.463240).
- Michiel R. Hogerheijde, David J. Jansen, and Ewine F. van Dishoeck. Millimeter and submillimeter observations of the Orion Bar. I. Physical structure. *Astronomy and Astrophysics*, 294 :792–810, February 1995. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1995A&A...294..792H>. ADS Bibcode : 1995A&A...294..792H.
- Michiel R. Hogerheijde, Edwin A. Bergin, Christian Brinch, L. Ilseore Cleaves, Jeffrey K.J. Fogel, Geoffrey A. Blake, Carsten Dominik, Dariusz C. Lis, Gary Melnick, David Neufeld, Olja Paniæ, John C. Pearson, Lars Kristensen, Umut A. Yildiz, and Ewine F. Van Dishoeck. Detection of the water reservoir in a forming planetary system. *Science*, 334 :338–340, 2011. ISSN 10959203. doi: [10.1126/science.1208931](https://doi.org/10.1126/science.1208931).
- D. J. Hollenbach and A. G. G. M. Tielens. Dense Photodissociation regions (PDRs). *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 35(1) :179–215, September 1997.
- D. J. Hollenbach and A. G. G. M. Tielens. Photodissociation regions in the interstellar medium of galaxies. *Reviews of Modern Physics*, 71(1) :173–230, January 1999. ISSN 0034-6861, 1539-0756.
- David Hollenbach and E. E. Salpeter. Surface Recombination of Hydrogen Molecules. *The Astrophysical Journal*, 163 :155, January 1971. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/150754](https://doi.org/10.1086/150754). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/150754>.
- David Hollenbach, Michael J. Kaufman, Edwin A. Bergin, and Gary J. Melnick. Water, O₂, and ice in molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 690(2) :1497–1521, January 2009. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/690/2/1497](https://doi.org/10.1088/0004-637X/690/2/1497). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/690/2/1497>.
- David J. Hollenbach, Takamasa Takahashi, and A. G. G. M. Tielens. Low-density photodissociation regions. *The Astrophysical Journal*, 377 :192, August 1991. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/170347](https://doi.org/10.1086/170347). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/170347>.
- P. Honvault, M. Jorfi, T. González-Lezana, A. Faure, and L. Pagani. Otho-Para H₂ Conversion by Proton Exchange at Low Temperature : An Accurate Quantum Mechanical Study. *Physical Review Letters*, 107(2) :023201, July 2011. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi: [10.1103/PhysRevLett.107.023201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.023201). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.023201>.
- P. Honvault, M. Jorfi, T. González-Lezana, A. Faure, and L. Pagani. Erratum : Otho-Para H₂ Conversion by Proton Exchange at Low Temperature : An Accurate Quantum Mechanical Study [Phys. Rev. Lett. **107**, 023201 (2011)]. *Physical Review Letters*, 108(10) :109903, March 2012. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi: [10.1103/PhysRevLett.108.109903](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.109903). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.109903>.
- Joseph L. Hora and William B. Latter. A Butterfly in the Making : Revealing the Near-Infrared Structure of Hubble 12. *The Astrophysical Journal*, 461 :288, April 1996. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/177055](https://doi.org/10.1086/177055). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/177055>.

- K. P. Huber and G. Herzberg. Constants of diatomic molecules. In K. P. Huber and G. Herzberg, editors, *Molecular Spectra and Molecular Structure : IV. Constants of Diatomic Molecules*, pages 8–689. Springer US, Boston, MA, 1979. ISBN 9781475709612.
- Ernest Ilisca. Ortho-para conversion of hydrogen molecules physisorbed on surfaces. *Progress in Surface Science*, 41 :217–335, 1992. ISSN 00796816. doi: [10.1016/0079-6816\(92\)90019-E](https://doi.org/10.1016/0079-6816(92)90019-E).
- D. J. Jansen, M. Spaans, M. R. Hogerheijde, and E. F. van Dishoeck. Millimeter and submillimeter observations of the Orion Bar. II. Chemical models. *Astronomy and Astrophysics*, 303 :541, November 1995. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1995A&A...303..541J>. ADS Bibcode : 1995A&A...303..541J.
- D. E. Jennings, L. A. Rahn, and A. Owyong. Laboratory measurement of the S(9) pure rotation frequency in H₂. *The Astrophysical Journal*, 291 :L15, April 1985. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/184449](https://doi.org/10.1086/184449). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/184449>.
- D.E. Jennings and J.W. Brault. The ground state of molecular hydrogen. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 102(2) :265–272, 1983. ISSN 0022-2852. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90039-5).
- Per Jensen. Theoretical Rotation–Vibration Energies of X³B₁NH₂⁺. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 181(1) :207–214, January 1997. ISSN 00222852. doi: [10.1006/jmsp.1996.7159](https://doi.org/10.1006/jmsp.1996.7159). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022285296971593>.
- C. Joblin, E. Bron, C. Pinto, P. Pilleri, F. Le Petit, M. Gerin, J. Le Bourlot, A. Fuente, O. Berne, J. R. Goicoechea, E. Habart, M. Kohler, D. Teyssier, Z. Nagy, J. Montillaud, C. Vastel, J. Cernicharo, M. Rollig, V. Ossenkopf-Okada, and E. A. Bergin. Structure of photodissociation fronts in star-forming regions revealed by herchel observations of high-j co emission lines. *Astronomy and Astrophysics*, 615, 2018. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201832611](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201832611).
- A. P. Jones, M. Köhler, N. Ysard, M. Bocchio, and L. Verstraete. The global dust modelling framework THEMIS. *Astronomy & Astrophysics*, 602 :A46, June 2017. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201630225](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201630225). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201630225>.
- M. Jura. Formation and destruction rates of interstellar H₂. *The Astrophysical Journal*, 191 :375–379, July 1974. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/152975](https://doi.org/10.1086/152975). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1974ApJ...191..375J>. ADS Bibcode : 1974ApJ...191..375J.
- M. Jura. Interstellar clouds containing optically thin H₂. *The Astrophysical Journal*, 197 :575, May 1975. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/153545](https://doi.org/10.1086/153545). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/153545>.
- Kyle F. Kaplan, Harriet L. Dinerstein, Heeyoung Oh, Gregory N. Mace, Hwihyun Kim, Kimberly R. Sokal, Michael D. Pavel, Sungho Lee, Soojong Pak, Chan Park, Jae Sok Oh, and Daniel T. Jaffe. Excitation of Molecular Hydrogen in the Orion Bar Photodissociation Region from a Deep Near-infrared IGRINS Spectrum. *The Astrophysical Journal*, 838(2) :152, April 2017. ISSN 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/aa5b9f](https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa5b9f). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa5b9f>.

- Kyle F. Kaplan, Harriet L. Dinerstein, Hwihyun Kim, and Daniel T. Jaffe. A Near-infrared Survey of UV-excited Molecular Hydrogen in Photodissociation Regions. *The Astrophysical Journal*, 919(1) :27, September 2021. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/ac0899](https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac0899). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/ac0899>.
- Hideyo Kawakita and Hitomi Kobayashi. Formation conditions of icy materials in comet c/2004 q2 (machholz). ii. diagnostics using nuclear spin temperatures and deuterium-to-hydrogen ratios in cometary molecules. *Astrophysical Journal*, 693 :388–396, 2009. ISSN 15384357. doi: [10.1088/0004-637X/693/1/388](https://doi.org/10.1088/0004-637X/693/1/388).
- Hideyo Kawakita and Michael J. Mumma. FLUORESCENCE EXCITATION MODELS OF AMMONIA AND AMIDOGEN RADICAL (NH₂) IN COMETS : APPLICATION TO COMET C/2004 Q2 (MACHHOLZ). *The Astrophysical Journal*, 727(2) :91, February 2011. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/727/2/91](https://doi.org/10.1088/0004-637X/727/2/91). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/727/2/91>.
- Hideyo Kawakita, Jun-ichi Watanabe, Reiko Furusho, Tetsuharu Fuse, Maria Teresa Capria, Maria Cristina De Sanctis, and Gabriele Cremonese. Spin temperatures of ammonia and water molecules in comets. *The Astrophysical Journal*, 601 :1152–1158, 2004. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/380579](https://doi.org/10.1086/380579).
- Hideyo Kawakita, Neil Dello Russo, Reiko Furusho, Tetsuharu Fuse, Jun-ichi Watanabe, D. C. Boice, Kozo Sadakane, Nobuo Arimoto, Michiko Ohkubo, and Takashi Ohnishi. Ortho-to-para ratios of water and ammonia in comet c/2001 q4 (neat) : Comparison of nuclear spin temperatures of water, ammonia, and methane. *The Astrophysical Journal*, 643 :1337–1344, 2006. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/503185](https://doi.org/10.1086/503185).
- Hideyo Kawakita, Hitomi Kobayashi, Neil Dello Russo, Ronald J. Vervack, Mio Hashimoto, Harold A. Weaver, Carey M. Lisse, Anita L. Cochran, Walter M. Harris, Dominique Bockelée-Morvan, Nicolas Biver, Jacques Crovisier, and Adam J. McKay. Parent volatiles in comet 103p/hartley 2 observed by keck ii with nirspec during the 2010 apparition. *Icarus*, 222 :723–733, 2013. ISSN 00191035. doi: [10.1016/j.icarus.2012.08.006](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.08.006). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.08.006>.
- M.F. Kessler. The Infrared Space Observatory (ISO) mission. *Advances in Space Research*, 30 (9) :1957–1965, November 2002. ISSN 02731177. doi: [10.1016/S0273-1177\(02\)00557-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(02)00557-4). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117702005574>.
- Gerald W. King. *Spectroscopy and Molecular Structure*. Holt, Rinehart, and Winston, New York, Inc., 1964.
- Gilbert W. King, R. M. Hainer, and Paul C. Cross. The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels. *The Journal of Chemical Physics*, 11(1) :27–42, January 1943. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.1723778](https://doi.org/10.1063/1.1723778). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/11/1/27/181573/The-Asymmetric-Rotor-I-Calculation-and-Symmetry>.
- C. Knight, E. Peeters, A. G. G. M. Tielens, and W. D. Vacca. Characterizing the PAH Emission in the Orion Bar. 2021. doi: [10.48550/ARXIV.2110.12073](https://doi.org/10.48550/ARXIV.2110.12073). URL <https://arxiv.org/abs/2110.12073>.
- H. W. Kroto. *Molecular rotation spectra*. Wiley, London, New York, 1975. ISBN 9780471508533.

- Ari Laor and Bruce T. Draine. Spectroscopic Constraints on the Properties of Dust in Active Galactic Nuclei. *The Astrophysical Journal*, 402 :441, January 1993. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/172149](https://doi.org/10.1086/172149). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1993ApJ...402..441L>. ADS Bibcode : 1993ApJ...402..441L.
- B. Larsson, R. Liseau, P. Bergman, P. Bernath, J. H. Black, R. S. Booth, V. Buat, C. L. Curry, P. Encrenaz, E. Falgarone, P. Feldman, M. Fich, H. G. Florén, U. Frisk, M. Gerin, E. M. Gregersen, J. Harju, T. Hasegawa, L. E. B. Johansson, S. Kwok, A. Lecacheux, T. Liljeström, K. Mattila, G. F. Mitchell, L. H. Nordh, M. Olberg, G. Olofsson, L. Paganì, R. Plume, I. Ristorcelli, Aa. Sandqvist, F. V. Schéele, N. F. H. Tothill, K. Volk, and C. D. Wilson. First NH₃ detection of the Orion Bar. *Astronomy & Astrophysics*, 402(3) : L69–L72, May 2003. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361:20030342](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20030342). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20030342>.
- M. Larsson, H. Danared, Å. Larson, A. Le Padellec, J. R. Peterson, S. Rosén, J. Semaniak, and C. Strömholm. Isotope and electric field effects in dissociative recombination of D₃⁺. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :395–398, Jul 1997. doi: [10.1103/PhysRevLett.79.395](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.395). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.395>.
- Huynh Anh N. Le, Soojong Pak, Kyle Kaplan, Gregory Mace, Sungho Lee, Michael Pavel, Ueejeong Jeong, Heeyoung Oh, Hye-In Lee, Moo-Young Chun, In-Soo Yuk, Tae-Soo Pyo, Narae Hwang, Kang-Min Kim, Chan Park, Jae Sok Oh, Young Sam Yu, Byeong-Gon Park, Young Chol Minh, and Daniel T. Jaffe. Fluorescent H₂ Emission Lines from the Reflection Nebula NGC 7023 Observed with IGRINS. *The Astrophysical Journal*, 841(1) :13, May 2017. ISSN 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/aa6bf7](https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa6bf7). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa6bf7>.
- J. Le Bourlot, G. Pineau Des Forets, E. Roueff, and D. R. Flower. Infrared and submillimetric emission lines from the envelopes of dark clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 267 :233–254, January 1993. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1993A&A...267..233L>. ADS Bibcode : 1993A&A...267..233L.
- Jacques Le Bourlot, Evelyne Roueff, Franck Le Petit, Florian Kehrein, Annika Oetjens, and Holger Kreckel. Understanding the temperatures of H₃⁺ and H₂ in diffuse interstellar sightlines. 2023. doi: [10.48550/ARXIV.2303.16070](https://doi.org/10.48550/ARXIV.2303.16070). URL <https://arxiv.org/abs/2303.16070>.
- F. Le Petit, B. Barzel, O. Biham, E. Roueff, and J. Le Bourlot. Incorporation of stochastic chemistry on dust grains in the Meudon PDR code using moment equations. I. Application to the formation of H₂ and HD. *Astronomy and Astrophysics*, 505 :1153–1165, October 2009. ISSN 0004-6361. doi: [10.1051/0004-6361/200912269](https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912269). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2009A&A...505.1153L>. ADS Bibcode : 2009A&A...505.1153L.
- A. Lekic. Etude de la conversion de spin nucléaire du éthane en matrice d'argon et de krypton. ph.d. thesis, 2011.
- J. Lequeux and E. Roueff. Interstellar molecules. *Physics Reports*, 200(5) :241–299, February 1991. ISSN 03701573. doi: [10.1016/0370-1573\(91\)90010-J](https://doi.org/10.1016/0370-1573(91)90010-J). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037015739190010J>.
- S. Leurini, B. Parise, P. Schilke, J. Pety, and R. Roloffs. H₂CO and CH₃OH maps of the Orion Bar photodissociation region. *Astronomy and Astrophysics*, 511 :

- A82, February 2010. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/200912484](https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912484). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/200912484>.
- C. Michael Lindsay and Benjamin J. McCall. Comprehensive evaluation and compilation of h3+ spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210(1) :60–83, 2001. ISSN 0022-2852. doi: <https://doi.org/10.1006/jmsp.2001.8444>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285201984449>.
- D. C. Lis and P. Schilke. Dense Molecular Clumps in the Orion Bar Photon-dominated Region. *The Astrophysical Journal*, 597(2) :L145–L148, November 2003. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/379868](https://doi.org/10.1086/379868). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/379868>.
- D C Lis, T G Phillips, P F Goldsmith, D A Neufeld, E Herbst, C Comito, P Schilke, and H S P Müller. Special feature letter to the editor herchel / hifi measurements of the ortho / para ratio in water towards sagittarius b2 (m) and w31c. 26 :1–5, 2010.
- D. C. Lis, D. A. Neufeld, T. G. Phillips, M. Gerin, and R. Neri. Discovery of Water Vapor in the High-Redshift Quasar APM 08279+5255 at Z=3.91. 2011. doi: [10.48550/ARXIV.1106.4784](https://doi.org/10.48550/ARXIV.1106.4784). URL <https://arxiv.org/abs/1106.4784>.
- Dariusz C. Lis, Edwin A. Bergin, Peter Schilke, and Ewine F. Van Dishoeck. Ortho-to-para ratio in interstellar water on the sightline toward sagittarius b2(n). *Journal of Physical Chemistry A*, 117 :9661–9665, 2013. ISSN 10895639. doi: [10.1021/jp312333n](https://doi.org/10.1021/jp312333n).
- K. L. Luhman, C. W. Engelbracht, and M. L. Luhman. Near-Infrared Spectroscopy of Photodissociation Regions : The Orion Bar and Orion S. *The Astrophysical Journal*, 499(2) :799–809, June 1998. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/305682](https://doi.org/10.1086/305682). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/305682>.
- Li-Sha Ma and Zhen-Dong Sun. Conversion of ortho and para nuclear spin isomers of methanol studied by internal axis method. *Results in Physics*, 31 :104959, December 2021. ISSN 22113797. doi: [10.1016/j.rinp.2021.104959](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104959). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379721009761>.
- Vincent Maillard. Model of photo-evaporating fronts in star-forming regions, 2023.
- Carine Manca Tanner, Martin Quack, and David Schmidiger. Nuclear Spin Symmetry Conservation and Relaxation in Water ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) Studied by Cavity Ring-Down (CRD) Spectroscopy of Supersonic Jets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(39) :10105–10118, October 2013. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: [10.1021/jp400958f](https://doi.org/10.1021/jp400958f). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp400958f>.
- M. E. Mandy and P. G. Martin. Collisional excitation of H2 molecules by H atoms. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 86 :199, May 1993. ISSN 0067-0049, 1538-4365. doi: [10.1086/191775](https://doi.org/10.1086/191775). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/191775>.
- C. Martin-Zaïdi, M. Deleuil, J. Le Bourlot, J.-C. Bouret, A. Roberge, C. P. Dullemond, L. Testi, P. D. Feldman, A. Lecavelier Des Etangs, and A. Vidal-Madjar. Molecular hydrogen in the circumstellar environments of Herbig Ae/Be stars probed by FUSE. *Astronomy & Astrophysics*, 484(1) :225–239, June 2008. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361:20079325](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20079325). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20079325>.

- R. Martín-Doménech, E. Dartois, and G. M. Muñoz Caro. Vacuum ultraviolet photolysis of hydrogenated amorphous carbons : III. Diffusion of photo-produced H₂ as a function of temperature. *Astronomy & Astrophysics*, 591 :A107, July 2016. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: 10.1051/0004-6361/201628500. URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201628500>.
- R. M. Mastrapa, S. A. Sandford, T. L. Roush, D. P. Cruikshank, and C. M. Dalle Ore. OPTICAL CONSTANTS OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE H₂ O-ICE : 2.5-22 micrometer (4000-455 cm⁻¹) OPTICAL CONSTANTS OF H₂ O-ICE. *The Astrophysical Journal*, 701(2) : 1347–1356, August 2009. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: 10.1088/0004-637X/701/2/1347. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/701/2/1347>.
- J. S. Mathis, P. G. Mezger, and N. Panagia. Interstellar radiation field and dust temperatures in the diffuse interstellar medium and in giant molecular clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 128 :212–229, November 1983. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1983A&A...128..212M>. ADS Bibcode : 1983A&A...128..212M.
- B. McCall. Spectroscopy of h3+ in laboratory and astrophysical plasmas. ph.d. thesis, 2001.
- B. J. McCall, A. J. Huneycutt, R. J. Saykally, T. R. Geballe, N. Djuric, G. H. Dunn, J. Semaniak, O. Novotny, A. Al-Khalili, A. Ehlerding, F. Hellberg, S. Kalhori, A. Neau, R. Thomas, F. Österdahl, and M. Larsson. An enhanced cosmic-ray flux towards zeta Persei inferred from a laboratory study of the H3⁺-e⁻ recombination rate. *Nature*, 422(6931) :500–502, April 2003. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi: 10.1038/nature01498. URL <https://www.nature.com/articles/nature01498>.
- M. K. McClure, W. R. M. Rocha, K. M. Pontoppidan, N. Crouzet, L. E. U. Chu, E. Dartois, T. Lamberts, J. A. Noble, Y. J. Pendleton, G. Perotti, D. Qasim, M. G. Rachid, Z. L. Smith, Fengwu Sun, Tracy L. Beck, A. C. A. Boogert, W. A. Brown, P. Caselli, S. B. Charnley, Herma M. Cuppen, H. Dickinson, M. N. Drozdovskaya, E. Egami, J. Erkal, H. Fraser, R. T. Garrod, D. Harsono, S. Ioppolo, I. Jiménez-Serra, M. Jin, J. K. Jørgensen, L. E. Kristensen, D. C. Lis, M. R. S. McCoustra, Brett A. McGuire, G. J. Melnick, Karin I. Öberg, M. E. Palumbo, T. Shimonishi, J. A. Sturm, E. F. Van Dishoeck, and H. Linnartz. An Ice Age JWST inventory of dense molecular cloud ices. *Nature Astronomy*, 7(4) :431–443, January 2023. ISSN 2397-3366. doi: 10.1038/s41550-022-01875-w. URL <https://www.nature.com/articles/s41550-022-01875-w>.
- Brett A. McGuire. 2021 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 259(2) :30, mar 2022. doi: 10.3847/1538-4365/ac2a48. URL <https://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/ac2a48>.
- C. F. McKee and J. P. Ostriker. A theory of the interstellar medium - Three components regulated by supernova explosions in an inhomogeneous substrate. *The Astrophysical Journal*, 218 :148, November 1977. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: 10.1086/155667. URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/155667>.
- Gary J. Melnick, Volker Tolls, Paul F. Goldsmith, Michael J. Kaufman, David J. Hollenbach, John H. Black, Pierre Encrenaz, Edith Falgarone, Maryvonne Gerin, Åke Hjalmarson, Di Li, Dariusz C. Lis, René Liseau, David A. Neufeld, Laurent Pagani, Ronald L. Snell, Floris Van Der Tak, and Ewine F. Van Dishoeck. *HERSCHEL SEARCH FOR O₂ TOWARD THE*

- ORION BAR. *The Astrophysical Journal*, 752(1) :26, June 2012. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/752/1/26](https://doi.org/10.1088/0004-637X/752/1/26). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/752/1/26>.
- K. M. Menten, M. J. Reid, J. Forbrich, and A. Brunthaler. The distance to the Orion Nebula. *Astronomy & Astrophysics*, 474(2) :515–520, November 2007. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361:20078247](https://doi.org/10.1051/0004-6361/20078247). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20078247>.
- David M Meyer, Jason A Cardelli, and Ulysses J Sofia. The abundance of interstellar nitrogen. *Astrophys. J.*, 490(1) :L103–L106, November 1997.
- David M Meyer, M Jura, and Jason A Cardelli. The definitive abundance of interstellar oxygen. *Astrophys. J.*, 493(1) :222–229, January 1998.
- David M. Meyer, J. T. Lauroesch, Ulysses J. Sofia, B. T. Draine, and Frank Bertoldi. The Rich Ultraviolet Spectrum of Vibrationally Excited Interstellar H[TINF]2/[TINF] toward HD 37903. *The Astrophysical Journal*, 553(1) :L59–L62, May 2001. ISSN 0004637X. doi: [10.1086/320504](https://doi.org/10.1086/320504). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/320504>.
- Xavier Michaut, Anne-Marie Vasserot, and Luce Abouaf-Marguin. Temperature and time effects on the rovibrational structure of fundamentals of H₂O trapped in solid argon : hindered rotation and RTC satellite. *Vibrational Spectroscopy*, 34(1) :83–93, January 2004. ISSN 09242031. doi: [10.1016/j.vibspec.2003.07.003](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.07.003). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924203103001309>.
- Marco Minissale, Yuri Aikawa, Edwin Bergin, Mathieu Bertin, Wendy A. Brown, Stephanie Cazaux, Steven B. Charnley, Audrey Coutens, Herma M. Cuppen, Victoria Guzman, Harold Linnartz, Martin R. S. McCoustra, Albert Rimola, Johanna G.M. Schrauwen, Celine Toubin, Piero Ugliengo, Naoki Watanabe, Valentine Wakelam, and Francois Dulieu. Thermal Desorption of Interstellar Ices : A Review on the Controlling Parameters and Their Implications from Snowlines to Chemical Complexity. *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(3) :597–630, March 2022. ISSN 2472-3452, 2472-3452. doi: [10.1021/acsearthspacechem.1c00357](https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00357). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsearthspacechem.1c00357>.
- Kazuko Motizuki and Takeo Nagamiya. Theory of the Ortho-Para Conversion in Solid Hydrogen. *Journal of the Physical Society of Japan*, 11(2) :93–104, February 1956. ISSN 0031-9015, 1347-4073. doi: [10.1143/JPSJ.11.93](https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.93). URL <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.11.93>.
- A. Moudens, R. Georges, M. Goubet, J. Makarewicz, S. E. Lokshantov, and A. A. Vigin. Direct absorption spectroscopy of water clusters formed in a continuous slit nozzle expansion. *The Journal of Chemical Physics*, 131(20) :204312, November 2009. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.3264576](https://doi.org/10.1063/1.3264576). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/131/20/204312/188382/Direct-absorption-spectroscopy-of-water-clusters>.
- M. J. Mumma, W. E. Blass, H. A. Weaver, and H. P. Larson. Measurements of the Ortho-Para Ratio and Nuclear Spin Temperature of Water Vapor in Comets Halley and Wilson(1986I) and Implications for Their Origin and Evolution. 20 :826, June 1988. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1988BAAS...20..826M>. ADS Bibcode : 1988BAAS...20..826M.

- Michael J. Mumma and Steven B. Charnley. The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1) :471–524, September 2011. ISSN 0066-4146, 1545-4282. doi: [10.1146/annurev-astro-081309-130811](https://doi.org/10.1146/annurev-astro-081309-130811). URL <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-astro-081309-130811>.
- Michael J. Mumma, Harold A. Weaver, Harold P. Larson, D. Scott Davis, and Michael Williams. Detection of Water Vapor in Halley’s Comet. *Science*, 232(4757) :1523–1528, 1986. ISSN 0036-8075. URL <https://www.jstor.org/stable/1698046>.
- Michael J. Mumma, Harold P. Larson, and Harold A. Weaver. The ortho/para ratio of water vapor in Comet Halley. 250 :341–346, December 1987. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1986ESASP.250a.341M>. ADS Bibcode : 1986ESASP.250a.341M.
- Z. Nagy, V. Ossenkopf, F. F. S. Van Der Tak, A. Faure, Z. Makai, and E. A. Bergin. C₂H observations toward the Orion Bar. *Astronomy & Astrophysics*, 578 :A124, June 2015. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201424220](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424220). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201424220>.
- David A. Neufeld, Gary J. Melnick, Paule Sonnentrucker, Edwin A. Bergin, Joel D. Green, Kyoung Hee Kim, Dan M. Watson, William J. Forrest, and Judith L. Pipher. *Spitzer* Observations of HH 54 and HH 7–11 : Mapping the H₂ Ortho-to-Para Ratio in Shocked Molecular Gas. *The Astrophysical Journal*, 649(2) :816–835, October 2006. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/506604](https://doi.org/10.1086/506604). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/506604>.
- K. Niki, S. Ogura, M. Matsumoto, T. Okano, and K. Fukutani. Effects of coadsorbed o₂ on hydrogen ortho-para conversion on ag surfaces. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79 :1–5, 2009. ISSN 10980121. doi: [10.1103/PhysRevB.79.085408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.085408).
- Jennifer A. Noble, Céline Martin, Helen J. Fraser, Pascale Roubin, and Stéphane Coussan. Unveiling the Surface Structure of Amorphous Solid Water via Selective Infrared Irradiation of OH Stretching Modes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5) :826–829, March 2014. ISSN 1948-7185, 1948-7185. doi: [10.1021/jz5000066](https://doi.org/10.1021/jz5000066). URL <http://arxiv.org/abs/1402.3517>. arXiv :1402.3517 [astro-ph, physics :cond-mat, physics :physics].
- P. Noterdaeme, P. Petitjean, C. Ledoux, S. López, R. Srianand, and S. D. Vergani. A translucent interstellar cloud at $z = 2.69$. CO, H₂, and HD in the line-of-sight to SDSS J123714.60+064759.5. *Astronomy and Astrophysics*, 523 :A80, November 2010. ISSN 0004-6361. doi: [10.1051/0004-6361/201015147](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201015147). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2010A&A...523A..80N>. ADS Bibcode : 2010A&A...523A..80N.
- P. Noterdaeme, S. Balashev, J. K. Krogager, R. Srianand, H. Fathivavsari, P. Petitjean, and C. Ledoux. Proximate molecular quasar absorbers. Excess of damped H₂ systems at $z_{\text{abs}} = z_{\text{QSO}}$ in SDSS DR14. *Astronomy and Astrophysics*, 627 :A32, July 2019. ISSN 0004-6361. doi: [10.1051/0004-6361/201935371](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201935371). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2019A&A...627A..32N>. ADS Bibcode : 2019A&A...627A..32N.
- Takeshi Oka. Nuclear spin selection rules in chemical reactions by angular momentum algebra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228(2) :635–639, December 2004. ISSN 00222852. doi: [10.1016/j.jms.2004.08.015](https://doi.org/10.1016/j.jms.2004.08.015).

- Takeshi Oka. Interstellar H_3^+ . *Chemical Reviews*, 113(12) :8738–8761, December 2013. ISSN 0009-2665, 1520-6890. doi: [10.1021/cr400266w](https://doi.org/10.1021/cr400266w). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400266w>.
- Krzysztof Pachucki and Jacek Komasa. Ortho-para transition in molecular hydrogen. *Physical Review A*, 77(3) :030501, March 2008. ISSN 1050-2947, 1094-1622. doi: [10.1103/PhysRevA.77.030501](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.030501). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.77.030501>.
- L. Paganini, P. Lesaffre, M. Jorfi, P. Honvault, T. González-Lezana, and A. Faure. Ortho-h₂ and the age of prestellar cores. *Astronomy and Astrophysics*, 551 :1–22, 2013. ISSN 00046361. doi: [10.1051/0004-6361/201117161](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201117161).
- Laurent Paganini, Evelyne Roueff, and Pierre Lesaffre. ORTHO- H_2 AND THE AGE OF INTERSTELLAR DARK CLOUDS. *The Astrophysical Journal*, 739(2) :L35, October 2011. ISSN 2041-8205, 2041-8213. doi: [10.1088/2041-8205/739/2/L35](https://doi.org/10.1088/2041-8205/739/2/L35). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2041-8205/739/2/L35>.
- L. Paganini, M. J. Mumma, B. P. Bonev, G. L. Villanueva, M. A. DiSanti, J. V. Keane, and K. J. Meech. The formation heritage of jupiter family comet 10p/tempel 2 as revealed by infrared spectroscopy. *Icarus*, 218 :644–653, 2012. ISSN 00191035. doi: [10.1016/j.icarus.2012.01.004](https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.01.004). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.01.004>.
- L. Paganini, M. J. Mumma, G. L. Villanueva, J. V. Keane, G. A. Blake, B. P. Bonev, M. A. DiSanti, E. L. Gibb, and K. J. Meech. C/2013 R1 (Lovejoy) at IR Wavelengths and the Variability of CO Abundances among Oort Cloud Comets. *The Astrophysical Journal*, 791 :122, August 2014a. ISSN 0004-637X. doi: [10.1088/0004-637X/791/2/122](https://doi.org/10.1088/0004-637X/791/2/122). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2014ApJ...791..122P>. ADS Bibcode : 2014ApJ...791..122P.
- L. Paganini, M. J. Mumma, G. L. Villanueva, M. A. DiSanti, and B. P. Bonev. The Volatile Composition of Comet C/2003 K4 (LINEAR) at Near-IR Wavelengths—Comparisons with Results from the Nançay Radio Telescope and from the Odin, Spitzer, and SOHO Space Observatories. *The Astrophysical Journal*, 808 :1, July 2015. ISSN 0004-637X. doi: [10.1088/0004-637X/808/1/1](https://doi.org/10.1088/0004-637X/808/1/1). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015ApJ...808....1P>. ADS Bibcode : 2015ApJ...808....1P.
- Lucas Paganini, Michael A. DiSanti, Michael J. Mumma, Geronimo L. Villanueva, Boncho P. Bonev, Jacqueline V. Keane, Erika L. Gibb, Hermann Boehnhardt, and Karen J. Meech. The Unexpectedly Bright Comet C/2012 F6 (Lemmon) Unveiled at Near-infrared Wavelengths. *The Astronomical Journal*, 147 :15, January 2014b. ISSN 0004-6256. doi: [10.1088/0004-6256/147/1/15](https://doi.org/10.1088/0004-6256/147/1/15). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2014AJ....147...15P>. ADS Bibcode : 2014AJ....147...15P.
- Cédric Pardanaud. Etude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique. (thesis), 2006.
- A. Parikka, E. Habart, J. Bernard-Salas, J. R. Goicoechea, A. Abergel, P. Pilleri, E. Dartois, C. Joblin, M. Gerin, and B. Godard. Spatial distribution of far-infrared rotationally excited CH^+ and OH emission lines in the Orion Bar photodissociation region. *Astronomy & Astrophysics*, 599 :A20, March 2017. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201629445](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629445). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201629445>.

- B. Parise, S. Leurini, P. Schilke, E. Roueff, S. Thorwirth, and D. C. Lis. Deuterium chemistry in the Orion Bar PDR : “Warm” chemistry starring CH₂D⁺. *Astronomy & Astrophysics*, 508 (2) :737–749, December 2009. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/200912774](https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912774). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/200912774>.
- Parvinder S. Parmar, John H. Lacy, and Jeffrey M. Achtermann. Detection of Low-J Pure-Rotational Emission from H₂ in the Orion Bar Region : Evidence for Small-Scale Clumpiness. *The Astrophysical Journal*, 372 :L25, May 1991. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/186015](https://doi.org/10.1086/186015). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1991ApJ...372L..25P>. ADS Bibcode : 1991ApJ...372L..25P.
- E. W. Pellegrini, J. A. Baldwin, G. J. Ferland, G. Shaw, and S. Heathcote. ORION’S BAR : PHYSICAL CONDITIONS ACROSS THE DEFINITIVE H⁺/H⁰/H₂ INTERFACE. *The Astrophysical Journal*, 693(1) :285–302, March 2009. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/693/1/285](https://doi.org/10.1088/0004-637X/693/1/285). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/693/1/285>.
- Franck Le Petit, Cyrine Nehme, Jacques Le Bourlot, and Evelyne Roueff. A model for atomic and molecular interstellar gas : The meudon pdr code. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 164 :506–529, 2006. ISSN 0067-0049. doi: [10.1086/503252](https://doi.org/10.1086/503252).
- G. L. Pilbratt, J. R. Riedinger, T. Passvogel, G. Crone, D. Doyle, U. Gageur, A. M. Heras, C. Jewell, L. Metcalfe, S. Ott, and M. Schmidt. *Herschel* Space Observatory : An ESA facility for far-infrared and submillimetre astronomy. *Astronomy and Astrophysics*, 518 :L1, July 2010. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201014759](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201014759). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201014759>.
- D. R. Poelman and M. Spaans. The excitation of water in the s140 photon dominated region. *Astronomy and Astrophysics*, 440 :559–567, 9 2005. ISSN 00046361. doi: [10.1051/0004-6361:20053035](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20053035).
- Klaus M. Pontoppidan, Colette Salyk, Geoffrey A. Blake, and Hans Ulrich K eufel. Spectrally resolved pure rotational lines of water in protoplanetary disks. *Astrophysical Journal Letters*, 722 :173–177, 2010. ISSN 20418213. doi: [10.1088/2041-8205/722/2/L173](https://doi.org/10.1088/2041-8205/722/2/L173).
- T. Putaud, X. Michaut, F. Le Petit, E. Roueff, and D. C. Lis. The water line emission and ortho-to-para ratio in the orion bar photon-dominated region. *arXiv*, 8 :1–18, 2019.
- T. Putaud, C. Wespiser, M. Bertin, J.-H. Fillion, Y. Kalugina, P. Jeseck, A. Milpanis, L. Philippe, P. Soulard, B. Tremblay, C. Tuloup, P. Ayotte, and X. Michaut. Rotranslational dynamics of confined water. II. Spectroscopic evidence of confinement effects on the far-infrared spectra of water isotopologues in argon and krypton matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 156(7) :074305, February 2022. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/5.0079566](https://doi.org/10.1063/5.0079566). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/156/7/074305/2840851/Rotranslational-dynamics-of-confined-water-II>.
- Thomas Putaud. Etudes ir des isotopes h₂o₁₆, h₂o₁₇, h₂o₁₈, de la molécule d’eau   basse température. dynamique de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare et rapport ortho/para de l’eau dans la barre d’orion.
- Keping Qiu, Zeqiang Xie, and Qizhou Zhang. Detection of Dust Condensations in the Orion Bar Photon-dominated Region. *The Astrophysical Journal*, 855(1) :48, March 2018. ISSN

- 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/aaab55](https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaab55). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aaab55>.
- Martin Quack. Detailed symmetry selection rules for reactive collisions. *Molecular Physics*, 34 (2) :477–504, August 1977. ISSN 0026-8976, 1362-3028. doi: [10.1080/00268977700101861](https://doi.org/10.1080/00268977700101861). URL <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00268977700101861>.
- MR Query. Optical constants(contractor report, sep. 1982- may 1984). 1985.
- Brian L. Rachford, Theodore P. Snow, Jason Tumlinson, J. Michael Shull, William P. Blair, Roger Ferlet, Scott D. Friedman, Cecile Gry, Edward B. Jenkins, Donald C. Morton, Blair D. Savage, Paule Sonnentrucker, Alfred Vidal-Madjar, Daniel E. Welty, and Donald G. York. A *Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer* Survey of Interstellar Molecular Hydrogen in Translucent Clouds. *The Astrophysical Journal*, 577(1) :221–244, September 2002. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/342146](https://doi.org/10.1086/342146). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/342146>.
- Brian L. Rachford, Theodore P. Snow, Joshua D. Destree, Teresa L. Ross, Roger Ferlet, Scott D. Friedman, Cecile Gry, Edward B. Jenkins, Donald C. Morton, Blair D. Savage, J. Michael Shull, Paule Sonnentrucker, Jason Tumlinson, Alfred Vidal-Madjar, Daniel E. Welty, and Donald G. York. MOLECULAR HYDROGEN IN THE *FAR ULTRAVIOLET SPECTROSCOPIC EXPLORER* TRANSLUCENT LINES OF SIGHT : THE FULL SAMPLE. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 180(1) :125–137, January 2009. ISSN 0067-0049, 1538-4365. doi: [10.1088/0067-0049/180/1/125](https://doi.org/10.1088/0067-0049/180/1/125). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0067-0049/180/1/125>.
- S. K. Ramsay, A. Chrysostomou, T. R. Geballe, P. W. J. L. Brand, and M. Mountain. Pure fluorescent H₂ emission from Hubble 12. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 263(3) :695–700, August 1993. ISSN 0035-8711, 1365-2966. doi: [10.1093/mnras/263.3.695](https://doi.org/10.1093/mnras/263.3.695). URL <https://academic.oup.com/mnras/article-lookup/doi/10.1093/mnras/263.3.695>.
- U. Raut, M. Famá, M. J. Loeffler, and R. A. Baragiola. Cosmic Ray Compaction of Porous Interstellar Ices. *The Astrophysical Journal*, 687(2) :1070–1074, November 2008. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/592193](https://doi.org/10.1086/592193). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/592193>.
- P.A. Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12(4) :203–211, July 1962. ISSN 0042207X. doi: [10.1016/0042-207X\(62\)90978-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8). URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0042207X62909788>.
- Richard L. Redington and Dolphus E. Milligan. Molecular Rotation and *Ortho—Para* Nuclear Spin Conversion of Water Suspended in Solid Ar, Kr, and Xe. *The Journal of Chemical Physics*, 39(5) :1276–1284, September 1963. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.1734427](https://doi.org/10.1063/1.1734427). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/39/5/1276/207849/Molecular-Rotation-and-Ortho-Para-Nuclear-Spin>.
- Claire Rist, Alexandre Faure, Pierre Hily-Blant, and Romane Le Gal. Nuclear-spin selection rules in the chemistry of interstellar nitrogen hydrides. *Journal of Physical Chemistry A*, 117 :9800–9806, 10 2013. ISSN 10895639. doi: [10.1021/jp312640a](https://doi.org/10.1021/jp312640a).
- W. G. Roberge. The spherical harmonics solution for the radiation field in plane-parallel clouds with embedded sources. *The Astrophysical Journal*, 275 :292–306, December 1983. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/161533](https://doi.org/10.1086/161533). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1983ApJ...275..292R>. ADS Bibcode : 1983ApJ...275..292R.

- E. Roueff, H. Abgrall, P. Czachorowski, K. Pachucki, M. Puchalski, and J. Komasa. The full infrared spectrum of molecular hydrogen. *Astronomy & Astrophysics*, 630 :A58, October 2019. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201936249](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201936249). URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201936249>.
- Evelyne Roueff. Microphysics and astrophysical observations : The molecular perspective. *Journal of Physics : Conference Series*, 4 :1–9, January 2005. ISSN 1742-6588, 1742-6596. doi: [10.1088/1742-6596/4/1/001](https://doi.org/10.1088/1742-6596/4/1/001). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/4/1/001>.
- H. Roussel, G. Helou, D. J. Hollenbach, B. T. Draine, J. D. Smith, L. Armus, E. Schinnerer, F. Walter, C. W. Engelbracht, M. D. Thornley, R. C. Kennicutt, D. Calzetti, D. A. Dale, E. J. Murphy, and C. Bot. Warm Molecular Hydrogen in the *Spitzer* SINGS Galaxy Sample. *The Astrophysical Journal*, 669(2) :959–981, November 2007. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/521667](https://doi.org/10.1086/521667). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/521667>.
- N. Dello Russo, B. P. Bonev, M. A. DiSanti, M. J. Mumma, E. L. Gibb, K. Magee-Sauer, R. J. Barber, and J. Tennyson. Water production rates, rotational temperatures, and spin temperatures in comets c/1999 h1 (lee), c/1999 s4, and c/2001 a2. *The Astrophysical Journal*, 621 : 537–544, 2005. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/427473](https://doi.org/10.1086/427473).
- N. Dello Russo, R. J. Vervack, C. M. Lisse, H. A. Weaver, H. Kawakita, H. Kobayashi, A. L. Cochran, W. M. Harris, A. J. McKay, N. Biver, D. Bockelée-Morvan, and J. Crovisier. The volatile composition and activity of comet 103p/hartley 2 during the epoxi closest approach. *Astrophysical Journal Letters*, 734 :6–11, 2011. ISSN 20418205. doi: [10.1088/2041-8205/734/1/L8](https://doi.org/10.1088/2041-8205/734/1/L8).
- M. Röllig, V. Ossenkopf, S. Jeyakumar, J. Stutzki, and A. Sternberg. [CII] 158 micrometer emission and metallicity in photon dominated regions. *Astronomy & Astrophysics*, 451(3) :917–924, June 2006. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361:20053845](https://doi.org/10.1051/0004-6361:20053845). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20053845>.
- Vachail N. Salinas, Michiel R. Hogerheijde, Edwin A. Bergin, L. Ilse-dore Cleeves, Christian Brinch, Geoffrey A. Blake, Dariusz C. Lis, Gary J. Melnick, Olja Panić, John C. Pearson, Lars Kristensen, Umut A. Yıldız, and Ewine F. van Dishoeck. First detection of gas-phase ammonia in a planet-forming disk. *Astronomy & Astrophysics*, 591 :A122, 2016. ISSN 0004-6361. doi: [10.1051/0004-6361/201628172](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201628172).
- B. D. Savage, R. C. Bohlin, J. F. Drake, and W. Budich. A survey of interstellar molecular hydrogen. I. *The Astrophysical Journal*, 216 :291–307, August 1977. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/155471](https://doi.org/10.1086/155471). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1977ApJ...216..291S>. ADS Bibcode : 1977ApJ...216..291S.
- Blair D Savage and Kenneth R Sembach. Interstellar gas-phase abundances and physical conditions toward two distant high-latitude halo stars. *Astrophys. J.*, 470 :893, October 1996.
- Hanno Schmiedt, Per Jensen, and Stephan Schlemmer. Unifying the rotational and permutation symmetry of nuclear spin states : Schur-Weyl duality in molecular physics. *The Journal of Chemical Physics*, 145(7) :074301, August 2016. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.4960956](https://doi.org/10.1063/1.4960956). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/145/7/074301/810079/Unifying-the-rotational-and-permutation-symmetry>.

- Yoshiharu Shinnaka, Hideyo Kawakita, Hitomi Kobayashi, Emmanuël Jehin, Jean Manfroid, Damien Hutsemékers, and Claude Arpigny. Ortho-to-para Abundance Ratio (OPR) of Ammonia in 15 Comets : OPRs of Ammonia Versus $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ Ratios in CN. *The Astrophysical Journal*, 729 :81, March 2011. ISSN 0004-637X. doi: [10.1088/0004-637X/729/2/81](https://doi.org/10.1088/0004-637X/729/2/81). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2011ApJ...729...81S>. ADS Bibcode : 2011ApJ...729...81S.
- D. L. Shupe, J. E. Larkin, R. A. Knop, L. Armus, K. Matthews, and B. T. Soifer. The Kinematics and Excitation of Molecular Hydrogen Emission in the Planetary Nebula BD +30o3639. *The Astrophysical Journal*, 498(1) :267–277, May 1998. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/305513](https://doi.org/10.1086/305513). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/305513>.
- Isaac F. Silvera. The solid molecular hydrogens in the condensed phase : Fundamentals and static properties. *Reviews of Modern Physics*, 52(2) :393–452, April 1980. ISSN 0034-6861. doi: [10.1103/RevModPhys.52.393](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.52.393). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.52.393>.
- O. Sipilä, P. Caselli, and J. Harju. Benchmarking spin-state chemistry in starless core models. *Astronomy and Astrophysics*, 578, 6 2015a. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201424364](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424364).
- O. Sipilä, J. Harju, P. Caselli, and S. Schlemmer. Spin-state chemistry of deuterated ammonia. *Astronomy and Astrophysics*, 581, 9 2015b. ISSN 14320746. doi: [10.1051/0004-6361/201526468](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526468).
- Ian W.M. Smith. Neutral/neutral reactions without barriers : comparisons with ion/molecule systems and their possible role in the chemistry of interstellar clouds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149-150 :231–249, 1995. ISSN 0168-1176. doi: [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04252-G](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04252-G). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016811769504252G>. Honour Biography David Smith.
- T. P. Snow, Jr. and E. B. Jenkins. A catalog of 0.2 Å resolution far-ultraviolet stellar spectra measured with Copernicus. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 33 :269–360, March 1977. ISSN 0067-0049. doi: [10.1086/190430](https://doi.org/10.1086/190430). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1977ApJS...33..269S>. ADS Bibcode : 1977ApJS...33..269S.
- Theodore P. Snow and Benjamin J. McCall. Diffuse atomic and molecular clouds. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 44 :367–414, 2006. ISSN 00664146. doi: [10.1146/annurev.astro.43.072103.150624](https://doi.org/10.1146/annurev.astro.43.072103.150624).
- Lyman Spitzer. *Physical processes in the interstellar medium*. John Wiley & Sons, Nashville, TN, December 1998.
- Steven W. Stahler and Francesco Palla. *The Formation of Stars*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, July 2008.
- A. Sternberg and A. Dalgarno. The infrared response of molecular hydrogen gas to ultraviolet radiation - High-density regions. *The Astrophysical Journal*, 338 :197, March 1989. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/167193](https://doi.org/10.1086/167193). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/167193>.
- A. Sternberg and A. Dalgarno. Chemistry in Dense Photon-dominated Regions. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 99 :565, August 1995. ISSN 0067-0049, 1538-4365. doi: [10.1086/192198](https://doi.org/10.1086/192198). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/192198>.

- Amiel Sternberg and David A. Neufeld. The Ratio of Ortho- to Para-H₂ in Photodissociation Regions. 1999. doi: [10.48550/ARXIV.ASTRO-PH/9812049](https://doi.org/10.48550/ARXIV.ASTRO-PH/9812049). URL <https://arxiv.org/abs/astro-ph/9812049>.
- Amiel Sternberg, Franck Le Petit, Evelyne Roueff, and Jacques Le Bourlot. H I-TO-H₂ TRANSITIONS AND H I COLUMN DENSITIES IN GALAXY STAR-FORMING REGIONS. *The Astrophysical Journal*, 790(1) :10, June 2014. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/790/1/10](https://doi.org/10.1088/0004-637X/790/1/10). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/790/1/10>.
- H. Stoerzer, J. Stutzki, and A. Sternberg. CO⁺ in the Orion Bar, M17 and S140 star-forming regions. *Astronomy and Astrophysics*, 296 :L9, April 1995. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1995A&A...296L...9S>. ADS Bibcode : 1995A&A...296L...9S.
- H. Stoerzer, J. Stutzki, and A. Sternberg. FUV irradiated molecular clumps : spherical geometry and density gradients. *Astronomy and Astrophysics*, 310 :592-602, June 1996. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1996A&A...310..592S>. ADS Bibcode : 1996A&A...310..592S.
- A. I. Strom, K. L. Fillmore, and D. T. Anderson. Hydrogen atom catalyzed ortho-to-para conversion in solid molecular hydrogen. *Low Temperature Physics*, 45 :789-803, 6 2019. ISSN 1063777X. doi: [10.1063/1.5103261](https://doi.org/10.1063/1.5103261).
- A. I. Strom, A. Gutiérrez-Quintanilla, M. Chevalier, J. Ceponkus, C. Crépin, and D. T. Anderson. Matrix Isolation Spectroscopy and Nuclear Spin Conversion of Propyne Suspended in Solid Parahydrogen. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(22) :4471-4483, June 2020. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: [10.1021/acs.jpca.0c02900](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c02900). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.0c02900>.
- Toshiki Sugimoto and Katsuyuki Fukutani. Electric-field-induced nuclear-spin flips mediated by enhanced spin-orbit coupling. *Nature Physics*, 7 :307-310, 2011. ISSN 17452481. doi: [10.1038/nphys1883](https://doi.org/10.1038/nphys1883). URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1883>.
- J. A. Tauber, D. C. Lis, J. Keene, P. Schilke, and T. H. Buettgenbach. Atomic carbon and CO isotope emission in the vicinity of the Orion Bar. *Astronomy and Astrophysics*, 297 :567, May 1995. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1995A&A...297..567T>. ADS Bibcode : 1995A&A...297..567T.
- Jan A. Tauber, A. G. G. M. Tielens, Margaret Meixner, and Paul F. Goldsmith. Anatomy of a Photodissociation Region : High Angular Resolution Images of Molecular Emission in the Orion Bar. *The Astrophysical Journal*, 422 :136, February 1994. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/173711](https://doi.org/10.1086/173711). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1994ApJ...422..136T>. ADS Bibcode : 1994ApJ...422..136T.
- A. G. G. M. Tielens. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, 2005. doi: [10.1017/CBO9780511819056](https://doi.org/10.1017/CBO9780511819056).
- A. G. G. M. Tielens and D. Hollenbach. Photodissociation regions. I - Basic model. II - A model for the Orion photodissociation region. *The Astrophysical Journal*, 291 :722, April 1985a. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/163111](https://doi.org/10.1086/163111). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/163111>.

- A. G. G. M. Tielens and D. Hollenbach. Photodissociation Regions - Part Two - a Model for the Orion Photodissociation Region. *The Astrophysical Journal*, 291 :747, April 1985b. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/163112](https://doi.org/10.1086/163112). URL <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/163112>.
- A. G. G. M. Tielens, M. M. Meixner, P. P. Van Der Werf, J. Bregman, J. A. Tauber, J. Stutzki, and D. Rank. Anatomy of the Photodissociation Region in the Orion Bar. *Science*, 262(5130) :86–89, October 1993. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi: [10.1126/science.262.5130.86](https://doi.org/10.1126/science.262.5130.86). URL <https://www.science.org/doi/10.1126/science.262.5130.86>.
- Ondřej Tkáč, Alan G. Sage, Stuart J. Greaves, Andrew J. Orr-Ewing, Paul J. Dagdigan, Qianli Ma, and Millard H. Alexander. Rotationally inelastic scattering of CD₃ and CH₃ with He : comparison of velocity map-imaging data with quantum scattering calculations. *Chemical Science*, 4(11) :4199, 2013. ISSN 2041-6520, 2041-6539. doi: [10.1039/c3sc52002a](https://doi.org/10.1039/c3sc52002a). URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3sc52002a>.
- M Tsuge, T Namiyoshi, K Furuya, T Yamazaki, A Kouchi, and N Watanabe. Rapid ortho-to-para nuclear spin conversion of h₂ on a silicate dust surface. *The Astrophysical Journal*, 908 :234, 2021a. ISSN 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/abd9c0](https://doi.org/10.3847/1538-4357/abd9c0). URL <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4357/abd9c0>.
- Masashi Tsuge, Akira Kouchi, and Naoki Watanabe. Measurements of Ortho-to-para Nuclear Spin Conversion of H₂ on Low-temperature Carbonaceous Grain Analogs : Diamond-like Carbon and Graphite. *The Astrophysical Journal*, 923(1) :71, December 2021b.
- M Tudorie. Conversion de spin nucléaire a basse pression : Effets de surface, 2008. URL <http://www.univ-lille1.fr/bustl>.
- Jason Tumlinson, J. Michael Shull, Brian L. Rachford, Matthew K. Browning, Theodore P. Snow, Alex W. Fullerton, Edward B. Jenkins, Blair D. Savage, Paul A. Crowther, H. Warren Moos, Kenneth R. Sembach, George Sonneborn, and Donald G. York. A *Far Ultraviolet Spectroscopic Explorer* Survey of Interstellar Molecular Hydrogen in the Small and Large Magellanic Clouds. *The Astrophysical Journal*, 566(2) :857–879, February 2002. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/338112](https://doi.org/10.1086/338112). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/338112>.
- Pierre-Alexandre Turgeon, Jonathan Vermette, Gil Alexandrowicz, Yoann Peperstraete, Laurent Philippe, Mathieu Bertin, Jean-Hugues Fillion, Xavier Michaut, and Patrick Ayotte. Confinement Effects on the Nuclear Spin Isomer Conversion of H₂O. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(8) :1571–1576, March 2017. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: [10.1021/acs.jpca.7b00893](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b00893). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.7b00893>.
- H Ueta, Y Sasakawa, D Ivanov, S Ohno, S Ogura, and K Fukutani. Direct measurement of fast ortho-para conversion of molecularly chemisorbed h₂ on pd (210). *Physical Review B*, 102 :2–6, 2020. doi: [10.1103/PhysRevB.102.121407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.121407).
- Hirokazu Ueta, Naoki Watanabe, Tetsuya Hama, and Akira Kouchi. Surface temperature dependence of hydrogen ortho-para conversion on amorphous solid water. *Physical Review Letters*, 116, 6 2016. ISSN 10797114. doi: [10.1103/PhysRevLett.116.253201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.253201).
- F. F. S. Van Der Tak, V. Ossenkopf, Z. Nagy, A. Faure, M. Röllig, and E. A. Bergin. Detection of HF emission from the Orion Bar. *Astronomy & Astrophysics*, 537 :L10, January 2012. ISSN

- 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201118308](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201118308). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201118308>.
- P. P. van der Werf, J. Stutzki, A. Sternberg, and A. Krabbe. Structure and chemistry of the Orion bar photon-dominated region. *Astronomy and Astrophysics*, 313 :633–648, September 1996. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1996A&A...313..633V>. ADS Bibcode : 1996A&A...313..633V.
- Paul P. Van Der Werf, W. M. Goss, and C. R. O'Dell. TEARING THE VEIL : INTERACTION OF THE ORION NEBULA WITH ITS NEUTRAL ENVIRONMENT. *The Astrophysical Journal*, 762(2) :101, January 2013. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1088/0004-637X/762/2/101](https://doi.org/10.1088/0004-637X/762/2/101). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/762/2/101>.
- E. F. van Dishoeck, L. E. Kristensen, A. O. Benz, E. A. Bergin, P. Caselli, J. Cernicharo, F. Herpin, M. R. Hogerheijde, D. Johnstone, R. Liseau, B. Nisini, R. Shipman, M. Tafalla, F. van der Tak, and F. Wyrowski. Water in Star-Forming Regions with the Herschel Space Observatory (WISH) : Overview of key program and first results. 2010. doi: [10.48550/ARXIV.1012.4570](https://doi.org/10.48550/ARXIV.1012.4570). URL <https://arxiv.org/abs/1012.4570>.
- E. F. Van Dishoeck, L. E. Kristensen, J. C. Mottram, A. O. Benz, E. A. Bergin, P. Caselli, F. Herpin, M. R. Hogerheijde, D. Johnstone, R. Liseau, B. Nisini, M. Tafalla, F. F. S. Van Der Tak, F. Wyrowski, A. Baudry, M. Benedettini, P. Bjerkeli, G. A. Blake, J. Braine, S. Bruderer, S. Cabrit, J. Cernicharo, Y. Choi, A. Coutens, Th. De Graauw, C. Dominik, D. Fedele, M. Fich, A. Fuente, K. Furuya, J. R. Goicoechea, D. Harsono, F. P. Helmich, G. J. Herczeg, T. Jacq, A. Karska, M. Kaufman, E. Keto, T. Lamberts, B. Larsson, S. Leurini, D. C. Lis, G. Melnick, D. Neufeld, L. Pagani, M. Persson, R. Shipman, V. Taquet, T. A. Van Kempen, C. Walsh, S. F. Wampfler, U. Yıldız, and the WISH team. Water in star-forming regions : physics and chemistry from clouds to disks as probed by *Herschel* spectroscopy. *Astronomy & Astrophysics*, 648 :A24, April 2021. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/202039084](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202039084). URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202039084>.
- Ewine F. van Dishoeck. Astrochemistry : overview and challenges. 10 2017. doi: [10.1017/S1743921317011528](https://doi.org/10.1017/S1743921317011528). URL <http://arxiv.org/abs/1710.05940><http://dx.doi.org/10.1017/S1743921317011528>.
- Ewine F. van Dishoeck and John H. Black. The Photodissociation and Chemistry of Interstellar CO. *The Astrophysical Journal*, 334 :771, November 1988. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/166877](https://doi.org/10.1086/166877). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1988ApJ...334..771V>. ADS Bibcode : 1988ApJ...334..771V.
- A. Veselinova, M. Agúndez, J. R. Goicoechea, M. Menéndez, A. Zanchet, E. Verdasco, P. G. Jambrina, and F. J. Aoiz. Quantum study of reaction $O(^3P) + H_2(v,j) \rightarrow OH + H$: OH formation in strongly UV-irradiated gas. *Astronomy & Astrophysics*, 648 :A76, April 2021. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/202140428](https://doi.org/10.1051/0004-6361/202140428). URL <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202140428>.
- Lloyd Wallace, Peter Bernath, William Livingston, Kenneth Hinkle, Jennifer Busler, Bujin Guo, and Keqing Zhang. Water on the Sun. *Science*, 268(5214) :1155–1158, May 1995. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi: [10.1126/science.7761830](https://doi.org/10.1126/science.7761830). URL <https://www.science.org/doi/10.1126/science.7761830>.

- C. M. Walmsley, A. Natta, E. Oliva, and L. Testi. The structure of the Orion bar. *Astronomy and Astrophysics*, 364 :301–317, December 2000. ISSN 0004-6361. URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2000A&A...364..301W>. ADS Bibcode : 2000A&A...364..301W.
- Naoki Watanabe and Akira Kouchi. Ice surface reactions : A key to chemical evolution in space. *Progress In Surface Science*, 83 :439–489, December 2008. ISSN 0079-6816. doi: [10.1016/j.progsurf.2008.10.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2008.10.001). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2008PrSS...83..439W>. ADS Bibcode : 2008PrSS...83..439W.
- Naoki Watanabe, Tetsuya Hama, and Akira Kouchi. Nuclear spin temperatures of hydrogen and water molecules on amorphous solid water. volume 1543, pages 308–316, 2013. ISBN 9780735411678. doi: [10.1063/1.4812625](https://doi.org/10.1063/1.4812625).
- Peter M. Weilbacher, Ana Monreal-Ibero, Wolfram Kollatschny, Adam Ginsburg, Anna F. McLeod, Sebastian Kamann, Christer Sandin, Ralf Palsa, Lutz Wisotzki, Roland Bacon, Fernando Selman, Jarle Brinchmann, Joseph Caruana, Andreas Kelz, Thomas Martinsson, Arlette Pécontal-Rousset, Johan Richard, and Martin Wendt. A MUSE map of the central Orion Nebula (M 42). *Astronomy & Astrophysics*, 582 :A114, October 2015. ISSN 0004-6361, 1432-0746. doi: [10.1051/0004-6361/201526529](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526529). URL <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201526529>.
- Joseph C. Weingartner and B. T. Draine. Photoelectric Emission from Interstellar Dust : Grain Charging and Gas Heating. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 134(2) :263–281, June 2001a. ISSN 0067-0049, 1538-4365. doi: [10.1086/320852](https://doi.org/10.1086/320852). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/320852>.
- Joseph C. Weingartner and B. T. Draine. Electron-Ion Recombination on Grains and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 563(2) :842–852, December 2001b. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/324035](https://doi.org/10.1086/324035). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/324035>.
- Joseph C. Weingartner, B. T. Draine, and David K. Barr. Photoelectric Emission from Dust Grains Exposed to Extreme Ultraviolet and X-Ray Radiation. *The Astrophysical Journal*, 645 (2) :1188–1197, July 2006. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/504420](https://doi.org/10.1086/504420). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/504420>.
- Zheng Wen and C. R. O’Dell. A Three-dimensional Model of the Orion Nebula. *The Astrophysical Journal*, 438 :784, January 1995. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/175123](https://doi.org/10.1086/175123). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1995ApJ...438..784W>. ADS Bibcode : 1995ApJ...438..784W.
- M. S. Westley, G. A. Baratta, and R. A. Baragiola. Density and index of refraction of water ice films vapor deposited at low temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 108(8) :3321–3326, February 1998. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.475730](https://doi.org/10.1063/1.475730). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/108/8/3321/182292/Density-and-index-of-refraction-of-water-ice-films>.
- Lawrence M. Widrow. Origin of galactic and extragalactic magnetic fields. *Rev. Mod. Phys.*, 74 : 775–823, Jul 2002.
- Thomas G. Wilson, Jonathan M.C. Rawlings, and Bruce M. Swinyard. Herschel/spire observations of water production rates and ortho-to-para ratios in comets. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 466 :1954–1962, 2017. ISSN 13652966. doi: [10.1093/mnras/stw3152](https://doi.org/10.1093/mnras/stw3152).

- Mark G. Wolfire, Christopher F. McKee, David Hollenbach, and A. G. G. M. Tielens. Neutral Atomic Phases of the Interstellar Medium in the Galaxy. *The Astrophysical Journal*, 587(1) :278–311, April 2003. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/368016](https://doi.org/10.1086/368016). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/368016>.
- Mark G. Wolfire, Livia Vallini, and Mélanie Chevance. Photodissociation and X-Ray Dominated Regions. 2022. doi: [10.48550/ARXIV.2202.05867](https://doi.org/10.48550/ARXIV.2202.05867). URL <https://arxiv.org/abs/2202.05867>.
- Charles E. Woodward, Michael S. Kelley, Dominique Bockelee-Morvan, and R. D. Gehrz. Water in comet c/2003 k4 (linear) with spitzer. *The Astrophysical Journal*, 671 :1065–1074, 2007. ISSN 0004-637X. doi: [10.1086/522366](https://doi.org/10.1086/522366).
- Hui Wu, Zhixin Duan, and Xiaohu He. Reactive Rate Constants for the $C^+ + H_2$ ($v = 0, 1$) Reaction : An Accurate State-to-state Quantum Dynamical Study. *The Astrophysical Journal*, 906(2) :117, January 2021. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.3847/1538-4357/abd4ea](https://doi.org/10.3847/1538-4357/abd4ea). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/abd4ea>.
- H. J. Wörner, X. Qian, and F. Merkt. Jahn-Teller effect in tetrahedral symmetry : Large-amplitude tunneling motion and rovibronic structure of CH_4^+ and CD_4^+ . *The Journal of Chemical Physics*, 126(14) :144305, April 2007. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi: [10.1063/1.2712840](https://doi.org/10.1063/1.2712840). URL <https://pubs.aip.org/jcp/article/126/14/144305/953208/Jahn-Teller-effect-in-tetrahedral-symmetry-Large>.
- Koichiro Yamakawa, Shinya Azami, and Ichiro Arakawa. Phonon-mediated nuclear spin relaxation in H_2O . *The European Physical Journal D*, 71(3) :70, March 2017. ISSN 1434-6060, 1434-6079. doi: [10.1140/epjd/e2017-70642-8](https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-70642-8). URL <http://link.springer.com/10.1140/epjd/e2017-70642-8>.
- Jie Yang and Yuxiang Mo. Renner teller effect in $c_2h_2 + 2piu$ studied by rotationally resolved zero kinetic energy photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (38) :11001–11009, September 2006. ISSN 1089-5639, 1520-5215. doi: [10.1021/jp063209t](https://doi.org/10.1021/jp063209t). URL <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp063209t>.
- Kento Yoshida, Nami Sakai, Tomoya Tokudome, Ana López-Sepulcre, Yoshimasa Watanabe, Shuro Takano, Bertrand Lefloch, Cecilia Ceccarelli, Rafael Bachiller, Emmanuel Caux, Charlotte Vastel, and Satoshi Yamamoto. Abundance anomaly of the ^{13}C isotopic species of $c\text{-}c_3h_2$ in the low-mass star formation region l1527. *Astrophysical Journal*, 807, 7 2015. ISSN 15384357. doi: [10.1088/0004-637X/807/1/66](https://doi.org/10.1088/0004-637X/807/1/66).
- Rolaine C. Young Owl, Margaret M. Meixner, Mark Wolfire, A. G. G. M. Tielens, and Jan Tauber. HCN and HCO^+ Images of the Orion Bar Photodissociation Region. *The Astrophysical Journal*, 540(2) :886–906, September 2000. ISSN 0004-637X, 1538-4357. doi: [10.1086/309342](https://doi.org/10.1086/309342). URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/309342>.
- Alexandre Zanchet, Marcelino Agúndez, Victor J. Herrero, Alfredo Aguado, and Octavio Roncero. Sulfur Chemistry in the Interstellar Medium : The Effect of Vibrational Excitation of H_2 in the Reaction $S^{++}H_2 \rightarrow SH^{++}H$. *The Astronomical Journal*, 146 :125, November 2013a. ISSN 0004-6256. doi: [10.1088/0004-6256/146/5/125](https://doi.org/10.1088/0004-6256/146/5/125). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013AJ....146..125Z>. ADS Bibcode : 2013AJ....146..125Z.

Alexandre Zanchet, B. Godard, Niyazi Bulut, Octavio Roncero, Philippe Halvick, and José Cernicharo. $\text{H}_2(v = 0,1) + \text{C}(2\text{P}) \rightarrow \text{H} + \text{CH}$ State-to-state Rate Constants for Chemical Pumping Models in Astrophysical Media. *The Astrophysical Journal*, 766 :80, April 2013b. ISSN 0004-637X. doi: [10.1088/0004-637X/766/2/80](https://doi.org/10.1088/0004-637X/766/2/80). URL <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013ApJ...766...80Z>. ADS Bibcode : 2013ApJ...766...80Z.

Benjamin Zeiger and Jeremy Darling. Formaldehyde Anti-Inversion at $z=0.68$ in the Gravitational Lens B0218+357. 2010. doi: [10.48550/ARXIV.1001.0334](https://doi.org/10.48550/ARXIV.1001.0334). URL <https://arxiv.org/abs/1001.0334>.

Karin I. Öberg. Photochemistry and astrochemistry : Photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *Chemical Reviews*, 116 :9631–9663, 9 2016. ISSN 15206890. doi: [10.1021/acs.chemrev.5b00694](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00694).